

**SEÇİCİ KARBON MONOKSİT OKSİDASYONU KİNETİĞİNİN
GÜMÜŞ, KOBALTOKSİT, MANGANOKSİT KATKILI
SERYUM OKSİT / ZİRKONYUM OKSİT İÇEREN
KATALİZÖRLER ÜZERİNDEN İNCELENMESİ**

Hüseyin Baran AKINBİNGÖL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI ADI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2011
ANKARA**

Hüseyin Baran AKINBİNGÖL tarafından hazırlanan “SEÇİCİ KARBON MONOKSİT OKSİDASYONU KİNETİĞİNİN GÜMÜŞ, KOBALTOKSİT, MANGANOKSİT KATKILI SERYUM OKSİT / ZİRKONYUM OKSİT İÇEREN KATALİZÖRLER ÜZERİNDEN İNCELENMESİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Filiz DEREKAYA

.....

Tez Danışmanı, İleri Teknolojiler Ana Bilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oybirliği ile İleri Teknolojiler Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Müjgan ÇULFAZ

.....

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, G.Ü

Yrd. Doç. Dr. Filiz DEREKAYA

.....

İleri Teknolojiler Ana Bilim Dalı, G.Ü

Yrd. Doç. Dr. Dilek VARIŞLI

.....

İleri Teknolojiler Ana Bilim Dalı, G.Ü

Tarih : 30/06/2011

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

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....

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 kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Hüseyin Baran AKINBİNGÖL

**SEÇİCİ KARBON MONOKSİT OKSİDASYONU KİNETİĞİNİN
GÜMÜŞ, KOBALTOKSİT, MANGANOKSİT KATKILI
SERYUM OKSİT / ZİRKONYUM OKSİT İÇEREN
KATALİZÖRLER ÜZERİNDEN İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Hüseyin Baran AKINBİNGÖL

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran, 2011**

ÖZET

Bu çalışmada gümüş, kobaltoksit, manganoksit içerikli seryum oksit ve zirkonyum oksit içeren katalizörlerin sentezi, karakterizasyonu ve seçici karbon monoksit oksidasyonu kinetiği için katalitik aktivite çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Katalizörler birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenmiş ve 450°C’ de kalsine edilmişlerdir. Katalizörlerin yapılarında bulunan fazlar X-Işınımı kırınım deseni analizleri ile; yüzey alanları, ortalama gözenek çapları, gözenek hacimleri ve adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri azot fizisorpsiyon çalışmaları ile; yüzey topografyası ise taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizleri ile belirlenmiştir.

X-ışını kırınım deseni analizlerinden katalizörlerin yapılarında genel olarak: CeZrOx, MnCeZrOx, metalik Ag ve Co₃O₄ fazlarının olduğu belirlenmiştir. Yüzey alan sonuçları 50/25/25 MnO₂/CeO₂/ZrO₂ katalizörünün en yüksek yüzey alan değerine ve Ag/CeO₂/ZrO₂ katalizörünün de en düşük yüzey alan değerine sahip olduğunu göstermiştir. Farklı metaloksit molar oranlarda hazırlanmış Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂ katalizörleri arasında en yüksek yüzey alanı 20/40/40 metaloksit oranında hazırlanmış katalizör vermiştir. Tüm katalizörlerin mezo gözenekli olduğu belirlenmiştir.

Katalizörlerin seçici CO oksidasyonu için katalitik aktiviteleri belirlenmiştir. H₂' ce zengin gaz karışımından CO' in seçici oksidasyonu için katalitik aktivite çalışmalarında besleme kompozisyonu H₂: % 85, CO % 1 iken O₂: % 1.25, % 1.5, % 1.75 değerlerinde; H₂: % 85, O₂ % 2 iken CO: %0.75, %1.00, %1.15, % 1.30 değerlerinde ve kalan He olacak şekilde 3 farklı katalizör miktarında (15 mg, 25 mg, 35 mg) çalışılmıştır. En iyi aktivite 50/25/25 Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂ katalizöründe elde edilirken bu katalizör 200°C' de % 90' nın üzerinde CO dönüşümü ve 175°C' de maksimum %55 CO oksidasyonu için seçicilik sonucu vermiştir. Farklı oranlarda hazırlanmış olan Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂ katalizörleri arasında en iyi seçici CO oksidasyonu aktivitesini 80/10/10 Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂ katalizörü vermiştir. 80/10/10 Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂ katalizörü 200°C' de % 80' nin üzerinde CO dönüşümü verirken 125°C' de maksimum % 84 CO oksidasyonu için seçicilik sonucu vermiştir. 80/10/10 Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂ katalizörü üzerinde gerçekleştirilen CO oksidasyonun reaksiyonu hızı O₂ için (+1,04)' üncü mertebenden ve CO için (-1,4)'ncü mertebeden bağıllık göstermiş, reaksiyon hız sabiti $k = 1.64 \times 10^{-4}$ olarak belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.080

Anahtar Kelimeler : katalizör, seçici oksidasyon, kinetik, seryumzirkonyum oksit

Sayfa Adedi : 138

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Filiz DEREKAYA

**THE INVESTIGATION OF
SELECTIVE CARBON MONOXIDE OXIDATION KINETICS OVER
THE SILVER, COBALT OXIDE, MANGANESE OXIDE DOPED
CERIUM OXIDE/ZIRCONIUM OXIDE INCLUDED CATALYSTS
(M.Sc. Thesis)**

Hüseyin Baran AKINBİNGÖL

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

June, 2011

ABSTRACT

In this study the synthesis, characterization and catalytic activity to the selective CO oxidation reaction were made over the Ag/CeO₂/ZrO₂ Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂, MnO₂/CeO₂/ZrO₂ nanocatalysts. All catalysts were prepared by the co-precipitation method and calcined at 450°C. The characteristic properties of the catalysts were determined by using the X-ray diffraction pattern, N₂-physisorption measurements and scanning electron microscopy (SEM).

According to the X-Ray diffraction patterns the CeZrO_x, MnCeZrO_x, metallic Ag and Co₃O₄ phases was obtained from the catalysts. The highest surface area was obtained from the MnO₂/CeO₂/ZrO₂ catalyst and the lowest surface area was obtained from the Ag/CeO₂/ZrO₂ catalyst. Between the Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂ catalysts which were prepared at different molar ratios, the catalysts has 20/40/40 molar ratio gave the highest surface area. All catalysts gave the average pore diameter in the mesopore diameter scale. The catalytic activities of the catalysts were determined for the selective CO oxidation reaction in H₂ rich gas stream in which the compositions are 85% H₂, 1% CO and %O₂: 1.25, 1.5, 1.75 and; 85% H₂, 2%O₂ % 2 and CO: 0.75%, 1.00%, 1.15%, 1.30% balance

with He on three different catalyst masses (15 mg, 25 mg, 35 mg). The best activity for the selective CO oxidation reaction was obtained from the 50/25/25 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ catalyst. The 50/25/25 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ catalyst gave 90% CO conversion at 200°C and 55% selectivity to CO oxidation at 175°C. The best activity was obtained from the 50/10/10 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ catalyst between the $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ catalysts which were prepared at different molar ratio. The 80/10/10 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ catalyst gave 80% CO conversion at 200°C and 84% selectivity to CO oxidation at 125°C. The rate of selective CO oxidation reaction on 80/10/10 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ catalyst is depend on O_2 (+1.04) and CO (-1.4), the reaction coefficient is found as $k = 1.64 \times 10^{-4}$.

Science Code : 912.1.080

Key Words : catalyst, selective oxidation, kinetics, ceriumzirconium oxide

Page Number : 138

Adviser : Assist. Prof. Dr. Filiz DEREKAYA

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince çalışmalarına yön veren, ilgi ve katkılarını esirgemeyen ve tezimin şekillenmesinde büyük pay sahibi olan danışman hocam Yrd. Doç Dr. Filiz Derekaya' ya, laboratuvar çalışmalarında bilgilerinden ve teçhizatlarından faydalandığım Prof. Dr. Çiğdem GÜLDÜR' e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamın gerçekleşmesinde maddi destek sağlayan 109M230 nolu TÜBİTAK Projesine, 18/2008-01 nolu Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesine ve bana bu fırsatı sunan ülkeme çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamın her aşamasında maddi ve manevi olarak desteğini hep hissettiğim, gece çalışmalarında hep beni düşünen annem Penbe AKINBİNGÖL' e, babam Kemal AKINBİNGÖL' e, manevi destek veren abim Murat AKINBİNGÖL ve eşi Müge AKINBİNGÖL' e çok teşekkür ederim.

Hayatımda apayrı bir öneme sahip olan, laboratuvar çalışmalarım sırasında ziyaretleriyle maddi ve manevi katkılar veren nişanlım Aslı Göher GÜNDÜZ' e çok teşekkür ederim.

Desteklerini hep hissettiğim dostlarım Hasan ORMAN' a, Mehmet GÖKKAYA' ya ve aynı laboratuvarı paylaştığım kendi tez çalışmasını yapan mesai arkadaşım Derya MERCAN' a ve arkadaşım Silver GÜNEŞ' e manevi katkılarından dolayı çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	ix
RESİMLERİN LİSTESİ	x
HARİTALARIN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Katalizör.....	3
2.1.1. Katalizörlerin Sınıflandırılması.....	7
2.2. Katalizör Hazırlama Yöntemleri	10
2.2.1. Seramik yöntemi	10
2.2.2. Mekanik öğütme	12
2.2.3. Başlatıcı yöntemi.....	14
2.2.4. Çöktürme ve birlikte çöktürme yöntemi	14
2.2.5. Hidrotermal ve solvotermal sentez.....	17
2.2.6. Sol jel yöntemi	18

2.2.7. Yüzey aktif madde destekli yöntem	20
	Sayfa
2.2.8. Emülsiyon ve mikroemülsiyon yöntemi	22
2.2.9. Elektrokimyasal yöntemler	23
2.2.10. Emdirme yöntemi	24
2.2.11. Gaz kondensasyonu	24
2.2.12. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi	26
2.3. Katalizör Karakterizasyonu	28
2.3.1. Fiziksel adsorpsiyon	29
2.3.2. X-Işını kırınımı deseni analizleri (XRD)	38
2.3.3. Fourier-Transform Infrared spektroskopisi (FTIR)	41
2.3.4. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)	43
2.3.5. Kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA)	45
2.3.6. Gaz kromatografisi (GC)	46
2.4. Güçlendirici Maddelerin Katalizöre Etkisi	50
2.4.1. Zirkonyum oksit	50
2.4.2. Seryum oksit	53
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI	61
4. ÇALIŞMANIN AMACI	67
5. METARYAL VE METOD	69
5.1. Katalizör Hazırlanması	69
5.2. Katalizör Karakterizasyonu	70
5.2.1. X-Işını kırınımı deseni analizleri	70
5.2.2. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	71

5.2.3. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) çalışmaları	71
Sayfa	
5.3. Seçici Karbon Monoksit Oksidasyonu İçin Katalitik Aktivite Çalışmaları	71
5.3.1. Katalitik aktivite deney sistemi	71
5.3.2. Seçici karbon monoksit oksidasyonu için katalitik aktivite ve seçicilik deneyleri.....	73
5.3.3. Kinetik analiz çalışmaları	75
6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	78
6.1. Katalizör Karakterizasyonu.....	78
6.1.1. X-Işını kırınımı deseni analizleri sonuçları	78
6.1.2. N ₂ fizorpsiyon sonuçları.....	82
6.1.3. Taramalı elektron mikroskobisi (SEM) sonuçları.....	95
6.2. Katalitik Aktivite ve Seçicilik Çalışmaları Sonuçları	101
6.2.1. Seçici karbon monoksit oksidasyonu için katalitik aktivite çalışmaları sonuçları	101
6.2.2. Kinetik analiz sonuçları.....	105
7. SONUÇLAR	113
KAYNAKLAR	115
EKLER.....	121
EK-1 Katalizör hazırlamak için gerekli kimyasal maddelerin miktarlarının hesaplanması	122
EK-2 Kinetik analiz hesaplamaları	125
EK-3 Farklı Besleme Kompozisyonlarında Sabit Sıcaklıkta 80/10/10 Co ₃ O ₄ /CeO ₂ /ZrO ₂ Katalizörü Üzerinden Geçekleştirilen Seçici CO Oksidasyonu İçin Katalitik Aktivite Deney Sonuçları	132
ÖZGEÇMİŞ	137

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması	9
Çizelge 2.2. Kimyasal katalizörler ile enzim katalizörlerin karşılaştırılması	10
Çizelge 2.3. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan bazı katalizörler ve özellikleri	16
Çizelge 2.4. Hidrotermal kristalizasyon yöntemi ile hazırlanan seryum bazlı malzemelerden bazı örnekler ve özellikleri	18
Çizelge 2.5. Sol jel yöntemi ile hazırlanan seryum bazlı malzemelerin yüzey alan değerleri ve ortalama partikül boyut dağılımı.....	20
Çizelge 2.6. Yüzey aktif madde destekli yöntem ile hazırlanan seryum bazlı malzemelerin yüzey alan değerleri ve ortalama partikül boyut dağılımı	21
Çizelge 2.7. ZrO_2 ’ ye yapılan bazı ilavelerin katyon iyon çapları	52
Çizelge 2.8. Ce, Pr ve Tb oksitlerin bazı termodinamik özelliklerii.....	54
Çizelge 5.1. Kinetik analiz çalışma parametreleri	75
Çizelge 6.1. Katalizörlerin N_2 fizisorpsiyon çalışmalarından elde edilen fiziksel özellikleri	85
Çizelge 6.2. Katalizörlerin N_2 fizisorpsiyon çalışmalarından elde edilen yüzey alanı değerleri	88
Çizelge 6.3. Literatürde yer alan çalışmalarda elde edilen benzer katalizörlerin BET yüzey alanı değerleri	90
Çizelge 6.4. Üretilen katalizörlerin ortalama gözenek çap değerleri	91
Çizelge 6.5. O_2 sabit CO değişirken elde edilen kinetik datalar	109
Çizelge 6.6. CO sabit O_2 değişirken elde edilen kinetik datalar	109

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Katalizör ve reaktifler arasında meydana gelen bağlanma ve ayrılma	4
Şekil 2.2. Gaz fazında reaktifle, ürün ve katı fazda katalizörün yer aldığı heterojen katalitik reaksiyon için potansiyel enerji diyagramı	5
Şekil 2.3. Katı faz reaksiyonların şematik gösterimi	11
Şekil 2.4. Mekanik öğütme işleminin şematik görünümü	13
Şekil 2.5. İvmelendirilmiş hidroliz yöntemiyle elde edilen CeO ₂ partiküllerinin TEM görüntüsü	15
Şekil 2.6. Mikroemülsiyon yönteminde partiküllerin oluşum mekanizması	23
Şekil 2.7. Gaz kondensasyonu yönteminde partiküllerin oluşumunun şematik gösterimi	25
Şekil 2.8. CVD reaktörlerin şematik gösterimi	27
Şekil 2.9. Brunauer, Deming, Deming ve Teller notasyonuna göre belirlenen altı tip izotermin gösterimi	32
Şekil 2.10. Gözeneksiz alümina ve silika üzerinde azot adsorpsiyon izotermine ilişkin örnek izoterm	35
Şekil 2.11. BET Grafiği	35
Şekil 2.12. 78 K'de azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi	37
Şekil 2.13. X-ışınlarının kafes üzerinde kırınımı	39
Şekil 2.14. Taramalı elektron mikroskopisi genel çalışma şeması	44
Şekil 2.15. Gaz kromatografisi cihazının şematik gösterimi.	49
Şekil 2.16. Kütle akış kontrol cihazı şematik görünümü	50
Şekil 2.17. Seryumdioksit kristal yapısı	55
Şekil 5.1. Deney sisteminin şematik diyagramı	73
Şekil 6.1. Farklı metal/metal oksit katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri	80

Şekil	Sayfa
Şekil 6.2. Farklı metaloksit oranlarında hazırlanmış olan $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörünün X-ışını kırınım desenleri	81
Şekil 6.3. Farklı metaloksitlerden hazırlanmış katalizörlerin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	83
Şekil 6.4. Farklı metaloksit oranlarda hazırlanmış $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	84
Şekil 6.5. Farklı metaloksit katalizörlerin BJH desorpsiyon yöntemi ile belirlenmiş olan ortalama gözenek çapı eğrileri.....	93
Şekil 6.6. Farklı metaloksit oranlarında hazırlanmış $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerinin BJH desorpsiyon yöntemi ile belirlenmiş olan ortalama gözenek çapı eğrileri.....	94
Şekil 6.7. Farklı metal/metal oksit katalizörlerinin seçici CO oksidasyonu için katalitik aktivite sonuçları	102
Şekil 6.8. Farklı metal/metal oksit oranlarında hazırlanmış $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerinin seçici CO oksidasyonu için katalitik aktivite sonuçları	104
Şekil 6.9. Ortalama katalizör ağırlığında (25 mg) O_2 molar oranı sabit (% 2) CO molar oranı değişirken zamana bağlı olarak CO ve O_2 dönüşümdeki % değişim	106
Şekil 6.10. Ortalama katalizör ağırlığında (25 mg) CO molar oranı sabit (% 1) O_2 molar oranı değişirken zamana bağlı olarak CO ve O_2 dönüşümündeki % değişim.....	107
Şekil 6.11. $\log (P_{\text{O}_2})'$ ye karşı $\log (-r_{\text{CO}})$ grafiği.....	110
Şekil 6.12. $\log (P_{\text{CO}})'$ ya karşı $\log (-r_{\text{CO}})$ grafiği.....	110

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 6.1. 50/25/25 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörünün SEM fotoğrafları	96
Resim 6.2. 50/25/25 $\text{Ag}/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörünün SEM fotoğrafları	97
Resim 6.3. 50/25/25 $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörünün SEM fotoğrafları	98
Resim 6.4. 20/40/40 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörünün SEM fotoğrafları.....	99
Resim 6.5. 80/10/10 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörünün SEM fotoğrafları.....	100

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Kısaltmalar	Açıklama
BET	Çok Katmanlı Adsorpsiyon
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
ELM	Emülsiyon Sıvı Membran Sistemi
ESCA	Kimyasal Analiz İçin Elektron Spektroskopisi
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GC	Gaz Kromatografisi
GLC	Gaz-Sıvı Kromatografisi
GSC	Gaz-Katı Kromatografisi
IUPAC	Uluslararası Temel Ve Kimya Uygulama Birliği
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
LC	Sıvı Kromatografisi
MOCVD	Metal Organik Kimyasal Buhar Biriktirme
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
OSC	Oksijen Depolama Kapasitesi
SEM	Taramalı Elektron Spektroskopisi
TEM	Geçirimli Elektron Spektroskopisi
TWC	Üç Yollu Katalizör
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
XRD	X-Işını Kırınım Deseni Analizi

1. GİRİŞ

Büyüyen dünya, artan enerji ihtiyacı fosil yakıtların kullanılmasını arttırmakta olup bu durum iklim değişiklikleri ve küresel ısınma gibi sorunlara neden olan CO, NO_x, SO_x gibi kirleticilerin artmasına neden olmaktadır. Enerji kaynağı olarak fosil yakıtların genel olarak kullanıldığı düşük ölçekli enerji çevrim santralleri ve otomobiller için daha temiz ve etkili enerji kaynakları araştırılarak geliştirilmektedir.

Bu bağlamda yakıt olarak H₂ kullanan ve enerji üretirken kirletici üretmeyen yakıt hücreleri enerji ihtiyacını karşılamada fosil yakıt kullanarak enerji üreten sistemlere alternatif olarak ortaya çıkmaktadır.

Günümüzde birbirinden çeşitli birçok yakıt hücresi bulunmakta olup bunlardan birisi olan proton değişimli yakıt hücreleri (PEMFC) düşük hacimli yer kaplama özelliği ile otomobil, otobüs ve kamyonet gibi taşımacılıkta kullanılan araçlar için geliştirilmeye devam edilmektedir. Saf hidrojenin yakıt hücresi için verimli olması avantajının yanında ticari olarak depolanma ve taşınma dezavantajlarına sahiptir. Bu sebeple hidrojen eldesi için buhar reforming, kısmi oksidasyon ve ototermal reforming gibi çeşitli yöntemler kullanılmakta olup elde edilen gaz karışımı H₂' ce zengin olmasının yanında genel olarak % 0,5 ile % 2 arasında değişen oranlarda CO içermektedir. Karbon monoksit, proton değişimli yakıt hücrelerindeki anot katalizörü zehirleyici etkiye sahip olduğundan yakıt hücresine giren H₂' ce zengin CO içeren besleme gaz karışımı CO yönünden saflaştırılmalıdır. Gaz karışımının CO yönünden saflaştırılması için paladyum yapılı membran kullanımı, metanlaşma ve seçici CO oksidasyonu gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında uygulama kolaylığı, düşük işletme maliyetleri ve düşük H₂ kayıpları sağlaması ile en etkin yöntem seçici CO oksidasyonu olarak kabul görmektedir. Proton değişimli yakıt hücreleri düşük sıcaklıkta çalıştıklarından besleme olarak kullanılan H₂'ce zengin gaz karışımında yer alan CO' in uzaklaştırılmasında son yıllarda karbon monoksiti

seçici oksitleyebilecek, düşük sıcaklıkta (80 °C-200 °C) yüksek katalitik aktivitesi ve seçiciliği olan katalizörler üretilmesine odaklanılmıştır.

Bu çalışmada seryum zirkonyum oksit destek olarak kullanılarak mangan oksit, gümüş ve kobaltoksit katalizörleri birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır. Seryum oksit katalizöre redoks özellikleri ve yüksek oksijen depolama kapasitesi ile katkıda bulunurken termal kararlılığı düşüktür. Zirkonyum oksit ise katıldığı katalizörlerin yüzey alanını, yüksek sıcaklıktaki kararlılıklarını, mekanik dayanımlarını, aktiviteleri ve seçicilikleri gibi özelliklerini arttırmaktadır.

Bu alışmada $MnO_2/CeO_2/ZrO_2$, $Co_3O_4/CeO_2/ZrO_2$ ve $Ag/CeO_2/ZrO_2$ katalizörlerinin sentez, karakterizasyon ve düşük sıcaklıkta karbon monoksitin seçici oksidasyon reaksiyon kinetiğini incelemek için gerçekleştirilen çalışmalar yer almaktadır. Katalizörler ile ilgili genel bir teorik bilgi verilerek, katalizör hazırlama yöntemleri, elde edilen katalizörlerin karakterizasyonu ile seçicilik, aktivite ve kinetik çalışmalar üzerinde yapılan çalışmalara incelenmiştir. Literatürdeki karbon monoksit oksidasyonu ve seçici karbon monoksit oksidasyonu için üretilen katalizörlerin katalitik aktivitesi ve reaksiyon kinetiğini incelemek üzere yapılan çalışmalara değinilmektedir. Bu çalışmada elde edilen katalizörlerin H_2 'ce zengin gaz karışımından düşük sıcaklık CO oksidasyonu ile ilgili aktivitesine göre değerlendirme yaparak en aktif katalizör üzerinden kinetik çalışmaları yapılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Katalizör

Tüm kimyasal reaksiyonlar saniyenin katrilyonda birinden milyonlarca yıl zamana uzanan sürelerde gerçekleşebilmektedir. Bir kimyasal reaksiyon, bütününde her ne kadar karmaşık olursa olsun birincil dereceden reaksiyonlara bölünebilerek ayrı ayrı incelenebilmektedir.

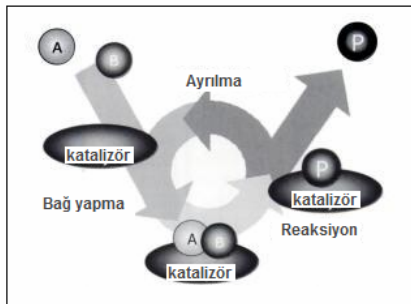
Kimyasal kinetik bilim dalı, Harcourt ve Esson' un 1880' lerde yeni fikirler ortaya koyan reaksiyon hızlarının reaktanların konsantrasyonlarına bağlı olması üzerine yaptıkları araştırmalarla fizikokimyanın bir bölümü olarak ortaya çıkmıştır. Bir reaksiyonun hızının ölçülebilir hale gelmesi sonrasında reaksiyon hızının ivmelendirilebilirliği üzerinde çalışmalar başlamış, reaksiyonların hızlarını değiştiren ama tepkimeye girmeyen malzemelerin var olduğu belirlenmiştir. Nişastanın asit ortamında şekere dönüşmesi, metal platin üzerinde hidrojenin oksitlenmesi, metal varlığında hidrojen peroksitin alkali ve su çözeltilerinde çözünmesi gibi kimyasal reaksiyonlar İsveçli bilim adamı J.J. Berzelius 1836' da kimyasal dönüşümleri etkileyen, reaksiyonun bir parçası olmayan ve reaksiyon sonunda değişmeden kalan bir yapının varlığını ileri sürmesiyle açıklanmıştır. Berzelius bu bilinmeyen kuvveti katalitik kuvvet olarak tanımlarken katalizörü bu kuvvetin etkisinde dönüşmeden kalan maddeler şeklinde tanımlamıştır. Katalizör, Ostwald tarafından kimyasal reaksiyonun hızını arttıran ancak reaksiyon tarafından tüketilmeyen madde olarak tanımlanmıştır [1].

Katalizör, ortak kabul gören anlamıyla, kimyasal tepkime içinde tepkiyen maddelerden farklı olarak kendi yapısı değişmeden tepkimenin ilerlemesine ya da dengeye ulaşmasında hızlandırıcı etki yapan madde olarak tanımlanmaktadır. Katalizörün kısmen ya da tamamen değişmesi mümkün değildir [2].

Katalizörler kimya endüstrisinde çok önemli bir yere sahiptir. Uygulama alanları oldukça geniş, gözenekli katı halde heterojen yapıdan sıvı içinde çözünen homojen yapıya kadar değişen farklı yapılarda bulunmaktadır. Katalizörün kinetik bir olgu olmasının yanında katalizör ile ilgili birçok konu kinetik biliminin dışında farklı alanlarda birçok disiplin paylaşım içindedir. Kimyasal kinetik dışında fizik, biyoloji ve diğer bilim dallarında da katalitik reaksiyonların mekanizmaları, yüzey reaktifliği, katı yüzeylerde malzemelerin adsorpsiyonu, sentezlenmesi ve katı partiküllerin yapıları, enzimler ya da organometalik malzemeler üzerinde çalışılmaktadır [1].

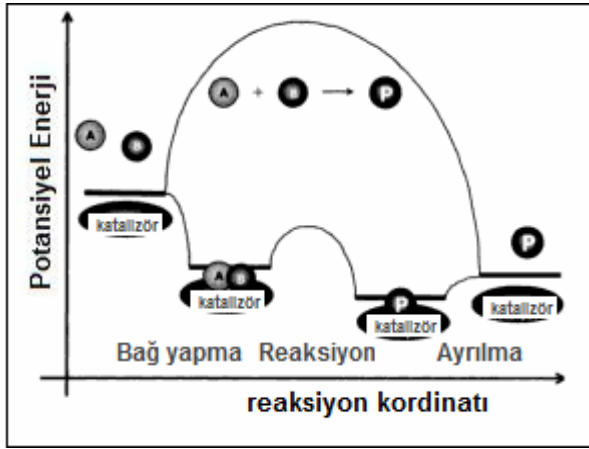
Katalizör kimyasal reaksiyonun hızını arttırmakta, ivmelendirmektedir. Bu işlemi reaksiyona giren moleküller ile bağ yaparak ve ürün vermeleri için birbirleriyle reaksiyon vermelerine yardımcı olarak yaparken kendisi yeni reaksiyonlarda ya da diğer reaksiyon basamaklarında yer almak üzere değişmeden kalmaktadır. Gerçekte katalitik reaksiyon olarak tanımladığımız katalizör içerikli kimyasal reaksiyon, katalizörün reaksiyon süresince aktif olduğu ve reaksiyon sonunda değişmeden kalan formunu koruduğu döngüsel bir prosestir.

A ve B reaktiflerinin P ürünü verdiği katalitik reaksiyon (Şekil 2.1) A ve B moleküllerinin katalizöre bağlanması ile başlamaktadır. A ve B molekülleri katalizöre bağlı haldeyken aralarında oluşan reaksiyonla P ürünü oluşmaktadır. Sonuç olarak P ürünü reaksiyonun sonlanmasını izleyen şekilde katalizörden ayrılmakta ve sistem başlangıç durumuna dönmektedir.



Şekil 2.1. Katalizör ve reaktifler arasında meydana gelen bağlanma ve ayrılma

Katalizörün reaksiyonda hızlandırıcı rolünü kavramak üzere aynı reaksiyonun katalitik ve katalitik olmayan durumlarının karşılaştırıldığı potansiyel enerji diyagramını incelemek gerekmektedir. Katalizör varlığında olan ve olmayan reaksiyonlar için Şekil 2.2’de verilen potansiyel enerji diyagramında belirtildiği üzere reaksiyonda katalizör olmadığı durumda A ve B reaktifleri arasındaki reaksiyon reaktiflerin aktivasyon enerjisi bariyerini aşmaları için yeterli enerjiye sahip oldukları zaman başlamaktadır. Katalizör eşliğinde ise reaksiyon, A ve B reaktiflerinin katalizöre bağlanması ile başlar. Bu sebeple kompleks oluşumu ekzotermik olup serbest enerjisi daha düşüktür. Aynı zamanda A ve B reaktifleri katalizör üzerine bağlanmaya devam ederken aralarında reaksiyon gerçekleşmeye başlar. Bu basamak aktivasyon enerjisi ile tanımlanır ve aktivasyon enerjisi belirli şekilde katalizlenmemiş reaksiyona göre düşüktür. Son basamakta ürün (P) endotermik basamakla katalizörden ayrılır.



Şekil 2.2. Gaz fazında reaktifle, ürün ve katı fazda katalizörün yer aldığı heterojen katalitik reaksiyon için potansiyel enerji diyagramı.

Şekil 2.2’ de verilen potansiyel enerji diyagramına göre;

- Katalizör varlığı reaksiyonun daha kompleks olmasına yol açarken reaksiyonun başlaması için gereken enerji açısından daha çok tercih edilebilir alternatif bir yol oluşturmaktadır.

- Katalizlenmemiş reaksiyona göre katalitik reaksiyonun aktivasyon enerjisi daha düşüktür, bu sebeple katalitik reaksiyonun hızı çok daha fazladır.
- Katalitik reaksiyon ile katalizlenmemiş reaksiyonun toplam serbest enerjisi birbirine eşittir. Anlaşılacağı üzere bir reaksiyon termodinamik olarak daha elverişsiz ise katalizör reaksiyon termodinamiğini değiştirmez. Katalizör reaksiyon kinetiğini değiştirir, termodinamiğini etkilemez.
- Katalizör aynı anda hem ileri hem de geri reaksiyonu hızlandırır. Bir başka deyişle A ve B reaktiflerinden P ürünün olduğu reaksiyonu hızlanırken aynı zamanda P ürünün A ve B reaktiflerine ayrışması reaksiyonu da hızlanır. Bazı durumlarda katalizör ve reaktanların ya da ürünlerin başarıya ulaşmadığı reaksiyonlar söz konusudur.
- Reaktanlar ve katalizör arasındaki bağlar olması gerekenden çok daha zayıf ise A ve B reaktanlarının reaksiyon sonucu ürünlere dönüşmesi oldukça zordur.
- Ters olarak katalizör ve reaktiflerden birinin örneğin A' nın arasındaki bağın çok güçlü olduğu durumda katalizör A ile çok miktarda bağ yaptığından B ile bağ yapma olasılığı azalırken A ve B reaktiflerinin reaksiyonla ürün verme olasılığı azalır. A ve B reaktiflerinin her ikisi de katalizörle çok sıkı bağ yapmış ise A ve B arasındaki orta düzey birleşme çok sabit olur ve reaksiyon beklenmedik şekilde ilerler. Şekil 2' de görüldüğü üzere ikinci basamak oldukça derin olduğundan P ürünü oluşturmak için aktivasyon enerjisi oldukça yüksektir. Bu durumda katalizörün reaktanlardan biri ile zehirlendiği söylenebilir.
- Benzer şekilde P ürünü katalizörle çok sıkı bağ yaparsa bunun sonucunda ürünün katalizörden ayrılması güçleşir ve bu durumda da katalizör ürün ile zehirlenmiş olur.
- Bu sonuçlardan yola çıkarak katalizör ve başarılı bir reaksiyon için katalizör ile reaktanlar ya da katalizör ile oluşan ürünler arasındaki bağların çok kuvvetli ya da çok zayıf olmaması gerektiği söylenebilir [3].

Genel olarak reaksiyon esnasında katalizörler üzerinde gerçekleşen olaylar;

1. Reaktanların katalizör yüzeyine ulaşması (difüzyon, bağ oluşturma)
2. Yüzeyde gerçekleşen adsorpsiyon/kemisorpsiyon
3. Reaksiyonun gerçekleşmesi
4. Ürünlerin katalizör yüzeyinden difüzyonu

olarak belirtilebilir [4].

2.1.1. Katalizörlerin sınıflandırılması

Katalizörler çok küçük olan atomlardan ve moleküllerden daha büyük ölçekli enzimler ve zeolitlere kadar değişik yapılarda olabilirler. Bununla birlikte katalizör ortamları sıvı, gaz ya da katı olabilir. Katalizörleri geleneksel olarak homojen, heterojen ve biyokatalizör olarak sınıflandırabiliriz [3].

Homojen katalizörler

Homojen katalizörler, reaksiyon süresince reaktanlar ile aynı fazda bulunurlar. Katalizör sistem boyunca homojen olarak dağılmış olup ve katalizörün, reaktanların ve ürünlerin hareketlilikleri benzerdir [5].

Homojen katalizörler reaksiyon ortamında çözündüğünden tüm katalitik bölgeler reaksiyon için serbesttir. Reaktanlar, ürünler ve çözünmemiş gazları içeren ortamlarda çözünen homojen katalizörler için ayırma işlemi oldukça yüksek enerji ve zaman gerektirir. Sadece nadiren reaksiyon koşullarında ürünlerin buharlaştırılabildiği zaman homojen katalitik reaksiyonlar reaktiflerin devamlı şekilde reaktöre girdiği ve ürünlerin ayrıldığı akışkan koşullarda kullanılmaktadırlar.

Genel olarak homojen katalizörler ticari olarak istenen ürünlerin heterojen katalizörlerle elde edilemediği reaksiyonlarda ya da sadece homojen

katalizörlerle yüksek seçicilikle ürün elde edilen reaksiyonlarda tercih edilirler. Ancak homojen katalizörlerin en büyük dezavantajlarından biri de reaksiyondaki denge problemidir [6].

Heterojen katalizörler

Heterojen katalizörler homojen katalizörlere zıt olarak reaksiyon süresince reaktanlar ve oluşan ürünlerle farklı fazlarda bulunurlar, aynı fazda bulunmaları durumunda ise tüm bileşenler farklı tip faz sınırları ile birbirlerinden ayrılırlar. Katalizör sistem içerisinde homojen olarak dağılmamıştır ve katalizörün hareketliliği diğer bileşenlerden farklı olup genellikle daha düşüktür.

Heterojen katalizörler kullanım şekillerine çeşitli yapılarda olabilirler: kolloidal metaller, gözenekli metal süngerimsi yapılar, metal tozlar, buharlaştırılmayla oluşturulan metal filmler, folyeler, teller sadece metal yapılı iken metal oksitler, metal sülfidler, metal nitratlar, metal karbürler, metal borürler, metal alaşımları, metalik camsılar, moleküler elekler, metal tuzlar, metal asidler metal ilaveli bileşiklerden oluşurlar.

Heterojen katalizörlerde taşıyıcı görev üstlenen destekler de yüzey alanlarına göre sınıflandırılabilirler. Yüzey alanı $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ' dan büyük olanlar yüksek yüzey alanlı sınıfına girerken bu malzemeler içinde doğal killer, alümina, magnezyum, aktif karbon, silika, asbest gözenekli yapıda ve silika-alüminyum oksit, karbon siyahı, titanya, çinko oksit gözeneksiz yapıdadırlar. Düşük yüzey alanlı desteklerin yüzey alanı $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ' dan daha düşük olurken ponza taşı gözenekli ve cam tozu, silikon karbür gözeneksiz yapıdadır. Pelletler, granüller, ekstrüzeler, monolitler destekli metaller ve metal ilaveli diğer bileşikler şeklinde heterojen katalizörlerdir [7].

Heterojen katalizörler reaksiyonun meydana geldiği ortamda çözünmez yapıda olup bu şekilde gaz ya da sıvı reaktanların reaksiyonları katalizör yüzeyi üzerinde gerçekleşir.

Endüstriyel katalitik proseslerin çoğunda reaksiyon ürünlerinden kolayca ayrılmaları sebebiyle heterojen katalizörler kullanılmaktadır. Heterojen katalizörler reaksiyon ortamında çözünmez olduklarından genel olarak reaktanların üzerinden geçtikleri sabit yataklı reaktörlerde kullanılırken katalizörün sürekli olarak reaktör içinde bulunması söz konusudur. Proseste sadece ürünlerin katalizörden ayrılması değil ayrıca katalizörü etkileyen sıcaklık, basınç ve reaktifler ile ürünlerle sürekli temas halinde bulunması optimize edilebilir. Çizelge 2.1’de homojen ve heterojen katalizörlerin çeşitli yönlerden karşılaştırmalı özellikleri verilmiştir [6].

Çizelge 2.1. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması [1,6]

Özellik	Homojen Katalizör	Heterojen Katalizör
Katalizör Formu	Metal Kompleks	Katı, genellikle metal ya da metal oksit
Kullanım Modülü	Reaksiyon ortamında çözünen	Sabit yataklı ya da çamur ortam
Aktivite	Yüksek	Değişken
Seçicilik	Değişken ve genellikle yüksek	Değişken ve genellikle zayıf
Kararlılık	Sıklıkla 100 °C altında bozunur	Yüksek sıcaklıklara kadar kararlı kalır
Reaksiyon Koşulları	Normal	Sert
Katalizör Servis Ömrü	Değişken	Uzun süreli
Deaktivasyon Hassasiyeti	Düşük	Yüksek
Özellikle Kullanıldığı Reaksiyonlar	Alkenlerin hidroformillenmesi, metanolün karbonlaşması	Baca gazı temizlenmesi
Yapısal Ve Elektronik	Kolayca değiştirilebilir	Varyasyon yoktur
Mekanizma	Gerçek modellemeler yapılabilir	Açık değildir

Enzim katalizörler

Enzim katalizörler birçok reaksiyonu etkileyen biyokatalizör fonksiyonlu proteinlerdir. İnsan vücudunda yiyeceklerin hidrolizi ve glikozun oksidasyonu gibi birçok reaksiyon katalizör olmadan işlemektedir. Şekerin fermantasyon reaksiyonu ile alkole dönüşmesi sonrasında biyolojik katalizör olarak bu katalizörlere enzim katalizörler denilmiştir. Çizelge 2.2’de kimyasal katalizörler ile enzim katalizörler karşılaştırılarak enzim katalizörlerin kendilerine özgü özellikleri gösterilmektedir.

Çizelge 2.2. Kimyasal katalizörler ile enzim katalizörlerin karşılaştırılması [1]

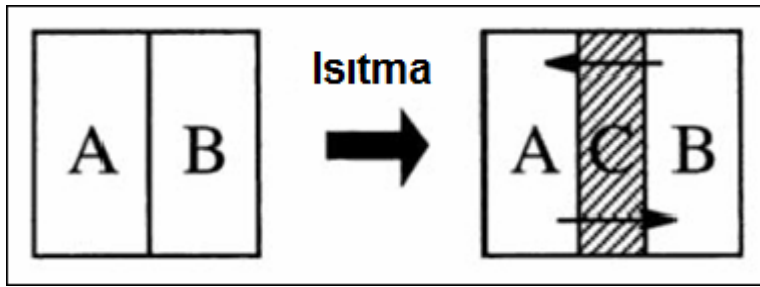
Kimyasal Katalizörler	Enzim Katalizörler
Çeşitli inorganik, organometalik maddelerden oluşur	Çoğunlukla proteindir
Kimyasal reaksiyonların hızını artırır	Reaksiyon hızı 10^6 ’ dan 10^{12} ’ ye yükselir
Bir katalizör birden çok reaksiyonda katalitik etki yaratabilir	Katalizör sadece belirli bir reaksiyona özgüdür
Reaksiyon sırasında yüksek sıcaklık ya da basınç gerektirebilir	Reaksiyon koşulları yüksek sıcaklık ya da basınç gerektirmez

2.2. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

2.2.1. Seramik yöntemi

İnorganik bileşiklerin birçoğu bir katının diğer bir katıyla reaksiyonu ile sentez edilirler. Çok bileşenli malzemelerin sentezinde kullanılan en eski ve en yaygın yöntemlerden biri de yüksek sıcaklıklarda reaktan atomların katı faza geçerek istenen bileşiğin üretildiği yöntemlerdir. Katı katı reaksiyonları genelde çok yavaş gerçekleştiğinden reaksiyonların tamamlanması için yüksek sıcaklık gerekmektedir. Bu yöntem katı malzemelerin özellikle polikristaline tozların endüstriyel ölçekte düşük giderlerle hazırlanabilmesi açısından diğer hazırlama yöntemlerine üstün gelmektedir.

Şekil 2.3’de görüldüğü üzere A ve B bileşiklerinin kristallerinin bir yüzlerinin birbirlerine temas eden şekilde termal reaksiyonlarında reaksiyonun ilk basamağında ürün fazının çekirdek yapısı oluşur. Ürün yapısı reaktan fazlarından farklı olması durumunda ürün oluşumunda reaktan fazların kafes yapılarının yeniden düzenlenmesi gerektiğinden meydana gelen bu çekirdeklenme işlemi genelde oldukça zor bir şekilde gerçekleşir. Kafes yapısının yeniden düzenlenmesi işlemi yüksek enerji gerektirdiğinden çekirdeklenme işlemi yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Ancak seryum bazlı malzemelerde CeO_2 ’nin reaktanlardan biri olarak kullanıldığı sistemlerde olduğu gibi reaktan ve ürünlerin yapıları benzer ise çekirdeklenme işlemi düşük enerji ihtiyacı duyarken oldukça basit şekilde gerçekleşir.



Şekil 2.3. Katı faz reaksiyonların şematik gösterimi

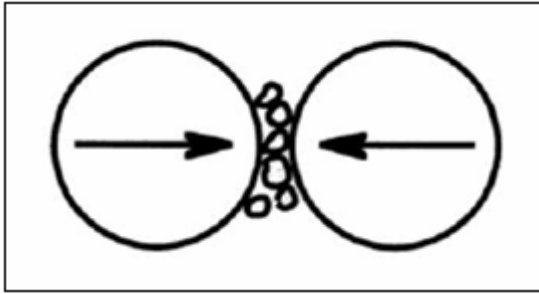
A ve B reaktanlarının C ürününü verdiği temsili reaksiyonda C ürününün çekirdeğinin oluşmasından sonra, ürünün oluştuğu tabaka A-C ve B-C reaksiyon arayüzleri tarafından sınırlandırılır. Ürün oluşum tabakasının büyüme aşamasında A ve B reaktanlarından çıkan iyonlar C ürün tabakasına difüze olmaya başlarlar. Başlangıç reaksiyonu kısa difüzyon mesafesine bağlı olarak kısa sürede gerçekleşirken ürün tabakasının oluşmasıyla birlikte ürün tabakasının zamanla gelişmesine bağlı olarak artan difüzyon mesafesi nedeniyle ileri aşamada reaksiyon hızı yavaşlar. Sonuç olarak reaksiyon hızı zamanla azalırken farklı durumlarda istenmeyen fazlar oluşur. Bu sebeple katı katı sentezinde reaksiyon hızını arttırmak için farklı modifikasyonlar kullanılabilir.

Küçük partiküllerin kullanılması, numunelerin yeniden öğütülmesi ve soğutma ile bilyalı öğütme işlemi gibi yöntemler reaktanların temas yüzeylerinin artırılması ve yüksek karışımların sağlanmasına olanak verdiğinden katı katı reaksiyonları hızlandırır. Reaktanların yüksek yüzey alanına ulaşmaları reaksiyona giren yüzeylerin artırılmasına yardımcı olurken tozların pellet haline getirilmek üzere preslenmesi de temas yüzeyini arttırıcı bir rol oynar. Örnek olarak seryum bazlı malzeme sistemlerinde, başlangıç malzemeleri olarak genelde oksitler kullanılır. Katı faz yöntemi seryum zirkonyum oksit ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) sistemlerinde faz diyagramlarının elde edilmesinde de kullanılır. Başlangıç malzemeleri kuru tozlar ya da ıslak çamur halinde çözücüleriyle oluşturdukları çözeltileri olurken bu malzemeler akik havan ya da akik bilyalı değirmenlerde birkaç saat karıştırıldıktan sonra elde edilen yeni malzemeler izostatik olarak yüksek basınçlarda (200 MPa) preslenir ve birkaç saat yüksek sıcaklıklarda (1000-1400 °C) ısıtılma tabii tutulur. Isıtılma işlemini takiben pelletler tekrar ezilerek yüksek basınçta (200 MPa) tekrar preslenir ve yüksek sıcaklıklarda (1600-1800 °C) ısıtılma tabii tutulurlar. Son olarak sertleştirilmiş ürünler yeniden ezilerek toz haline getirilir. Bu sayede sinterleşme işlemi gerçekleşirken istenilen malzeme üretilmiş olur.

2.2.2. Mekanik öğütme

Mekanik öğütme işlemi toz hazırlama için kullanılabilecek uygun yöntemlerden biridir. Bu yöntemin temel özelliği birkaç nanometre büyüklüğünde küçük boyutlu kristal tozların elde edilmesinde etkin bir yöntem olmasıdır. Şekil 2.4'de mekanik alaşımlama işlemine ait basit bir proses gösterilmektedir. Başlangıç malzemeleri genel olarak oksitlerdir. Örnek olarak seryum zirkonyum malzemelerin üretilmesinde, 10-50 m²/g arasında değişen yüzey alanlarına sahip 0,0 ve 0,9 arasında değişen stokiometrik oranlarda seryum içeren seryum oksit toz bileşiği yüksek enerji kapasiteli titreşimli zirkonyum bilyalı değirmenler içine yerleştirilerek öğütülür.

Bilyalı öğütme işlemi sırasında toz partiküller sert zirkonyum bilyalı yüksek basınç altında mekanik deformasyonlara uğrarlar. Bilyalı öğütme işlemi süresi uzadıkça yüksek yoğunluklu nanoboyutlu taneler oluşur. Bu yöntem kusurlu kafes yapılarıyla oksijen depolama kapasitesini arttıran CeO_2 bazlı malzemelerin hazırlanmasında kullanılabilecek basit ve etkili bir yöntemdir [8].



Şekil 2.4. Mekanik öğütme işleminin şematik görünümü

Yüksek enerjili bilyalı öğütme işlemi mekanik işleme ve alaşımlandırma yöntemi olarak malzemelerin işlenmesi ve alaşımlandırılması işleminde sıvı kullanmadan gerçekleştirilen bir prosestir. Bilyalı öğütme işlemi birbirini içinde çözünme limiti bulunan malzemelerde, birbiri ile alaşımlandırılması güç elementlerde, alaşımların nano boyutlarda küçültülmesinde, yeni kristal sentezinde kullanışlı bir yöntemdir [9].

Katıdan katıya sentez yöntemi reaktanların difüzyonu için yüksek sıcaklık ya da yüksek mekanik enerji gerektirirken sıvı fazlı bileşikler kullanılarak ideal atomik dağılımında değişik katyonlar içeren katı bileşikler elde edilebilmektedir. Bu konuya ilişkin başlatıcı yöntemi ve birlikte çöktürme yöntemi olmak üzere iki ayrı yöntem kullanılmaktadır.

2.2.3. Başlatıcı yöntemi

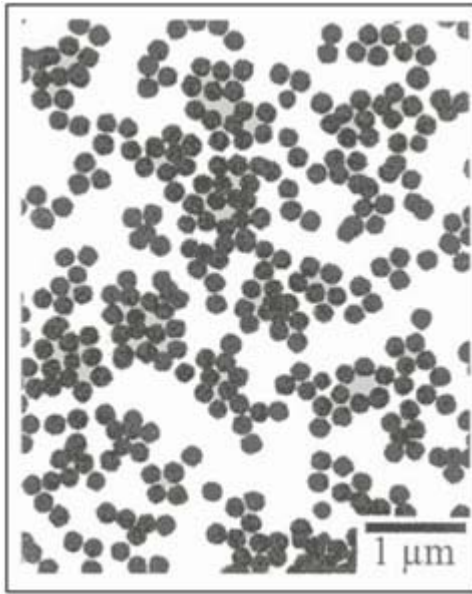
Bu yöntem kısaca hidroksit, nitrat, sülfat, karbonat, asetat ve sitrat gibi başlatıcı içeren bileşiklerin çözeltilerinin buharlaştırılması ile nitratların uzaklaştırılmasından sonra elde edilen malzemelerin belirli sürelerde yüksek sıcaklıklarda kalsine edilerek istenen bileşiklerin elde edilmesi prensibine dayanmaktadır. Örneğin seryum nitrat ve sitrik asit içeren sulu çözeltideki çözücünün buharlaştırılmasıyla hazırlanan amorf yapılı sitrat düşük sıcaklıkta pirolizi ile nano boyutlu ya da gözenekli seryum oksit partikülleri elde edilir. Oksitlerin karışım halinde kullanılması durumunda başlatıcıları içeren benzer katı tuzlar hazırlanır. Seryum partiküllerin hazırlanışında olduğu gibi benzer katyonlar içeren başlatıcılar ile sitratlar kullanılarak seryum zirkonyum bileşik oksitleri ve çeşitli türevleri de hazırlanabilir.

2.2.4. Çöktürme ve birlikte çöktürme yöntemi

Kimyasal çöktürme yöntemi sıvı çözeltilerden katı bileşiklerin sentez edilmesinde sıklıkla kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntem ile kristal yapılı ya da amorf çökelti gibi çözünmeyen bileşiklerin hazırlanmasında sıvı faz reaksiyonlarından faydalanılmaktadır. Elde edilen çökelti genellikle küçük parçacıklar halinde olduğundan seryum bazlı nano boyutlu malzemeler bu yöntemle sentezlenebilirler. Genellikle seryum çöktürme işlemi inorganik seryum tuzlarının ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, CeCl_3 , CeSO_4 ve $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$) sulu çözeltilerinin alkali çözeltileri (NaOH , NH_4OH ve $(\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{O}$) ya da okzalik asit ile reaksiyonları ile hazırlanan hidroksit ya da okzalat jelin kalsinasyonu ile elde edilir. Tipik çöktürme işleminde, oksit tozlar ya da bunların başlatıcıları metal katyonlar içeren çözeltilerine direk çöktürücü eklenmesi ile sentezlenirler. Ancak çöktürücünün çözeltiye eklenme hızı, çözelti konsantrasyonundaki hızlı değişimine neden olması ve elde edilen çökeltielerin süresiz yapı oluşturmaları itibarıyla partikül boyutu ve morfolojisi üzerinde bir miktar etkisi olmaktadır. Çökeltinin pH değeri her iyon bileşeni için farklı olabileceğinden çökeltinin ilk kompozisyonu ile elde edilen son kompozisyonu arasında farklılık olabilir.

Bu dezavantajı ortadan kaldırmak üzere daha homojen bir çöktürme işlemi tasarlanmıştır. Bu işlemde çözelti içinde reaksiyona katılan diğer bir kimyasal malzeme ile çözeltideki asıl çöktürücülerin eş zamanlı ve homojen bir biçimde dağılmaları sağlanır. Örneğin seryum yitrium malzemeler içeren bir çözelti yaklaşık 343-353 K sıcaklıklarda ısıtıldığında üre ve hegzametiltetra amin kullanılan yavaşça amonyak verecek şekilde bozunarak sıkı partikül boyut dağılımlı küresel şekilli seryum ve seryum yitrium partiküller elde edilebilir.

Homojen dağılımlı ince parçacıklı seryum malzemelerin elde edilmesinde diğer bir yöntem de genel olarak metal oksit ve hidroksitlerin hazırlanmasında kullanılan ivmelendirilmiş hidroliz yöntemidir. Şekil 2.5' te görüntüleri verilen partiküller düşük sıcaklık yaşlandırma ile düşük konsantrasyonlarda tetravalent seryum tuz çözeltisinden ($\text{CeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$) elde edilmişlerdir. Çözeltinin pH, sıcaklık ve konsantrasyon değerlerine karşı oldukça hassas olduğu bu yöntemde protonlarından arındırılabilirerek hidroksit ya da oksit partiküller veren metal iyonları su molekülleri ile çözünmüşlerdir.



Şekil 2.5. İvmelendirilmiş hidroliz yöntemiyle elde edilen CeO_2 partiküllerinin TEM görüntüsü

Birlikte çöktürme yöntemi bileşik oksitlerin sentezinde en yaygın kullanılan ıslak kimyasal proses olarak bilinir. Birçok metal tuzu en yaygını su olmak üzere hemen hemen aynı çözeltide çözünmektedir. İdeal durumda tüm katyonlar çökeltilerindeki bileşenlerinde herhangi bir ayrılma olmadan kantitatif ve eş zamanlı olarak çökelirler. Özellikle iki katyondan daha fazla katyon olduğu durumlarda bu yöntemde çoğu proses ideal davranıştan sapar. Çökteltici fazlar arasındaki çözünürlük farkları her metal iyonunun çökeltme kinetiğini etkilediğinden atomik boyutlarda homojen birlikte çöktürme yönteminin oldukça zor olduğunu düşünerek oluşan çökeltilerin ince parçacıkların homojen karışımı olduğunu kabul etmek mantıklı olur. Yine de birlikte çöktürme yöntemi gibi $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$, $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ve $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_y$ gibi Çizelge 2.3’de verilen seryum bazlı oksitlerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çizelge 2.3. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan bazı katalizörler ve özellikleri

Örnek	Başlangıç Malzemeleri	Çöktürücü	Kalsinasyon Sıcaklığı (K)	$S_{\text{BET}} \text{ m}^2\text{g}^{-1}$
CeO_2	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NH_4OH	723	65
CeO_2	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NH_4OH	773	80
CeO_2	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NH_4OH	823	53
CeO_2	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NH_4OH	873	22
CeO_2	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NH_4OH	923	18
CeO_2	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NH_4OH	973	41
$\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NH_4OH	723	64
$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	NH_4OH	973	61

2.2.5. Hidrotermal ve solvotermal sentez

Hidrotermal sentez yöntemi mineroloji ve jeoloji alanlarında mineral ve maden cevherlerinin zenginleştirilmesinde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde ısı, basınç ve mekanik enerjinin transfer ortamı olarak yüksek sıcaklık ve basınçta su kullanımı, adsorbent olarak katalizör kullanımı, katı malzemelerinin çözünmesi ya da yeniden çöktürülmesi için çözücü kullanımı ve reaktan olarak mineralleştirici şeklinde kullanımı söz konusudur. Tüm bu basamaklar inorganik malzemelerin işlenerek tek kristalli ya da nanoboyutlu ince parçacıklı tozların elde edilmesinde yer alan proses basamaklarını oluştururlar.

Genel olarak solvotermal yöntem olarak adlandırılan yöntem ise hidrotermal sentezde suyun yanında bazı organik çözücülerin kullanılması işlemidir. İnorganik metal oksitlerin ince parçacıklarının hazırlanmasında kullanılabilen hidrotermal yöntem, hidrotermal sentez, hidrotermal oksidasyon ve hidrotermal kristalizasyon olmak üzere üç temel proses olarak çeşitlenir. Hidrotermal sentez oksitlerden ve hidroksitlerden bileşik oksitlerin elde edilmesinde kullanılır. Elde edilen partiküller birbirlerinin içinde dağılan 0,3-200 µm boyutlarında homojen kristallerden oluşur. Basınç, sıcaklık ve mineralizer konsantrasyonları partikül boyut dağılımı ve morfolojisini kontrol etmede kullanılır. Hidrotermal oksidasyon yönteminde metallere, alaşımlardan ve intermetalik bileşiklerden yüksek sıcaklık ve basınçta çözücü kullanarak ince oksit partikülleri hazırlanabilir, bu şekilde başlangıçtaki metaller direk ince oksit partiküllere dönüşürler. Örnek olarak 473-523 K'de 2-metoksietanol içinde metalik seryumun oksidasyonu ile ultra ince seryum partiküller elde edilebilir.

Hidrotermal kristalizasyon seryum bazlı nano partiküllerin elde edilmesinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Nispeten yüksek sıcaklıklarda ve basınçlarda sulu çözeltilerin çöktürülmesi işlemi bu yöntemin temelini oluşturur. Örneğin seryum bazlı malzemelerin hazırlanmasında bu yöntem kullanıldığında proses genel olarak seryum tuz çözeltilerine fazla çökteltici eklenmesiyle başlar. Oluşan çökelek jel malzeme otoklavlara yerleştirilerek birkaç saat süreyle 423-

573 K arasında hidrotermal işleme tutulduktan sonra elde edilen toz ürünler yıkanır ve kurutulur. Çizelge 2.4’de hidrotermal kristalizasyon yöntemi ile hazırlanan seryum bazlı malzemelere örnekler verilmiştir. Bu yöntemde partikül boyutu özellikle başlangıç malzemelerine ve reaksiyon sıcaklığına bağlıdır. Çizelge 2.4 incelendiğinde tetravalent seryum tuz çözeltileri kullanıldığında düşük sıcaklıklarda yapılan ısıtma işlemi ile daha küçük partiküllerin hazırlanmasına olanak sağlamıştır.

Çizelge 2.4. Hidrotermal kristalizasyon yöntemi ile hazırlanan seryum bazlı malzemelerden bazı örnekler ve özellikleri

Örnek	Başlangıç Malzemeleri	Çöktürücü	Kalsinasyon Sıcaklığı (K)	Ortalama Boyut nm
CeO ₂	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	NH ₄ OH	573	14
CeO ₂	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	NH ₄ OH	453	17
Ce _{1-x} Zr _x O ₂	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O ZrO(NO ₃) ₂ ·8H ₂ O	NH ₄ OH	453	6-20

2.2.6. Sol jel yöntemi

Sol jel yöntemi değişik şekillerde ve formlarda malzemelerin sentezinde kullanılabilen önemli hazırlama yöntemlerinden biridir. Bu yöntem özellikle nispeten düşük sıcaklıklarda ultra ince oksit malzemelerin sentezi için uygun bir yöntemdir. Sol yapısı, sıvı içerisinde askıda kalan küçük partiküllerin oluşturduğu kolloid yapılı kararlı dispersiyondur. Amorf ya da kristal yapılı partiküllerin bir araya gelerek yığın oluşturması elektrostatik itme kuvveti sebebiyle engellenmektedir. Bazı sol yapılarındaki partiküller ise yığın oluşturmak yerine jel adı verilen sürekli bir ağ yapısı şeklinde birbirleri ile bağlanırlar. Ara yapılar içindeki sıvının buharlaşması ile jelin kurutulması, jel yapısının büzülerek kuruyan yapısı içinde farklı bölgelerde farklı stres oluşturan parçalanmalara neden olan kapiler kuvvetlerin artmasını sağlar.

Sonuç olarak elde edilen kurutulmuş jel yapısı xerojel olarak adlandırılır. Islak jel süperkritik koşullar altında kurutulduğunda jelin gözenek ve ağ yapısı kurutma sonrasında bile aynen kalır. Bu koşullarda kurutulan jel yapısı aerogel olarak adlandırılır. Sol jel yöntemi yüksek yüzey alanı elde etmede imkan sağladığından katalizör ve katalizör destekleri hazırlamada sıklıkla kullanılmaktadır [8].

Sol jel yöntemi kısaca askıda kalan partiküllerin içinde barındığı sıvı bir çözeltinin (sol) oluşmasıyla başlar ve kuruma aşamasına geçerek jel oluşumu ile birlikte özelliklerini kazanması için bir süre bekler. Daha sonra kurutularak çözücü jelden ayrılır ve son aşamada kalsine edilerek malzemenin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin etkileyen daha kararlı bir yapıya ulaşılır [9].

M, metal (Ce ve Al, Ti, Zr gibi diğer az bulunur toprak elementleri), R, alkil grubu (metil CH₃, etil C₂H₅ gibi) olmak üzere alkoksit M(OR)_n gibi reaktif metal bileşiklerin hidrolizi için sol hazırlanır. Sol jel yönteminde metal alkoksitler genelde metanol, etanol, izopropnol gibi alkoller içinde çözülür ve aşağıdaki tepkimeyle gösterildiği üzere su ilavesi metal alkoksitlerin hidroliz olmasına neden olur.



Hidroliz reaksiyonu sonrasında hidroksit grupları arasında bir seri kondensasyon reaksiyonu gerçekleşirken toplam reaksiyon aşağıdaki gösterildiği gibi meydana gelir.



Bu yöntem yukarıdaki reaksiyonda da görüldüğü üzere farklı alkoksit çözeltileri karışımlarının hidrolizi ile bileşik oksit jellerinin hazırlanmasına olanak vermektedir. Nadir toprak element oksitlerinin sol jel yöntemi ile sentezi ilk kez 1971 yılında gerçekleştirilmiştir.

Seryum bazlı oksitlerin hazırlanmasında seryum izopropoksit, seryum asetilasetonat ve seryum nitrat başlatıcı olarak kullanılırken hidroliz reaksiyonu için gerekli olan su direk eklenir ya da hidratlanmış seryum nitrat kullanılarak reaksiyona girer. Bu yöntem kullanılarak CeO_2 , CeO_2ZrO_2 , CeO_2PrO_x gibi (Çizelge 2.5) elementler sentezlenebilmektedir.

Çizelge 2.5. Sol jel yöntemi ile hazırlanan seryum bazlı malzemelerin yüzey alan değerleri ve ortalama partikül boyut dağılımı

Örnek	Başlangıç Malzemeleri	Kalsinasyon Sıcaklığı (K)	S_{BET} m^2g^{-1}	Ortalama Boyut nm
CeO_2	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	723	33-75	4-5,5
$\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	873	56	-
$\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	873	4	71

2.2.7. Yüzey aktif madde destekli yöntem

Mezo gözenekli katıların sentezinde kalıplaşmış tekniklerin kullanılması son zamanlarda katalitik uygulamalarda kullanılan yüksek yüzey alanlı malzemelerin tasarımında yeni ufuklar açmıştır. Bu anlamda düzgün yapılı mezo gözeneklerin elde edilmesi için yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır. Bu yaklaşım değişik organik moleküllerin kullanılması ile geçiş metal oksitlerin sentezinde etkin rol oynamaktadır. Anyonik, katyonik ve amfoterik yüzey aktif maddeler yüksek yüzey alanlı malzemelerin sentezinde başarı ile kullanılmaktadır. Bu bileşiklerden bir kısmı ile kalsinasyon sonrası düzenli dizilimli gözenek yapısı elde edilirken bir çok durumda kalsinasyon sonrasında düzenli gözenek yapısı elde edilmesi imkânsızlaşır.

Yüzey aktif madde destekli yöntem kullanılarak dokusal ve redoks/katalitik özellikleri geliştirilmiş yüksek yüzey alanlı mezo gözenekli seryum ve seryum zirkonyum tozlar elde edilebilmektedir. Bu yöntemde seryum ve seryum

zirkonyum katı çözeltileri birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmış bileşik hidro oksitler ile katyonik yüzey aktif maddelerin aralarındaki reaksiyonla elde edilebilirler. Örnek bir sentez olarak $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ve katyonik yüzey aktif madde içeren sulu çözelti üzerine sulu amonyak çözeltisinin pH 11,4-11,5 olacak şekilde yavaşça ilave edilmesi verilebilir. Çöktürme sonrasında karışım bir süre karıştırılarak (1 saat) sıcaklığı 363 K'de sabitlenmiş olan ısıtıcıda bir süre (90-120 saat) kadar bekletilir. Sonrasında karışım tekrar soğutulularak elde edilen çökelti filtre edilir ve sonrasında yüzey aktif maddeden uzaklaştırmak üzere su ile yıkanır. Elde edilen toz 333 K'de 24 saat süresince kurutulur ve sonrasında hava ortamında 623-1173 K arasında en az 2 saat süresince kalsine edilir.

Yüzey aktif maddelerin uzaklaştırılması işlemi ile numunelere yüksek yüzey alanı kazandırılmasına karşın düzenli gözenek yapısı elde edilememiştir. Elde edilen asıl kristal boyutları seryum için 2-5 nm arasında ve seryum zirkonyum için 4-18 nm arasında değişmektedir. Çizelge 2.6'da verildiği gibi 773 K sıcaklıktaki kalsinasyon sonrasında elde edilen $200 \text{ m}^2/\text{g}$ lik yüzey alanı 1173 K sıcaklıkta kalsinasyon sonrasında $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a düşmektedir.

Çizelge 2.6. Yüzey aktif madde destekli yöntem ile hazırlanan seryum bazlı malzemelerin yüzey alan değerleri ve ortalama partikül boyut dağılımı

Örnek	Kalsinasyon Sıcaklığı (K)	$S_{BET} \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	Ortalama Boyut nm
CeO_2	723	231	2-5
CeO_2	1073	126	-
$Ce_{0.68}Zr_{0.32}O_2$	723	235	-
$Ce_{0.68}Zr_{0.32}O_2$	923	170	4-6
$Ce_{0.80}Zr_{0.20}O_2$	723	208	18
$Ce_{0.80}Zr_{0.20}O_2$	923	163	8-10

Yüzey aktif maddelerin seryum bazlı malzemelerin sentezinde yüzey alanlarında artış sağlanması ayrıca kurutma ve kalsinasyon işlemleri sırasında kapiler stresin

düşmesine neden olması gözenekler içindeki yüzey gerilimini azaltıcı etki yapmıştır. Yapısal düzene ve yeniden protonlanmış oksitlerin hidroksi grupları ile alkil amonyum katyonlarının değişimi ile elde edilen organik-inorganik kompozitlerin morfolojilerine bağlı olarak termal kararlılıkta artış sağlanır. Yöntemin bu özellikleri, aynı zamanda geleneksel çöktürme yöntemleriyle hazırlanan aynı malzemelerle karşılaştırıldığında malzemelerin dokusal kararlılığını arttırıcı etkisini ortaya çıkarmaktadır.

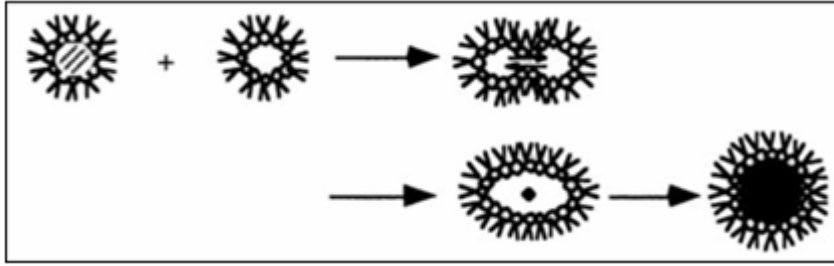
2.2.8. Emülsiyon ve mikroemülsiyon yöntemi

Emülsiyon sıvı membran (ELM) sistemi malzemelerin seçici ayrımları üzerinde uygulaması yapılan bir yöntemdir. Bu sistem, su-yağ-su emülsiyonu gibi çoklu faz emülsiyonu yapısındadır. Sistemde dış tabakadaki metal iyonları Şekil 3.4’ de gösterildiği gibi iç tabakadaki su fazı içine hareket eder. ELM sisteminin özelliği metal, karbonat ve ogzalat gibi malzemelerin sentezini boyut ve morfolojilerini kontrol altında tutarak sağlayabilmesidir. Nadir toprak ogzalat partikülleri bu yöntemle hazırlanabilmektedir. Örnek olarak seryum için 20-60 nm boyutlarında iyi tanımlanmış ve küresel ogzalat partükülleri hazırlanabilir. Beslemedeki nadir toprak metal konsantrasyonlarının ve iç dahili katkıların boyutlarının kontrolü partikül boyutlarının kontrolü için elverişlidir. Örneğin ogzalat partiküllerinin 1073 K’de kalsinasyonu seryum partiküllerinin oluşmasına olanak vermektedir.

ELM yöntemi μm ölçeklerde ince partiküllerin sentezinde uygun bir yöntem olarak kullanılabilirken nanopartiküllerin sentezi için uygun değildir. Mikroemülsiyon yöntemi birbirine karışmayan sıvı ve yüzey aktif maddelerin kullanılmasını içermektedir. Su içinde yağ emülsiyonu, tersinir misel içinde sıvı fazın nanoboyutlu damlacıkları yağ fazında dağılır.

Şekil 2.6’ da şematik gösterimi verilen mikroemülsiyon prosesinde reaktanlar içeren iki mikroemülsiyonun karışması sonrasında mikroemülsiyon içindeki nanodamlacıklar kolloid durumunda iken reaktanlar arasında alışveriş

gerçekleşmektedir. Partikül boyutu bir kez son haline ulaştığında yüzey aktif maddeler partiküllerin daha fazla büyümesini engeller. Damlacıkların boyutları mikroemülsiyon sistemi tarafından 5-50 nm arasında değişen boyutlarda kontrol edilir. Bu yöntem kullanılarak seryum ve seryum zirkonyum bileşik oksitler sentezlenebilir. Sentez koşullarına bağlı olarak 2-4 nm civarında ortalama partikül boyutlarında malzemeler elde edilebilir.



Şekil 2.6. Mikroemülsiyon yönteminde partiküllerin oluşum mekanizması

2.2.9. Elektrokimyasal yöntemler

Elektrokimyasal sentez yöntemi seramik oksit filmlerin ve tozların düşük sıcaklıklarda, düşük maliyetlerde, yüksek saflıklarda ve kontrollü mikro yapıda elde edilmesine olanak verdiğinden oldukça ilgi çekici bir yöntemdir. Bu yöntemde oksit partiküllerin sentezinde anodik ve katodik yöntemler yer almaktadır. Değişimli redoks yönteminde elektrod yüzeyi üzerinde metal iyonu ya da bileşiği okside olur. Çözeltinin pH değeri ayarlanarak başlangıç oksidasyonu kararlı hale getirilir. Katodik yöntemde katodik akımlar elektrod yüzeyinde baz oluşumu sağlar ve elektro yapılandırılmalı baz metal iyonlarını ya da bileşiklerini hidrolize eder. Elektrod yüzeyindeki pH değeri yığın çözeltiliden daha yüksek olur.

Örnek olarak ortalama 10-14 nm boyutlarındaki nanokristal seryum (IV) oksit tozları katodik baz elektro yapılandırılmalı yöntemle hazırlanabilmektedir. Bu sistemde nanokristal yapılı CeO_2 tozları gözenekli emaye cam ile bölünmüş elektrokimyasal hücre içinde katod bölümünde hazırlanır. Katod platin bir kablo

iken anot platin elek şeklidir. Katod bölümü 0,5 mol/l seryum (III) nitrat ve 0,5 mol / l amonyum nitrat içeren iki ayrı bölüme ayrılırken anot bölümünde 0,5 mol / l amonyum nitrat bulunur. Elektrokimyasal sentez galvanostatik modda gerçekleşirken partikül boyutu çözelti sıcaklığının ayarlanması ile kontrol edilir.

2.2.10. Emdirme yöntemi

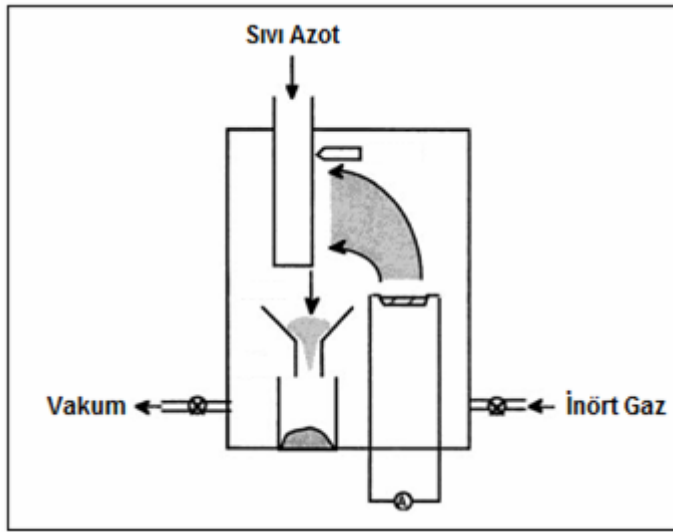
Emdirme yöntemi yüksek yüzey alanlı destekler üzerine ultra ince tanecikli partiküllerin biriktirilmesiyle katalizör hazırlama yöntemidir. Tekli ya da çoklu katalizör bileşenleri içeren çözeltiler destek üzerindeki gözenek içine emdirildikten sonra takip eden kurutma ve kalsinasyon basamaklarında gözeneklere sıkıca yapışır. Metal bileşikler destek üzerindeki bazik alanlarda adsorbe olmuş metal katyonlardan ya da metal katyonlar ile asidik (H^+) gruplar arasındaki iyon değişiminden elde edilirler. Genellikle emdirme yöntemi eski yöntem olarak, iyon değişimi yöntemi modern yöntem olarak tanımlanmaktadır. Emdirme yöntemi destek üzerine az miktarda ince partiküllerin dağılması için uygun bir yöntemdir. Destekli partikül miktarı çözelti konsantrasyonuna ve desteğin gözenek hacmine bağlıdır. Bir emdirme yöntemi olarak ıslak emdirme yöntemi aynı zamanda depozit olan malzeme miktarını kontrol etmede önemli bir yöntemdir. Desteğin ayrılmasından sonra, gözeneklere gelen çözelti azar azar ilave edilir ve destek yüzeyi homojen olarak ıslatılır. Bu yöntemin en büyük avantajı yüksek dispersiyon elde edilmesidir [8].

İndirgeme sıcaklığı gibi deneysel faktörler bu yöntemle üretilen malzemelerin morfolojik yapısını önemli ölçüde etkiler. Emdirme yöntemi düşük sıcaklıklarda gerçekleştiğinden, daha az enerji gerektirdiğinden diğer hazırlama yöntemlerine göre daha çevreci bir yöntemdir [9].

2.2.11. Gaz kondensasyonu

Gaz fazından katı malzeme sentezinde kullanılan en yaygın teknik başlatıcı malzeme olarak katı ya da sıvı bir malzemenin ısıtılarak buhar fazının

oluşturulması ile başlar. Bu yöntem ince filmlerin ve nanopartiküllerin hazırlanmasında oldukça sık kullanılan bir hazırlama yöntemidir. Bünyesinde sıvı nitrojen soğutmalı teçhizatlı ultra yüksek vakum haznesi, tüp raspa ve kollektör bulunduran yöntemi oluşturan aparatlar Şekil 2.7’de gösterilmektedir. Vakum haznesi yağ difüzyon pompası ya da turbo moleküler pompa ile 10^{-5} Pa altına vakumlandırılır. Toz sentezinde hazne daha sonra birkaç yüz paskal basınçta yüksek saflıkta inert gazla doldurulur. Başlangıç malzemesi genellikle katı toz şeklinde olup dirençli ısıtıcı ile veya alternatif olarak bazı sistemlerde yüksek enerjili lazerler ya da iyon bombardımanı kullanarak buharlaştırılır. Hazne vakum altındaysa sonradan oluşan buhar substrata çarparak yoğunlaşır ve ince bir film oluşur.



Şekil 2.7. Gaz kondensasyonu yönteminde partiküllerin oluşumunun şematik gösterimi

Partikül sentezinde ise metal atomları kolloidin ısıtılmasından elde edilirken ortamda bulunan inert gaz atomları ise metal atomlarının kaynağından gelen atomların difüzyon hızını azaltmak üzere kullanılır. Kolloidler aynı zamanda atomları soğutarak indükleme suretiyle homojen boyutlarda küçük iyonların oluşmasını sağlar. İyon – iyon yoğunlaşması sonucu iyon kümeleri gelişerek boyutları artan şekilde daha geniş boyut dağılımlı nanopartiküller oluştururlar. İnert gazın buhar kaynağına bitişik sıcak alan ile soğuk yüzey arasında konvektif

akışı oluşan nano partikülleri depozit oldukları soğuk kısma taşır. İnert gaz basıncı, buharlaşma hızı ve gaz kompozisyonu partiküllerin karakteristik yapısını etkiler. Örneğin gaz basıncındaki ya da metal buharlaşma hızındaki düşüş daha düşük boyutlarda partiküllerin oluşmasına neden olur.

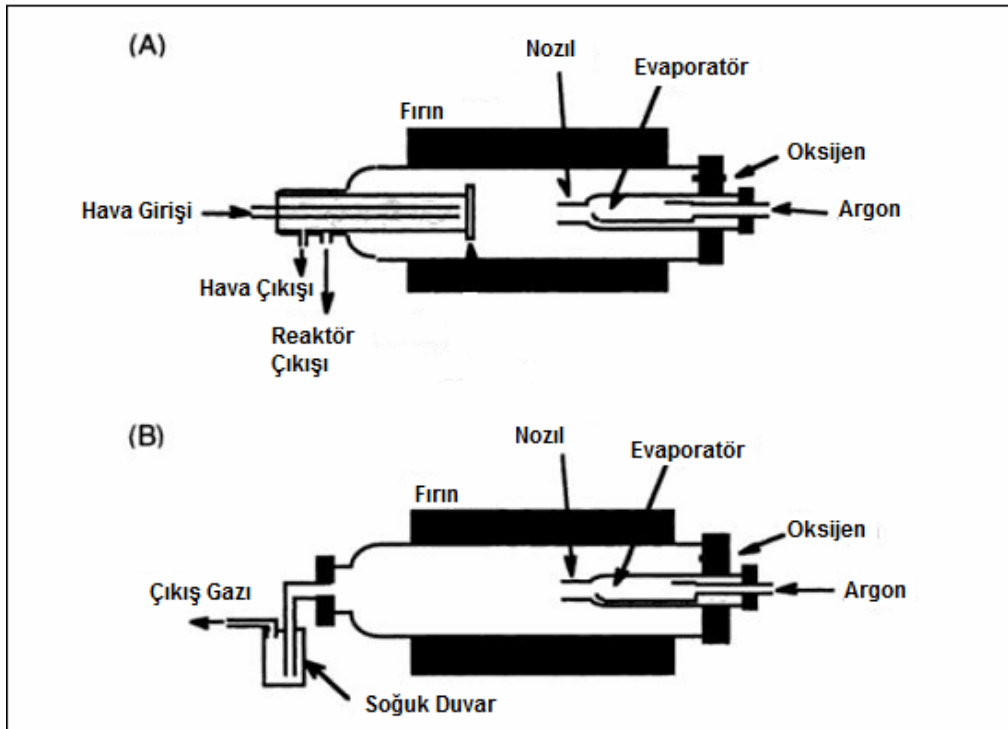
Oluşan partiküller daha sonra soğuk kısımdan kazınarak toplanır. Bu yöntemde birden fazla buharlaşma kaynağının kullanılması alaşım partiküllerin elde edilmesine olanak sağlar. İnert gazın reaktif gaz ile karışım haline getirilmesi ya da sadece reaktif gazların kullanılması oksit ya da diğer malzemelerin elde edilmesini sağlar. Seryum bazlı oksitler gibi metal oksit nanopartikülleri de metallerin buharlaştırılması ile sentezlenmiş metal ya da alaşım nanopartiküllerin kontrollü oksidasyonu ile elde edilebilirler [8].

2.2.12. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi

İnce metal filmlerin elde edilmesinde kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) oldukça ideal bir yöntemdir. Filmdeki hacim büyümesi tabaka tabaka gerçekleştiğinden bu yöntemde atomik katman biriktirmesi ile film gelişimi potansiyel olarak kontrol edilebilir [9].

Reaktan buhar başlatıcıların kimyasal buhar biriktirmesi yönteminde birbirleriyle reaksiyonu gaz fazı içinde ya da uygun sıcaklıklarda substrat üzerinde gaz katı arayüzeyinde katı partiküller meydana getirirler. Metal hidratlar, metal kloritler ya da metal organik bileşikler CVD yönteminde kullanılan tipik başlatıcılardır. Başlatıcıların metal organik bileşikler olması durumunda proses metal organik kimyasal buhar biriktirmesi (MOCVD) olarak adlandırılır. Başlatıcı molekülleri bazı durumlarda taşıyıcı gaz ile reaktöre ulaştırılırken gaz içinde ısı etkisi, ultraviyole ışınlar ya da elektirksel plazma ile bozunurlar. Termal CVD en çok kullanılan yöntemdir. Bu yöntemin avantajı refrakter malzemelerin düşük sıcaklıklarda buhar biriktirmesi yapılabilmesidir.

CVD yöntemi genel olarak ısıtılmış substrat üzerine malzemelerin ince film tabakası oluşturmaları için kullanılır. Ancak örnek olarak nano yapıları seryum ve seryum yttria malzemeleri de aparatların yeniden yapılandırılmasıyla da sentezlenebilir. Şekil 2.8’de seryum bazlı nanopartiküllerin sentezinde kullanılan iki ayrı tip CVD reaktör şeması verilmektedir. Şekil 2.8’de verilen reaktörlerden A tip ekipman nano partiküller etüv içinde soğutulmuş kuartz toplayıcılar üzerinde toplanırken, B tip ekipman sisteminde etüv dışındaki soğuk duvarda toplanır. Hazne üzerindeki Seryum klorid başlatıcılar buharlaştırılır ve reaksiyona giren oksijen gazının ayrı bir bölmeden ulaştığı reaktör içine argon taşıyıcı gazı ile ulaştırılır. Nozıldaki gaz hızı oksijenin başlatıcı alanına difüze olmaması için ayarlanır. B tip ekipman sisteminde toplanan tozlar 20-30 nm boyutlarında olup A tip ekipman sisteminde toplanan 30-80 nm boyutlarındaki tozlardan daha küçüktürler.



Şekil 2.8. CVD reaktörlerin şematik gösterimi [8].

2.3. Katalizör Karakterizasyonu

Katalizör yüzeyinin katalitik özellikleri yüzeyin kompozisyonunun ve yapısının atomik ölçekte incelenmesi ile belirlenebilir. Yüzeyde bulunan malzemelerin türlerinin bilinmesi katalitik özellikleri belirlemede yeterli olmamakla birlikte bu malzemelerin yerlerinin ve durumlarının tam olarak tespit edilmesi gerekmektedir. Bu sebeple karakterizasyondaki temel amaç bir bakıma yüzeyin her kısmının atom atom incelenmesidir [10].

Karakterizasyon katalizörler için önemli bir konudur. Spektroskopi, mikroskop, difraksiyon, adsorpsiyon, absorpsiyon, indirgenme, yükseltgenme aktif katalizörlerin doğasını incelemek üzere birbirlerinden ayrılırlar.

Heterojen katalizörlerde yüzey şekli katalizörün kimyasal kompozisyonu ve atomik ölçekte yapısı ile ilgilidir. Bu sebeple karakterizasyon yönteminin esası katalizörün yer aldığı reaksiyon koşullarında oluşan atomların incelebilmesidir.

Bununla birlikte katalizörler metal, oksit ya da destekli malzemeler üzerinde sülfidler gibi küçük partikülleri yapılarında bulundurabilirler. Ayrıca katalizörün aktivitesini ya da seçiciliğini optimize etmek üzere çeşitli kimyasal güçlendiriciler ya da katalizörün mekanik özelliklerini geliştirmek veya sinterleşme sırasında yatışkın halde kalmasına destek veren çeşitli yapısal güçlendiriciler katalizörlere eklenmiş olabilirler. Yapılarına eklenen ilave malzemeler ve kullanıldığı reaksiyonlarda reaksiyon mekanizmalarına ve şartlarıyla değişen şekilde katalizörler yapısal olarak daha kompleks bir hale gelir [3].

Katalizör karakterizasyon çalışmaları endüstriyel amaçlara yönelik olarak aktivite, seçicilik, kararlılık ve mekanik olarak daha dayanıklı yeni katalizörlerin geliştirilmesi için yapılmaktadır. Bu bağlamda malzemelerin belirli özelliklerini tanımlayarak etkin malzeme üretebilmek üzere karakterizasyon teknikleri geliştirilmesine yön verilmektedir. Prensipde tüm spektroskopik yöntemler bu amaca hizmet ederken daha etkin katalizör geliştirilmesi için partikül boyutu ve

şekli, gözenek yapısı, boyutları ve dağılımı, katalitik performans ve kompozisyon incelemesi gibi konulara ağırlık verilmektedir [10].

2.3.1. Fiziksel adsorpsiyon

Yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek hacmi

Nanopartiküllerden oluşan makroskobik bir yapıda mikroskobik ölçekte gözenekler bulunmaktadır. Bu gözenekler yapıya adsorpsiyon kapasitesi, seçici geçirimsizlik ve dielektrik özellikler gibi bazı karakteristik fonksiyonlar kazandırır [11].

Yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek hacmi reaktanların ve ürünlerin taşındığı aktif bölgelerin gözenek yapısı içindeki varlığı ya da iç yüzeyde bulunmaları nedeniyle katalizörün önemli özellikleri arasında yer almaktadır. Gözenekli yapılar genel olarak hidroksitlerin kurutulması ya da kalsine edilmesi sırasında elde edilebilirken zeolit gibi bazı malzemeler kendiliğinden gözenek oluştururlar. Gözeneklerin boyutu ve sayısı iç yüzey alanını belirleyen etmenlerdir. Genellikle yüksek yüzey alanı (küçük gözeneklerin yüksek yoğunluğu) katalitik bileşenlerin dağılımını maksimize eder. Katalizörlerdeki gözenek yapısı ve yüzey alanı optimize edilerek beslemede bulunan bileşenler için aktif bölgelerin maksimum kullanımı sağlanır [12].

Katı malzemelerin yüzey ve gözenek yapısının belirlenmesi katalitik malzemelerin ve katalizörlerin geliştirilmesinde oldukça önemlidir. Ayrıca fiziksel adsorpsiyon gözenekli yapıların asit gücü ve katalitik aktivite gibi karakteristik özelliklerini etkiler.

Adsorpsiyon yöntemleri, gözenek boyutlarıyla değişen yüzey alanının hesaplanmasında, mikrogözeneklere adsorpsiyon gücünün belirlenmesinde, adsorplanan ile adsorplanan moleküller arasındaki çekici ve itici kuvvetlerin etkileşim şekillerinin açığa kavuşturulmasında kullanılmaktadır.

Gözenekli malzemelerin yüzey alanlarını, gözenek boyutlarını ve dağılımını, birim katalizör kütle başına adsorplanan gaz miktarı ölçülmesiyle yüzey üzerindeki erişilebilir katalitik bileşen miktarını belirlemede Fiziksel adsorpsiyon kullanılmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon, adsorplanacak malzemenin adsorbent yüzeyine temas etmesiyle başlar. Malzemeler arasında karakteristik olmayan ve ideal gaz davranışı göstermeyen kondensasyon ya da Van der Waals etkileşimlerine benzer etkileşimler oluşur. Gerçek gazlardaki çekim kuvvetlerine kıyasla fiziksel adsorpsiyon Van der Waals kuvvetleri etkisi altında gaz-katı ya da gaz-sıvı ara yüzey konsantrasyonunun artması gibi düşünülebilir. Adsorplayan ile adsorplanan maddeler polar yapılı olduklarında birçok etkileşim gözlemlenebilir ancak direk kimyasal bağ oluşmadığı takdirde bu etkileşimler fiziksel adsorpsiyon olarak nitelendirilirler.

Heterojen katalizörlerde gözenekler farklı boyut ve şekillerde bulunabilirler. Bununla birlikte gözeneklilikte en önemli özellik gözeneklerin ortalama genişlikleri ile birbirleri arasındaki mesafedir [13].

IUPAC gözenek boyutlarını üç kategoride sınıflandırmıştır:

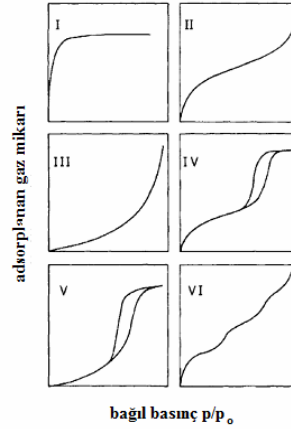
- Makrogözenek: 50 nm üzeri
- Mezogözenek: 2-50 nm arasında
- Mikrogözenek: 2nm' den küçük [11].

Adsorpsiyon izotermi moleküller arasındaki çekim kuvvetlerin makroskobik bir sonucu olarak oluşan, birim kütle katı yüzeyine adsorblanan molekül ile verilen sıcaklıktaki relatif basınç arasındaki ilişkiyi ortaya koyan izotermilerdir. Kritik sıcaklık altında basınç buhar basıncına (p_o) normalize olurken relatif basınç (p/p_o) oluşur. Adsorplanan gaz miktarı birim katı adsorplayıcı başına standart sıcaklık ve basınçta gaz hacmi ya da adsorplanan kütlesi olarak ifade edilir [13].

Gözeneklerin sıklığı ve boyutlarını incelemek üzere genel olarak azot (N_2) adsorpsiyon yöntemi kullanılmaktadır. 77 K' deki azot adsorpsiyon izotermi ya da birim katı kütlesi başına adsorbe olan azot miktarı ve bağıl basınç arasındaki ilişkiden yola çıkarak hacimsel gözenek dağılımına karşı gözenek boyutu belirlenir [11].

Mezogözenekli malzemelerde spesifik yüzey alanı ve gözenek dağılımı en iyi azot/argon adsorpsiyonu ve kapiler kondensasyonla belirlenebilir. Ancak spesifik yüzey alanı adsorplanan molekülün boyutu gözenek çapına yaklaştığında belirlenememektedir. Bu sebeple mikrogözenekli malzemelerin spesifik yüzey alanlarının fiziksel bir anlamı olmamasına rağmen adsorplayabildiği gaz hacmi karakteristik özelliklerini oluşturmaktadır. Bununla beraber bu değerler mikrogözenekli malzemelerin kaliteleri ve gözeneklilikleri ile ilgili değerlendirme yapılabilmesini sağlamaktadır. Mikrogözenekli malzemelerde ortalama gözenek boyutları boyut etmenli hesaplamalara göre değerlendirilmelidir. Bu amaçla katı yüzeyinde minimal artış gösteren kinetik çaplı bir seri sorbate incelenmiştir. Adsorplanan adsorbatın artan boyutundaki düşüş test edilen adsorplayıcı katının minimum gözenek çapını verir [13].

Fiziksel adsorpsiyonda önem arz eden izoterm türleri Brunauer, Deming, Deming ve Teller tarafından ortaya konulduğu şekilde beş grup halinde sınıflandırılırlar (Şekil2.9).



Şekil 2.9. Brunauer, Deming, Deming ve Teller notasyonuna göre belirlenen altı tip izotermin gösterimi

- İzoterm I mikrogözeneklere adsorpsiyon için karakteristiktir ve moleküler elekler ya da aktif karbon üzerine adsorpsiyon örnek olarak verilebilir.
- İzoterm II düz bir yüzey üzerine (gözeneksiz malzemeler) çok katmanlı fiziksel adsorpsiyonu ifade eden izotermdir.
- İzoterm III ve V zayıf gaz katı etkileşimlerini ifade eden karakteristik izotermelerdir ve örnek olarak altın üzerine su adsorpsiyonu verilebilir.
- İzoterm IV heterojen katalizörlerde sıklıkla görülen ve mezo gözenekler içinde meydana gelen kapiler kondensasyon sonucu oluşan çok katmanlı adsorpsiyon izoterminin karakteristik tipidir.
- İzoterm VI gözeneksiz yüzeyli bir adsorbent enerjik olarak tek tip olduğunda basamak şeklinde değişen izoterm görüntüsündedir [13].

Bu izotermelerin özelliklerini kısaca;

- Tip I: Mikrogözenek ve tekkatmanlı adsorpsiyon; güçlü etkileşim
- Tip II: Makrogözenek ya da gözeneksiz; güçlü etkileşim
- Tip III: Makrogözenek ya da gözeneksiz; düşük etkileşim
- Tip IV: Mezogözenek, güçlü etkileşim
- Tip V: Mezogözenek, düşük etkileşim

olarak özetlenebilir [11].

Çok katmanlı adsorpsiyon (BET)

Küçük inert moleküller için adsorpsiyon enerjisi çok küçük olduğundan kondensasyon enerjisine yaklaşmakta ve dolayısıyla tek katmanlı yapıya direk girişim yapmak oldukça zor olmaktadır. Bu durum birinci katman ile birinci katmana bitişik katmanlarda paralel adsorpsiyona sebep olurken tek katmanlı yapı kapasitesinin dışında kaldığından tek katmanlı yapılarda bu türden bir adsorpsiyon eşitliği orta koymak mümkün olmamaktadır. Ortaya çıkan sorunun çözümü çoklu katmanlardaki adsorpsiyonun bilinmesi ile tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesinin hesaplanmasıyla kolaylaşır.

Bu yaklaşım ilk kez Brunauer, Emmett ve Telle tarafından BET eşitliği ile ortaya konmuştur. Toplam adsorbe edilen gaz konsatrasyonu ile tek katmanlı kapasite arasında ilişki için bazı kabuller yaparak formülasyon geliştirmişlerdir.

Bu kabuller;

1. Birinci katmadanki adsorpsiyon ısısı sabittir,
2. İkinci ve diğer katmanlardaki adsorpsiyon ısıları da sabit olup birinci katmandaki adsorpsiyon ısısı düşük ve kondensasyon ısısına yakındır,
3. Adsorpsiyonda yer alan katman sayısı sınırsızdır,

olarak belirtilmiştir.

Yapılan kabullerin gerçekçi olması için nispeten küçük moleküllu inert adsorplanan madde (N_2 ve Ar gibi) kullanılarak adsorpsiyon enerjilerinin nispeten daha düşük olması sağlanırken sonuç olarak adsorpsiyon alanları ile yüzey farklılıklarının küçük olmasını gerektirmektedir. Benzer şekilde birinci ve onu takip eden diğer katmanlar arasındaki karşılıklı etkileşim kondensasyon enerjisine yakın olmalıdır. Bu konsept dahilinde BET teoremi çok katmanlı Langmiur modeline katkıda bulunmaktadır.

Ortaya koyduğu prensibe göre dinamik denge koşullarında her katmandaki adsorpsiyon hızı o katmandaki desorpsiyon hızına eşittir. Birinci katmandaki moleküller sabit etkileşimin olduğu alanlarda yoğunlaşırken o katmandaki moleküller ikinci katman için adsorpsiyon alanları oluştururlar.

Katmanlı etkileşimlerin olmadığı kabul edilerek, sadeleştirmelerle BET eşitliği;

$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{c \left(\frac{p}{p_o}\right)}{\left(1 - \frac{p}{p_o}\right) \left\{1 - (1 - c) \left(\frac{p}{p_o}\right)\right\}} \quad (2.3)$$

haline gelir.

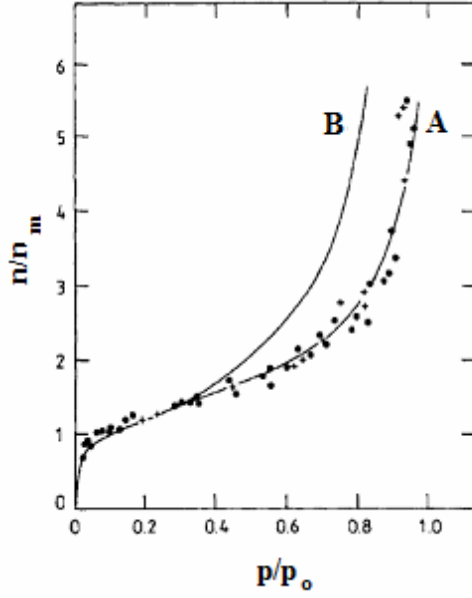
Burada; V: standart sıcaklık ve basınç altında (STP) adsorplanan gaz hacmi, V_{mon} : standart sıcaklık ve basınç altında (STP) birinci katmanda adsorplanan gaz hacmi, p_o yüzey üzerindeki makroskopik kalınlıktaki katmanın saf sıvının üzerinde yer alan buhar basıncıdır. Formüldeki c yaklaşık olarak $e^{-(\Delta H_d - H_{vap}) / RT}$ değerine eşit iken ΔH_d birinci katmandaki adsorpsiyon entalpisi ve H_{vap} buharlaşma entalpisidir. Gaz kondensasyon entalpisi değeri negatif değeri takip eden diğer katmanlarda adsorpsiyon ısısına – enerjisine eşittir. BET eşitliği lineer olarak yeniden düzenlendiğinde;

$$\frac{p}{(p_o - p)V} = \frac{1}{c V_{mon}} + \frac{(c - 1) p}{c V_{mon} p_o} \quad (2.4)$$

haline gelir.

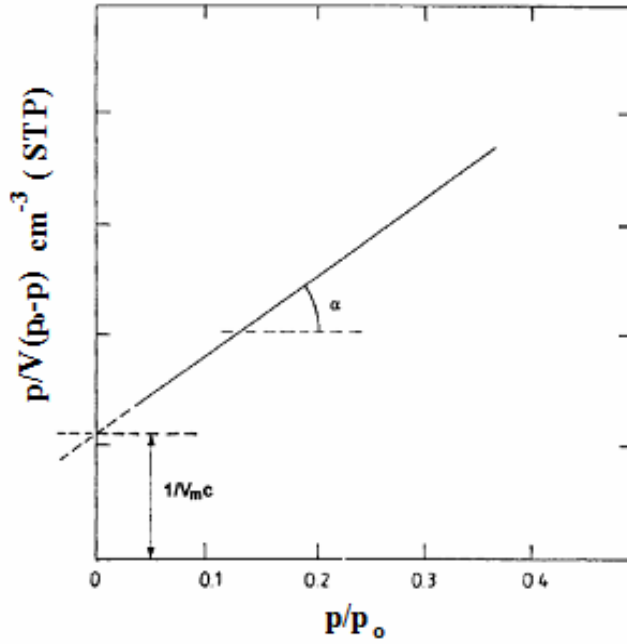
Yapılan kısaltmalarla birlikte BET eşitliği spesifik yüzey alanı hesaplamalarında en sık kullanılan yöntem olmuştur. Eşitlik 2.4, Şekil 13.3’de belirtilen Tip II ve Tip IV izotermi için uygulanabilirken teori ile uygulamanın gerçekçi

sonuçlarla desteklenmesi için kısmi basıncın (p/p_0) 0,05 ile 0,3 arasında olması gerekir. Şekil 2.10'da BET eşitliğine ilişkin grafik verilmiştir.



Şekil 2.10. Gözeneksiz alümina ve silika üzerinde azot adsorpsiyon izotermlerine ilişkin örnek izoterm

BET yöntemi uygulamalarında adsorplanan gaz hacmi sabit sıcaklıkta kısmi basıncın bir fonksiyonu olarak hesaplanırken $p/V(p_0-p)$ ye karşı p/p_0 grafiği elde edilebilir.



Şekil 2.11. BET grafiği

Moleküler elek ve aktif karbonlar gibi mikrogözenek ve mezogözenekli malzemelerde sınır koşulları (çoklu adsorpsiyon) tam oluşmadığından BET yöntemi uygulanamaz. Literatürde belirtildiği gibi BET yüzey alanı spesifik yüzey alanından daha çok gözenek hacmine bağlı bir alan olarak düşünülmelidir. Ayrıca dikkate alınması gereken bir husus da spesifik yüzey alanı teriminin adsorplanan moleküller tarafından sarılan bir malzeme için anlamını kaybetmesidir.

$1/V_m c$ ile $\tan \alpha$ kesiştiği nokta $(c-1)/V_m c V_m$ olup c 'nin tek katmanda gram adsorbent başına düşen adsorplanan mol sayısını verir.

BET yüzey alanı;

$$A = n_m a_m L \quad (2.5)$$

eşitliği ile hesaplanır [13].

Gaz adsorpsiyonu-gözenek boyutu

Azot gaz adsorpsiyonu yöntemi kullanılarak yüksek bağıl basınçlar kullanılmadığında ve N₂ katalizörün gözenekleri içinde kondensasyon olmadığında gözenek boyutları 20 ile 500 Å arasında değişen gözenekli malzemeler için gözenek boyutları da hesaplanabilir.

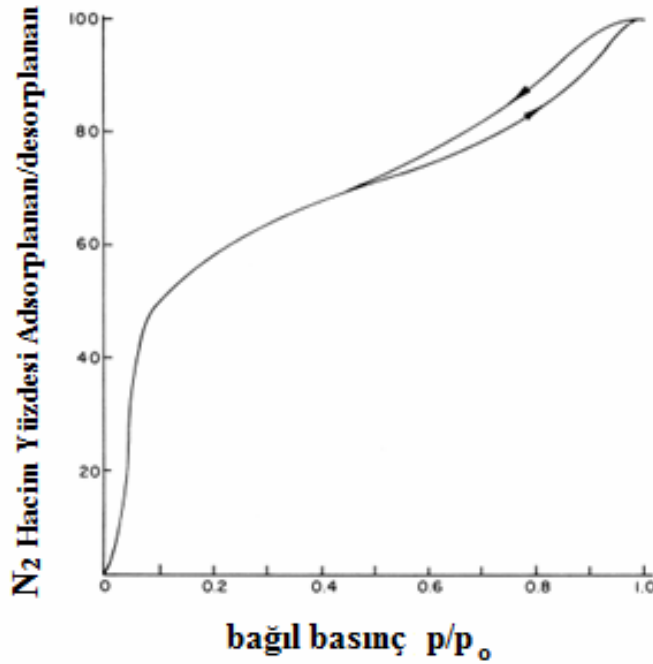
Yöntem bağıl basınçların 1'e yaklaştığı noktalarda yani BET eğrisinde çiziminin azalan ve artan kollarında belirtilen adsorplanan hacimlerin ölçülmesini içermektedir. Kelvin eşitliğinde belirtildiği şekilde gözeneklerde kapiler kondensasyon oluşmaktadır.

Kelvin Eşitliği

$$\ln P / P_0 = \frac{-2\sigma V \cos \theta}{rRT} \quad (2.6)$$

Burada; σ : sıvı nitrojenin yüzey gerilimi, θ : temas açısı, V: sıvı nitrojenin molar hacmi, r: gözenek yarıçapı, R: gaz sabiti, T: mutlak sıcaklık, P: ölçülen basınç ve P₀: kaynama basıncını göstermektedir.

Kelvin denklemiyle gözenek yarıçapı belirlenmektedir. Gözenek boyut dağılımında adsorpsiyon desorpsiyon izotermin desorpsiyon kısmının kullanılması tercih edilmektedir.



Şekil 2.12. 78 K’de azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.

Kelvin eşitliği kullanılarak mikrogözenekli yapılarda gözenek dağılımı belirlenmektedir [12].

2.3.2. X-Işını kırınımı deseni analizleri (XRD)

X-ışını kırınım deseni analizleri katalizör karakterizasyonunda en eski ve en sık kullanılan tekniklerinden biridir. Katalizör içindeki kristal fazlarının kafes yapısal parametreleri ile tanımlanması ve partikül boyutlarına ilişkin bulguların elde edilmesinde kullanılmaktadır [3].

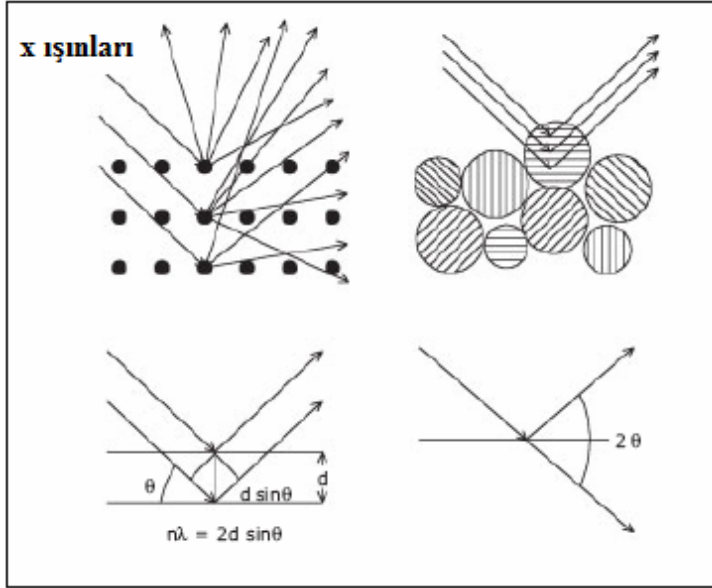
X-ışını kırınım deseni analizleri malzemeler içindeki kristal fazları ve gerinim durumunu, tane boyutu, faz kompozisyonu, tercihli oriyantasyonu ve kusur yapısı gibi yapısal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan güçlü, temassız ve tahribatsız bir tekniktir [14].

Malzeme üzerinde yeterli kristallenme var ise X-ışını kırınım deseni analizleri kalitatif ve kantitatif analiz için kullanılabilir. Bu tekniğin temel prensibi kristal yapıların birbirini düzenle tekrarlayan atomların oluşturduğu X-ışınlarını kıran düzlemlere sahip olmasıdır. Kristal içindeki değişen düzlemlerin farklı açılarda kırınım yapması ile her elemente ait farklı yapısal kristal oluşumları sebebiyle karakteristik kırınım desenleri oluşur. Malzemelerin bu özellikleri kullanılarak katalizörlerin kimyasal analizleri yapılmaktadır. X ışını kırınımı katalizör içindeki fazların sadece kalitatif analizleri için kullanılmakla kalmaz aynı zamanda pik altı alanlarının standardize edilmiş alanlar ile karşılaştırılarak miktar ölçümü yapılmasına da olanak sağlar [12].

Kristal içindeki atomların doğal dizilimi atomlar arasında belirli bir dalga boyu oluşturacak şekilde üç boyutlu bir kırınım verir. Dalgalar kristale girdikleri zaman atomlar tarafından tüm yönlerde kırılırlar. Kırınıma uğrayan bu dalgalar belirli yönlerde girişim yaparken diğer yönlerde X-ışını şiddetinde pik verecek şekilde yıkıcı girişim oluşur. Kırınım modeli ile karşılıklı olarak kristalin kafes yapısına ilişkin kristal yapısı ile ilgili tanımlama yapmaya olanak veren bir harita oluşur [14].

X-ışını kırınım deseni analizleri X-ışını fotonlarının atomlar tarafından elastik kırınımı ile gerçekleşir. Kırınımı gerçekleştiren monoromatik X-ışınları faz içinde yapıcı girişimler verirler. Şekil 2.13' de gösterildiği üzere X-ışınlarının kristal düzlem üzerinde kırınımı kafes örgüleri arasındaki boşluk mesafelerinin Bragg yasası ile bulunmasını sağlamaktadır.

$$n\lambda = 2 d \sin \theta, \quad n=1,2,\dots \quad (2.7)$$



Şekil 2.13. X-ışınlarının kafes üzerinde kırınımı

X-ışınları düzenli kafes içinde kafes örgüsü içinde atomlar tarafından kırılarak Bragg ifadesinde verilen yönlere girişim yaparlar. Maksimum yeğinlik (şiddet, yoğunluk) açıları kafes düzlemleri arasındaki boşlukların hesaplanmasına ve faz tanımlanmasına olanak verir. Kırınımın 2θ 'nın fonksiyonu olarak hesaplanırlar.

Yapıcı girişim altında kristalden ayrılan X-ışınlarının 2θ açılarının ölçülmesi ile Bragg eşitliğiyle belirli bir bileşik için karakteristik olan kafes örgüleri arasındaki boşluklar belirlenir [3].

Malzemelerin X-ışını kırınımı ile incelenmesinde malzemedeki kristal boyutları arttıkça elde edilen X-ışını kırınım desenlerinde pikler daha keskin görüntü verirler. Bu sebeple piklerin genişlikleri kristal boyutuna bağlı olarak değişirken, kristal boyutlarındaki değişim reaktanların katalitik bileşenlere ulaşımını etkiler. Scherrer eşitliği yarım pik yüksekliğindeki pik genişliği B ile spesifik kristal boyutları hakkında ilişkiyi ifade eder (Eşitlik 2.8).

$$B = \frac{k\lambda}{l \cos \theta} \quad (2.8)$$

Eşitlikte; λ , X ışını dalga boyu, θ kırınım açısı ve k , sabit olarak (küresel partiküllerde 0,80 olmak üzere genelde 1 olarak alınır) verilmiştir. Kristal boyutları arttıkça pik genişliği (B) düşer. Bu teknik uygulanması kristal boyutlarının hesaplanmasında kullanılmaktadır [12].

X-ışını pikleri partikül boyutları hesaplamasında kullanılabilir bir yöntem olmasına karşın her zaman güvenilir değildir. X-ışını kırınımında pik profil analizleriyle partikül boyutlarının hesaplanmasında Fourier dönüşüm metodları kullanılmaktadır.

X-ışını kırınımı yönteminin yüksek karakterizasyon gücü, reaksiyon koşullarında katalizör hakkında belirgin ve net yapısal bilgiler elde edilmesini sağlarken katalizör boyutlarını hesaplamada yardımcı olmaktadır. Buna karşın X-ışını kırınımı spektroskopisi çok küçük ya da amorf malzemeleri tesbit etmekte başarılı bir yöntem değildir. Bu sebeple XRD ile elde edilen fazlardan başka tesbit edilemeyen fazların olması da muhtemeldir. X-ışını kırınım spektroskopisinde katalitik aktivitenin yer aldığı yüzey görülememektedir [3].

Heterojen kristal boyutlarının 30 Å' den aşağı olması durumunda iyi tanımlanmış bir X ışını kırınımı desenlerinin elde edilememektedir. Belirtilen kristal boyutlarının altında kristal yapılara sahip olan ve amorf olarak tanımlanan malzemelerin X-ışınlarını kırarak tanımlanabilecek desenlerin elde edilmesi XRD ile mümkün değildir. Bu türden malzemelerin kristal yapılarını tanımlamak üzere farklı teknikler geliştirilmiştir. Bu tekniklere örnek olarak Si-29 ve Al-27 malzemelerin kullanımlarındaki artışlara paralel olarak nükleer manyetik rezonans (NMR) tekniğinin bu malzemeleri içeren zeolitlerde kullanımı verilebilir. Si/Al oranı değişimi ile meydana gelen zeolit katalizörün asidik özelliklerindeki önemli değişiklikler katalizörlerin aktivitelerini etkiler. NMR tekniği ile yapılan analiz ile bu türden katalitik bir zeolit içindeki Si/Al oranı kolaylıkla belirlenebilmektedir [12].

2.3.3. Fourier-Transform Infrared spektroskopisi (FTIR)

Fourier Transform Infrared spektroskopisi (FTIR) birçok kimyasal prosesin çalışılmasında kullanılan vibrasyonel -titreşimli spektroskopi yöntemlerinden biridir. Orta kızılötesi (MID-IR) bölgede organik asitler, mineral fazlar, oksianyonlar ve toprak organikler gibi birçok malzeme vibrasyonlar oluşturmaktadır. FTIR spektroskopisi kantitatif analitik yöntem olarak kullanılabildiği gibi katı içindeki ve yüzey üzerindeki bağ mekanizmalarını belirleme amaçlı olarak da kullanılmaktadır. Moleküler vibrasyonlar direkt olarak moleküllerin simetrisi ile ilgilidir ve bir molekülün yüzeye bağlanma şekli hakkında bilgi vermektedir. FTIR spektroskopisi birçok deneysel yöntemin değişken koşullarda ve farklı spektrum bölgelerindeki numunelerini inceleme olanağı vermektedir.

Elektromanyetik spektrumda kızılötesi bölge 10 ile 10 000 cm^{-1} ya da 10^{12} - 10^{14} Hz frekans aralığında yer alırken bu frekans aralığı moleküler vibrasyon frekansları ile çakışmaktadır. Kızılötesi radyasyon ile moleküler vibrasyonlar aynı frekansa sahip olduklarında daha yüksek enerji bölgesine geçerler. Bu geçiş sadece dipol indüklenme olduğunda gerçekleşir. Moleküler vibrasyonun bir molekül içindeki atomların moleküldeki ağırlık merkezini değiştirmeden rotasyona uğraması olarak tanımlanır. Bu tanıma uyan vibrasyonlar normal mod olarak bilinirler. Lineer olmayan moleküller için normal mod simetrik ya da asimetrik gerilmelerle ve düzlem üstü ya da düzlem dışı bükülmelerle gerçekleşir. Normal mod vibrasyonlarının hepsi molekül üzerine kızılötesi enerji uygulandığında gerçekleşmez, ancak molekül simetrisi kızılötesi – aktif piklerin yerlerini ve sayılarını belirler.

FTIR kantitatif analiz yöntemlerinden biridir. Molekül vibrasyonlarının kızılötesi absorbansı Beer-Lambert kanuna uyar, bunun anlamı FTIR spektroskopisinin doğru kalibre edildiğinde kantitatif bir yöntem olduğudur. Absorbans ile ilgili eşitlik;

$$A = \epsilon b C \quad (2.9)$$

Burada A: absorbans, ϵ : molar absorpsivite katsayısı, b: numune kalınlığı ve C: numunedeki molekül konsantrasyonudur [15].

Modern FTIR ekipmanları kullanımı kolay ve oldukça hassastır. Önceki versiyonlarına göre daha iyi tanımlanmış ve tutarlı spektrumlarla oldukça kesin doğrulukta sonuçlar vermektedir. Ancak FTIR analizi bir takım dezavantajları bulunmaktadır, bunlar;

1. FTIR atomik ya da monoatomik yapıların, iyonların, helyum ve argon gibi inert gazların belirlenmesinde kullanılamamaktadır,
2. FTIR N₂, O₂ gibi diatomik molekülleri belirleyemez,
3. Biyolojik numuneler çok miktarda kompleks yapılardan oluştuklarından elde edilen FTIR spektrumları piklerin üst üste çakışmasından dolayı karmaşık olmaktadır,
4. Birçok biyolojik numune su içerdiğinden suyun kuvvetli adsorpsiyon bandı özelliği taşıması sebebiyle sinyaller gölgelenir ve spektrumdan doğru veriler alınamaz [16].

2.3.4. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Taramalı elektron spektroskopisi araştırmacılar tarafından 1935' ten bu yana malzemelerin mikron seviyesinde ve son zamanlarda nano seviyede incelenmesi amacıyla kullanılmıştır. Bu yöntem numunelerin nispeten daha büyük ölçekte görüntülenmesini sağlayarak boyutsal ölçümlerin alınmasına yardımcı olan ve kompozisyon analizine imkan veren çok amaçlı bir yöntem olarak kullanılmaktadır. SEM başlangıç olarak elektronların numuneye gönderilmesiyle çalışır. Elektronlar yüzeyde yer alan ve bağlı bulundukları atomların

yörüngelerinden çıkarak pozitif yüklü dedektöre gelirler. Bu elektronlar ikincil elektronlar olarak bilinir. Birincil elektron ışını yüzeyi taramaya başladığında ikincil elektronları kayıt ederek yüzey topolojisi görüntülenir. Birincil elektron ışını ile noktasal boyutlar ve elektronların etkileşimde bulunduğu malzeme hacmine bağlı olarak üç boyutlu SEM görüntüleri elde edilir. Yüksek hızlandırıcı voltaj, düşük ışın noktasal çapı, odak sisteminin iyi ayarlanmış olması ve numunenin akımla yüklenmemiş olması gibi uygun koşullar altında genel olarak 3 nm' lik görüntüsel çözünürlük elde edilmektedir.

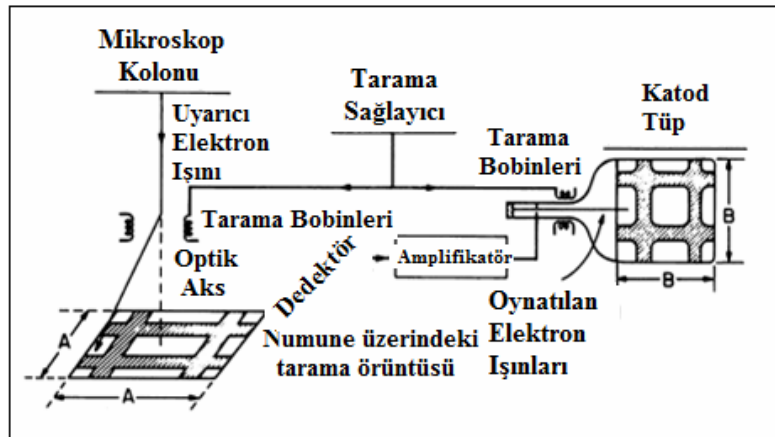
SEM çalışmalarında geleneksel olarak tungsten ve karbon elementleri kullanılırken, daha uzun süreli çalışma imkanı vermesi nedeniyle son zamanlarda LaB₆ elementleri de kullanılmaktadır. Yüzeyden geri sıçrayan birincil elektronlar geri dağılmış elektronlar olarak tanımlanmaktadır. Bu elektronların enerjileri kendilerini geri püskürten atomların yoğunluğuna bağlı olduğundan yapılan işlem ile değişken yüzey kompozisyonu görüntülenebilmektedir [14].

SEM' in temel prensipleri Şekil 2.14'de gösterilmiştir. SEM' de önceden model olarak tanımlanmış iki elektron ışını kullanılmaktadır. Işınlardan bir tanesi numune üzerine gelerek verileri kaydederken diğeri katoda gelerek numuneyi ekranda görünür hale getirmektedir. Işınla taramaya ait simulasyon altında numuneden alınan tüm sinyaller uygun bir dedektör tarafından toplanır, oran dahilinde büyütülür ve görüntü vericinin aydınlatılmasında kullanılmaktadır. Bu sebeple sinyaller şeklinde elde edilen sonuçlar ile numunenin haritası oluşturmaktadır.

SEM' de görüntülerin büyütülmesi taranan alanların küçültülmesi ile sağlanır. Numune üzerinde AxA boyutunda bir alanın taramalı haritası görüntü ekranı üzerinde BxB boyutunda bir alanın taranmış alanına çevrilirken B/A oranında lineer büyütme sağlanır. Görüntü ekranının üzerindeki alan sabit olduğundan istenen büyütme oranı numune üzerinde taranan alanın boyutları küçültülerek sağlanır.

Bu şekilde yapılan ayarlamaların çeşitli avantajları vardır, bunlar;

1. Numune odaklanmış olmasa dahi uyarılmış herhangi bir elektron ile görselleştirilebilir
2. Çoklu sinyaller toplanabilir ve eş zamanlı olarak görüntüselleştirilebilir
3. Görsel büyütme işlemi diğer mikroskoplarda olduğu gibi herhangi bir şekilde yeniden odaklanmayı ya da herhangi bir yönsel çevirmeyi gerektirmez
4. Elde edilen sinyaller sıralı olarak kaydedildiğinden oluşan görüntü kaydedilmeden ya da ekranda görülmeden önce işlenmiş olur.



Şekil 2.14. Taramalı elektron mikroskopisi genel çalışma şeması [17].

Karakterizasyonda kullanılan diğer elektrom mikroskoplarından biri de Geçirimli Elektron mikroskopisidir. Geçirimli elektron mikroskopisi optik mikroskobu ile benzetmekle birlikte bu mikroskoptaki belirgin farklılık elektromanyetik ışınların numune üzerine optik lensler yerine elektromanyetik lenslerle odaklanarak gönderilmesidir. TEM’ de numunenin yoğunluğunun ya da kalınlığının 2 boyutlu görüntüsünü veren aydınlık mod ile elektron kırınımının kaydeden karanlık mod kullanımı mevcuttur. Bu yöntemde topoğrafik ve kristalografik verilerin birleştirilmesiyle partikül boyut dağılımı belirlenebilir [18].

Görsel analiz ile boyutsal dağılım ve ortalama kristalinite belirlenebilir. Kristal şekli üzerinde varsayımlar yapılarak dağılım ya da yüzey atomlarının kristal içindeki atomlara oranı hesaplanabilir. Unutulmaması gereken bir nokta bu teknikte katalizörde küçük bir alan için hesaplama yapmaya olanak vermektedir (elde edilen verilerin tüm katalizör için benzer sonuçları ortaya çıkaracağı varsayımı gerçekçi değildir). Doğru istatistiklerin elde edilmesi için birbirinden farklı alanların incelenmesi gerekir [12].

TEM yöntemi SEM' e göre daha yüksek çözünürlük verdiği için (0,1 nm altı) metaloksit partüküller, destekli metaller ve nanogözenekli katalizörler gibi nanopartiküllü yapılarının görüntüsel analizlerinde sıklıkla kullanılmaktadır [18].

2.3.5. Kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA)

Kimyasal analiz için elektron *spektroskopisi* (ESCA) endüstriyel katalizörler için yüzey kompozisyonu ya da oksidasyon durumunu belirlemede en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Yöntem elektron enerjisinin bir fonksiyonu olan karakteristik elektron emisyonlarının yüzeyin X-ışınları fotonları ile bombardımanı ile elde edilmesidir. Karakteristik elektronların düşük enerjileri sebebiyle analiz derinliği sadece 20 Å kadar olmaktadır. Derinliğin bir fonksiyonu olarak bu ince tabakanın kompozisyonu yüzeydeki katmanların süpürülerek yüzey altı katmanın analiz edilmesi ile sağlanmaktadır. Ayrıca ESCA ile aktif merkezlerin oksitlenme durumu, metal ile oksit destek arasındaki etkileşim, katalizör aktivasyonu sırasında oksitlenme durumundaki değişim ve katalizörün zehir etken maddeler sebebiyle deaktivasyonu gibi katalitik özellikler incelenebilmektedir.

ESCA analiz yöntemi X ışını kırınımında kristal boyutları belirli değerlerden az olan kristallerin X ışınlarını kıramadıklarından dolayı desen oluşturmamaktadır. X-ışını kırınımı analizinde yığın özelliklerinin ortaya konabildiği halde yeterli kristal boyutuna sahip olmasına rağmen yüzeydeki oksit kristallerinin

görünememesinden dolayı duyarlı bir analiz yöntemi olarak tanımlanmaktadır [12].

2.3.6. Gaz kromatografisi (GC)

IUPAC' a göre kromatografi bir karışımı oluşturan bileşiklerin biri sabit diğeri belirli bir yönde ilerleyen iki ayrı faza fiziksel yöntemle ayrılması işlemi olarak tanımlanır [19].

Gaz kromatografisi kompleks karışımların analizi olarak nitelendirilebilir. Karışım halindeki bileşikler ile sabit faz arasındaki hafif etkileşimler gaz kromatografisini temel niteliğini ortaya koyar. Gaz kromatografisinin asıl amacı bileşikleri ayırma, tanımlama ve miktarlarını belirleme olarak nitelendirilmektedir. Bununla birlikte kromatografik sistemin ve malzemelerin temel kimyasal ve fiziksel özellikleri bu yöntemin uygun analiz yöntemlerinden biri olarak değerlendirilmesine olanak sağlamıştır. Spesifik yüzey alanı ve adsorpsiyon enerjisi gibi fiziksel parametrelerin ölçümleri diğer yöntemlerde de yapılabilmesine karşın gaz kromatografisi yöntemi hız, güvenilirlik ve değişik aparatlarla uyumlu olarak kullanılabilmesi ile çok yönlülük gibi avantajlarıyla geniş bir kullanım alanına sahiptir. Gaz kromatografisinin özellikle kolon ve dedektör sistemleri ile çok küçük miktarlarda numunelerle fizikokimyasal ölçümler yapılabilmesi analiz yöntemleri bakımından önemini güçlendirmektedir [20].

Birçok kromatografik yöntemler taşıyıcı (hareketli fazın) fiziksel durumuna göre adlandırılmaktadır. Bu bağlamda gaz kromatografisinde (GC) taşıyıcı hareketli faz gaz olup sıvı kromatografisinde (LC) taşıyıcı hareketli faz sıvıdır. Bir alt gruptandırma da sabit faza ilişkin yapılmaktadır. Gaz kromatografisi yönteminde sabit faz katı ise yöntem gaz katı kromatografisi (GSC), sabit faz sıvı ise gaz sıvı kromatografisi olarak (GLC) olarak adlandırılır.

Hareketli faz kullanımında sistemin herhangi bir kaçak yapmaması gerekir ve gaz, kolon adı verilen cam ya da metal tüp içerisinden geçirilir [21].

Gaz kromatografisinin avantajları:

1. Hızlı analiz imkanı, genellikle dakikalar içinde analiz yapabilmektedir
2. Verimli analiz yaparak yüksek çözünürlük sağlaması
3. Hassas sonuçlar vermesi (ppm ya da ppb)
4. Tahribatsız analiz imkanı vermesi, diğer yöntemlerle birlikte uygulanabilirliği
5. Düşük numune miktarının yeterli olması (genellikle μL)
6. Yüksek kantitatif analiz yapması
7. Ucuz olması

Gaz kromatografisinin dezavantajları:

1. Uçucu bileşiklere karşı limitleri olması
2. Termal kararlılığı olmayan malzemelere için uygun olmaması
3. Pik tanımlamaları için kütle spektroskopisi gibi spektroskopik yöntemlere ihtiyaç duyulması

olarak sıralanabilir.

Özetle, gaz kromatografisi uçucu bileşiklerin ayrılmasında sadece hız, yüksek çözünürlük kabiliyeti ve kullanım kolaylığı bakımından tercih edilmektedir [21].

Modern gaz kromatografisi

Gaz kromatograflarının çoğu sıcaklık kontrol cihazları ve mikro işlemci sistemler destekli dört ayrı kromatografik birim içerir. Birinci birim seçilen dedektör tipine göre farklı sayıda gaz sağlayabilen birimdir. Örneğin alev iyonizasyonu dedektörü hidrojen ya da yanıcı başka bir gaz karışımına, yanma için hava ya da oksijene ve taşıyıcı hareketli gaz olarak inert olan azot, helyum ya da uygun başka bir gaza ihtiyaç duyar. Bu sebeple dedektör gereği akış ölçer kontrollü sistem dahilinde en az üç farklı gaz gerekmektedir.

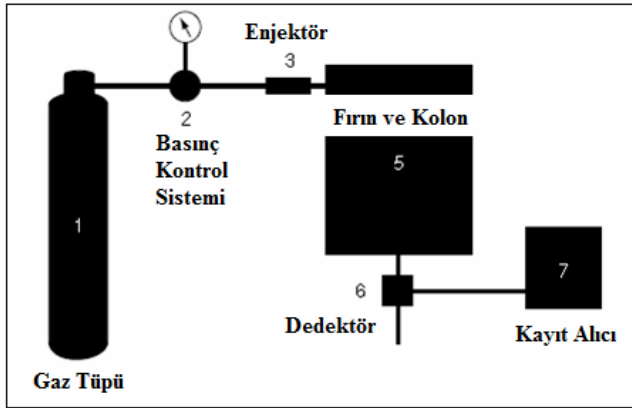
İkinci birim kapalı termostatik kontrolü içine yerleştirilen otomatik enjeksiyon numune birimidir. Enjektör kısmı genellikle kendi ısıtma fırınına sahip olup bazı durumlarda kolon için sıcaklık kontrolünü sağlayan kolon fırınına da paylaşımlı olarak kullanılabilir. Enjeksiyon fırını eğer kolon fırınından ayrı ise kendi sıcaklık kontrolünü sağlayan ve izlenebilen bir sıcaklık kontrol sistemine sahiptir. Genelde enjektörü kontrol eden mikroişlemcili ayrı bir kontrol sistemi bulunmaktadır. Enjektör basit bir tip vanadan kendi mikroişlemcisine sahip otomatik çoklu tip numune vericiye kadar birbirinden farklı modellerde olabilir. Enjeksiyon numune birimi kolona numune enjekte etmeden önce, numune alan, taşıyıcıları temizleyen ya da türevlendiren ve gerekirse bir seri numune hazırlayabilen taşıyıcı sistemli kompleks bir birim olarak da tasarlanıp kullanılabilir. Numune hazırlama numune birimine bağlanabilen ve belirlenmiş numunelere göre hazırlanmış yazılımlarıyla hareket eden özel bir laboratuvar robotu tarafından da yapılabilir.

Üçüncü birim, sıcaklık kontrolünü özel fırını ile sağlayan ve gerekli ayırmayı yapan kolonu barındıran kolon ünitesidir. Aparat ve aygıtların karmaşıklığına rağmen gerçek ayırma işlemi nispeten daha küçük dolgulu tüpte ya da basit çeper kaplı açık tüpte gerçekleşir. Fırın aynı zamanda dahilinde sıcaklık sensörü gerekirse sıcaklık programlayıcı bulundurmaktadır. Hareketli taşıyıcı faz gaz olduğundan numune ve hareketli taşıyıcı gaz arasında gerçekte herhangi bir etkileşim ya da reaksiyon oluşmamakta ve bu sebeple ayırma süresi herhangi bir teknikle kontrol edilememektedir.

Gaz kromatografide sıcaklık kontrolü gradyan sıyırmaya-ayırma eşlik eden önemli bir unsurdur. Kolon sıcaklığı sürekli artarken ayırma ilerlemesi sırasında kabul edilebilir süre içinde daha çok pik elde edilebilir.

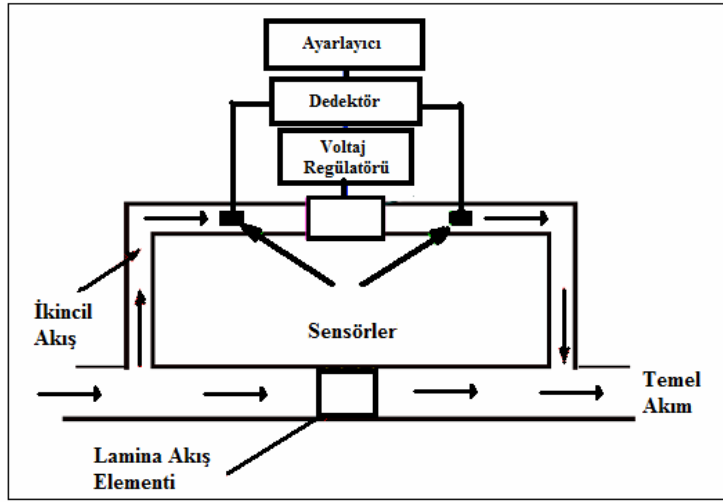
Dördüncü birim fırın içinde yer alan dedektörün bulunduğu birimdir. Farklı parametreleri ve karakteristik performanslarıyla birbirinden ayrılan çok sayıda dedektör tipleri mevcuttur. Dedektörün ve kolonun dedektör bağlantısının

sıcaklığı fırının analiz sırasında ulaşabileceği maksimum sıcaklıktan en az 15 °C yüksek olması ve numunenin bağlantı ekipmanında ve dedektörde yoğunlaşmaması gerekmektedir. Meydana gelebilecek en küçük yoğunlaşma, sistemde dedektörün ciddi hata sinyali vermesine, yapılan analize karşı dedektörün verdiği görev yanıtının düşmesine yol açmakta ve dolayısıyla dedektör hassasiyeti ile sonuçların kesinliğini olumsuz olarak etkilemektedir. Dedektör fırını kullanıcının belirlediği sıcaklığa ayarlanır ve izotermal olarak çalışırken kendi sıcaklık kontrol mekanizmasıyla kontrol edilir. Dedektörün çıktı bilgisi genelde elektronik olarak modifiye edilir ve bilgisayar kontrollü veri işlemci ile değerler raporlanır [22]. Şekil 2.16' da gaz kromatografisi cihazının şematik görünümü verilmiştir.



Şekil 2.15. Gaz kromatografisi cihazının şematik gösterimi [23].

Kolona gelen gazların sabit basınçta verilmesi özellikle sıcaklık kontrollü kolonun yer aldığı kromatografik sistemden geçen hareketli taşıyıcı gazın sabit akış hızında ilerlediği anlamına gelmemektedir. Gaz sıcaklığının yükselmesi viskozitenin yükselmesine ve dolayısıyla sabit giriş basıncında akış hızının ayarının bozulmasına sebep olur. Akış hızındaki düşüş belirli bir dereceye kadar sıcaklık programının sınırlarına bağlıdır. Akış hızında meydana gelebilecek değişimi engellemek için kütle akış ölçerler kullanılarak kolon içerisinde hareketli taşıyıcı gazın sistem sıcaklığından bağımsız olarak kütleli miktarının birim saniyede aldığı yol kontrol altına alınır. Şekil 2.17' de kütle akış kontrol cihazının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.16. Kütlesel akış kontrol cihazı şematik görünümü [22].

2.4. Güçlendirici Maddelerin Katalizöre Etkisi

2.4.1. Zirkonyum oksit

Zirkonyum dioksit ya da diğer adıyla zirkonya en az 37 değişik mineralde bulunan bir metal oksit malzeme olarak ticari anlamda en çok Baddeleyit ve Zirkon minerallerinin işlenmesiyle elde edilir.

- Baddeleyit (ZrO_2): % 90-93 arasında ZrO_2 içeren bir zirkonyum mineralidir.
- Zirkon ($ZrSiO_4$): Teorik olarak % 67,2 ZrO_2 ve % 32,8 SiO_2 içeren bir orta silikattır

Zirkonya (ZrO_2), 1727 °C' nin altındaki sıcaklıklarda zirkonyumun kimyasal olarak kararlı olan tek oksiti olup 1727 °C üzerindeki sıcaklıklarda ZrO_2 yapısının bir kısmı ZrO ' ya dönüşür ve oksijen açığa çıkar. Zirkonya, monoklinik, tetragonal ve kübik olmak üzere üç farklı kristal formda bulunur. Zirkonya' nın oda sıcaklığındaki doğal formu monoklinik formdur ve 1170 °C' ye kadar faz yapısında kararlı iken diğer tetragonal fazı 2370 °C' ye kadar kararlı

olup bu sıcaklıkta kübik yapıya dönüşüm gözlenir ve ergime sıcaklığı olan 2680 ° C' a kadar kübik fazda kalır.

Saf ZrO_2 ' de 1170 °C' de meydana gelen monoklinik - tetragonal dönüşüm seramikte hacim değişmesi sebep olurken soğuma sırasında tetragonal yapıdan monoklinik yapıya geçiş sonucu meydana gelen % 3-5 oranındaki hacim büyümesi, seramik içinde iç gerilmelere ve çatlamalara neden olur. Ayrıca saf zirkonyanın çeşitli ortamlara olan yüksek duyarlılığı, yüksek gevreklik ve düşük tokluk değerleri ile kararsız ve mekanik özelliklerinde yüksek sıcaklıkta faz dönüşümü sonrası meydana gelen bozulmalar sonucunda kullanım alanı oldukça sınırlı kalır. Bu sebeple saf zirkonyum dioksitin ticari olarak üretilerek kullanımı için kararlı hale getirilmesi gerekmektedir.

ZrO_2 ' nin kararlı hale getirilmesinde sadece nadir toprak ve toprak alkali elementlerin oksitleri de kullanılabilir. Çünkü ilave oksitlerin ZrO_2 ile katı çözelti oluşturması ve uygun bir atomik yarıçap değerine sahip olması gerekir ve bütün nadir toprak elementlerinin oksitleri ZrO_2 ile katı çözelti oluştururlar. Zr^{4+} iyonu ile 8'li bir kordinasyona sahip olan, iyonik yarıçapları Zr^{4+} iyonunkinden % 40 kadar küçük veya büyük olan iyonlar, ZrO_2 ' yi stabilize etmektedir.

Çizelge 2.7' de ZrO_2 ' e yaygın olarak ilave edilen bazı maddelerin iyonik yarıçap değerleri verilmiştir. Sr^{2+} gibi iyonik yarıçapı Zr^{4+} iyonun yarıçap değerinden % 40' dan fazla olan malzemeler, Zr^{4+} ile katı çözelti oluşturmazlar ve mikro yapıda tane sınırı fazı olarak bulunurlar.

Kararlı hale getirmede Zr atomları ile kararlaştırıcı atomlar yer değiştirmektedir. Kararlaştırıcı iyonları Zr iyonlarından daha küçük yüke sahip olduklarından, oksijen iyonu örgüsünde boşluklar oluşmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda oksijen iyonları bu boşluklara sıçrayabilmekte ve yeni boşluklar oluşturabilmektedir. Böylece oksijen iyonu ileten katı bir elektrolit meydana gelmekte ve dolayısıyla oksijen konsantrasyonu ölçülebilmektedir.

Çizelge 2.7. ZrO₂’ ye yapılan bazı ilavelerin katyon iyon yarıçapları

Element	İyonik Yarıçap (nm)	Zr ⁺⁴ e göre farklılık (%)
Zr ⁺⁴	0,084	-
Hf ⁺⁴	0,083	-1
Ce ⁺⁴	0,097	+15
Y ⁺³	0,1019	+21
Sc ⁺³	0,087	+3,6
Yb ⁺³	0,1125	+36
Ca ⁺²	0,112	+33
Mg ⁺²	0,089	+6
Sr ⁺²	0,126	+50
Ba ⁺²	0,142	+69

Zirkonyanın sahip olduğu yüksek ergime noktası (2680 ± 15 °C) termal dayanımı, yüksek kırılma indisi, düşük termal iletkenlik, yüksek korozyon direnci, yüksek elektriksel direnç ve yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenlik özelliklerine çeşitli bileşikler ilave edilerek mekanik yapısının kararlı hale getirilmesi sonrasında elde edilen farklı zirkonya içerikli malzemeler geniş kullanım alanlarına sahiptir [24].

Son yıllarda zirkonyum nükleer enerji mühendisliği ve yeni jenerasyon alaşımlar için önemli hale gelmiştir. Zirkonya, gelişen teknoloji ile oksijen sensörlerinde süper iyonik malzemelerin üretiminde, çevre koruma, petrokimya, elektro kataliz ve polimerizasyon katalizörleri olan ikinci nesil katalizörlerde kullanılmaktadır. Zirkonyum oksit bazlı katı elektrolitli oksijen sensörleri kara ve hava yolu taşımacılığında yakıt/hava oranının en az emisyon ile en iyi yanma koşullarını gerçekleştirecek şekilde kontrolünü sağlamak üzere geliştirilmektedirler. Zirkonyum dioksit oksijen sensörlerinde ve katalitik yakıt yanmasında egzoz saflaştırmada kullanılan üç yollu katalizörlerdeki önemli bileşenlerden biridir. Yüksek sıcaklıklı oksijen sensörleri enerji santrallerinde direk bacaya yerleştirilerek yakıt yanma prosesinin ve zararlı bileşiklerin emisyonlarının optimizasyonunda kullanılabilmektedir.

Zirkonyum dioksit tek başına ya da farklı malzemelerle birlikte katalizörlerde kullanılabilir. Ayrıca katalizörlere destek olarak ya da mevcut desteklere eklenerek bu malzemelerin yüzey alanı, yüksek sıcaklık kararlılığı, mekanik dayanım, aktivite, seçicilik gibi özelliklerini arttırırken termal genleşme katsayısını düşürebilir, aktif merkezlerin ve asidite kontrolüne yardımcı olabilir [25].

2.4.2. Seryum oksit

Seryum $4f^2 5d^0 6s^2$ elektron konfigürasyonu ile (+3) ve (+4) oksidasyon durumlarında olabilirken Ce_2O_3 - CeO_2 kompozisyonları arasında oksitelere sahiptir. Termodinamik veriler seryum metalinin oksijen varlığında kararsız olduğunu gösterirken oksijen varlığında Ce_2O_3 ve CeO_2 kolayca oluşmaktadır (Çizelge 2.8). Oksijen ile reaksiyonunda oluşan son kompozisyon durumu oksijen basıncına ve sıcaklığa bağlıdır. Örneğin metalik seryum 10^{-93} atm ve 573 K'de oksijenle çok çabuk reaksiyona girerek seskioksit yapı oluşturmaktadır. Ce_2O_3 oksidasyon yönünde kararsızdır ve Ce_nO_{2n-2m} homolog serisinde seryumoksitler oksijen basıncının artmasıyla CeO_2 ' in oluşmaya başladığı 10^{-40} atm' den itibaren okside olmaya başlarlar.

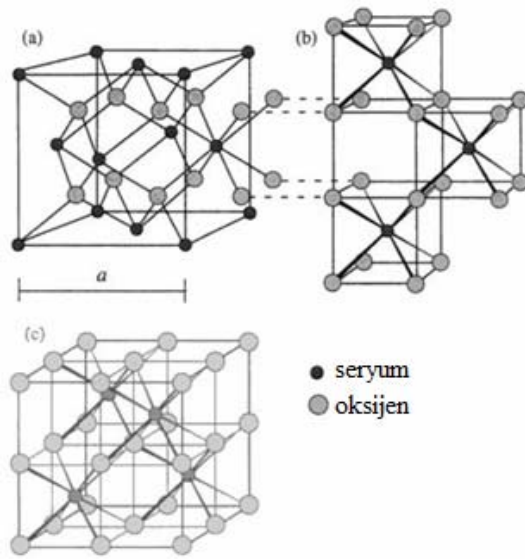
Seryum dioksit (CeO_2) florit yapıda kristallenir bu sebeple kalsiyum florid mineral yapısı olarak da adlandırılmıştır. Bu yapı boşluk grubu $Fm\bar{3}m$ ($a=0.541134(12)$ nm, JCPDS 34-394) ile yüzey merkezli kübik birim hücreye (f.c.c.) sahiptir. Yapı içinde her seryum katyonu küp köşelerinde yer alan en yakın eş değerli oksijen anyonları ile koordine edilirken her anyon dört katyon tarafından tetrahedral koordine altında tutulmaktadır. Yapıya ilişkin formasyon Şekil 2.17'de verilirken bu yapı seryum iyonlarının oksijenle ccp yönleri doğrultusunda tetrahedral boşluklar oluşturacak şekilde sıralandıkları izlenimini verir. Yapının köşelerdeki oksijen iyonları ile uzayarak büyümesi her seryum için küp merkezinde yer alan sekizkatlı kübik yapıyı ortaya çıkarır. Bu şekilde oluşan yapı aynı zamanda merkez ilerleyebilir ve bu basit hücre Şekil 2.18'de görüldüğü üzere (b,c) köşelerdeki sekiz koordinasyon alanı katyon tarafından

doldurulabilecek halde boşluklu hale geçebilecek şekilde oksijen iyonlarına göre sıralanabilir olarak yeniden düzenlenebilir. Oluşan yapı içinde iyonların yapıya bu noktalardan girebileceği büyük oktahedral boşluklar oluşmaktadır.

Çizelge 2.8. Ce, Pr ve Tb oksitlerin bazı termodinamik özellikleri

Reaksiyon	M	ΔH°_{298} (kJ/mol)	ΔG°_{298} (kJ/mol)	S°_{298} (kJ/mol)
$M + O_2 \rightleftharpoons MO_2$	Ce	-1089	-1025	61,5
	Pr	-958	-899	79.9
	Tb	-972	-	82.8
$2M + 1.5O_2 \rightleftharpoons M_2O_3$	Ce ^a	-1796	-1708	152
	Pr ^a	-1810	-1735	159
	Tb ^a	-1865	-1776	157
$MO_{1.5} + 0.25O_2 \rightleftharpoons MO_2$	Ce ^b	-191	-172	-
	Pr ^b	-44	-31.5	-
	Tb ^b	-39	-	-

a:A-tip seskioksit; b: C-tip seskioksit



Şekil 2.17. Seryumdioksit kristal yapısı; (a) kübik merkezli birim hücre seryum atomlarının; ccp tabakaları yüzey merkezli birim kübik birim

hücrenin 111 düzlemine paraleldir.s (b) ve (c) oksijene göre yeniden düzenlenmiş basit hücre yapısı.

Seryum hem elektronik hem de iyonik iletken özellik gösteren malzemelerdendir. Elektriksel özellikleri yüksek derecede sıcaklığa, kısmi oksijen basıncına ve yapısında yer alan katkı malzemeler ile safsızlıklara bağlıdır. Tüm bu değişkenler yük taşıyıcı konsantrasyonunu etkilerken buna bağlı olarak elektriksel iletkenliği belirlenmektedir. Elektronlar için CeO_{2-x} içindeki gözenekler ve oksijen boşluk yapıları birincil yük taşıyıcıları olarak görev alır.

Oksitlerin elektriksel iletkenlikleri ve oksijen difüzyonu gibi diğer taşınım özellikleri kafes yapısındaki kusurların oranına ve hareketliliğine bağlıdır. Katı oksit gibi malzemelerin elektrolit özellikleri bu malzemelerin sahip oldukları taşınım özellikleri ile gerçekleşmektedir. Oksijen taşınım malzemeleri reaktanlarla kolay indirgenebilir ve kafes içindeki gaz fazında oksijenle birleşerek yeniden yükseltgenebilir özellikleri ile uzun zamandır oksidasyon katalizörleri olarak kullanılmaktadır [26].

Seryum ve seryum içerikli oksit bileşikleri eşsiz redoks özellikleri ve yüksek oksijen depolama kapasiteleri ile oksidasyon katalizleri arasında ilgi odağı olmaktadırlar. Endüstriyel kullanım alanları arasında, dayanımı yüksek organiklerin atık sulardan arındırılması, yanma sonrası oluşan kirleticilerin ortamdan giderilmesi örnek olarak verilebilir. Bununla birlikte saf CeO_2 düşük termal kararlılığı nedeniyle nadiren kullanılmaktadır. Kristal boyutlarının genişlemesi ve gözenek yapısındaki değişimlere bağlı olarak yüzey alanı düşmektedir. Geçiş metalleri ya da toprak metaller eklenmesiyle seryumun yüksek sıcaklıklarda yüzey alanı kararlılığı geliştirilebilse de yapıda meydana gelen bu iyileştirme önemli sayılmamaktadır.

Son zamanlarda CeO_2 ve ZrO_2 içeren yeni nesil oksit bileşikleri üzerinde çalışmalara ilgi duyulmaktadır. Seryum üzerine ZrO_2 eklenmesi ile seryum kafes yapısı içinde Ce^{4+} ile Zr^{4+} nın yer değiştirerek katı çözelti oluşturması, seryumun

sahip olduğu oksijen depolama kapasitesini, redoks özelliklerini ve termal dayanımının arttır ve daha düşük sıcaklarda yüksek katalitik aktivite gösterir [27].

Üç yollu katalizörler (TWC) nano yapılı metal destek üzerine modifiye CeO_2 kullanılarak oluşturulan katalizörlerdir. Seryumun özelliğine bağlı olarak oluşturduğu oksijen alanı TWC' lerin gaz yakıtlı taşıtlar için egsoz gazlarının arıtılmasında CO, hidrokarbonlar ve NO_x emisyonlarının kontrolünde kullanılmaktadırlar. TWC' ler platin destekli seryum-zirkonyum katı çözeltisinden oluşurken saf seryuma göre daha yüksek oksijen depolama kapasitesine sahiptirler.

Seryumun oksijen depolama kapasitesi Ce(IV)/Ce(III) çiftinin kurşun içerikli yakıttaki oksijenin alınması ve yakıtça zengin yapıya oksijenin verilmesi prosesini kapsayan redoks reaksiyonuna bağlıdır. Bu özellik reaksiyon ortamını kontrol etmede yararlı olurken tüm kirleticilerin katalitik arındırılması reaksiyonunu küçük bir kompozisyon değişikliği içinde kalmasını sağlar. Platin esas olarak NO_x dönüşümünü, CO ve hidrokarbonların oksidasyonunu başlatır.

TWC' ler üzerinde yapılan son araştırmalar uluslararası standartlara uygun olarak sıfır emisyon sağlamak üzere yeni sistemler geliştirmek üzerine yoğunlaşmıştır. Bu sebeple maksimum çevre kirliliği yaratan nispeten düşük sıcaklıklarda (473-573 K) düşük motor rejimlerinde katalitik performansın arttırılması amaçlanmıştır. Pt/seryum ve Pt/seryum-zirkonyum katalizörlerinin saf seryuma göre soğuk motor rejimlerinde aktiviteyi arttırmaları gibi belirgin özellikleri farklı reaksiyon ortamlarında aktivite yapı etkileşimi henüz açıklığa kavuşturulmasa da belirgin olarak öne çıkmaktadır. Bu sebeple TCW sistemlerinin farklı arıtma uygulamalarında yapısal karakterizasyonların çalışılması daha iyi katalizörlerin elde edilmesi için önemlidir [28].

Seryum bazlı malzemelerin modifikasyonu

Seryumun tersinebilir reaksiyonla oksijeni kolayca alabilme ve verebilme özelliği ile otomobillerde kullanılan üç yollu katalizörler için anahtar rol oynamaktadır.



Oksijen depolama kapasitesi (OSC) yakıt/hava oranını ayarlama da CO, NO_x ve hidrokarbon gibi kirleticiler için yüksek dönüşüm verimine ulaşma açısından kritik bir parametre olarak nitelendirilmektedir.

Genel olarak seryumun oksidasyonu oda sıcaklığında gerçekleşirken CeO₂'nin indirgenmesi 473 K'de başlar. Bununla birlikte saf CeO₂ partiküllerinin sinterleşmesi ve yüzey alanındaki düşüş sebebiyle 1273 K üzerinde oksijen depolama kapasitesi içinde etkinliğini yitirir. Bu sebeple CeO₂'nin indirgenmesi yüzey alanın ile sınırlı olurken uzun süredir yapılan çalışmalar ışığında yüksek yüzey alanının oksijen depolama kapasitesini arttırdığı düşünülmektedir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarla seryum temelli malzemelerin oksijen depolama kapasitelerinin yüzey alanından çok oluşan faz yapısı ile ilgili olduğunu ortaya çıkmıştır.

Sentez yöntemi ve kullanılan malzemeler seryum bazlı malzemelerin oluşan faz, partikül boyutu, yüzey alanı, katalitik aktivite ve oksijen depolama kapasitesi gibi özelliklerini etkilemektedir. Bu sebeple seryum bazlı malzemelerin katalitik aktivite, oksijen depolama kapasitesi ve termal dayanım gibi özelliklerini geliştirmek üzere birçok sentez ve modifikasyon çalışmaları yapılmaktadır.

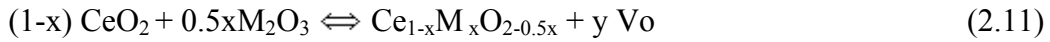
İlave bileşiklerin etkisi

Genelde katalitik bileşiklerin sinterlenmesi katalizörün özelliğini yitirmesine neden olmaktadır. Örneğin otomotiv üç yollu katalizörleri değerli metal ve CeO₂ gibi alümina desteklerine ait küçük partiküllerin uzun süre yüksek sıcaklıklara maruz kalmasıyla sinterleşerek özelliklerini kaybederler. CeO₂'nin sinterlenmesi

oksijen depolama kapasitesini düşürür. Bu sebeple CeO_2 'in termal dayanımını arttırarak yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesini engellemek oldukça önemlidir.

Genelde farklı katyonların ilave edilmesi seryum oksitlerin sinterlemeye karşı termal dayanımlarını arttırır. İlave edilen bu farklı katyonlar arasında zirkonyum ilavesi özellikle seryum-zirkonyum katı çözeltisinin oluşması sinterlenmeye karşı oldukça etkilidir.

Katyon ilavesinin diğer önemli etkisi de yapıda oksijen için kullanılabilecek boşluklar olan kusurları arttırarak yüksek oksijen kapasitesine sahip olan yeni malzemelerin oluşmasını sağlamaktır. Farklı değerlikli (iki değerlikli ya da üç değerlikli) elementlerin CeO_2 kafesi içine girerek birleşmesi kafes yapısının oksijen anyonları için boşluklu hale getirir.



reaksiyonlarında M terimi, iki değerli ya da üç değerli katyon ve Vo terimi, oksijen anyon boşluğunu ifade etmektedir. Örneğin Ca^{+2} , La^{+3} ve Gd^{+3} elementlerinin yapıya girişi yapıda oksijen depolama kapasitesini arttıran kusurlar oluşturur. Diğer durumlarda Zr^{+4} ve Hf^{+4} gibi 4 değerlikli elementlerin CeO_2 kafesi içine girmesi toplam ve kinetik oksijen depolama kapasitesini arttırarak seryumun redoks özelliklerini oldukça kuvvetli bir şekilde etkiler. Bu sistemde malzemenin yığın özellikleri yüzey alanının arttırılmasından çok indirgenmesinde anahtar rol oynar. Bu malzemelerin mükemmel derecede redoks özelliklere sahip olması kübik sistemde meydana gelen farklı yapısal kusurların oluşması ile mümkün olur. Sonuç olarak seryum-zirkonyum için bu özellikler $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ bileşiğinde optimum kompozisyona x değerinin 0,2 ile 0,5 arasında yer aldığıda ulaşırken x değeri için verilen bu aralıkta O^{-2} iyonlarının yığın difüzyonu saf seryuma göre seryum-zirkonyum yapıda daha yüksek değerlere ulaşır.

Toprak elementlerinin farklı değerlikli durumları ile birlikte eklenmesi ile seryumu etkileyen bu parametreler birlikte elde edilebilir. Örneğin terbiyum (Tb) ve praseodimyum (Pr) birlikte eklenmesi saf seryuma göre düşük sıcaklıkta oksijen desorpsiyonunu ve elde edilen oksijen boşluklarının sayısını artırır.

Ayrıca $Ce_{0.6}Zr_{0.4-x}M_xO_{2-x/2}$ ($M=Y^{+3}$, La^{+3} ve Ga^{+3}) bileşiğinde olduğu gibi üç değerlikli katyonlar da benzer etkiyi yaratırlar.

Seryumun redoks özelliklerini arttırmak için katı çözeltilerin oluşturulması kullanılan tek yöntem değildir. Seryuma küçük miktarlarda silisyumun katılması ile silisyum seryumla katı çözelti oluşturmaz ve oluşan kompozit yapı amorf silisyum ve kristal olmayan seryum içerirken redoks aktivitesi de artar. Yapı içinde birbirlerinden ayrı olarak dağılmış silisyum parçacıkları seryum partiküllerinin bir ölçüde düşük enerjili indirgenme ve oksidasyon özelliklerini taşımasına yardımcı olur.

Redoks yaşlandırması ile yapısal özelliklerin modifiye edilmesi

$Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ($x = 0,4$ ile $0,6$ arasında) gibi seryum zirkonyum katı çözeltilerinde, gözlenen diğer bir özellik de yüksek sıcaklıklı indirgenme ($1000-1523$ K) ile başlayan ve takiben gerçekleşen orta sıcaklıklı indirgenme ($700-873$ K) ile devam eden döngüsel sıcaklıklı indirgenme etkisi ile normal indirgenme sıcaklıklarının düşmesidir. Bu şekilde gerçekleşen indirgenme yaşlanması katalizörün indirgenme davranışını ciddi şekilde etkileyerek oksijen depolama kapasitesini arttırmaktadır. Bu değişikliklere sebep olan temel neden atomların orijinal pozisyonlarından hafif şekilde kayarak kübik faz oluşturmaları ve böylece modifiye edilmiş seryum içinde yığındaki anyon mobilitesini arttırmaları olarak açıklanmaktadır.

CeO_2-ZrO_2 sistemi içinde CeO_2 molar oranı % 20'in altında olduğunda monoklinik sistem kararlı iken CeO_2 molar oranı % 80'in üzerinde olduğunda

kübik faz oluşmaktadır. Molar oranın belirtilen değerler arasında olduğu durumda $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ bileşiğinin doğal faz diyagramı ise mevcut tetragonal fazların denge durumunda olması nedeniyle tanımlanamamakta ancak X-ışını kırınımı ve Raman karakterizasyonu ile üç farklı (t , t^I ve t^{II}) tetragonal fazları belirlenebilmektedir.

$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ kompozisyonu kullanılarak kararlı olan t^I tetragonal fazının hidrojen indirgenmesi reaksiyonu 1323 K üzerinde gerçekleştiğinde $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ kübik pyrochlore fazı elde edilir. İndirgenme reaksiyonu daha düşük sıcaklıklarda olduğunda CaF_2 benzeri kübik fazı elde edilir. Bu iki malzeme yapısal olarak karşılaştırıldığında pyrochlore fazı içindeki seryum ve zirkonyum iyonlarının belirli bir düzen içinde dağılımı söz konusu iken CaF_2 benzeri kübik faz içinde katyonlar rastgele dizilmişlerdir.

Bu fazlar benzer şekilde 700-873 K'de hızlıca yeniden okside olarak katyon düzenlerini korumak suretiyle metastable kübik k ve tetragonal t^I_{meta} fazlarını oluştururlar. Bu durumda metastable fazlar içindeki oksijen atomları ilk hallerindeki tetragonal t^I fazında yer alan oksijen atomlarına göre kararsız olduklarından başlangıç hallerindeki tetragonal t^I fazına göre düşük sıcaklıklarda daha kolay oksijen salınımı yaparlar. Kübik k fazında tetragonal t^I fazına göre düşük sıcaklıklı indirgenme etkisi daha fazladır [8].

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde seçici CO oksidasyonu kinetiğini incelemek üzere yapılmış birçok çalışma olduğu görülmektedir. Genellikle bu çalışmalarda Pt içeren katalizörler ile çalışıldığı belirlenmiştir. Bu çalışmalardan bazı örnekler ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Korotkikh ve ark. (2000) emdirme yöntemiyle Pt destekli alumina katalizör hazırlayarak CO oksidasyonu reaksiyonunda boşluk hızı, gaz kompozisyonu ve sıcaklığın aktivite ve seçicilik üzerine etkilerini incelemişlerdir. Beslemedeki CO

miktarı 1000 ppm, $O_2:CO$ stokiometrik oranı O_2/CO : 0,5 olduğunda boşluk hızı 120000 $saat^{-1}$ iken 90 °C’ de CO ve O_2 dönüşüm oranı % 75 civarında, boşluk hızı 80000 $saat^{-1}$ iken 60 °C civarında CO dönüşüm oranı % 50 civarında gerçekleşmiştir. 1000 ppm CO, hacimce % 20 H_2 , % 10 H_2O ve $O_2:CO$ molar oranı 0,5 olan gaz karışımı 90 °C’de iken 20000 $saat^{-1}$ boşluk hızında CO dönüşümü ve seçiciliği % 65’lerde olup, CO dönüşümü 38000 $saat^{-1}$ boşluk hızında % 60’a, 80000 $saat^{-1}$ boşluk hızında % 45’lere inmiştir. Benzer şekilde O_2 dönüşüm oranı boşluk hızının artması ile düşerken katalizör seçiciliği sabit kalmıştır. Çalışmalarında CO oksidasyonu için boşluk hızı, beslemedeki $O_2:CO$ oranı, reaktör gaz besleme sıcaklığı ile kataliz yatak sıcaklığının katalizör aktivitesi ve seçiliğine etkisinin olduğunu belirlemişlerdir [29].

Kim ve ark. (2001) emdirme yöntemiyle hazırladıkları alumina destekli Pt katalizörleri üzerinde O_2 ve CO’in konsantrasyonlarının % 0,5 - % 2 arasında değiştiği koşullarda H_2 ’ce zengin gaz karışımında 150 – 350 °C arasında değişen sıcaklık aralığında seçici CO oksidasyonu üzerinde çalışmışlardır. Çalışmalarında seçiciliğin besleme sıcaklığı ve besleme kompozisyonu ile bağlı olduğunu ve reaksiyon sıcaklığındaki artış ile seçiciliğin yükseldiğini belirlemişlerdir. CO oksidasyonu seçiciliğinin katalizörün aktivitesine ve meydana gelen CO dönüşümüne bağlı olduğu ortaya çıkmıştır. Pt miktarının ağırlıkça % 0,04 ve % 1 arasında değişen oranlarda kullanılmış olsa bile seçiliğin besleme akış hızına bağlı olarak değişmediğini, katalizör yatağı boyunca sabit kaldığını belirlemişlerdir. Dönüşüm oranlarındaki değişime etki eden parametrelerin sıcaklık ve besleme kompozisyonu olduğunu belirlemişlerdir. Besleme gaz karışımı içinde molar olarak % 0,1 CO oranına karşılık gelen oranda hacimsel akış doğrultusunda besleme ile yapılan çalışmada katalizörün CO adsorplama kapasitesinin 200 °C’de % 100’lere ulaştığı belirlenirken, bu oran CO için % 1’e ulaştığında 300 °C’ye çıkmıştır. CO içeren Farklı besleme koşullarında CO oksidasyonu için $T_{1/2}$ sıcaklığı 200°C civarında gerçekleşmiştir. Reaksiyon hız sabitini $1,4 \times 10^8$ olarak, CO molar oranına bağlı olarak reaksiyon mertebesi (-0.51) ve O_2 molar oranına bağlı olarak reaksiyon mertebesi (0,76) olarak bulunmuştur [30].

Zhang ve ark. (2002) birlikte çöktürme yöntemiyle hazırladıkları Au-Zn katalizörler üzerinden H_2 'ce zengin ortamda seçici CO oksidasyonu çalışmaları yapmışlardır. Çalışmalarında reaksiyon sıcaklığı 40 -120 °C arasında değişirken, boşluk hızı 3×10^4 saat⁻¹ olarak belirlenmiştir. Besleme gaz kompozisyonu hacimce % 0,4 O₂, % 0,4 CO, % 24 CO₂ ve % 75 H₂ olarak yaptıkları çalışmaları seçici CO oksidasyonu için hazırlanan Au-Pt-Zn katalizörleri arasında optimum Au oranını ağırlıkça % 1,5 olarak tespit etmişlerdir. Pt oranı ağırlıkça % 1 üzerine çıktığında Pt oranındaki artışın seçiciliği olumsuz olarak etkilediğini belirlemişlerdir. Ağırlıkça Pt oranının % 1 olduğu Au(1,5)-Pt(1,0)/ZnO katalizöründe CO dönüşüm ve seçiciliği % 95'ler mertebesinde olup Pt oranı ağırlıkça % 0,5 olduğunda CO dönüşüm ve seçiciliği % 100'e yakın olarak gerçekleşmiştir [31].

Sedmak ve ark. (2002) tarafından yapılan çalışmada sol jel metodu ile hazırlanan nanoyapılı Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-y} katalizörlerinin yer aldığı seçici oksidasyon reaktör koşullarında H_2 'ce zengin besleme akımlarında CO oksidasyonu kinetiği üzerinde durulmuştur. CO ve O₂ kısmi basınçları 0,5 bar, He 0,001-0,025 ile 0,001-0,05 bar arasında değişirken kalan fazla H₂ olan gaz karışımı kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 45-155 °C arasında değişirken katalizör 45-90 °C arasında % 100 seçicilik göstermiştir. Reaksiyon başlarında CO dönüşümü % 40 civarında iken zamanla düşüş göstermiş ve % 30 civarında sabitlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 155 °C'ye yükseltildiğinde CO dönüşümü % 100'lere varmıştır. Reaksiyon besleme koşullarında O₂'nin kısmi basıncı CO'e oranla arttıkça CO dönüşümü yükselmiştir. 45-155 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen reaksiyon kinetiği Mars ve van Krevelen tip redoks reaksiyonu mekanizmasının özelliklerini göstermiştir. 90 °C sıcaklığında 0,01 bar CO kısmi basıncı ve stokiometrik O₂ basıncında reaksiyon hızı $2,7 \times 10^{-6}$ mol/g.s olarak bulmuşlardır [32].

Wang ve ark. (2005) birlikte çöktürme yöntemiyle hazırladıkları Au (1,5)/ZnO katalizörleri üzerinde 313-393 K arasında sıcaklıklarda H_2 'ce zengin besleme

akımında seçici CO oksidasyonu üzerinde çalışmışlardır. Besleme akımlarındaki gaz kompozisyonunda yer alan CO ve O₂ % 0,4 – 5 arasında değiştirilirken H₂ % 50 – 75 ve CO₂ % 15 – 25 arasında değiştirilmiş ve kalan N₂ olacak şekilde ayarlanmıştır (% hacimce). Boşluk hızı iki ayrı şekilde 3×10^4 ve 3×10^5 olacak şekilde katalizör kullanılmıştır. Seçici CO oksidasyon deneylerinde besleme akımlarında CO ve O₂ orandaki artış seçici CO reaksiyon hızını arttırmıştır. Katalizör için hesaplanan seçici CO reaksiyon hız ifadesinde, O₂ molar oranına bağlı reaksiyon mertebesini (0,34) ve CO molar oranına bağlı olarak reaksiyon mertebesini (0,62) olarak belirlemişlerdir [33].

Parinyaswana ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada emdirme yöntemiyle hazırladıkları Pt–Pd/CeO₂ katalizörü üzerinde H₂'ce zengin beslemede seçici CO oksidasyonu üzerinde çalışmışlardır. Besleme gaz kompozisyonu % 1 CO, % 1 O₂, % 4 CO₂, % 40 H₂ ve He olarak, boşluk hızı 30000 ml g⁻¹ saat⁻¹ olarak belirtilmiştir. Çalışmalarında CO dönüşüm oranına O₂ miktarındaki değişimin etkisini incelemek üzere beslemedeki CO oranını % 1, CO₂ oranını % 4, H₂ oranını % 40 olarak sabit tutarken O₂ oranını % 0,5 – 2 arasında değiştirmişlerdir. Beslemedeki O₂ oranı yükseldikçe CO dönüşümünün ve en yüksek dönüşümün elde edildiği sıcaklığın da artış gösterdiğini, bununla birlikte CO seçiciliğinin düştüğünü tespit etmişlerdir [34].

Ayastuy ve ark. (2006) emdirme yöntemiyle hazırladıkları Pt/Ce_x Zr_{1-x}O₂ (x = 0, 0,15, 0,5, 0,68, 0,8 ve 1) katalizörü üzerinde ayrı ayrı H₂'siz ve H₂'ce zengin besleme akımlarında CO oksidasyonu çalışmışlardır. Katalizör aktivitesi üzerinde destek indirgenabilirliği ve Pt içeriğinin etkili olduğunu tespit etmişlerdir. H₂' li beslemede CO dönüşümünün tamamen sağlanması için fazla oksijen temin edilerek besleme kullanılmıştır. Pt/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂, Pt/Ce_{0,68}Zr_{0,32}O₂ ve Pt/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ katalizörleri fazla oksijen ile CO' i tam olarak dönüştürebilmişlerdir. Boşluk hızının 12000 saat⁻¹'den 18000 saat⁻¹'e yükselmesi sonrasında Pt/Ce_{0,68}Zr_{0,32}O₂ ve Pt/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ katalizörleri CO'in tam dönüşümünü gerçekleştirmişlerdir. Tüm katalizörler için beslemede CO₂ ve H₂ bulunması CO dönüşüm oranını düşürürken Pt/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ katalizörü üzerinde

gerçekleşen CO dönüşümü tam olarak gerçekleşmeye devam etmiş ve Pt/CeO₂ katalizöründe CO dönüşümü artmıştır. Pt/CeO₂ katalizörü 100 °C'nin altında % 50'nin üzerinde dönüşüm verirken yapıya Zr ilavesi sonrası CO dönüşümü artmış ancak Ce yapıdan ayrıldığında elde edilen Pt-Zr oksit katalizör üzerinde gerçekleşen CO dönüşümü oldukça düşmüştür [35].

Ren ve ark. (2006) emdirme yöntemiyle hazırladıkları Pt/modernit ve Pt/Al₂O₃ katalizörleri üzerinden H₂' ce zengin besleme akımında CO seçici oksidasyonu çalışmışlardır. Çalışmalarında besleme akımlarında CO ve O₂ oranlarını değiştirmişlerdir, CO konsantrasyonu % 0,4 - % 1,8 arasında değişirken O₂ konsantrasyonu % 0,26 - % 1,14 arasında değişmiştir. Hazırladıkları her iki katalizör üzerinde CO % 1 seviyesinden ppm seviyesine kadar dönüşüm vermiş, Pt/modernit katalizörü Pt/Al₂O₃ katalizörüne göre düşük sıcaklıklar da dahil olmak üzere daha geniş bir sıcaklık aralığında aktivite göstermiştir. Katalizörler üzerinde gerçekleştirilen seçici CO oksidasyon deneylerinde Pt/modernit katalizörü için hesaplanan reaksiyon hız ifadesinde, O₂ molar oranına bağlı reaksiyon mertebesini (0,68) ve CO molar oranına bağlı olarak reaksiyon mertebesini (-0,69) olarak belirlemişlerdir. Pt/Al₂O₃modernit katalizörü için hesaplanan reaksiyon hız ifadesinde, O₂ molar oranına bağlı reaksiyon mertebesini (0,66) ve CO molar oranına bağlı olarak reaksiyon mertebesini (-0,47) olarak belirlemişlerdir [36].

Moreno ve ark. (2007) emdirme yöntemiyle hazırladıkları CuO/CeO₂ (ağırlıkça % 1 Cu) katalizörü üzerinden H₂' ce zengin besleme akımında diferansiyel ve integral reaktör koşullarında seçici CO oksidasyonu çalışmışlardır. Aktivasyon enerjisini 55 kJ/ mol, O₂ molar oranına bağlı reaksiyon mertebesini (~0) ve CO molar oranına bağlı olarak reaksiyon mertebesini (0,72) olarak belirlemişlerdir [37].

Bu çalışmada literatürde yapılan çalışmalarda kullanılan Pd, Pt, Au metalleri yerine daha ucuz ve ekonomik olan Ag, Mn, Co katkılı Ce ve Zr oksit içeren katalizörler kullanılmıştır.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde son yıllarda düşük sıcaklıklarda yüksek aktivite gösteren üç yollu katalizörler üzerinde durulduğu görülmektedir. Üç yollu katalizörler (TWC) nano yapılı metal destek üzerine modifiye CeO_2 kullanılarak oluşturulan katalizörler olup platin destekli seryum-zirkonyum katı çözeltisinden oluşan ve saf seryuma göre daha yüksek oksijen depolama kapasitesine sahip katalizörlerdir. CeO_2 ve ZrO_2 içeren üç yollu katalizörler üzerinde çalışmalarda elde edilen sonuçlarda seryum üzerine ZrO_2 eklenmesi ile seryumun sahip olduğu oksijen depolama kapasitesini, redoks özelliklerini ve termal dayanımının arttırdığı ve daha düşük sıcaklıklarda yüksek katalitik aktivite gösterdiği görülmektedir [27,28].

Bu çalışmada seçici CO oksidasyonu reaksiyonu için Ce ve Zr oksit içerik üzerine MnO_2 , Co_3O_4 ve Ag ilave edilerek MnO_2 , Co_3O_4 ve Ag katkılı katalizörler hazırlanmış olup bu katkıların literatürde yer alan benzer katalizörlere göre değişik oranlarda hazırlanmasıyla düşük sıcaklık seçici CO oksidasyonu reaksiyonunda;

- a) Mn katkılı seryum zirkonyum oksit içerikli katalizör kullanılmasında literatürde yapılan çalışmalarda seryum ve mangan oksitlerin birlikte kullanıldığı yapılarda Mn' nin düşük sıcaklıklarda katalitik aktivite üzerinde olumlu etki yaptığı, hazırlanan katalizörlerde seryum oksit ile mangan oksit yapıların katı çözelti oluşturması [38, 39],
- b) Co katkılı seryum zirkonyum oksit içerikli katalizör kullanılmasında Co oksit katkılı seryum zirkonyum oksit katalizörlerin morfolojik özelliklerinin ve redoks potansiyelinin katalitik aktiviteyi desteklediği, Co oksitlerin CO oksidasyonunda yüksek aktivite gösterdiği belirtilmesi [40,41,],
- c) Ag katkılı seryum zirkonyum oksit içerikli katalizör kullanılmasında Ag' nin geniş metali olması ile katalizörün redoks özelliklerini iyileştirmesi [42]

etkili olmuştur.

Hazırlanan tüm katalizörlerin düşük sıcaklık seçici CO oksidasyonu reaksiyonunda CO dönüşümü ve seçiliği üzerindeki etkisi araştırılarak en aktif çıkan katalizör belirlenmiş ve bu katalizörün içeriğindeki seryum zirkonyum oksit oranı değiştirilerek aktivite çalışmaları tekrarlanmıştır. En aktif çıkan katalizör üzerinden düşük sıcaklık seçici CO oksidasyonu reaksiyonunda kinetik çalışmalar yapılmıştır.

4. ÇALIŞMANIN AMACI

Bu çalışmada 50/25/25 $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$, 50/25/25 $\text{Ag}/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$, 50/25/25 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$, 80/10/10 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ ve 20/40/40 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörleri hazırlanarak bu katalizörler üzerinden seçici karbon monoksit oksidasyonu çalışmaları yapılmıştır. Katalizörlerin karakteristik özelliklerine, katalitik aktivitelerine ve seçiciliklerine metal oksit çeşidinin ve metal oksit molar kesrinin etkileri incelenmiştir. En aktif katalizör üzerinden seçici CO oksidasyonu için kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Katalizörde ortak bileşen olması ve aktiviteyi yükseltmesi için seryum ve zirkonyum oksit eklenmiştir. H_2 'ce zengin gaz karışımında yapılan katalitik aktivite deneylerinde katalizörlerin indirgenmesi söz konusudur. Yapıdaki seryum oksit katalizöre redoks özellikleri ve yüksek oksijen depolama kapasitesi ile katkıda bulunmuştur. Seryum oksitin kararlılığı zayıf olduğundan zirkonyum oksitin seryum oksitle birlikte kullanılması ile katalizörlerin yüzey alanı, yüksek sıcaklık kararlılığı, mekanik dayanım özelliklerinin artırılması amaçlanmıştır.

CO oksidasyonu için yapılan çalışmalar için yapılan literatür araştırmasında sıklıkla Au, Ru, Rh, Ir, Pt, Cu, Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , Ag/ SiO_2 , Fe, Pd, Pd/ CeO_2 , Pt/ SnO_2 , Co, Au/ Fe_2O_3 , Au/MgO, Au/ TiO_2 , Au/ ZnO , Au/ MO_x/Al_2O_3 gibi katalizörlerin tek tek ya da birlikte kullanıldığı görülmektedir [43, 44].

Bu çalışmada kullanılan 50/25/25 $MnO_2/CeO_2/ZrO_2$, 50/25/25 Ag/ CeO_2/ZrO_2 , 50/25/25 $Co_3O_4/CeO_2/ZrO_2$, 80/10/10 $Co_3O_4/CeO_2/ZrO_2$ ve 20/40/40 $Co_3O_4/CeO_2/ZrO_2$ katalizörleri hazırlamak için birlikte çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Katalizörlerin karakteristik özellikleri farklı teknikler kullanılarak belirlenmiştir. Katalizörlerin hazırlanması sırasında kullanılan farklı metal oksitlerin hazırlama sonrasında meydana getirdiği fazlar X-Işını kırınım analizleri ile belirlenirken yüzey alanları, gözenek hacimleri, gözenek boyut dağılımları ve adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi N_2 fizisorpsiyon ölçümleri ile belirlenmiştir. Yüzey topoğrafyası taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile belirlenmiştir. Seçici CO oksidasyonu deneyleri yapılarak elde edilen katalizörlerin H_2 'ce zengin gaz karışımı içinde yer alan karbon monoksiti seçici olarak oksitleme özellikleri belirlenerek değerlendirilmiştir.

İlk olarak katalizörlerin seçici oksidasyonu için katalitik aktiviteleri ve seçicilikleri belirlenmiştir. En aktif çıkan katalizör farklı metal oksit molar oranlarında hazırlanmıştır. Bu katalizörlerinde seçici CO oksidasyonu için katalitik aktivite çalışmaları yinelenmiştir. En aktif katalizör üzerinden seçici CO oksidasyonu için kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Kinetik çalışmalar CO dönüşümünün % 20'nin altında olduğu sıcaklıkta çalışılmıştır. Farklı katalizör

miktarlarında ve farklı CO/O₂ besleme oranlarında çalışılarak reaksiyon kinetiği belirlenmiştir.

5. MATERYAL VE METOD

Deneyisel çalışma aşaması katalizörlerin hazırlanmasını, karakteristik özelliklerinin belirlenmesi, katalitik aktivite ve seçicilik çalışmaları ile kinetik çalışmaları içermektedir. Katalizörler Bölüm 2.5’de anlatılan yöntemlerden birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Katalizörlerin hazırlanmasının yanında üretilen katalizörlerin karakteristik özellikleri de büyük önem taşımaktadır. Katalizörlerin istenilen reaksiyon için gösterecekleri aktiviteleri karakteristik özellikleri ile de başlangıçta tahmin edilebilmektedir. Bu nedenle istenilen özellikleri ve bu özellikleri belirleme yöntemlerine baştan

doğru karar verebilmek katalizörlerin deneysel çalışma aşamasında büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada katalizörlerin karakteristik özellikleri için Bölüm 2.3’ de anlatılan XRD, N₂ fizorpsiyon ve SEM karakterizasyon yöntemleri kullanılmıştır.

5.1. Katalizör Hazırlanması

Birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak öncelikli olarak 50/25/25 Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂, 50/25/25 MnO₂/CeO₂/ZrO₂, 50/25/25 Ag/CeO₂/ZrO₂ katalizörleri hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerden 50/25/25 Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂ katalizörü aktivite deneyleri sonuçlarına göre en iyi aktiviteyi verdiğinden bu katalizörün farklı bileşen oranlarında iki farklı katalizör daha hazırlanmıştır. Bu nedenle Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂ katalizörü 80/10/10 Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂ ve 20/40/40 Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂ oranlarında yine birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır.

Birlikte çöktürme yönteminde kullanılan basamaklar aşağıda verilmiştir;

1. AgNO₃ (Aldrich, % 99,8), Co(NO₃)₂.6H₂O (Aldrich, % 99,9), Mn(NO₃)₂ (Sigma, % 99) ve Zr(NO₃)₄.xH₂O istenilen molar oranda toplam sulu çözeltinin konsantrasyonu 0,1 M olacak şekilde deiyonize su kullanılarak çözelti hazırlanmıştır.
2. Hazırlanan bu çözeltiye belirli akış hızında (2-3 ml/dakika) 1M Na₂CO₃ çözeltisi ilave edilirken çöktürme gerçekleştirilmiştir.
3. Çözeltinin pH’ı 8 olduktan sonra yaklaşık 3 saat yaşlandırılmıştır.
4. Daha sonra çözelti süzülerek fazla iyonları uzaklaştırmak için çökelek sıcak deiyonize su ile yıkanmıştır.
5. Elde edilen çökelek bir gece boyunca 110 °C’de kurutulmuştur.
6. Çökelek kurutulduktan sonra hava ortamında 450 °C’de 3 saat kalsine edilmiştir.

Katalizör hazırlanmasında kullanılan hesaplama yöntemi EK-1’ de verilmiştir.

5.2. Katalizör Karakterizasyonu

Katalizörlerin karakteristik özelliklerini belirlemek için değişik karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. Katalizörlerin yapısındaki fazları belirlemek için X-ışını kırınımı; yüzeyin topografyasını belirlemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM); çok nokta yüzey alanları, gözenek boyut dağılımı, gözenek hacimleri ve adsorpsiyon/desorpsiyon davranışları N_2 fizisorpsiyon ölçümleri kullanılarak belirlenmiştir.

5.2.1. X-Işını kırınım deseni analizleri

Katalizörlerin içeriğinin hangi fazlardan meydana geldiğini belirlemek amacıyla PHILIPS PW 1840 marka X-Işını kırınım cihazı kullanılmıştır. $CuK\alpha$ radyasyonu ($1,5406 \text{ \AA}$) üreten Rigaku dönen anodlu X-Işını kırınımı ile ve $0,1$ derece/saniye tarama hızında XRD desenleri belirlenmiştir. Örnekler ince homojen bir toz haline getirilmek için ezilmiş, elekten geçirilmiş ve bir gece boyunca neminden uzaklaştırmak için kurutulmuştur. XRD yöntemi ile ilgili detaylı bilgi Bölüm 2.3.2’ de verilmiştir.

5.2.2. Azot adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi

Katalizörlerin, azot adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi ‘Quantochrome Autosorp 1 C’ cihazı yardımıyla belirlenmiştir. Azot adsorpsiyon/ desorpsiyon verileri sıvı azot sıcaklığında ve $1 \times 10^{-2} - 0,99 P/P_0$ aralığında belirlenmiştir. Çok noktalı BET yüzey alanları azot adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi $0,05 < P/P_0 < 0,35$ aralığındaki adsorplanan azot hacim değerlerinden elde edilmiştir. Toplam gözenek hacmi, (V_{toplam}) $P/P_0=0,99$ değerindeki, mikro gözenek ve mezogözenek toplam hacmi, $(V_{\text{mezo+mikro}})$ $P/P_0=0,96$ değerindeki desorpsiyon verisinden elde edilmiştir. Mezogözenek dağılımları BJH yöntemi ile azot desorpsiyon verilerinden belirlenmiştir.

5.2.3. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) çalışmaları

Katalizörün yüzey yapısı ile ilgili çalışmalar için SEM analizleri kullanılmıştır. SEM fotoğrafları da NOVA NANOSEM 430 cihazında çekilmiştir.

5.3. Seçici Karbon Monoksit Oksidasyonu İçin Katalitik Aktivite Çalışmaları

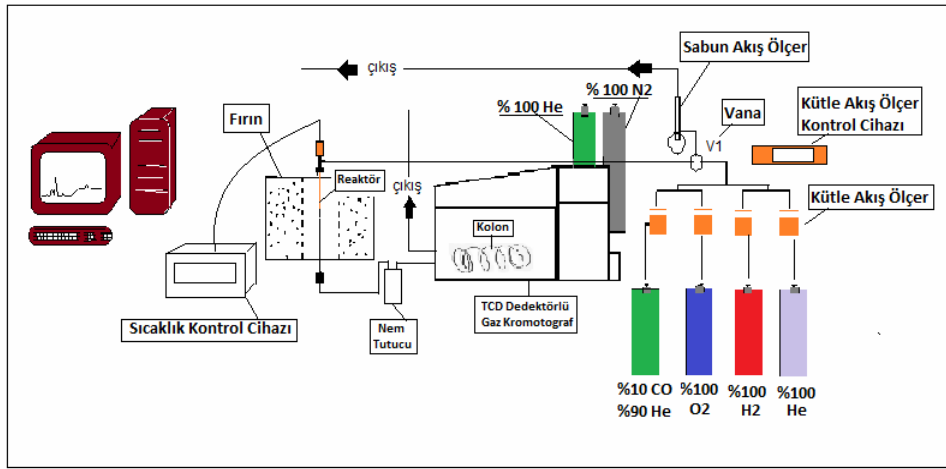
5.3.1. Katalitik aktivite deney sistemi

Katalizörlerin aktivite deneylerini yapmak üzere kullanılan deneysel sistem şematik olarak Şekil 5.1’ de gösterilmektedir. Sistem genel olarak çelik boru ve vanalar ile gazların taşındığı gaz tüpleri, akış ölçerler, cam reaktör, dikey fırın ve gaz kromatografisinden oluşmaktadır. Aktivite deneylerinde % 10 CO - % 90 He gaz karışımı, % 100 O₂, % 100 H₂ ve % 100 He gazları kullanılmış olup bu gazlar bulundukları tüplerden çelik borular ile akış ölçerlere bağlanmış, sonrasında vana (V1) ve çelik borular ile sıcaklık kontrollü dikey fırın içine yerleştirilen içine katalizörün yer aldığı cam reaktöre taşınarak analizin yapıldığı gaz kromatograf sistemine iletimi sağlanmıştır.

Gaz tüplerinden çıkan gazların akış hızlarının ayarlanmasında elektronik kumanda paneli ile ayar yapılan ‘Kütle Akış Ölçer’ cihazları kullanılmıştır. İstenilen kompozisyondaki gaz karışımını hazırlamak için ayrı hatlardan gelen gazlar ayrı kütle akış ölçerlerden geçirilerek aynı hat üzerine taşınmış, sırayla birbirlerine eklenerek birleştirilmiştir. Kütle akış ölçerlerin kalibrasyonu ise kütle akış ölçerlerin gaz çıkışına bağlanan sabun akış ölçerler ile yapılmıştır.

Kütle akış ölçerlerin çıkışlarındaki hatların sonunda yer alan üç yönlü V1 vanası istenilen gaz karışımını vana yönlerine göre sabun akış ölçere ya da reaktöre taşıyabilir. V1 vanası ile istenilen gaz karışımı dikey fırın içindeki cam reaktöre ve reaktörün devamında yer alan gaz kromatografina yönlendirilmektedir. Bu deney sisteminde Perkin Elmer Clarus 500 Termal Kondaktivite dedektörlü

kolonu carposphere ile doldurulmuş gaz kromotografi kullanılmıştır. Cam reaktör ölçüleri iç çapı 5 mm yüksekliği 30 cm olan Quartz cam borudur. Quartz cam içine yerleştirilen katalizör alttan ve üstten 5-6 mm uzunlukta cam yünü ile desteklenmiştir. Aktivite deneyleri sıcaklığa bağlı olarak yapılmıştır. Reaktör sıcaklığı kontrol edilebilen bir dikey fırın içine yerleştirilmiştir. Fırın sıcaklığını kontrol etmek amacıyla Cole Parmer Digi-Sense R/S Sıcaklık Kontrol cihazına bağlanmıştır. Reaktör içine üstten bir termoçift yerleştirilmiş ve bu termoçift vasıtası ile fırının sıcaklık artışı ya da azalışı kontrol edilmiştir. Bu sıcaklık kontrol cihazı ile reaktör sıcaklığı istenilen sıcaklık seviyesine istenilen sıcaklık artış hızı ile çıkılabilmiş ya da değişik şekillerde sıcaklık programlamaları yapılabilmektedir. Reaktörden çıkan ürün bileşiminin analizi gaz kromotografında yapılmıştır.



Şekil 5.1. Deney sisteminin şematik diyagramı

5.3.2. Seçici karbon monoksit oksidasyonu için katalitik aktivite ve seçicilik deneyleri

Katalitik aktivite ve seçicilik deneyleri Şekil 5.1' de gösterilen deney sisteminde gerçekleştirilmiştir. Reaktan gazlarının tasarlanan konsantrasyonu %10 CO +%90 He gaz karışımı, %100 H₂ ve %100 O₂ ile elde edilmiştir. Reaktan gazlarının konsantrasyonu kütle akış ölçerler ile %1 CO, %2 O₂, % 85 H₂ ve

kalani He olacak şekilde ayarlanmıştır. Besleme gazının toplam akış hızı 25 ml/dakika (Boşluk Hızı = 45000 saat⁻¹) olacak şekilde reaksiyon yatağından geçirilmiştir. Katalizör yatağı oda sıcaklığından 200 °C' ye kadar ısıtılmıştır. Reaktörden çıkan ürün ilk önce içi buz dolu yoğunlaştırıcıdan geçip daha sonra da nem tutucudan geçtikten sonra gaz kromatografına gönderilmiştir. Bu nedenle seçicilik hesaplamaları kuru baz alınarak yapılmıştır. Belirli sıcaklıklarda sabit tutularak o sıcaklık için konsantrasyon dataları alınmıştır.

Besleme akımının ve ürün kompozisyonunun ölçümleri termal kondaktivite dedektörlü (TCD) Perkin Elmer Clarus 500 marka gaz kromatografisinde gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin katalitik aktivite ve seçicilikleri % 50 dönüşüm verme sıcaklıklarına ($T_{1/2}$) göre belirlenmiştir. En düşük $T_{1/2}$ sıcaklığına sahip olan katalizör en aktif katalizör olarak nitelendirilmektedir. Dönüşüm hesaplamalarında kullanılan eşitlikler aşağıda verilmiştir.

Karbon monoksitin toplam dönüşümü:

$$\% \text{ CO dönüşümü} = \%X_{CO} = \frac{[CO]_0 - [CO]_f}{[CO]_0} \times 100 \quad (5.1)$$

ya da

Karbon monoksitin karbondioksite olan dönüşümü:

$$\% \text{ CO dönüşümü} = \%X_{CO} = \frac{[CO_2]_f}{[CO]_0} \times 100 \quad (5.2)$$

Katalitik aktivite ve seçicilik hesaplama yöntemi için % O₂ dönüşümü;

$$\% \text{ O}_2 \text{ dönüşümü} = \%O_2 = \frac{[O_2]_0 - [O_2]_f}{[O_2]_0} \times 100 \quad (5.3)$$

Seçicilik; karbonmonoksidin karbondioksit oksidasyonunda kullanılan O₂ oranı olarak tanımlandığında % Seçicilik;

$$\%Se\c{c}icilik = \frac{0.5 \times [CO_2]_f}{[O_2]_0 - [O_2]_f} \times 100 \quad (5.4)$$

olarak belirlenmiştir.

5.3.3. Kinetik analiz çalışmaları

Kinetik analiz çalışmalarında Bölüm 5.3.2’de anlatılan çalışmalar sonucunda en aktif ve seçici çıkan katalizör kullanılmıştır. Deneyler katalizörün % CO dönüşüm değerinin % 20’ nin altında olduğu sıcaklık olan 100 °C’de gerçekleştirilmiştir. Beslemede H₂ molar oranı % 85 değerinde sabit tutulurken CO ve O₂ molar oranları değiştirilmiştir.

H₂: % 85, CO % 1 iken O₂: % 1,25, % 1,5, % 1,75 değerlerinde;

H₂: % 85, O₂ % 2 iken CO: %0,75, %1,00, %1,15, % 1,30 değerlerinde çalışılmıştır.

Bu çalışmada yapılan düşük sıcaklık seçici CO oksidasyonu seçicilik ve aktivite deneyleri Özyönüm ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışma takip edilerek üç farklı katalizör miktarında (15 mg, 25 mg ve 35 mg) tekrarlanmış böylece reaksiyon hızı birim katalizör miktarında ölçülmüştür [45]. Kinetik analiz çalışma parametreleri aşağıda yer alan Çizelge 5.1’ de özetlenmiştir. Bu çalışmalar ile ilgili hesaplamalar EK 2’ de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Kinetik analiz çalışma parametreleri

Besleme Gaz Kompozisyonları			Hacimsel Akış Hızı (ml/dk)	Katalizör Miktarı (mg)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Süresi (saat)
H ₂ %	CO%	O ₂ %				
85	1	1.25	25	15 25 35	100	3
		1.50				
		1.75				
85	0.75	2.00		15 25 35		
	1.00					
	1.15					
	1.30					

Kinetik analiz çalışmaları sonucunda seçici CO oksidasyonu reaksiyonu hız ifadesinin CO ve O₂ bileşenlerine göre reaksiyon mertebeleri belirlenmiştir.

Bu çalışmada diferansiyel reaktör varsayımı ile kinetik hesaplamalar yapılmıştır. Reaktanların katalizör yatağından geçmesi sırasında yatak boyunca katalizör yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon ile ürünler oluşmaktadır. Reaktan beslemesi sürekli olduğundan sürekli bir ürün oluşumu söz konusudur. Yatak üzerine sürekli reaktan beslemesi yapılması, oluşan ürünler, difüzyon etkisi, kütle transfer limitasyonları gibi sebeplerle reaksiyon hız ifadesi konsantrasyona bağlı olarak sürekli değişkenlik göstermektedir.

Katalizör yatağı diferansiyel olarak birim alana indirildiğinde reaksiyon hızının reaktör boyunca her noktada sabit olduğu varsayımı yapılarak reaksiyon hızına etki eden reaktan konsantrasyonlarındaki değişim minimize edilerek reaksiyon hız ifadesi belirlenmektedir. Diferansiyel reaktör varsayımında beslemedeki reaktan konsantrasyonu meydana gelen reaksiyon dışında herhangi bir sebeple değişmeden katalizör boyunca sabit kalmakta böylece reaksiyon hız ifadesi belirlenebilmektedir. Reaksiyon hız ifadesi (r_A) konsantrasyona bağlı olduğundan diferansiyel reaktör varsayımı düşük dönüşümlerde yapılmaktadır.

Reaksiyon hız ifadesi bu şekilde;

$$\left(\frac{W}{F_{Ao}} \right) = \int_{XA \text{ giriş}}^{XA \text{ çıkış}} \frac{dXA}{-rA} = \frac{1}{(-rA)_{ort}} \int_{XA \text{ giriş}}^{XA \text{ çıkış}} dXA = \frac{XA \text{ çıkış} - XA \text{ giriş}}{(-rA)_{ort}} \quad (5.5)$$

olarak verilmektedir.

Sonuç olarak, gerçekleşen reaksiyon hızı konsantrasyona bağlı olduğundan düşük dönüşümlerin gerçekleştiği ya da nispeten katalizör derinliği düşük olan küçük reaktörlerde diferansiyel reaktör varsayımı yapılmaktadır. Fakat bu varsayım daha yavaş reaksiyonların gerçekleştiği büyük reaktörlerde ya da kompozisyonun fazlaca değiştiği sıfırıncı derece reaksiyonlarda gerekli değildir [46].

Benzer çalışmalarda olduğu gibi diferansiyel reaktör varsayımına uygun olarak reaktan dönüşümleri düşük tutmak üzere düşük miktarlarda katalizör kullanılmıştır. Reaksiyon sonucu CO dönüşümlerine karşılık gelen verilerin lineer olarak elde edilmesi için reaksiyon hızına etkisi olan bileşenlerin (CO, O₂) birbirinden farklı molar oranlarda besleme karışımlarında ve farklı katalizör miktarlarında çalışmalar tekrarlanmıştır.

PEM yakıt hücrelerinin düşük sıcaklıkta çalışması ve diferansiyel reaktör varsayımı için düşük dönüşümlerin gerçekleşmesi için düşük sıcaklıklarda çalışma gereği olduğundan bu çalışmada kinetik analizi yapılan CO seçici oksidasyon çalışmaları 100 °C gibi düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir [47, 48].

Reaksiyon süresi sürekli beslemenin yapıldığı reaktörde reaksiyon dönüşüm verilerinin sabitlenmesi (yatışkın hale gelmesi) için gereken süre üzerinde belirlenmiştir. Zaman içinde reaksiyon devam ettiğinden aktif merkezlerin oluşan ürün tarafından doldurulması ile başlangıçtan bir süre sonra aktivite değeri

sabitletiğinden reaksiyon hızına etki eden konsantrasyon değerlerinin sabit olduğu zaman aralıklarında çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Hidrojen zengin ortamda düşük sıcaklıkta seçici karbon monoksit oksidasyonu için seryum zirkonyum oksit destekli olmak üzere mangan, gümüş, kobalt kullanılarak birbirinden farklı üç ayrı karışık oksit katalizörleri geliştirildikten sonra sırasıyla karakterizasyon, katalitik aktivite ve seçicilik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin katalitik ve karakteristik özellikleri ile ilgili deneysel veriler ilerleyen bölümlerde tartışılmıştır.

6.1. Katalizör Karakterizasyonu

Karakterizasyon çalışmaları ile katalizörlerin katalitik aktivitelerine ve seçiciliklerine etki eden karakteristik özelliklerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada seryum zirkonyum oksit yapılı $\text{Ag/CeO}_2/\text{ZrO}_2$, $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ ve $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerini karakterize etmek için X-Işını kırınım deseni analizleri, N_2 fiziksel adsorpsiyon çalışmaları ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) kullanılmış ve bu katalizörlere ilişkin bazı karakteristik özellikler belirlenerek bu özelliklerin seçici karbon monoksit oksidasyonu için katalitik aktivite ve seçicilik sonuçlarına olan etkileri belirlenmiştir.

Farklı karakterizasyon yöntemleri sonucunda elde edilen veriler birbirlerini destekler nitelikte sonuçlar ortaya koymuştur.

6.1.1. X-Işını kırınım deseni analizleri sonuçları

X-Işını kırınım deseni analizleri (XRD) ile hazırlanan katalizörleri oluşturan fazları belirlenmiştir.

X-Işını kırınım yöntemi ile ilgili bilgiler Bölüm 2.3.2’ de verilmiştir. Katalizör fazlarının belirlenmesinde kullanılan X-ışını kırınım analiz sonuçları Şekil 6.1 ve Şekil 6.2’ de gösterilmiştir.

Şekil 6.1’ de verilen X-Işını kırınım diyagramı incelendiğinde 50/25/25 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ (a) katalizörünün literatürdeki benzer çalışmalarla destelenecek şekilde Co_3O_4 ve CeZrO_x fazlarından kaynaklanan ayrı ayrı pikler verdiği görülmüştür [40, 41]. CeO_2 ve ZrO_2 CeZrO_x yapısında kompozit bir faz oluşturmuştur. Co_3O_4 ve CeZrO_x fazlarına ait sadece CeZrO_x fazlarına ait olan piklerin bir kısmının belirgin bir keskinlikte oluştuğu belirlenmiştir.

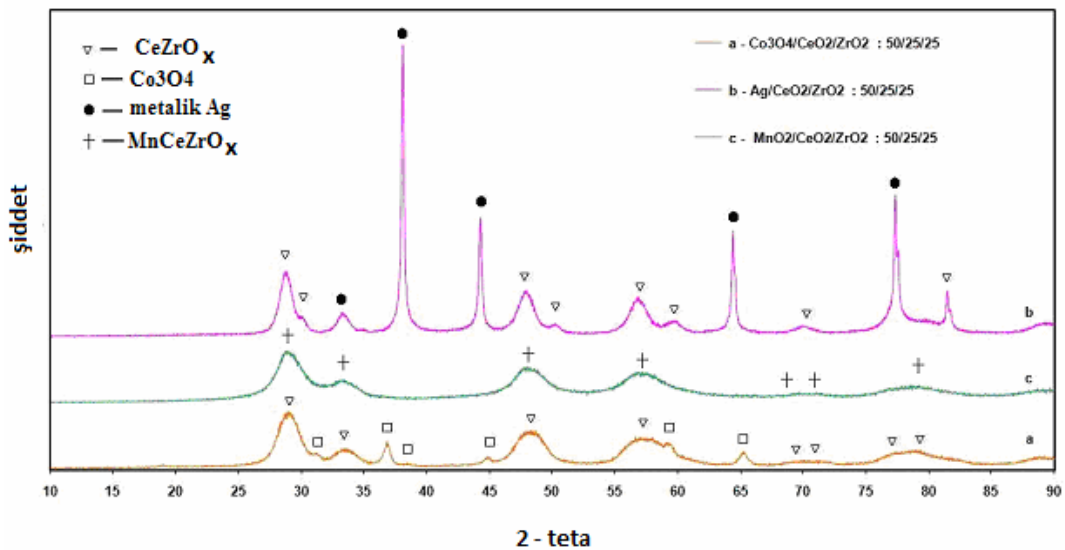
Co_3O_4 fazına ait pikler $2\theta=30,5^\circ$, $36,8^\circ$, $44,8^\circ$, $58,8^\circ$ ve 65° değerlerinde ve CeZrO_x oksit fazına ait pikler $2\theta=28,5^\circ$, 33° , 48° , $56,6^\circ$, 69° , 71° , $77,3^\circ$, $78,5^\circ$ ve $88,3^\circ$ değerlerinde elde edilmiştir. Co_3O_4 fazına ait pikler literatürde yer alan çalışmalarla uyumluluk göstermiştir [40, 41, 49-51].

ZrO_2 fazına ait ayrı bir 2θ değeri görülmemiş olup CeZrO_x yapısına ait piklerin 2θ değerleri literatürde yer alan çalışmalarda ZrO_2 için tanımlanan 2θ değerlerinden farklı olduğu saptanmıştır [52,53]. CeO_2 ve ZrO_2 ’ nin CeZrO_x kompozit faz oluşturması, bu faza ait olan piklerin taban genliklerinin saf CeO_2 XRD piklerine göre daha geniş oluşması ve literatürde saf CeO_2 için 2θ değerlerine göre nispeten daha yüksek değerlerde pik vermesi (2θ ekseninde sağa kayma), literatürde yer alan çalışmalarda ortaya çıkarılan zirkonyum katyonlarının seryum kafes içinde çözünerek katı bir çözelti oluşturması ile

kristal yapının genişlemesine ilişkin saptamalarla uyumluluk göstermiştir [27, 40, 41, 54].

50/25/25 Ag/CeO₂/ZrO₂ (b) katalizörünün X ışını kırınım diyagramında vermiş olduğu pikler incelendiğinde 50/25/25 Ag/CeO₂/ZrO₂ katalizöründe metalik Ag ve CeZrO_x fazlarına ait pikler elde edilmiştir. Katalizörler 450 °C’ de kalsine edildiklerinden gümüş metalik fazda bulunmaktadır. Metalik Ag fazlarının literatürde yer alan çalışmalarla uyumlu bir şekilde $2\theta=38^\circ, 44,3^\circ, 64,4^\circ$ ve $77,3^\circ$ değerlerinde keskin pikler verdiği ve elde edilen katalizörde metalik Ag faz oluşumunun gerçekleşerek Ag’ nin büyük kristaller meydana getirdiği anlaşılmıştır [55, 56]. Elde edilen Ag ve CeZrO_x fazlarının ayrı ayrı oluşması literatürde yer alan çalışmalarla desteklenmiştir [42, 57, 58].

50/25/25 Mn/CeO₂/ZrO₂ (c) katalizörü X ışını kırınımı diyagramında literatürde verilen MnCeZr oksit fazların birlikte katı çözelti oluşturması ile uyumlu nitelikte saf CeO₂ fazlarının görüldüğü 2θ değerlerine yakın noktalarda $2\theta = 28,6^\circ, 33^\circ, 47,7^\circ, 56,5^\circ, 69^\circ$ ve $70,4^\circ$ değerlerinde pikler görülmüş, ayrı bir zirkonyum, mangan ya da seryum oksit fazının oluşmadığı ve elde edilen piklerin ise sadece MnCeZrO_x kompozit oksit fazından dolayı oluştuğu belirlenmiştir [38, 39, 59-64].



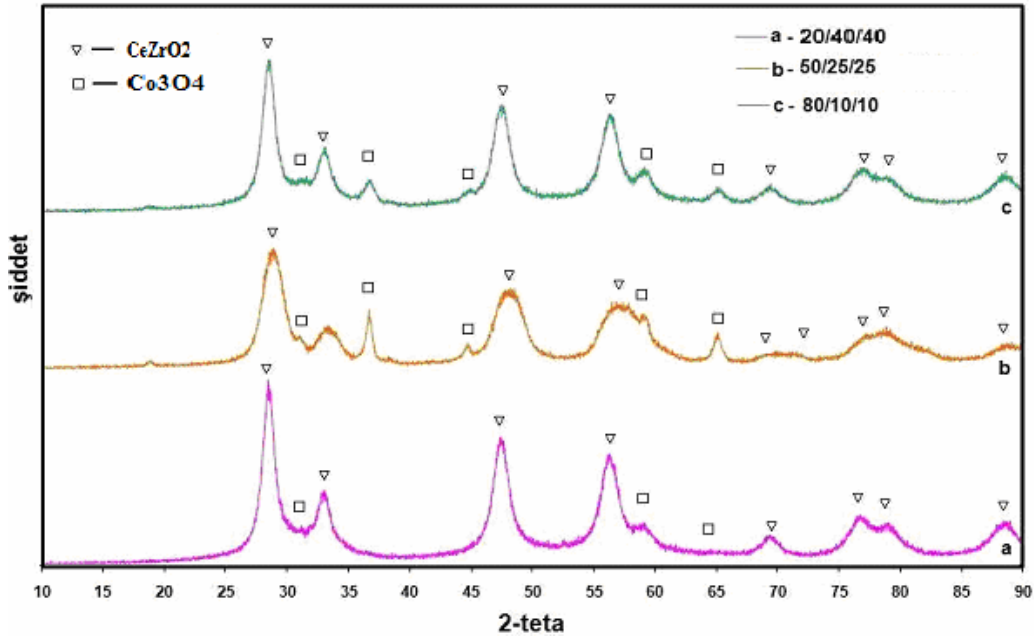
Şekil 6.1. Farklı metal/metal oksit katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri

Şekil 6.2’de farklı metal oksit oranlarında (20/40/40; 50/25/25; 80/10/10) hazırlanmış olan $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörüne ait X-Işını kırınım analiz sonuçları gösterilmiştir.

CeO_2 ve ZrO_2 ’in farklı oranlarda Co_3O_4 ile birlikte çöktürülerek hazırlandığı tüm katalizörlerin X ışını kırınım analiz sonuçları incelendiğinde katalizörlerin aynı 2θ değerleri civarında Ce/Zr ve Co_3O_4 pikleri verdiği, hiçbir katalizörde literatürdeki çalışmalarla uyumlu nitelikte Co ile Ce/Zr fazları arasında katı çözelti oluşmadığı ve zirkonyum oksitlerin seryum kafes içinde kaldığı gözlemlenmiştir [40, 41].

X-ışını kırınım diyagramında, farklı oranlarda Co_3O_4 içeren Ce/Zr oksit katalizörlerinde Ce/Zr oksit fazlara birbirine yakın 2θ değerlerinde olmak üzere $2\theta=28,5^\circ, 33^\circ, 48^\circ, 56,6^\circ, 69^\circ, 77,3^\circ, 78,5^\circ$ ve $88,3^\circ$ değerlerinde rastlanırken sadece 50/25/25 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ (b) katalizöründe fazladan Ce/Zr fazının $2\theta=71^\circ$ değerinde oluştuğu görülmüştür. Belirtilen üç katalizörde de Co_3O_4 fazlarına birbirine yakın $2\theta= 30,5^\circ, 36,8^\circ, 44,8^\circ, 58,8^\circ$ ve 65° değerlerinde rastlanmıştır.

Sonuç olarak farklı oranlarda hazırlanmış $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerinde ise her üç oranda hazırlanmış olan katalizörlerde Co_3O_4 ve CeZrO_x fazlarından kaynaklanan XRD pikleri elde edilmiştir. Metaloksit oranlarının değişmesi ile pik şiddetlerinin çok az bir şekilde değiştiği gözlemlenmiştir.



Şekil 6.2. Farklı metaloksit oranlarında hazırlanmış olan $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörünün X-ışını kırınım desenleri

6.1.2. N_2 fizisorpsiyon sonuçları

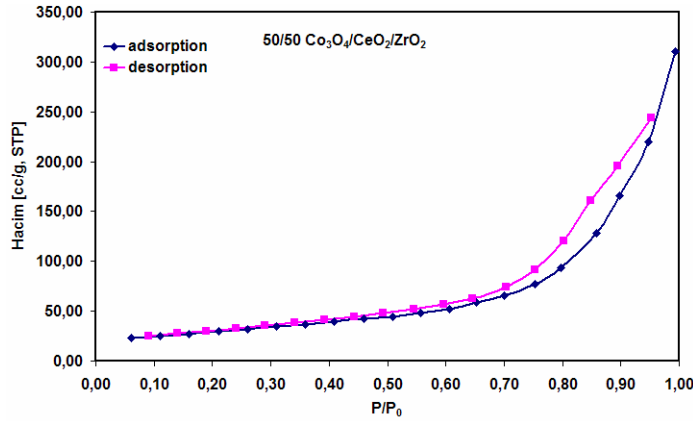
Sentezlenen katalizörlerin adsorpsiyon davranışını, yüzey alanını ve gözenek boyut dağılımını belirlemede BET ve BJH yöntemleri kullanılmıştır.

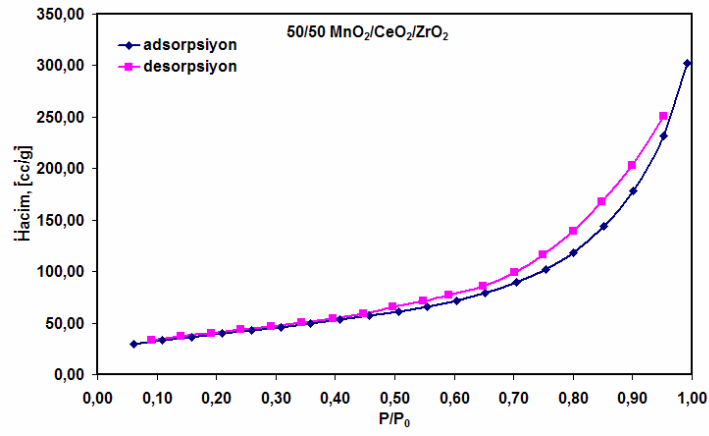
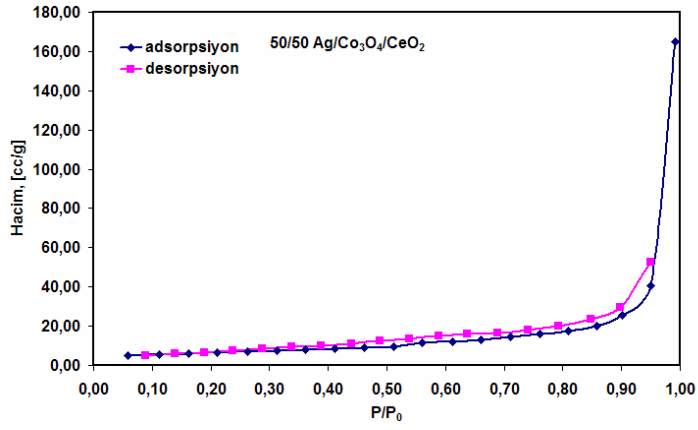
İzoterm davranışları

Hazırlanan katalizörlere ilişkin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Bölüm 2.3.1’de verilen BDDT sınıflandırması içinde belirtilen tiplere göre değerlendirilmiştir.

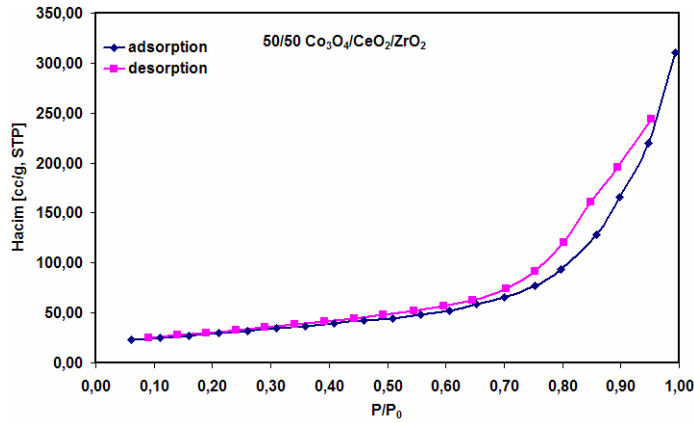
Katalizörlerin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi incelendiğinde 50/25/25 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$, 50/25/25 $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ ve 80/10/10 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerine ait izotermi birbirine benzediği; 50/25/25 $\text{Ag}/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ ve 20/40/40 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerinin izotermi farklı olduğu belirlenmiştir (Şekil 6.3 ve Şekil 6.4). 50/25/25 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$, 50/25/25 $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ ve 80/10/10 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerine ait izotermi BDDT sınıflandırması içinde (Brunauer, Emet ve Teller) V. Tip

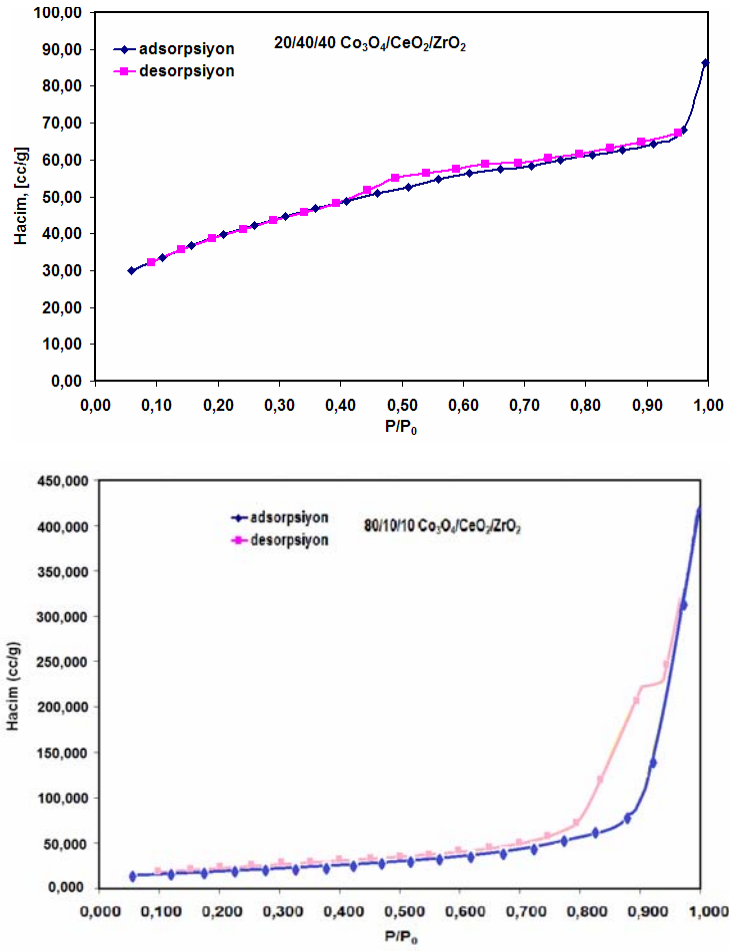
izotermine benzediği belirlenmiştir. 50/25/25 Ag/CeO₂/ZrO₂ katalizörünün izotermi BDDT sınıflandırması içinde III. Tip izoterme uyarken, 20/40/40 Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂ katalizörünün izotermi ise BDDT sınıflandırması içinde II. Tip izoterme uymaktadır. III. çeşit ve V. çeşit izotermeler nadiren görülür. III. çeşit izoterm giriş aralığında konkav bir yapıya sahip olup II. çeşitteki gibi dönüm noktasına sahip değildir. Adsorpsiyon ısısının adsorplanan gazın sıvılaşma ısısından düşük olduğu durumlarda görülür. Kapiler kondenzasyon azdır. Adsorplama gücü düşük katılar bu eğilimi gösterir. V. çeşit izotermde III. çeşit izotermden farklı olarak yüksek P/P₀ değerlerinde gözenek kondenzasyonu meydana gelir. Tek tabaka adsorpsiyon genellikle zayıftır. II. çeşit izoterm fiziksel adsorpsiyonda görülen normal bir davranış olup oldukça genel bir örnektir. Sigmond ve S-izotermi olarak adlandırılmaktadır. Genellikle gözeneksiz ya da mikrogözenekli yapılardan daha büyük olan katılarda karşılaşılr. Burada kapiler ve gözenek kondenzasyonu olayları oluşur. Tek tabaka oluşumu oldukça düşük P/P₀ değerlerinde (0,1-0,3) meydana gelir. Adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından büyüktür. Kapiler kondenzasyon azdır.





Şekil 6.3. Farklı metaloksitlerden hazırlanmış katalizörlerin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon İzotermi





Şekil 6.4. Farklı metaloksit oranlarda hazırlanmış $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Gözenek hacim değerleri

Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermielerinden elde edilen mezo gözenek + mikro gözeneklerde adsorplanan gaz hacimleri Çizelge 6.1' de verilmiştir.

Mikrogözeneklerde ve mezogözeneklerde toplam adsorplanan gaz hacim değerleri, azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminin P/P_0 değeri 0,96 olduğunda (bütün mikrogözeneklerin ve mezogözeneklerin dolu olduğu kısmi basınç

değerinde, ortalama gözenek çapı 500 Å olduğunda) desorplanan gaz hacim değerinin sıvı hacim değerine çevrilmesi ile bulunmuştur.

50/25/25 MnO₂/CeO₂/ZrO₂ katalizörleri dışındaki dört katalizörde mezo+mikro gözenek hacim değerleri makro gözenek hacim değerlerinden daha yüksektir. Bu sonuç bize katalizörlerin yapısında mezo+mikro gözeneklerin daha fazla olduğunu göstermektedir. 50/25/25 Ag/CeO₂/ZrO₂ katalizöründe makro gözenek hacminin mezo+mikro gözenek hacminden fazla olması katalizör faz yapısında bulunan metalik gümüşten kaynaklanmaktadır. Metalik gümüş fazı hem katalizörün yüzey alan değerinin düşük çıkmasına hem de makro gözenek hacim değerinin yüksek çıkmasına sebep olmuştur. Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinin mikro+mezo gözeneklerinde adsorplanan gaz hacimlerinin yapıdaki kobaltoksit'e bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir

Çizelge 6.1. Katalizörlerin N₂ fizisorpsiyon çalışmalarından elde edilen fiziksel özellikleri

Katalizör	Ortalama gözenek çapı (nm)	V _{mezo+mikro} gözenek hacmi (sıvı N ₂ , cm ³ /g)	V _{makro} gözenek hacmi (sıvı N ₂ , cm ³ /g)	V _{toplam} hacmi (sıvı N ₂ , cm ³ /g)
50/25/25 Co ₃ O ₄ /CeO ₂ /ZrO ₂	9,7	0,415	0,064	0,479
50/25/25 MnO ₂ /CeO ₂ /ZrO ₂	2,1 – 3,7- 5,4	0,124	0,130	0,254
50/25/25 Ag/CeO ₂ /ZrO ₂	2,1 – 3,8- 4,8 – 7,8	0,251	0,214	0,465
80/10/10 Co ₃ O ₄ /CeO ₂ /ZrO ₂	2,14 - 12,4	0,463	0,157	0,620
20/40/40 Co ₃ O ₄ /CeO ₂ /ZrO ₂	3,9	0,151	0,039	0,190

Toplam gözeneklerde adsorplanan gaz hacim değeri, azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminin en son noktasında (P/P₀ = 0,99) adsorplanan/ desorplanan azot gaz hacim değerinden bulunmuştur. Elde edilen toplam gözeneklerde adsorplanan gaz hacim değerleri Çizelge 6.1' de bütün katalizörler için verilmiştir.

$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerinin toplam gözenek hacim değerleri birbiri ile karşılaştırıldığında katalizör içinde Co_3O_4 miktarındaki artışın toplam gözenek hacim değerini arttırdığı görülmüş bu durum kobaltın Ce/Zr oksit ile birleşmeyerek ayrı bir oksit fazı oluşturduğunu desteklemiştir. Genel olarak, katalizör yapısına mezogözenek yapısı fazla olan kobaltoksit eklendiğinde adsorplanan gaz hacmi yükselmiştir. Aksi şekilde Mn' nin Ce/Zr oksit fazı ile birleşerek faz oluşturması göreceli olarak toplam gözenek hacim değerinin diğer katalizörlere oranla düşük çıkmasına neden olmuştur.

$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerinde katalizör içinde Co_3O_4 miktarındaki artış ile meydana gelen değişim hazırlanmış katalizörlerde toplam gözeneklerinde adsorplanan gaz hacim değerleri büyüklük açısından mezo+mikro gözeneklerde adsorplanan gaz hacim değerindeki gibi sıralamayla aynı elde edilmiştir.

Çizelge 6.1' de verilen katalizörlere ait gözenek hacim değerleri ile Şekil 6.1' de verilen X-ışını kırınım diyagramından elde edilen sonuçlar uyumluluk göstermektedir.

Kobalt içerikli 50/25/25 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörünün Şekil 6.1' de verilen X ışını kırınımı diyagramından görüldüğü üzere kobalt fazının seryum zirkonyum fazından ayrı olarak oksit yapısı meydana getirmesi sebebiyle oluşan gözenekler seryum zirkonyum ve kobalt oksitlere ait gözeneklerdir. Mangan içerikli 50/25/25 $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizöründe ise Şekil 6.1' de verilen X ışını kırınımı diyagramından anlaşılabileceği üzere mangan iyonları kobalt iyonlarından farklı olarak ayrı bir faz oluşturmamışlar, seryum zirkonyum ile katı çözelti oluşturarak 50/25/25 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörünün verdiği toplam gözenek, mikro + mezo gözenek hacim değerlerine oranla yarı yarıya düşük olduğu görülmüştür. Bu durum mangan iyonlarının seryum zirkonyum yapısına girmesiyle oluşan yapının dengeli bir şekilde makro ve mezo gözeneklilik dağılımı meydana getirdiğini, 50/25/25 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizöründe ise birbirinden ayrı, toplamda genel olarak mezo ve mikro yapıli gözeneklerin çoğunlukta olduğu ancak gözeneklilik türleri birbirinden farklı seryum

zirkonyum ve kobalt oksit fazları olmak üzere iki oksit fazının oluştuğunu desteklemiştir.

Aynı seryum zirkonyum oranına sahip olan gümüş içerikli 50/25/25 Ag/CeO₂/ZrO₂ katalizörünün Şekil 6.1’ de verilen X ışını kırınımı diyagramından görüldüğü üzere gümüş iyonlarının seryum zirkonyum kafes yapısına girmeyerek ayrı bir metalik faz halinde çökmesi sonucu elde edilen gözeneklilik çoğunlukla oksit fazında seryum zirkonyum yapısına bağlı oluşmuştur. Bu sebeple gözenek hacim değerleri aynı seryum zirkonyum oranına sahip diğer 50/25/25 Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂ ve 50/25/25 MnO₂/CeO₂/ZrO₂ katalizöründen daha düşük olmuştur. Ayrıca 50/25/25 Ag/CeO₂/ZrO₂ katalizörüne ait mikro + mezo gözenek hacim değerlerinin makro gözenek hacim değerlerine yakın olması yönünden 50/25/25 MnO₂/CeO₂/ZrO₂ katalizörünün yarı yarıya makro ve mezo-mikro gözenek yapısına sahip olmasına benzerlik göstermiş, bu durum bu iki katalizörde aynı oranlarda kullanılan seryum zirkonyum yapısının dengeli bir mezo + makro gözenek yapısına sahip olduğunu desteklemiştir. Mangan iyonlarının gümüş iyonlarından farklı olarak seryum zirkonyum yapısına girmesi elde edilen gözenek hacim değerlerinin yükselmesine neden olmuş ancak benzer şekilde bu dengeli gözenek dağılımını etkilemediğini göstermiştir. Oysa ki 50/25/25 Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂ katalizöründe mezo + mikro gözenek hacminin neredeyse toplam gözenek hacmine yakın olması ve seryum zirkonyum yapısının dengeli gözenek dağılımı düşünüldüğünde 50/25/25 Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂ katalizöründe oluşan kobalt oksit fazının seryum zirkonyum oksit fazına göre gözenek dağılımının dengeli olmadığı, kobalt oksitlerin daha çok mezo gözenekli yapıda olduğu anlaşılmıştır.

Yüzey alan değerleri

Katalizörlerin yüzey alan ölçümleri, seçici karbon monoksit oksidasyonu reaksiyonundaki katalitik aktivite ve seçicilik sonuçları ile olan ilişkiyi belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Yüzey alanını belirlemek için kullanılan bu yöntem Bölüm 2.3.1’de verilmiştir. Katalizörlerin yüzey alan değerleri cihazda yürütülen azot adsorpsiyon verisinden elde edilmiştir. Ölçümler sonucu

elde edilen BET yüzey alan değerleri Çizelge 6.2’ de verilmiştir. Çok nokta yüzey alan değerleri azot adsorpsiyon/desorpsiyon verilerinin $0,05 < P/P_0 < 0,35$ aralığında hesaplanmıştır.

Çizelge 6.2. Katalizörlerin N₂ fizisorpsiyon çalışmalarından elde edilen yüzey alanı değerleri

Katalizör	Çok noktalı yüzey alanı (m ² /g) ($0,05 < P/P_0 < 0,35$)
50/25/25 Co ₃ O ₄ /CeO ₂ /ZrO ₂	105,4
50/25/25 MnO ₂ /CeO ₂ /ZrO ₂	142,1
50/25/25 Ag/CeO ₂ /ZrO ₂	23,61
80/10/10 Co ₃ O ₄ /CeO ₂ /ZrO ₂	77,4
20/40/40 Co ₃ O ₄ /CeO ₂ /ZrO ₂	137,4

Sonuçlar incelendiğinde aynı oranlarda hazırlanmış farklı metaloksit katalizörler arasında en yüksek yüzey alan değerinin 50/25/25 MnO₂/CeO₂/ZrO₂ katalizöründe olduğu görülmektedir. MnO₂ literatürde yer alan çalışmalarla desteklenen biçimde yüzey alanını arttırıcı bir etki yapmıştır [58]. Bu katalizörler arasında en düşük yüzey alanı değeri 50/25/25 Ag/CeO₂/ZrO₂ katalizöründe elde edilmiştir. Bunun sebebi katalizör hazırlanmasında kullanılan ısıtma işlem basamağı olan kalsinasyona bağlanabilir. Katalizörler 450 °C sıcaklığında hava ortamında kalsine edilmişlerdir. 450 °C kalsinasyon sıcaklığında oksit fazda olan gümüşün indirgenerek metalik gümüş fazına dönüşmektedir. Metalik gümüşün yüzey alanı oksit fazdaki gümüşün yüzey alanından çok düşük olduğu için bu katalizörde en düşük yüzey alanı elde edilmiştir. Bu durum Şekil 6.1’de verilen X-ışını kırınımı diyagramından elde edilen sonuca uygun olarak Ag fazının gümüş iyonunun seryum zirkonyum kafesine girmeyerek metalik olarak ayrıldığını desteklemektedir.

Farklı metaloksit molar oranlarda hazırlanmış Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂ katalizörleri arasında en yüksek yüzey alanı 20/40/40 metaloksit oranında hazırlanmış

$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörü vermiştir. Her üç oranda elde edilen yüzey alanı sonuçları incelendiğinde $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizöründe i: Co_3O_4 oranının yükselmesi ile yüzey alanı düşmüş, ii: $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ oranının yükselmesi ile de yüzey alanı yükselmiştir. Burada $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ destek olarak düşünülürse yüzey alanına katkısının çok büyük olduğu görülmektedir. Bu durum literatürde yer alan benzer çalışmalarla desteklenmektedir [41].

Farklı metaloksit molar oranlarda hazırlanmış $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerinde katalizör içinde Co_3O_4 miktarındaki artış katalizörlerin yüzey alanına düşürücü etki yapmıştır. Bu durum seryum zirkonyum fazından ayrı olarak kobaltoksit fazının oluşmasından kaynaklanmaktadır.

$\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ destek olarak düşünüldüğünde birlikte çöktürülerek hazırlanan 50/25/25 $\text{Ag}/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörü 450 °C kalsinasyon sıcaklığında metalik gümüş fazı oluşması ile literatürde yer alan çalışmalarla uyumlu şekilde yüzey alan değeri düşmüştür [51]. Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2 karşılaştırıldığında katalizörlerde toplam gözenek hacminin artmasının büyük yüzey alan değerlerini düşürdüğü görülmüştür. Literatürde yer alan çalışmalarda elde edilen benzer katalizörlerin BET yüzey alanı değerleri Çizelge 6.3' de verilmiştir.

Çizelge 6.3. Literatürde yer alan çalışmalarda elde edilen benzer katalizörlerin BET yüzey alanı değerleri

Literatür	Bileşen Yöntem Kalsinasyon Sıcaklığı	Sentezlenen Katalizör	BET Yüzey Alanı m^2/g	Çalışmada Hazırlanan Katalizörler Ve Elde Edilen BET Yüzey Alanı m^2/g Birlikte çöktürme 450 °C kalsinasyon

Thammachar ve ark. (2001) [27]	CeO ₂ - ZrO ₂ Sol – Jel 500 °C kalsinasyon	CeO ₂	101,6	20/40/40 Co ₃ O ₄ /CeO ₂ /ZrO ₂ 137,4
		Ce(0,75)/Zr(0,25)	108,4	
		Ce(0,50)/Zr(0,50)	116	
		Ce(0,25)/Zr(0,75)	120,1	50/25/25 Co ₃ O ₄ /CeO ₂ /ZrO ₂ 105,4
		ZrO ₂	79	
Liotta ve ark. (2007) [41].	Co ₃ O ₄ - CeO ₂ -ZrO ₂ Çöktürme ve birlikte çöktürme 650 °C kalsinasyon	Co ₃ O ₄	5	80/10/10 Co ₃ O ₄ /CeO ₂ /ZrO ₂ 77,4
		CeO ₂	20	
		Co ₃ O ₄ (0,30)/CeO ₂ (0,70)	28	80/10/10 Co ₃ O ₄ /CeO ₂ /ZrO ₂ 77,4
		Co ₃ O ₄ (0,30)/CeZrO _x (0,70)	36	
		Ce(0,50)/Zr(0,50)	26	
Liu ve ark. (2007) [62]	CeO ₂ -ZrO ₂ -MnO ₂ birlikte çöktürme 500 °C kalsinasyon	Ce _{0,50} Zr _{0,50} O ₂	87,7	50/25/25 MnO ₂ /CeO ₂ /ZrO ₂ 142,1
		Ce _{0,45} Zr _{0,45} Y _{0,10} O _x	105,3	
		Ce _{0,45} Zr _{0,45} Mn _{0,10} O _x	97,7	
		Ce _{0,40} Zr _{0,40} Y _{0,10} Mn _{0,10} O _x	103,3	
Jia ve ark. (2008) [38]	CeO ₂ -ZrO ₂ -MnO ₂ Sol – Jel 500 °C kalsinasyon	Mn _{0,1} Ce _{0,9} O _x	70,7	
		Mn _{0,1} Ce _{0,6} Zr _{0,3} O _x	55,1	
Picasso ve ark. (2007) [61]	Ce-Mn-Zr Birlikte çöktürme 450 °C kalsinasyon	CeO ₂	48,6	
		Ce _{0,78} Zr _{0,22} O ₂	35,3	
Kundakovic ve ark. (1998) [42]	Ce-Zr-Ag Birlikte çöktürme 450 °C kalsinasyon	CeO ₂	70,2	50/25/25 Ag/CeO ₂ /ZrO ₂ 23,61
		Ag (%5 ağırlıkça)-ZrO ₂	24,2	
		Ag (%5 ağırlıkça)-CeO ₂	12,4	

Gözenek boyut dağılımı

Katalizörlerin ortalama gözenek çapları BJH desorpsiyon metodu ile belirlenmiştir. Katalizörlerin gözenek çapı-gözenek hacim grafikleri Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'da gösterilmiştir. Çalışmada üretilen katalizörlerin gözenek boyut dağılımları Çizelge 6.4' de verilmiştir.

Katalizörlerde genel olarak ortalama gözenek çapı birden fazla değerde odaklanmıştır. Farklı metal oksit molar oranlarda hazırlanmış $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerinde katalizör içinde Co_3O_4 miktarındaki artışın gözenek çaplarında artış meydana getirdiği belirlenmiştir. En yüksek ortalama gözenek çap değerini 80/10/10 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörü vermiştir. Katalizörler yapılarında üç tane faz bulundurdıklarından birden fazla ortalama gözenek çap değeri vermişlerdir.

Çizelge 6.4’ te verilen ortalama gözenek boyut dağılımı değerleri Çizelge 6.1’ de verilen gözenek hacim değerleri ile ilişkilendirilebilir sonuçlar vermektedir. Çizelge 6.4’ te verilen tüm katalizörler arasında toplam gözenek hacim değeri en yüksek olan 80/10/10 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörü en yüksek ortalama gözenek boyutu değerini verirken $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörleri arasında değerlendirme yapıldığında kobalt oksit molar oranındaki artışın toplam gözenek hacim değerini ve ortalama gözenek boyutunu arttırdığını göstermektedir.

Çizelge 6.4. Üretilen katalizörlerin ortalama gözenek çap değerleri

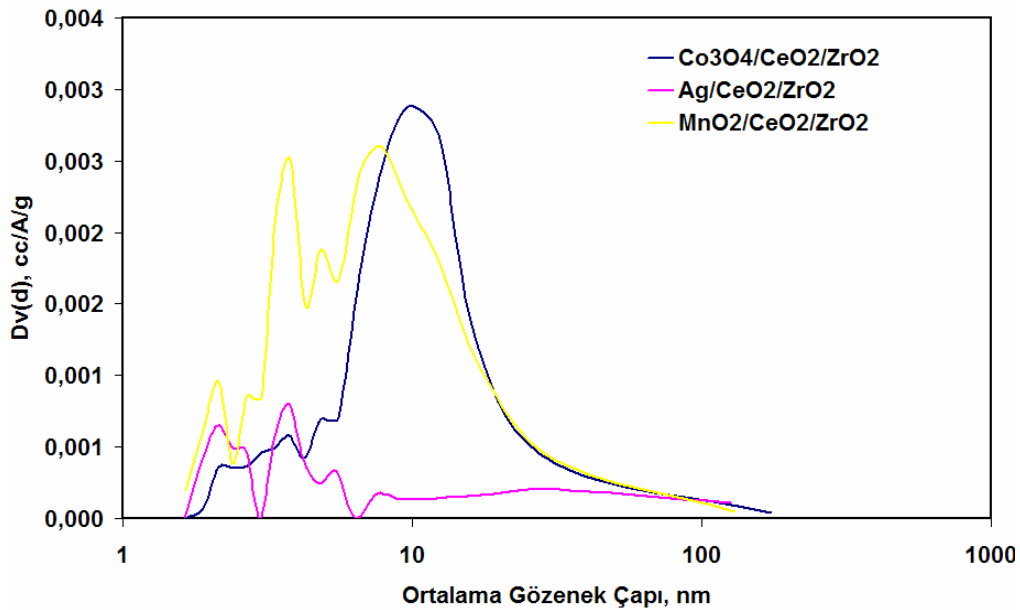
Katalizör	Ortalama Gözenek Boyutu [nm]
50/25/25 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$	9,7
50/25/25 $\text{Ag}/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$	2,1-3,7-5,4
50/25/25 $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$	2,1-3,8-4,8-7,8
80/10/10 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$	2,14-12,4
20/40/40 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$	3,9

Katalizörlerde genel olarak $2 \text{ nm} < d_{\text{ort}} < 50 \text{ nm}$ mezo gözeneklilik skalasında gözenek çapı elde edilmiştir. Genel olarak katalizörlerin tek bir ortalama gözenek çapına değil, birden fazla ortalama gözenek çapına sahip oldukları, kobaltoksit içeren katalizörlerde daha büyük gözeneklerin olduğu sonucu çıkarılmıştır.

Şekil 6.5’de 50/25/25 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$, 50/25/25 $\text{Ag}/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ ve 50/25/25 $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerinin ortalama gözenek çaplarına ilişkin gözenek

boyut dağılımları verilmiştir. Şekil 6.4’de görüldüğü üzere 50/25/25 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizöründe Çizelge 6.4’de verilen değerlere uygun olarak ortalama gözenek çapı tek bir değer etrafında yoğunlaşmış bu durum Çizelge 6.1’deki gözenek hacim değerlerinde belirtildiği gibi $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizöründe kobaltoksit ve seryum zirkonyum oksit gibi iki ayrı oksit fazın oluşumuna bağlı olarak diğer katalizörlere göre mikro ve mezo gözeneklerin makro gözeneklere oranla daha yoğun oluştuğunu desteklemiş ve oluşan gözeneklerin homojen dağıldığını göstermiştir.

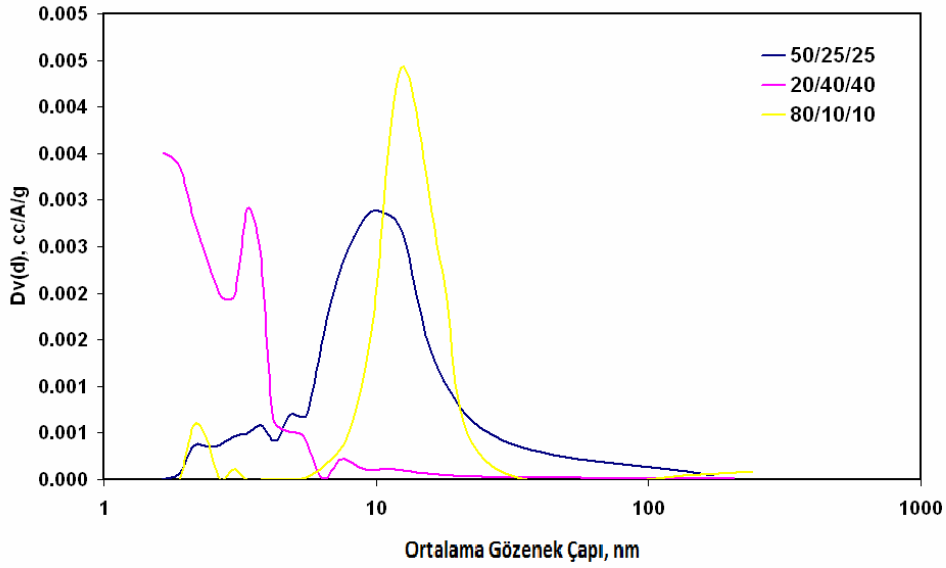
Ayrıca Çizelge 6.4’de verildiği üzere 50/25/25 $\text{Ag}/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ ve 50/25/25 $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerinde gözenek boyut dağılımı değişkenlik göstermiştir. 50/25/25 $\text{Ag}/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizöründe Ag metalik fazının $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ fazından ayrılmasına bağlı olarak gözenek çapı tek bir değer etrafında yoğunlaşmamıştır. 50/25/25 $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizöründe mangan iyonlarının seryum zirkonyum kafesine girmesi nedeniyle gözenekli yapı çoğunlukla seryum zirkonyuma bağlı olarak gelişmiştir. Bu durum mikro-mezo ve makro gözeneklerin dengeli dağılımına neden olurken elde edilen gözenek çap dağılımında değişkenlik ortaya çıkarmıştır.



Şekil 6.5. Farklı metaloksit katalizörlerin BJH desorpsiyon yöntemi ile belirlenmiş olan ortalama gözenek çapı eğrileri

Hazırlanan katalizörlerin N_2 fizorpsiyon izotermmlerinin yer aldığı Şekil 6.3 ve Şekil 6.4’ de izoterm tipleri verilen katalizörlerden 50/25/25 $Co_3O_4/CeO_2/ZrO_2$, 50/25/25 $MnO_2/CeO_2/ZrO_2$ ve 80/10/10 $Co_3O_4/CeO_2/ZrO_2$ katalizörlerine ait izotermmlerin BDDT sınıflandırması içinde (Brunauer, Emet ve Teller) V. Tip izoterme, 50/25/25 $Ag/CeO_2/ZrO_2$ katalizörünün izoterminin III. Tip izoterme, 20/40/40 $Co_3O_4/CeO_2/ZrO_2$ katalizörünün ise izotermi ise BDDT sınıflandırması içinde II. Tip izoterme benzemesi elde edilen gözenek boyut dağılım grafikleri ile genel olarak uyum göstermektedir.

Şekil 6.6’ da 20/40/40 $Co_3O_4/CeO_2/ZrO_2$, 50/25/25 $Co_3O_4/CeO_2/ZrO_2$, 80/10/10 $Co_3O_4/CeO_2/ZrO_2$, katalizörlerinin ortalama gözenek çaplarına ilişkin gözenek boyut dağılımları verilmiştir. Seryum zirkonyum oksit oranın kobaltoksit oranından düşük ya da yüksek olduğu durumda gözenek çapında değişkenlik görülmezken kobaltoksit oranıyla aynı oranda seryum zirkonyum oksit olması durumunda gözenek boyut dağılımı seryum zirkonyumun diğer gümüş ve mangan oksitlerle birlikte oluşturduğu oksit bileşiklere benzer şekilde değişken gözenek boyut dağılımı vermiştir. Farklı oranlarda hazırlanan seryum zirkonyum oksit ve kobaltoksit katalizörlerin yüzey alanı hazırlanan katalizörlerde kobaltoksit oranının artması ile düşerken gözenek hacim değerleri ve gözenek boyut dağılımı artmıştır. Bu durum gözenek boyut dağılımında, gözenek hacim değerlerinde ve yüzey alan değerlerinde yüksek değerler sağlayacak şekilde kobaltoksit ile seryum zirkonyum oksit arasında nominal bir birleşme değeri olduğunu düşündürmektedir.



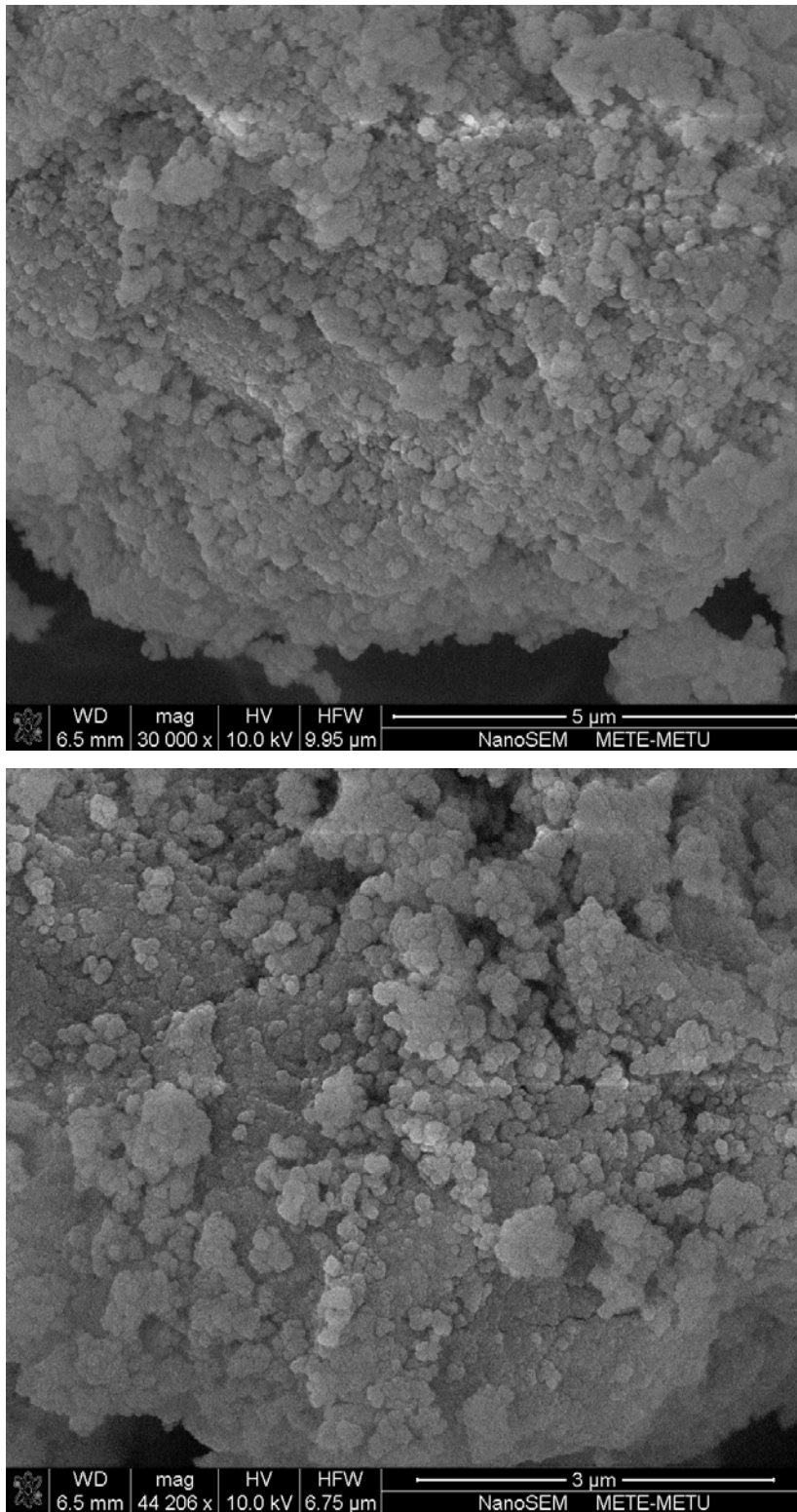
Şekil 6.6. Farklı metaloksit oranlarında hazırlanmış $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerinin BJH desorpsiyon yöntemi ile belirlenmiş olan ortalama gözenek çapı eğrileri

6.1.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçları

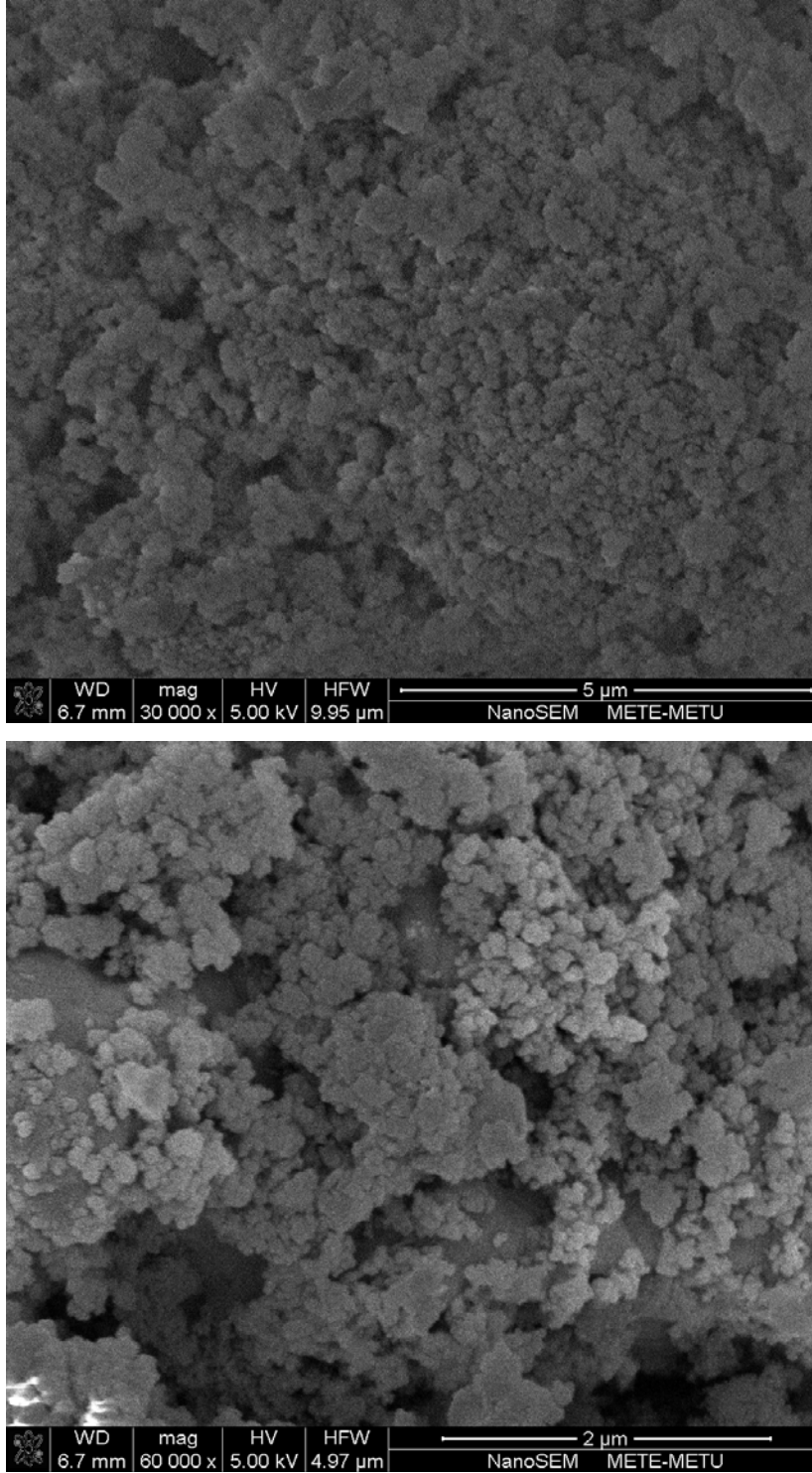
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile 50/25/25 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$, 50/25/25 $\text{Ag}/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$, 50/25/25 $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$, 20/40/40 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ ve 80/10/10 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerinin görüntüleri elde edilmiştir. SEM görüntüleri ile üretilen katalizörlerin parçacık boyutları ve yapısı incelenmiştir.

Katalizörlere ait taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları Resim 6.1- Resim 6.5’ de gösterilmiştir. Katalizörler iletken olmadıkları için analizden önce vakum altında iletken bir tabaka olan altın ile kaplanmıştır. SEM görüntülerinde taneciklerin yığılmalar içindeki şekilleri belirgin olarak görülmektedir. SEM fotoğrafları incelendiğinde beyaz parlak çizgilerin olduğu görülmektedir. Bu çizgiler altın ile kaplamanın başarısız olduğu bölgelerdir. Fotoğraflar parlak çizgilerin en az olduğu bölgeler üzerinden çekilmiştir. Katalizörlerin SEM görüntüleri 30000 kat ve 60000 kat büyütülerek çekilmiştir. 50/25/25 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$, 50/25/25 $\text{Ag}/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ ve 50/25/25 $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerinin SEM fotoğrafları incelendiğinde katalizörlerde genel olarak küresel partiküllerin olduğu, homojen bir yapı olduğu ve de partiküller arası mesafelerin ya da boşlukların az olduğu görülmektedir. Katalizörlerin yapılarındaki bu benzerlik yapılarında ortak olan CeO_2 ve ZrO_2 ’ den kaynaklanmış olabilir.

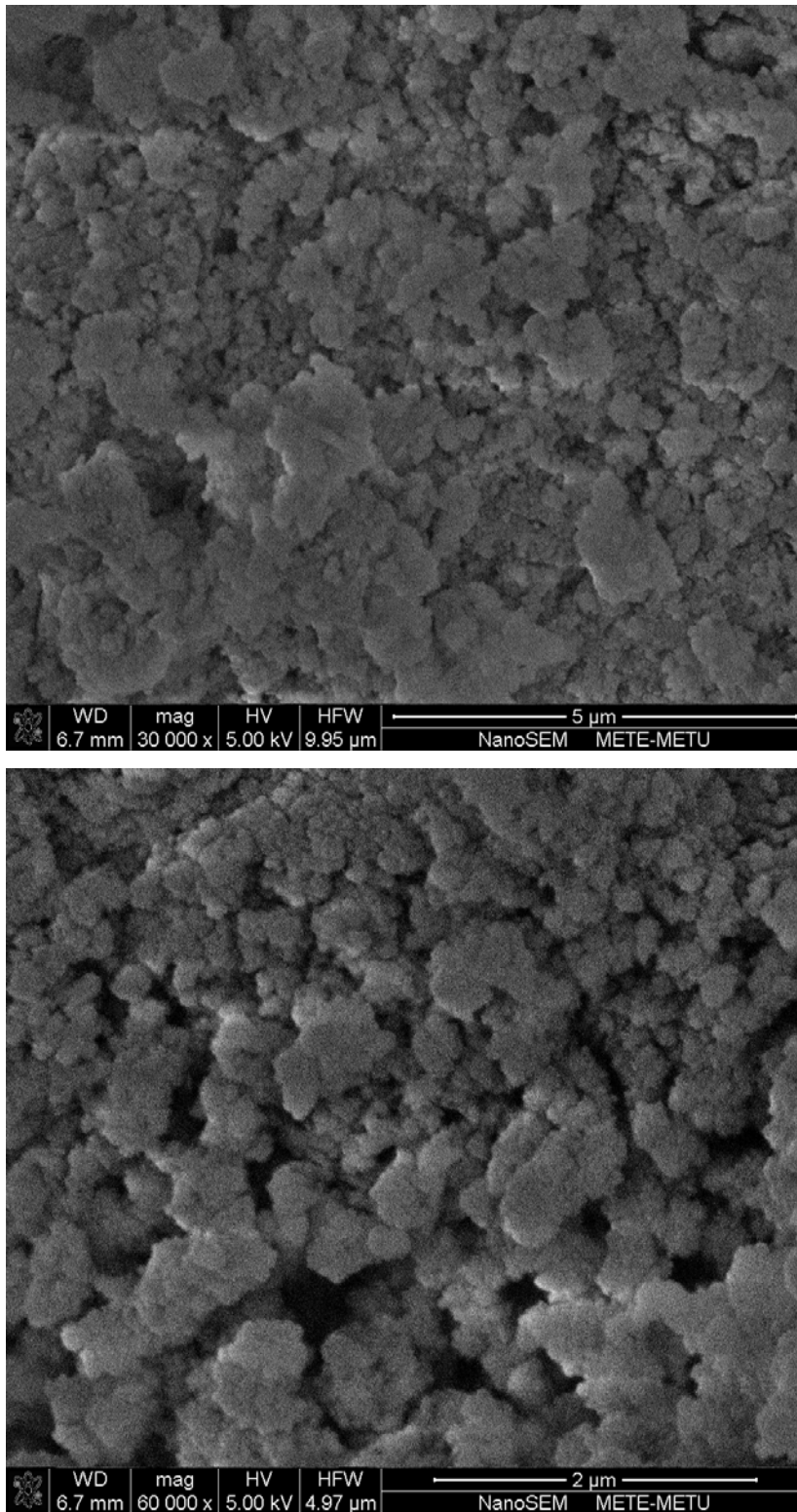
20/40/40 ve 80/10/10 oranlarında hazırlanmış olan $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörünün SEM görüntüleri incelendiğinde katalizörlerin yapısında hem büyük partiküllerin hem de bu büyük partiküller üzerinde küresel küçük partiküllerinde oluşmuş olduğu belirlenmiştir. Bu yapı katalizörün hazırlanma aşamasından ya da katalizörde değişen metaloksit molar oranlarından kaynaklanmış olabilir.



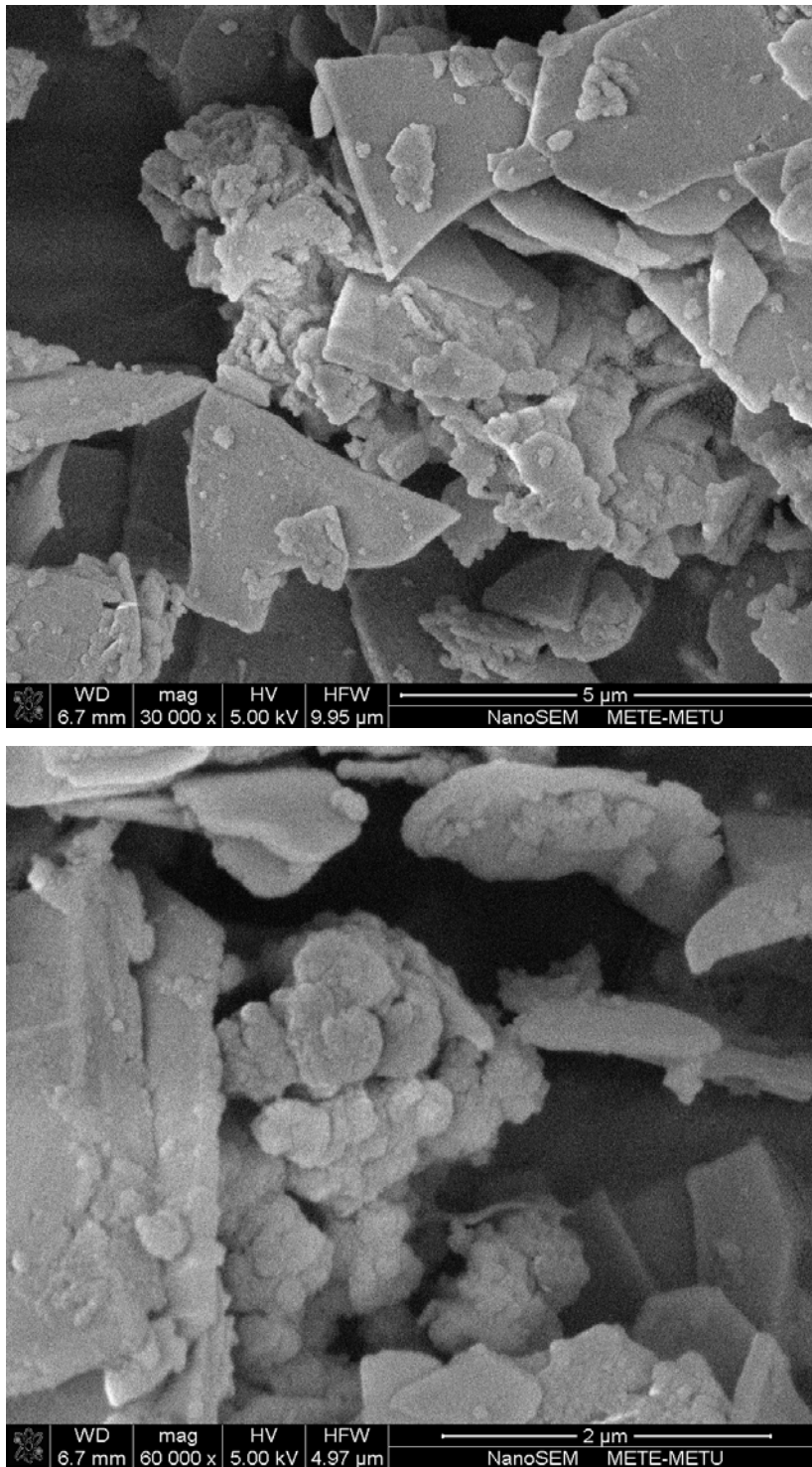
Resim 6.1. 50/25/25 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörünün SEM fotoğrafları
(a: x30000 büyütme , b:x60000 büyütme)



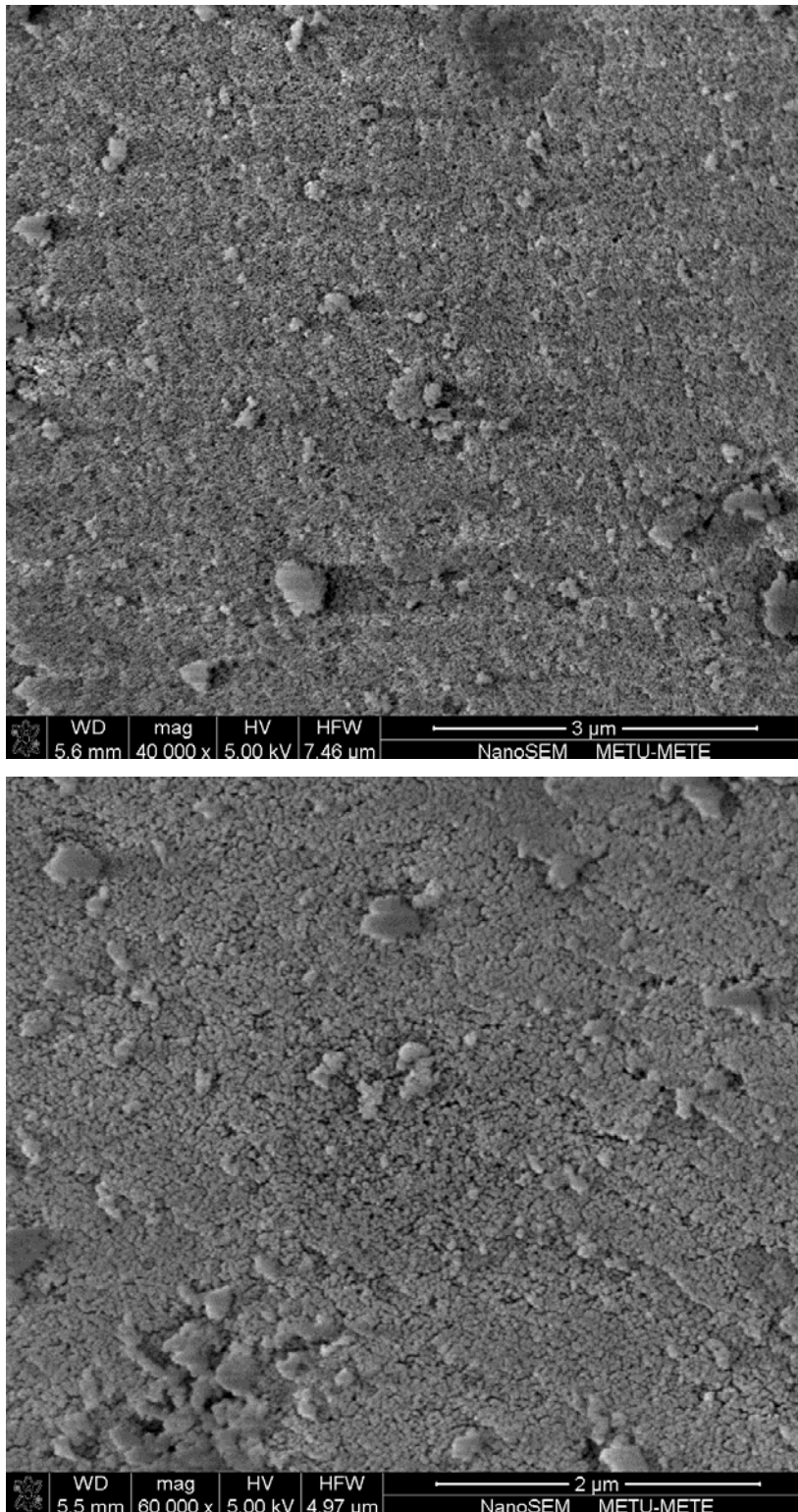
Resim 6.2. 50/25/25 Ag/CeO₂/ZrO₂ katalizörünün SEM fotoğrafları
(a: x30000 büyütme, b: x60000 büyütme)



Resim 6.3. 50/25/25 MnO₂/CeO₂/ZrO₂ katalizörünün SEM fotoğrafları
(a: x30000 büyütme, b: x60000 büyütme)



Resim 6.4. 20/40/40 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörünün SEM fotoğrafları
(a: x30000 büyütme, b: x60000 büyütme)



Resim 6.5. 80/10/10 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörünün SEM fotoğrafları
(a: x40000 büyütme, b: x60000 büyütme)

6.2. Katalitik Aktivite ve Seçicilik Çalışmaları Sonuçları

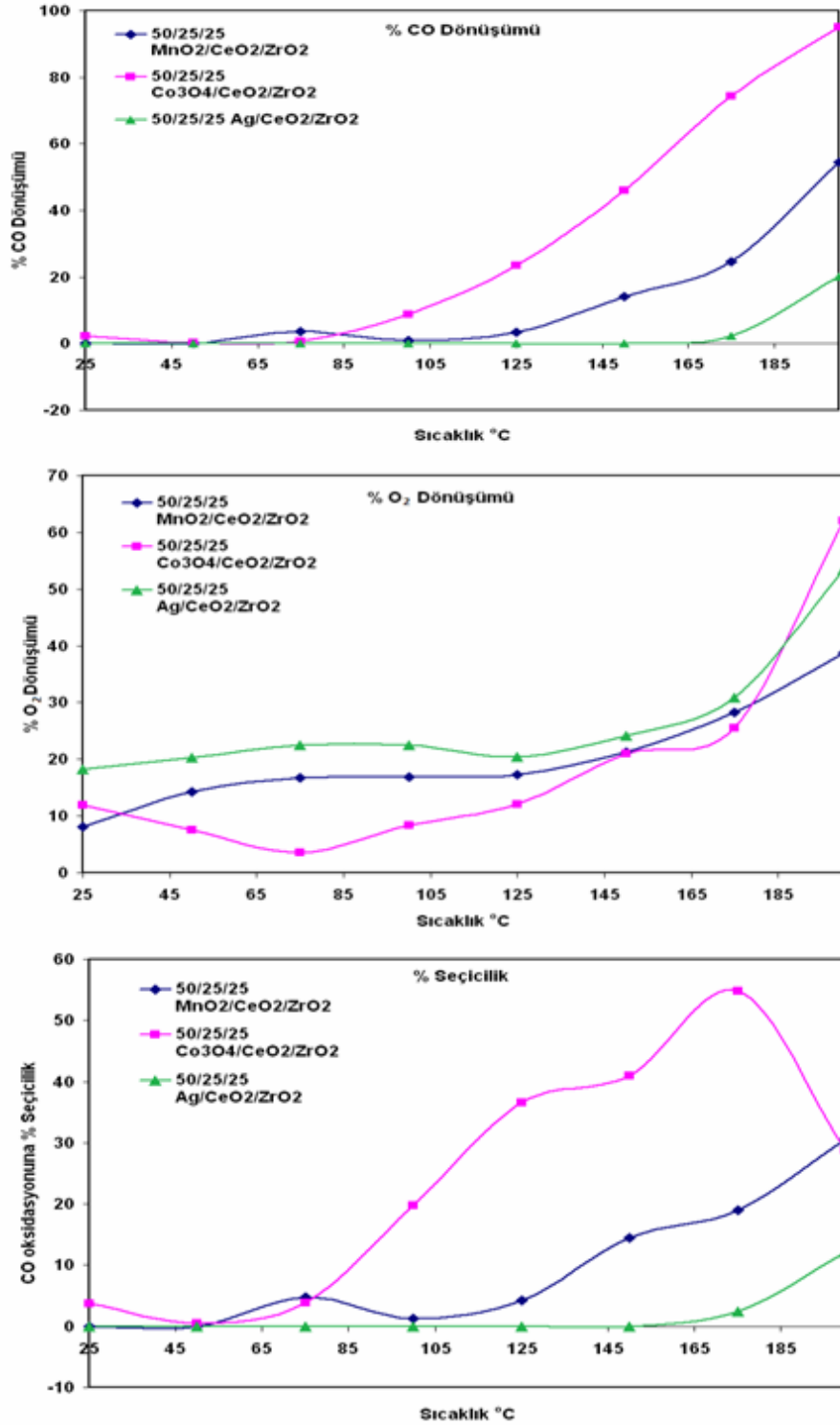
6.2.1. Seçici karbon monoksit oksidasyonu için katalitik aktivite çalışmaları sonuçları

Şekil 6.7’de 50/25/25 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$, 50/25/25 $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ ve 50/25/25 $\text{Ag}/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerinin seçici CO oksidasyonu için katalitik aktivite sonuçları gösterilmiştir. Şekil 6.7 incelendiğinde CO oksidasyonu ve seçiciliği için en yüksek değerleri 50/25/25 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörünün verdiği belirlenmiştir. Katalizörlerin üçünde de birbirine yakın oksijen dönüşümleri elde edilmiştir. Oksijen dönüşümlerinin birbirine yakın olması katalizörlerin oksit faz yapısından ve her üçünün yapısında aynı oranlarda $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ fazlarının bulunmasından kaynaklanmıştır.

50/25/25 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörü 200 °C’ de % 90’nın üzerinde CO dönüşümü ve 175 °C’ de maksimum % 55 CO oksidasyonu için seçicilik sonucu vermiştir.

50/25/25 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$, 50/25/25 $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ ve 50/25/25 $\text{Ag}/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörleri üzerinden yapılan çalışmada elde edilen dönüşüm sonuçları ile BET yüzey alanı değerleri arasında paralellik bulunmaktadır. Çizelge 6.3’ te bu üç katalizör için verilen yüzey alan değerleri arasından yüzey alan değeri en düşük olan 50/25/25 $\text{Ag}/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörü Şekil 6.7’ de görüldüğü üzere en düşük CO dönüşümü ve seçiciliği vermiştir. Genel olarak katalizörün yüzey alanı arttıkça katalitik aktiviteleri artmıştır.

50/25/25 $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ ve 50/25/25 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ karşılaştırıldığında $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörünün yüzey alanı daha yüksek olmasına rağmen $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörü daha yüksek dönüşüm ve aktivite değerleri vermiş olup bu durum düşük sıcaklık seçici CO oksidasyonu reaksiyonu için Co oksit ilavesinin Mn oksit ilavesine göre aktiviteyi daha fazla arttırdığını göstermiştir.



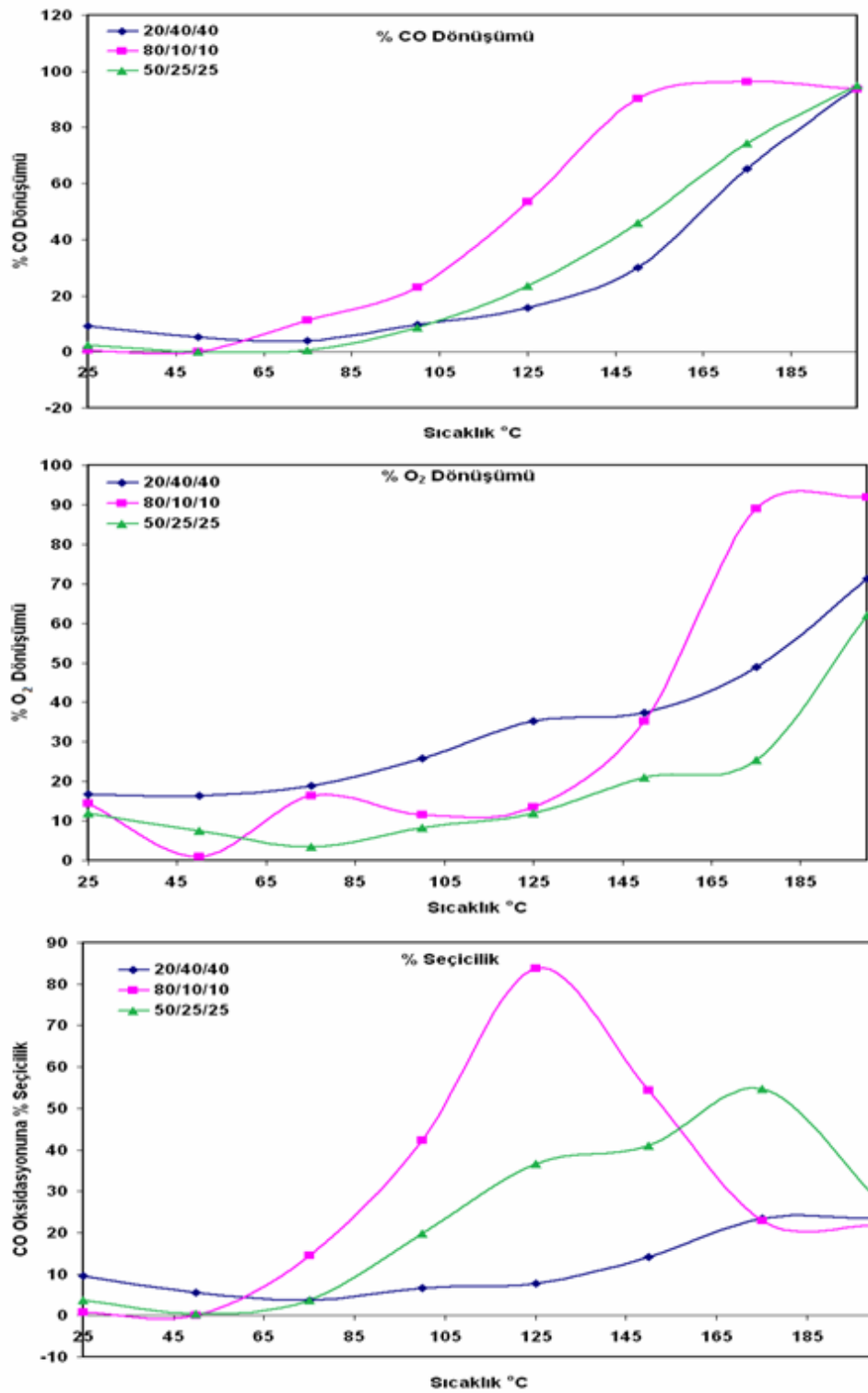
Şekil 6.7. Farklı metal/metal oksit katalizörlerinin seçici CO oksidasyonu için katalitik aktivite sonuçları (%1 CO, %2 O₂, %85 H₂, kalan He; B.H: 45000 saat⁻¹, 25 mg katalizör)

Katalizörlerin seçici CO oksidasyonu için katalitik aktiviteleri incelendikten sonra en aktif çıkan katalizör için farklı iki oranda yeniden sentez yapılmıştır.

Sonuçlar incelendiğinde 50/25/25 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörünün en iyi sonucu verdiği belirlendiğinden 20/40/40 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ ve 80/10/10 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ oranlarında katalizörler hazırlanmıştır. Bu katalizörlerin seçici CO oksidasyonu için katalitik aktivite sonuçları Şekil 6.8’de verilmiştir.

Şekil 6.8 incelendiğinde CO oksidasyonu ve seçiciliği için en yüksek değerleri 80/10/10 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörünün verdiği belirlenmiştir. Şekil 6.8’deki sonuçlar ve Çizelge 6.2’de verilen yüzey alan değerleri verilen farklı molar oranlarda hazırlanan $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörler arasında değerlendirme yapıldığında normalde yüzey alan değerinin azalmasının seçicilik ve aktivite üzerine olumsuz etki yapması beklenirken katalitik reaksiyonda aktif merkezlerin önemi gereği Co oksit oranının artmasının katalizör yüzey alanını düşürmesi sonucuna rağmen Co oksitin düşük sıcaklık seçici CO oksidasyonu reaksiyonunda seçicilik ve aktivite üzerindeki olumlu etkisi görülmektedir. Bu durum literatürde yapılan benzer çalışmalarda Co katkılı seryum zirkonyum oksit içerikli katalizör kullanılmasında Co oksit oranındaki artışın yüzey alanını düşürdüğü, Co oksit katkısının katalizörlerin morfolojik özelliklerinin ve redoks potansiyelinin katalitik aktiviteyi desteklediği, Co oksitlerin CO oksidasyonunda yüksek aktivite gösterdiğini desteklemektedir [40,41,].

80/10/10 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörü 200 °C’de % 80’nin üzerinde CO dönüşümü verirken 125°C’de maksimum % 84 CO oksidasyonu için seçicilik sonucu vermiştir. Co_3O_4 oranının katalizör yapısında artması ile katalizörün aktivitesinin yükseldiği görülmektedir. 80/10/10 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörünün maksimum seçicilik verdiği sıcaklıkta (125 °C) % O_2 dönüşümünün % 13,5 ve % CO dönüşümünün % 53,5 olduğu şekillerden okunmaktadır. Katalizörün maksimum seçicilik verdiği sıcaklıkta CO oksidasyonu için gerekli olan oksijeni katalizör yapısında bulunan oksit fazdan aldığı anlaşılmaktadır.



Şekil 6.8. Farklı metal/metal oksit oranlarında hazırlanmış $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerinin seçici CO oksidasyonu için katalitik aktivite sonuçları (%1 CO, %2 O_2 , %85 H_2 , kalan He; B.H.: 45000 saat^{-1} , 25 mg katalizör)

6.2.2. Kinetik analiz sonuçları

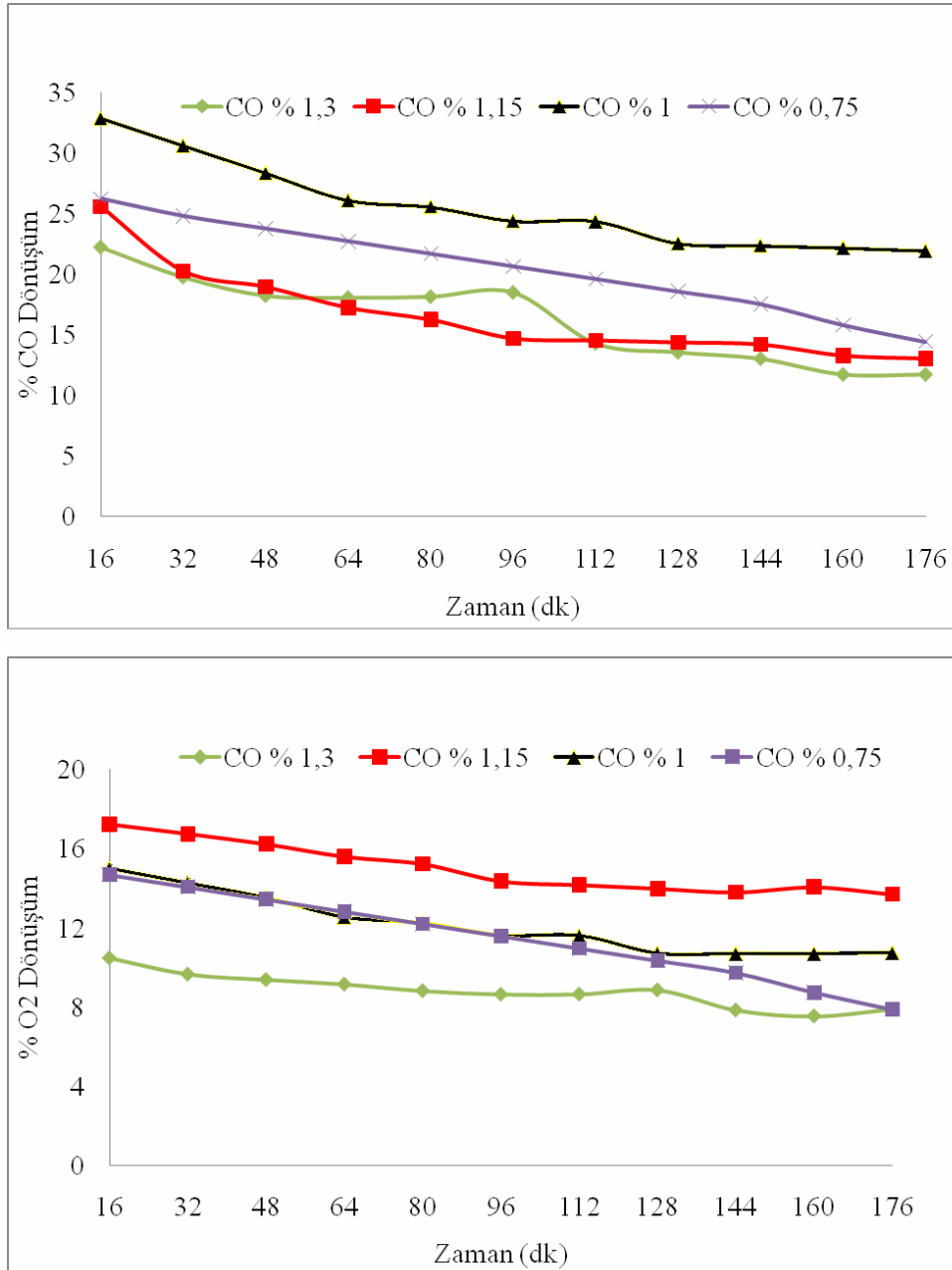
Farklı CO/O₂ besleme kompozisyonlarında seçici karbon monoksit oksidasyonu için kinetik aktivite ve seçicilik sonuçları

Katalizörlerin seçici CO oksidasyonu için katalitik aktivitelerine beslemede bulunan CO ve O₂ molar oranlarının etkisi incelenmiştir. Bunun için beslemede bulunan H₂ molar oranı % 85 değerinde sabit tutulmuş, CO oranı sabit iken O₂ oranı değiştirilmiş ve O₂ oranı sabit iken CO oranı değiştirilmiştir. Bu çalışma 100 °C’de 3 saat boyunca yapılmıştır. Çalışmalar üç farklı katalizör miktarında (15 mg, 25 mg, 35 mg) gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar grafiğe aktarılırken ortalama ağırlık bazında ortalama CO dönüşümü grafiğe geçirilmiştir. Katalizörlerin miktarına bağlı olarak farklı besleme kompozisyonlarında sabit sıcaklıkta 80/10/10 Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂ katalizörü üzerinden gerçekleştirilen seçici CO oksidasyonu için katalitik aktivite deney sonuçları EK-3’ de verilmiştir.

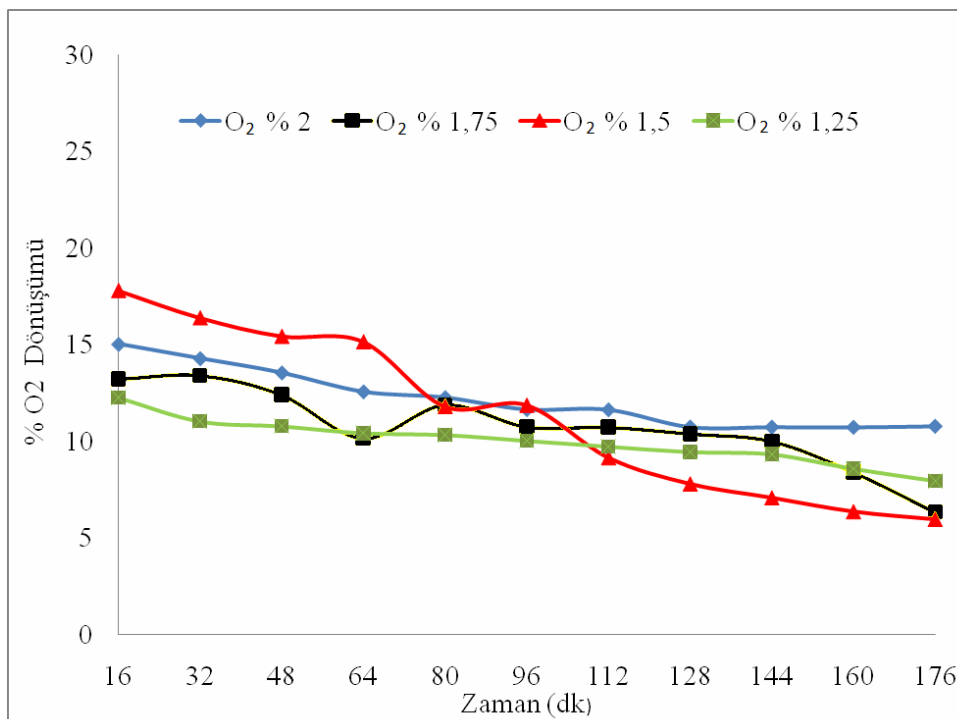
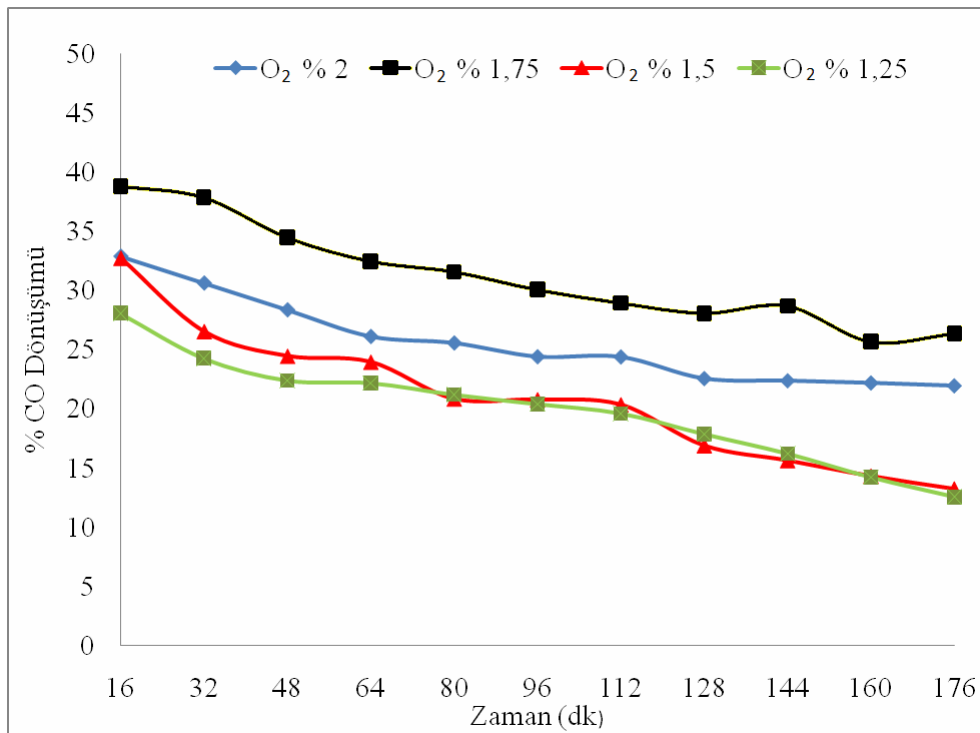
Aktivite çalışmaları süresince genel olarak katalizörlerin aktivitelerinde belirli bir süre düşüş ve sonrasında sabit kalan bir davranış gözlenmiştir. Çalışmalarda CO molar oranı % 1 değerinde sabit iken O₂ molar oranı % 1,25, % 1,5, % 1,75 değerlerinde değiştirilmiş ve O₂ molar oranı % 2 değerinde sabit olarak tutulurken CO molar oranı % 0,75, % 1,00, % 1,15, % 1,30 değerlerinde değiştirilmiştir. Deneylerde seçici CO oksidasyonu için yapılan kinetik aktivite çalışmaları da en aktif ve en seçici katalizör olarak belirlenen 80/10/10 Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂ katalizörü üzerinden gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6.9’da farklı CO oranlarında yapılan deneyler sonucunda elde edilen ortalama katalizör miktarı bazında sıcaklığın fonksiyonu olarak katalitik aktivite sonuçları görülmektedir. Katalizörde belirli bir süre sonunda beklenen şekilde aktivite azalmış ve daha sonra belirli bir değerde sabit kalmıştır. Genel olarak CO molar oranının düşmesi ile CO dönüşümünün ya da seçici CO oksidasyonu için katalitik aktivitenin yükseldiği belirlenmiştir. Şekil 6.10’da farklı O₂ oranlarında yapılan deneyler sonucunda elde edilen ortalama katalizör miktarı bazında sıcaklığın fonksiyonu olarak katalitik aktivite sonuçları görülmektedir.

O₂ molar oranının düşmesi ile CO dönüşümünün düştüğü görülmektedir. Bu durum yapıda oksit fazlar olsa bile seçici CO oksidasyonu reaksiyonu sırasında gaz fazında bulunan O₂'nin de kullanıldığı sonucunu vermektedir.



Şekil 6.9. Ortalama katalizör ağırlığında (25 mg) O₂ molar oranı sabit (% 2) CO molar oranı değiştirken zamana bağlı olarak CO ve O₂ dönüşümündeki % değişim



Şekil 6.10. Ortalama katalizör ağırlığında (25 mg) CO molar oranı sabit (% 1) O₂ molar oranı değişirken zamana bağlı olarak CO ve O₂ dönüşümündeki % değişim

Yatışkın halde izotermal seçici karbon monoksit oksidasyonu reaksiyonları

Seçici CO oksidasyon reaksiyonu çalışmaları sonucunda katalitik aktivitesi ve seçiciliği en yüksek çıkan 80/10/10 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörü ile izotermal CO oksidasyonu reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Sabit sıcaklıkta farklı CO/O_2 besleme kompozisyonlarında yapılan deney sonuçlarında elde edilen dönüşüm verileri kullanılmıştır. Deneyler sabit CO dönüşüm verileri elde edilene kadar tekrarlanarak Bölüm 5.3.3’ de ifade edilen diferansiyel reaktör varsayımı ile hesaplamaları kolaylaştırmak için reaktör % 20’ den daha küçük dönüşümleri verecek şekilde çalıştırılmıştır. PEM yakıt hücrelerinin düşük sıcaklıklarda çalıştığı göz önüne alındığından ve diferansiyel reaktör varsayımına uygun olarak katalizörlerin daha düşük sıcaklıklarda düşük dönüşüm değerleri vermesi nedeniyle reaktör sıcaklığı 100 °C’de sabit tutulmuş ve elde edilen CO dönüşüm oranları sabit hale geldiği sürenin üzerinde olması sebebiyle 3 saat süresince dönüşüm değerleri alınmıştır. Kinetik çalışmalar 7 farklı besleme kompozisyonunda ve her biri üç farklı katalizör miktarında (15 mg, 25 mg, 35 mg) tekrarlanmıştır. Reaksiyon mertebelerini belirlemek için logaritmik reaksiyon hızına karşı logaritmik P_{CO} ve P_{O_2} değerleri grafiğe geçirilmiştir.

Reaksiyon hız verileri Çizelge 6.5 ve Çizelge 6.6’da verilmiştir. Reaksiyon hızı her bir deneyde ($\mu\text{mol} / (\text{mg.s})$) olarak hesaplanmıştır.

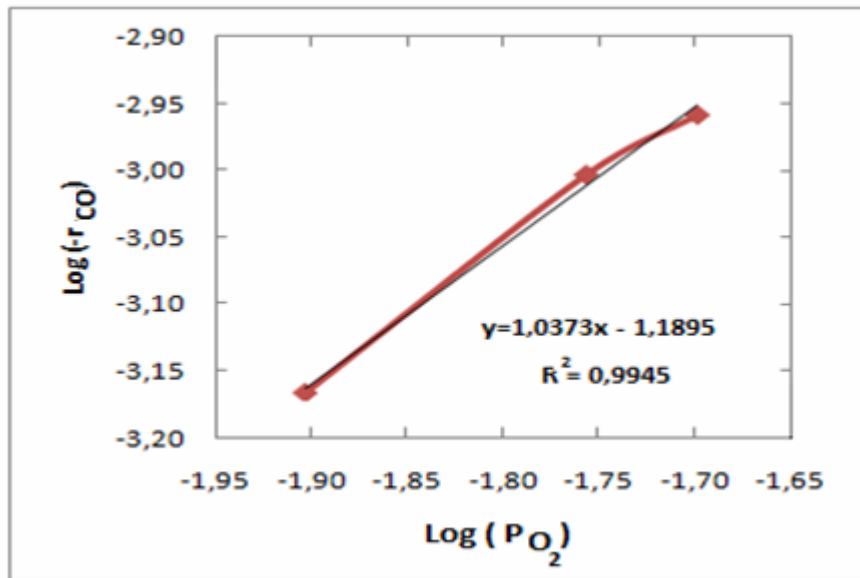
Çizelge 6.5. O₂ sabit CO değişirken elde edilen kinetik datalar

Deney No	O ₂ (%)	CO (%)	W/F _{CO} mg.s/μmol	X _{CO} /100	-r _{CO} μmol/mg.s
1	2	1,3	84,841	0,0825	8,274x10 ⁻⁴
2	2	1,3	141,402	0,1294	
3	2	1,3	197,96	0,139	
4	2	1,15	95,91	0,0425	8,157x10 ⁻⁴
5	2	1,15	159,85	0,1637	
6	2	1,15	223,8	0,1849	
7	2	1	110,29	0,1691	1,193x10 ⁻³
8	2	1	183,82	0,2245	
9	2	1	257,35	0,2646	
10	2	0,75	147,06	0,1003	5,891x10 ⁻⁴
11	2	0,75	245,1	0,1308	
12	2	0,75	343,14	0,2021	

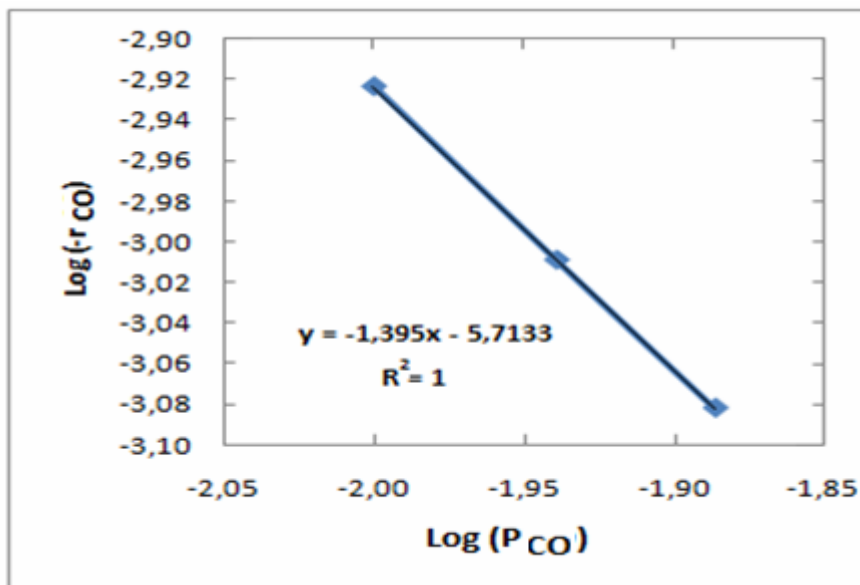
Çizelge 6.6. CO sabit O₂ değişirken elde edilen kinetik datalar

Deney No	CO (%)	O ₂ (%)	W/F _{CO} mg.s/μmol	X _{CO} /100	-r _{CO} μmol/mg.s
1	1	2	110,29	0,117	1,10 x 10 ⁻⁴
2	1	2	183,82	0,225	
3	1	2	257,35	0,265	
4	1	1,75	110,29	0,082	9,98 x 10 ⁻⁴
5	1	1,75	183,82	0,206	
6	1	1,75	257,35	0,263	
7	1	1,5	110,29	0,0735	7,208 x 10 ⁻³
8	1	1,5	183,82	0,1441	
9	1	1,5	257,35	0,1800	
10	1	1,25	110,29	0,0792	6,822 x 10 ⁻⁴
11	1	1,25	183,82	0,1481	
12	1	1,25	257,35	0,1488	

Şekil 6.11’da $\log (P_{O_2})$ ’ ye karşı $\log (-r_{CO})$ grafiği ve Şekil 6.12’de $\log (P_{CO})$ ’ ya karşı $\log (-r_{CO})$ grafiği görülmektedir.



Şekil 6.11. $\log (P_{O_2})$ ’ ye karşı $\log (-r_{CO})$ grafiği



Şekil 6.12. $\log (P_{CO})$ ’ ya karşı $\log (-r_{CO})$ grafiği

80/10/10 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizöründe O_2 molar oranına bağlı olarak reaksiyon mertebesi (+1,04) ve CO molar oranına bağlı olarak reaksiyon mertebesi (-1,4) olarak bulunmuştur (Şekil 6.11 ve Şekil 6.12).

Yapılan kinetik data analizi hesaplama sonuçlarında reaksiyon hız sabiti

$$k = 1,64 \times 10^{-4}$$

olarak belirlenmiştir.

Bu durumda reaksiyon hız ifadesi;

$$-r_{\text{CO}} = (1,64 \times 10^{-4}) \times P_{\text{H}_2} \times (P_{\text{CO}})^{-1,4} \times (P_{\text{O}_2})^{1,04} \mu\text{mol} / \text{mg.s}$$

şeklinde elde edilmiştir.

Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında seçici CO oksidasyonu kinetiği daha çok Pt içeren katalizörler üzerinde çalışılmıştır. Bu çalışmaların sonuçlarına göre genel olarak seçici CO oksidasyonu kinetiği CO kısmi basıncına negatif mertebede ve O_2 kısmi basıncına pozitif mertebede bağlı olarak bulunmuştur [65].

Kim ve ark. (2001) emdirme yöntemiyle hazırladıkları alumina destekli Pt katalizörleri üzerinde O_2 ve CO'nin konsantrasyonlarının % 0,5 - % 2 arasında değiştiği koşullarda H_2 'ce zengin gaz karışımında 150 – 350 °C arasında değişen sıcaklık aralığında seçici CO oksidasyonu üzerine yaptıkları çalışmada reaksiyon hız sabitini $1,4 \times 10^8$ olarak, CO molar oranına bağlı olarak reaksiyon mertebesi (-0.51) ve O_2 molar oranına bağlı olarak reaksiyon mertebesi (0,76) olarak bulunmuştur [30].

Wang ve ark. (2005) birlikte çöktürme yöntemiyle hazırladıkları Au (1,5)/ZnO katalizörleri üzerinde 313-393 K arasında sıcaklıklarda H_2 ' ce zengin besleme

akımında seçici CO oksidasyonu üzerinde yaptıkları seçici CO oksidasyonu reaksiyonu çalışmalarında seçici CO reaksiyon hız ifadesinde, O₂ molar oranına bağlı reaksiyon mertebesini (0,34) ve CO molar oranına bağlı olarak reaksiyon mertebesini (0,62) olarak belirlemişlerdir [33].

Oran ve ark. (2004) CO oksidasyonu için reaksiyon mertebelerini belirlemişler; Pt/ γ -Al₂O₃ katalizörü üzerinde CO' e bağlı reaksiyon mertebesini (-2,0) ve O₂' ne bağlı reaksiyon mertebesini (+1,0) olarak, Pt/CeO₂ ve Pt/CeO₂/ γ -Al₂O₃ katalizörleri üzerinden ise CO'e bağlı reaksiyon mertebelerini (-1,0) ve O₂' ne bağlı reaksiyon mertebelerini (0,0) olarak bulmuşlardır [66].

Kahlich ve ark.(1999) Au/ α -Fe₂O₃ katalizörü ile yaptıkları çalışmada seçici CO oksidasyonu için reaksiyon hız ifadesinde CO'e bağlı reaksiyon mertebesini (0,55) ve O₂' ne bağlı reaksiyon mertebesini (0,27) olarak bulmuşlardır [67].

Perti ve ark.(1985) yaptıkları çalışmada Co₃O₄/ γ -Al₂O₃ katalizörü üzerinde seçici CO oksidasyonunun kinetiğinin O₂ kısmi basıncına ve sıcaklığına bağlı olduğunu ancak CO kısmi basıncına ve sıcaklığına bağlı olmadığını bulmuşlardır [68].

Genel olarak bakıldığında bu çalışmada elde edilen kinetik sonuçların literatür ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon hız ifadesi bu çalışmadaki 80/10/10 Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂ katalizöründe de literatürde yer alan çalışmalara benzer olarak CO kısmi basıncına negatif mertebeden ve O₂ kısmi basıncına pozitif mertebeden bağlı olarak bulunmuştur.

7. SONUÇLAR

Bu çalışmada H₂'ce zengin yakıtlarda karbon monoksitin seçici oksidasyonunun kinetiği seryumoksit ve zirkonyum oksit içeren gümüş, kobaltoksit ve manganoksit katalizörleri üzerinden çalışılmıştır. İlk önce 50/25/25 molar oranlarında Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂, MnO₂/CeO₂/ZrO₂ ve Ag/CeO₂/ZrO₂ katalizörleri birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu katalizörler üzerinden karakterizasyon çalışmaları ve seçici karbonmonoksit oksidasyonu için katalitik aktivite çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Katalitik aktivite çalışmaları sonucunda en aktif ve seçici katalizör olarak 50/25/25 Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂ belirlenmiştir. Bu katalizör farklı metal oksit molar oranlarında (80/10/10 ve 20/40/40) birlikte çöktürme yöntemiyle yeniden hazırlanmış ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂ katalizörünün farklı metal oksit oranlarında hazırlanan 20/40/40, 50/25/25 ve 80/10/10 katalizörleri ile yapılan seçici karbonmonoksit oksidasyonu katalitik aktivite çalışmaları yürütülmüştür. Bu katalizörler arasında en iyi katalitik aktivite ve seçiciliği 80/10/10 Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂ katalizörü göstermiştir.

En aktif katalizör belirlendikten sonra farklı CO/O₂ molar oranlarında hazırlanmış besleme koşullarında ve farklı katalizör miktarlarında sabit sıcaklıkta seçici CO oksidasyonu için kinetik analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- X-ışını kırınım desenleri (XRD) analizleri sonucunda katalizörlerin yapısında kristal fazların oluştuğu belirlenmiştir. Genel olarak katalizör yapısında katalizör bileşimine bağlı olarak Co₃O₄, CeZrO_x, metalik Ag, MnCeZrO_x fazlarının oluştuğu;
- N₂ fizorpsiyon analizleri sonucunda katalizörlerde mikro + mezo gözenek hacminin fazla olduğu, katalizör yapısında bulunan Co₃O₄'ün molar oranının artması ile toplam gözenek hacminin arttığı; hazırlanmış tüm

katalizörler arasında 50/25/25 MnO₂/CeO₂/ZrO₂ katalizörünün en yüksek yüzey alanına sahip olduğu; katalizörlerin genel olarak mezo gözeneklilik skalası içinde ($2 \text{ nm} < d_{\text{ort}} < 50 \text{ nm}$) ortalama gözenek çapı verdiği;

- Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizleri sonucunda katalizörlerin yüzeylerinin homojen parçacık dağılımına sahip olduğu, genel olarak küresel partiküller olduğu ve yığılmaların çok az olduğu;
- Farklı metal oksit çeşitleri ile hazırlanmış katalizörler arasından seçici CO oksidasyonu için en iyi aktivite ve seçiciliği Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂ katalizörünün verdiği; farklı metal oksit oranlarında hazırlanmış Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂ katalizörleri arasında 80/10/10 Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂ katalizörünün en iyi katalitik aktiviteyi ve seçiciliği verdiği;
- Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂ katalizörü ile yapılan kinetik analiz çalışmaları sonucunda beslemede bulunan CO molar oranının düşmesi ile CO dönüşümünün yükseldiği ve beslemede bulunan O₂ molar oranının düşmesi ile de CO dönüşümün düştüğü belirlenmiştir.
- Hazırlanan katalizörler arasında en iyi aktivite ve seçiciliği veren 80/10/10 Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂ katalizörü üzerinden yürütülen seçici CO oksidasyonu reaksiyonu için yapılan kinetik analiz hesaplamaları sonucunda CO' e bağlı olarak reaksiyon mertebesinin (-1,4) ve O₂' ne bağlı olarak reaksiyon mertebesinin (+1,04) olduğu belirlenmiş ve reaksiyon hız sabiti (k) $1,64 \times 10^{-4}$ olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara bağlı olarak reaksiyon hız ifadesi;

$$-r_{\text{CO}} = (1,64 \times 10^{-4}) \times P_{\text{H}_2} \times (P_{\text{CO}})^{-1,4} \times (P_{\text{O}_2})^{1,04} \text{ } \mu\text{mol} / \text{mg.s}$$

olarak elde edilmiştir.

Bu çalışmayı takip edecek ya da destek olacak nitelikte çalışmalar yapılabilir. Farklı sıcaklıklarda izotermal seçici CO oksidasyonu çalışmaları yapılarak reaksiyon için aktivasyon enerjisi belirlenebilir.

KAYNAKLAR

1. Murzin, D., "Catalytic Kinetics", **Elsevier Science**, The Netherlands, 1-2, 35 (2005).
2. Thomas, J. M., "Principles and Practises of Heterogenous Catalysis", **WCH a Publishers Inc.**, Weinheim, 1 (1996).
3. Chorkendorff, I., "Concepts of modern catalysis and kinetics", **Wiley-VCH**, 1-4, 129 (2003).
4. Gai, P. L., "Electron Microscopy in Heterogeneous Catalysis", **Taylor&Francis**, (2002).
5. Oblad A.G., Goyal S.K., "Catalysis and Catalysts", "Chemical Processing Handbook", McKetta, J. J., **CRC Pres - Marcel Dekker Inc**, New York, 174 (1993).
6. Cole-Hamilton, D. J., "Homogeneous Catalysis – Advantages and Problems", Cole-Hamilton, D. J., Tooze R.P., "Catalyst Separation, Recovery and Recycling: Chemistry and Process Design", Vol.30., **Springer**, The Netherlands 1-4 (2006).
7. Smith, G. V., "Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry", **Academic Pres**, 2-3 (1999).
8. Adachi, G., Masui, T., "Synthesis and modification of ceria-based materials", Catalysis by Ceria and Related Materials, Vol.2, Trovarelli, A., **Imperial College Press**, 51-83 (2002).
9. Bock, C., Halvorsen, H., MacDougall, B., "Catalyst synthesis techniques", Pem fuel cell electrocatalysts and catalysts layers, Zhang, J., **Springer**, London, 447-485 (2008).
10. Catalyst characterization with spectroscopic techniques, "Studies in Surface Science and Catalysis", Volume 123, B.A. Averill, J.A. Moulijn, R.A. van Santen, P.W.N.M. van Leeuwen, **Elsevier**, The Netherlands, 489-524 (1999).
11. M. Miyahara, "Type of nitrogen isotherms and pore characteristics implied", Nanoparticle Technology Handbook, Hosokawa M., **Elsevier Science**, The Netherlands, 298-302, (2007).
12. Heck R. M., Farrauto R.J., Gulati S.T., "Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology", **Wiley**, New-Jersey, 501-526 (2004).

13. Adsorption methods for the assessment of the specific surface area, the pore size distribution and the active sites of the heterogeneous catalysts, "Studies in Surface Science and Catalysis", Volume 123, B.A. Averill, J.A. Moulijn, R.A. van Santen, P.W.N.M. van Leeuwen, **Elsevier**, The Netherlands, 543-566 (1999).
14. Brabazon D., Rafter A., "Advanced Characterization Techniques for Nanostructures", Emerging Nanotechnologies for Manufacturing, Ahmed W., Jackson M.J., **Elsevier**, UK, 55-91 (2009).
15. Peak D., "Fourier Transform Infrared Spectroscopy", "Encyclopedia of Soils in the Environment", Hillel D., **Elsevier**, USA, 80-85 (2004).
16. Subramanian A., Rodriguez-Saona L., "Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy", "Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control", Sun D., **Elsevier**, New York, 145-178 (2009).
17. Joy D.C., Howitt D.G., "Scanning Electron Microscopy", "Encyclopedia of Physical Science and Technology", Meyers R., **Elsevier**, 457-467 (2004).
18. Ma Z., Zaera F., "Characterization of Heterogeneous Catalysts", "Surface and Nanomolecular Catalysis", Richards R., **CRC Press Taylor and Francis Group**, New York, 5 (2006).
19. Braithwaite A., Smith F.J., "Chromatographic Methods", 5th Edition, **Kluwer Academic Publishers**, London, 2 (1996).
20. Kaiser M.A., Dybowski C.R., "Physicochemical Measurements by Gas Chromatography", "Modern Practice of Gas Chromatography", Grob R.L., Barry E.F., 4th Edition, **Wiley Interscience**, New Jersey, 606 (2004).
21. McNair H.M., Miller J.M., "Basic Gas Chromatography", **Wiley Interscience**, New York, 4-12 (2002).
22. Scott P.W.R., "Gas Chromatography", **Library4science – LLC, Chrom-Ed Book Series**, 2-9 (2003).
23. Martínez-Castro I., Sanz J., Dabrio M.V., "Chromatography / Gas Chromatography", "Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition", Caballero B., Finglas P., Trugo L., **Academic Press**, 1280 (2003).
24. Boyacıoğlu, T., "Katı oksit yakıt hücrelerinde elektrolit malzemesi olarak kullanılan kübik zirkonyum oksitin (c-ZrO₂) değişik oranlarda metal oksit katkıları ile oda sıcaklığındaki mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 4-22 (2007).

25. Teterycz, H., Klimkiewicz, R., “The role of Lewis acidic centers in stabilized zirconium dioxide”, *Applied Catalysis A: General* 249: 313–326 (2003).
26. Trovarelli A., “Structural properties and nonstoichiometric behavior of CeO₂”, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Vol.2, Trovarelli, A., *Imperial College Press*, 15-50 (2002).
27. Thammachart, M., Meeyoo, V., “Catalytic activity of CeO₂–ZrO₂ mixed oxide catalysts prepared via sol–gel technique: CO oxidation”, *Catalysis Today*, 68: 53–61 (2001).
28. Martorana, A., Deganello, G., “Structural evolution of Pt/ceria–zirconia TWC catalysts during the oxidation of carbon monoxide”, *Journal of Solid State Chemistry*, 177: 1268–1275 (2004).
29. Korotkikh, O., Farrauto, R., “Selective catalytic oxidation of CO in H₂: fuel cell applications”, *Catalysis Today*, 62: 249–254 (2000).
30. Kim, D.H., Lim, M.S., “Kinetics of selective CO oxidation in hydrogen-rich mixtures on Pt/alumina catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, 224: 27–38 (2002).
31. Zhang, J., Wang, Y., “Selective oxidation of CO in hydrogen rich gas over platinum–gold catalyst supported on zinc oxide for potential application in fuel cell”, *Energy Conversion and Management*, 44: 1805–1815 (2003).
32. Sedmak, G., Hocevar, S., “Kinetics of selective CO oxidation in excess of H₂ over the nanostructured Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-y} catalyst”, *Journal of Catalysis*, 213: 135–150 (2003).
33. Wang, Y.H., Zhua J.L., “Selective oxidation of CO in hydrogen-rich mixtures and kinetics investigation on platinum-gold supported on zinc oxide catalyst”, *Journal of Power Sources*, 155: 440–446 (2006).
34. Parinyaswana, A., Pongstabodee S., “Catalytic performances of Pt–Pd/CeO₂ catalysts for selective CO oxidation”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31: 1942 – 1949 (2006).
35. Ayastuy, J.L., Gonzalez-Marcos M.P., “Selective CO oxidation over Ce_xZr_{1-x}O₂ supported Pt catalysts”, *Catalysis Today*, 116: 391–399 (2006).
36. Ren, S., Hong X., “CO selective oxidation in hydrogen-rich gas over platinum catalysts”, *Fuel Processing Technology*, 88: 383–386 (2007).

37. Moreno, M., Baronetti G.T., Gonza' lez-Marcos "Kinetics of preferential CO oxidation in H₂ excess (COPROX) over CuO/CeO₂ catalysts", *International Journal of Hydroen Energy*, 33: 3538 – 3542 (2008).
38. Jia, L., Shen, M., Hao, J., Rao, T., Wang J., "Dynamic oxygen storage and release over Mn_{0.1}Ce_{0.9}O_x and Mn_{0.1}Ce_{0.6}Zr_{0.3}O_x complex compounds and structural characterization", *Journal of Alloys and Compounds*, 454: 321–326 (2008).
39. Wu X., Liang, Q., Weng, D., Fan, J., And Ran, R., "Synthesis of CeO₂–MnO_x mixed oxides and catalytic performance under oxygen-rich condition", *Catalysis Today*, 126: 430–435 (2007).
40. Liotta, L.F., Carlo Di, G., Pantelo, G., And Deganello, G., "Co₃O₄/CeO₂ and Co₃O₄/CeO₂–ZrO₂ composite catalysts for methane combustion: Correlation between morphology reduction properties and catalytic activity", *Catalysis Communications*, 6: 329-336 (2005).
41. Liotta, L.F., Carlo Di, G., Pantelo, G., And Deganello, G., "Catalytic performance of Co₃O₄/CeO₂ and Co₃O₄/CeO₂–ZrO₂ composite oxides for methane combustion: Influence of catalyst pretreatment temperature and oxygen concentration in the reaction mixture", *Applied Catalysis B: Environmental*, 70: 314–322 (2007).
42. Kundakovic L., And Flytzani-Stephanopoulos M. "Cu- and Ag-Modified Cerium Oxide Catalysts for Methane Oxidation", *Journal of Catalysis*, 179: 203–221 (1998).
43. Chan, L.H., Kim, D.H., "Kinetics of CO and H₂ oxidation over CuO-CeO₂ catalyst in H₂ mixtures with CO₂ and H₂O", *Catalysis Today*, 132: 109–116 (2008).
44. Li, M., Wang, D.H., "Kinetics of catalytic oxidation of CO over copper-manganese oxide catalyst", *Separation and Purification Technology*, 57: 147–151 (2007).
45. Özyönüm, G.N., Akin, A.N., "Kinetic Study of Selective CO Oxidation over Pt-Co-Ce/Al₂O₃ Catalyst in Hydrogen Rich Streams", *Turk J Chem*, 31: 445-453 (2007)
46. Levinspiel, O., "Chemical Reaction Engineering", 3rd Edition, *John Wiley & Sons, INC.*, 396,397 (1999).
47. Cant, N.W., Ossipoff, N.J., "Cobalt promotion of Au/TiO₂ catalysts for the reaction of carbon monoxide with oxygen and nitrogen oxides", *Catalysis Today*, 36: 125-133 (1997).

48. Han, Y.-F., Kinne, M., “Selective oxidation of CO on Ru/ γ -Al₂O₃ in methanol reformat at low temperatures”, ***Applied Catalysis B: Environmental***, 52: 123-134 (2004).
49. Armelao, L., Davide, B., And Silvia, G., “Cobalt oxide based films:sol gel synthesis and characterization”, ***Journal of Non-Crystalline Solids***, 293-295: 477-482 (2001).
50. Bahlawane, N., Rivera E.F., Kohse-Höinghaus, K., Brechling, A., And Kleineberg, U., “Characterization and tests of planar Co₃O₄ model catalysts prepared by chemical vapor deposition”, ***Applied Catalysis B: Environmental***, 53: 245–255 (2004).
51. Shaheen, W.M., Selim M.M., “Thermal characterization and catalytic properties of the ZnO–Co₃O₄/Al₂O₃ system”, ***International Journal of Inorganic Materials***, 3: 417–425 (2001).
52. Tanuma, T., Okamoto, H., Ohnishi, K., Morikawa, S., And Suzuki T., “Activated zirconium oxide catalysts to synthesize dichloropentafluoropropane by the reaction of dichlorofluoromethane with tetrafluoroethylene”, ***Applied Catalysis***, A: General 359: 158–164 (2009).
53. Yilmazbayhan, A., Motta, A.T., Comstock, R.J., Sabol,G.P., Lai, B., And Cai, Z., “Structure of zirconium alloy oxides formed in pure water studied with synchrotron radiation and optical microscopy: relation to corrosion rate” ***Journal of Nuclear Materials***, 324: 6–22 (2004).
54. Amin, N.A.S., And Chong, C.M., “SCR of NO with C₃H₆ in the presence of excess O₂ over Cu/Ag/CeO₂-ZrO₂ catalyst”, ***Chemical Engineering Journal***, 113: 13–25 (2005).
55. Rivers, S.B., Bernhardt, G., Wright, M.W., Frankel, D.J., Steeves, M.M., And Lad, R.J., “Structure, conductivity, and optical absorption of Ag_{2-x}O films”, ***Thin Solid Films***, 515: 8684–8688 (2007).
56. Güldür, Ç., Balıkcı, F., “Selective carbon monoxide oxidation over Ag-based composite oxides” ***International Journal of Hydrogen Energy*** 27: 219–224 (2002).
57. Jin,G., Lu, G., Guo, Y., Guo Y, Wang, J., And Liu, X, “Direct epoxidation of propylene with molecular oxygen over Ag–MoO₃/ZrO₂ catalyst”, ***Catalysis Today***, 93–95: 173–182 (2004).
58. Aneggi, E., Llorca, J., de Leitenburg, C., Dolcetti, G., And Trovarelli, A., “Soot combustion over silver-supported catalysts”, ***Applied Catalysis B: Environmental***, 91: 489–498 (2009).

59. Ting, R., Shen, M., Jia, L., Hao, J., And Wang, J., "Oxidation of ethanol over Mn–Ce–O and Mn–Ce–Zr–O complex compounds synthesized by sol-gel method", *Catalysis Communications*, 8: 1743–1747 (2007).
60. Bampenrat, A., Meeyoo, V., Kitiyanan B., Rangsunvigit, P., And Rirksomboon, T., "Naphthalene steam reforming over Mn-doped CeO₂–ZrO₂ supported nickel catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 373: 154–159 (2010).
61. Picasso, G., Guti'erez, M., Pina, M.P., And Herguido J., "Preparation and characterization of Ce-Zr and Ce-Mn based oxides for *n*-hexane combustion: Application to catalytic membrane reactors", *Chemical Engineering Journal*, 126: 119–130 (2007).
62. Liu, Z.M., Wang, J.L., Zhong, J.B., Chen, Y.Q., Yan, S.H., And Gong, M.C., "Catalytic combustion of toluene over platinum supported on Ce–Zr–O solid solution modified by Y and Mn", *Journal of Hazardous Materials*, 149: 742–746 (2007).
63. Limin, S., Wei, C., Fenfen, Q., Jinyan, H., And Minmin L., "Catalytic performance for methane combustion of supported Mn-Ce mixed oxides", *Journal of Rare Earths*, Vol. 26, No. 6: 836 (2008).
64. Xuesong, L., Jiqing, L., Kun, Q., Weixin, H., And Mengfei, L., "A comparative study of formaldehyde and carbon monoxide complete oxidation on MnO_x-CeO₂ catalysts", *Journal of Rare Earths*, Vol. 27, No. 3, 418 (2009).
65. Keulks, G. W. and Chang, C. C., "The kinetics and machanism of carbon monoxide oxidation over silver catalysts", *The Journal Of Physical Chemistry*, 74 (13): 2590-2595 (1970).
66. Oran, U. And Uner, D., "Mechanisms of CO oxidation reaction and effect of chlorine ions on the CO oxidation reaction over Pt/CeO₂ and Pt/CeO₂/γ-Al₂O₃ catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 54(3): 183-191 (2004).
67. Kahlich, M.J., Gastaiger.H.A. ve Behm. R.J., "Kinetics of the selective low-temperature oxidation in H₂-Rich Gas over Au/α-Fe₂O₃", *Journal of Catalysis*, 182: 430-440 (1999).
68. Perti, D., Kabel, R. L., McCarthy, G. J., "Kinetics of Co oxidation over Co₃O₄/γ-Al₂O₃: Part I: Steady State, Part II: Reactor Dynamics, Part III: Machanism", *AIChE Journal*, 31 (9): 1420-1440 (1985).

EKLER

EK-1 Katalizör hazırlamak için gerekli kimyasal maddelerin miktarlarının hesaplanması

Örnek: 50/25/25 Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂ katalizörü için yapılan hesaplama

1. Kullanılan kimyasal maddeler

$$\text{MA (Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O)} = 291.03 \text{ g/gmol}$$

$$\text{MA (Ce(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O)} = 434,21 \text{ g/gmol}$$

$$\text{MA (ZrO(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O)} = 169,25 \text{ g/gmol}$$

(MA= Moleküler Ağırlık)

2. 4 g 50/25/25 molar oranda Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂ katalizörü hazırlamak için gerekli olan kimyasal maddelerin miktarlarının hesaplanması

$$\text{MA Co}_3\text{O}_4 = 240.816 \text{ g/gmol}$$

$$\text{MA CeO}_2 = 172.1138 \text{ g/gmol}$$

$$\text{MA ZrO}_2 = 123.2228 \text{ g/gmol}$$

$$\text{W\% Co}_3\text{O}_4 = \left(\frac{0.50 \times 240.816}{0.25 \times 172.1138 + 0.25 \times 123.2228 + 0.50 \times 240.816} \right)$$

$$\text{W\% Co}_3\text{O}_4 = \left(\frac{120,4}{194,234} \right)$$

$$\text{W\% Co}_3\text{O}_4 = 0,62$$

$$\text{W\% CeO}_2 = \left(\frac{0.25 \times 172.1138}{194,234} \right)$$

$$\text{W\% CeO}_2 = 0,221$$

$$\text{W\% ZrO}_2 = \left(\frac{0.25 \times 123,2228}{194,234} \right)$$

$$\text{W\% ZrO}_2 = 0,159$$

EK-1 (Devam) Katalizör hazırlamak için gerekli kimyasal maddelerin miktarlarının hesaplanması

$$0,62 \frac{gCo_3O_4}{gkatalizör} \frac{1gmolCo_3O_4}{240.816gCo_3O_4} \times \frac{3gmolCo}{1gmolCo_3O_4} \times \frac{1gmolCo(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1gmolCo} \times \frac{291,03gCo(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1gmolCo(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}$$

$$= 2,248 \frac{gCo(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{gkatalizör}$$

$$4 \text{ g katalizör hazırlamak için} = 2,248 \frac{gCo(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{gkatalizör} \times 4gkatalizör$$

$$= 8,892g Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$$

$$0,221 \frac{gCeO_2}{gkatalizör} \times \frac{gmolCeO_2}{172.1138gCeO_2} \times \frac{1gmolCe}{1gmolCeO_2} \times \frac{1gmolCe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1gmolCe} \times \frac{434.2gCe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1gmolCe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}$$

$$= 0,057 \frac{gCe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{gkatalizör}$$

$$4 \text{ g katalizör hazırlamak için} = 0,057 \frac{gCe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{gkatalizör} \times 4gkatalizör$$

$$= 2,228 \text{ g Ce(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O$$

$$0,159 \frac{gZrO_2}{gkatalizör} \times \frac{gmolZrO_2}{123,2228gZrO_2} \times \frac{1gmolZr}{1gmolZrO_2} \times \frac{1gmolZr(NO_3)_2 \cdot H_2O}{1gmolZr} \times \frac{169,25gZr(NO_3)_2 \cdot H_2O}{1gmolZr(NO_3)_2 \cdot H_2O}$$

EK-1 (Devam) Katalizör hazırlamak için gerekli kimyasal maddelerin miktarlarının hesaplanması

$$= 0,218 \frac{gZr(NO_3)_2.H_2O}{gkatalizör}$$

$$4 \text{ g katalizör hazırlamak için} = 0,218 \frac{gZr(NO_3)_2.H_2O}{gkatalizör} \times 4gkatalizör$$

$$= 0,872 \text{ g } Zr(NO_3)_2.H_2O$$

Toplam katı madde miktarı= 8,892 + 2,228 + 0,872 = 11,992 g

Nitrat hammaddelerinden gelen Hidrat suyu miktarı

$$= 6 \times 8,892 + 6 \times 2,228 + 0,872$$

$$= 23,312 \text{ g}$$

3. 0,1 M Metal tuz özeltisini hazırlamak için gerekli olan çözücü miktarı

$$0.1M = \frac{\frac{8,892}{291,03} + \frac{2,228}{434,2} + \frac{0,832}{169,25}}{V_T} \times 1000$$

$$V_T = 411,8ml$$

(Katı madde miktarı + Hidrat Suyu miktarı) çıkarıldığında:

$$V_{Gerçek} = 411,8 - 11,392 - 23,312$$

$$V_{Gerçek} = 376,496ml$$

EK-2 Kinetik analiz hesaplamaları

Reaktör “diferansiyel reaktör” varsayımı yapılarak diferansiyel analiz yapılmıştır.

$$-r_A = \frac{dX_A}{d\left(\frac{W}{F_{A_0}}\right)} \quad \text{katalizör ağırlığına bağlı olarak reaksiyon hızı}$$

Diferansiyel reaktörde

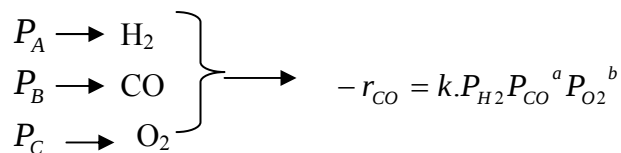
$$r_A dV = F_{A_0} dX_A$$

$$r_A = F_{A_0} \frac{dX_A}{dV}$$

$$r_A = \frac{dX_A}{d\left(\frac{V}{F_{A_0}}\right)} \quad \text{reaktör hacmine bağlı reaksiyon hızı}$$

$$r_A = \frac{dX_A}{d\left(\frac{W}{F_{A_0}}\right)} \quad \text{katalizör miktarına bağlı (W) reaksiyon hızı}$$

$$-r_A = k.P_A.P_B^a.P_C^b$$



Burada;

a= CO’e bağlı olarak reaksiyon mertebesi,

b=O₂’e bağlı olarak reaksiyon mertebesi

olmaktadır.

EK-2 (devam) Kinetik analiz hesaplamaları

Bu çalışmada

Q_T = hacimsel akış hızı = 25 ml/dk değeri ml/sn 'ye çevrilirse;

$$Q_T = 25 \text{ ml/dk} \times 1 \text{ dk}/60 \text{ sn} \implies Q_T = 0,417 \text{ ml/sn} = 0,417 \times 10^{-3} \text{ L/sn}$$

$$T = 100 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T = 100 + 273 = 373 \text{ K}$$

$$P = 1 \text{ atm}$$

Reaktöre giren beslemedeki toplam mol sayısı ideal gaz denkleminde bulunursa;

$$P_T \cdot V_T = n_T \cdot R \cdot T$$

$$1 \times (0,417 \times 10^{-3}) = n_T \times 0,082 \times 373$$

$$n_T = 1,36 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 10^6 \text{ } \mu\text{mol}/1 \text{ mol}$$

$$n_T = 13,6 \text{ } \mu\text{mol}$$

Örnek olarak CO beslemede %1 mol oranında bulunmaktadır, buna göre toplam mol miktarının % 1' i CO olur;

$$n_{CO} = 0,01 \times 13,6$$

$$n_{CO} = 0,136 \text{ } \mu\text{mol CO beslemede girendir.}$$

1 sn'de CO'nin molar akış hızı olan F_{CO} ise;

$$F_{CO} = 0,136 \text{ } \mu\text{mol/sn dir.}$$

Bu durumda %1 CO ve 25 mg katalizör ağırlığı için $W/F_{cat.}$;

$$W/F_{cat.} = (25 \text{ mg}) / (0,136 \text{ mol/sn}) = 183,4 \text{ mg}/(\text{mol/sn})$$

olur.

EK-2 (devam) Kinetik analiz hesaplamaları

Herhangi bir (t) anındaki CO dönüm oranında reaksiyon hızı

$$-r_{CO} = \frac{(X_{CO})_{orta.}}{\left(\frac{W}{F_{CO}}\right)_{ort}} \text{ hesaplanır.}$$

Burada $(X_{CO})_{ort.} = 15 \text{ mg}$, 25 mg ve 35 mg katalizör ağırlıklarında elde edilen CO dönüşümlerinin toplamının aritmetik ortalamasıdır.

$\left(\frac{W}{F_{CO}}\right)_{ort}$ yine her üç katalizör ağırlığında elde edilen değerlerin toplamının aritmetik ortalamasıdır.

Benzer şekilde elde edilen tüm verilerle $\left(\frac{W}{F_{CO}}\right)_{ort}$ ya karşı $(-r_{CO})$ değerleri

hesaplanarak Bölüm 6.2.2’de verilen Çizelge 6.5 ve Çizelge 6.6 hazırlanmış reaksiyon dataları elde edilmiştir.

CO oranı sabitken elde edilen (P_{O_2}) ve $(-r_A)$ verilerinden

$$-r_A = k.P_{H_2}(P_{CO})^a(P_{O_2})^b$$

$$-r_A = \underbrace{k.P_{H_2}(P_{CO})^a}_K(P_{O_2})^b$$

$$-r_A = K.(P_{O_2})^b$$

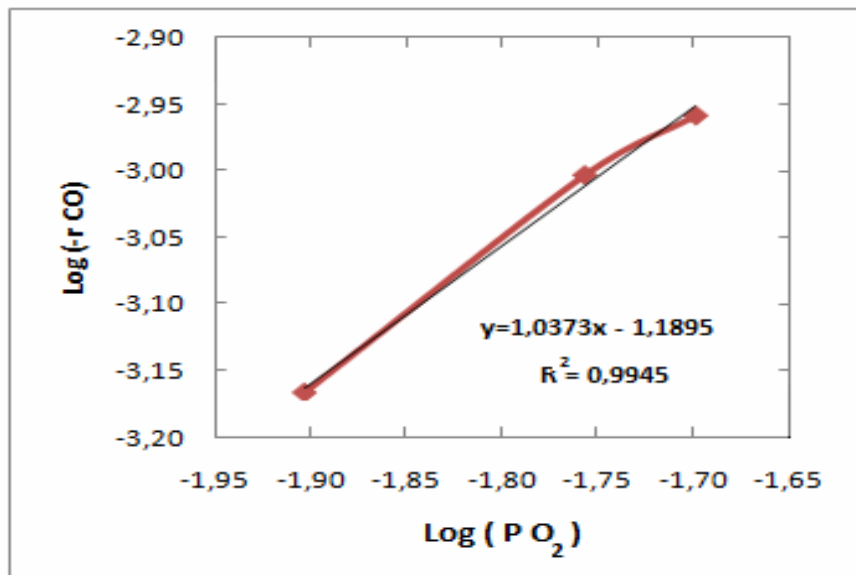
$$\log(-r_A) = \log K + b \log(P_{O_2})$$

EK-2 (devam) Kinetik analiz hesaplamaları

Çizelge 2.1. CO sabit O₂ değişirken elde edilen kinetik datalar

O ₂	-r _A	P _{O2}	log(-r _A)	log(P _{O2})
2	1,10x10 ³	0,02	-2,9584	-1,699
1,75	9,95x10 ⁴	0,0175	-3,003	-1,757
1,5	7,208x10 ⁴	0,015	-3,1422	-1,824
1,25	6,822x10 ⁴	0,0125	-3,1661	-1,903

$\log(-r_A) = \log K + b \log(P_{O_2})$ eşitliği logaritmik olarak grafik haline getirildiğinde;

Şekil 2.1. log (P_{O2})' ye karşı log (-r_{co}) grafiği

b ve K elde edilir.
 $y = 1,0373x - 1,1895$

EK-2 (devam) Kinetik analiz hesaplamaları

O₂ oranı sabitken elde edilen P_{O₂} ve (-r_A) verilerinde;

$$-r_A = k \cdot P_{H_2} \cdot (P_{CO})^a \cdot (P_{O_2})^b$$

$$-r_A = \underbrace{[k \cdot P_{H_2} \cdot (P_{O_2})^b]}_X \cdot (P_{CO})^a$$

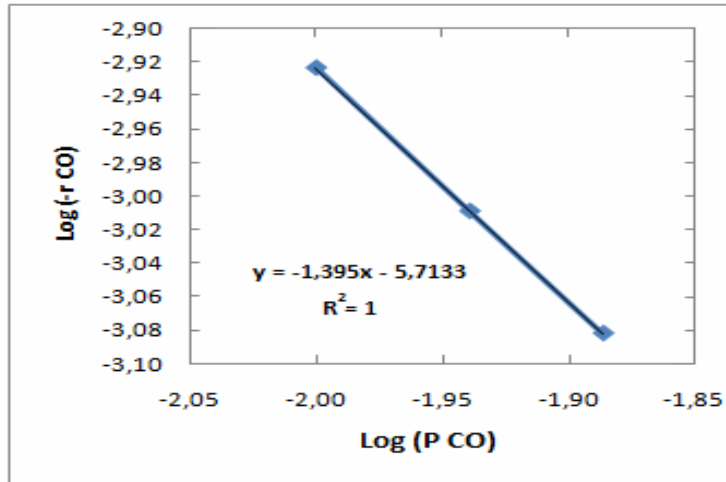
$$-r_A = X \cdot (P_{CO})^a$$

$$\log(-r_A) = \log X + a \log P_{CO}$$

Çizelge 2.2. O₂ sabit CO değişirken elde edilen kinetik datalar

P _{co}	-r _A	log(r _A)	log(P _{co})
0,013	8,274x10 ⁴	-3,082	-1,886
1,0115	8,1576x10 ⁴	-3,0884	-1,939
0,01	1,193x10 ³	-2,923	-2
0,0075	5,891x10 ⁴	-3,229	-1,124

log(-r_A)=logX + alogP_{CO} eşitliği logaritmik olarak grafik haline getirildiğinde;



Şekil 2.2. log (P_{co}) ya karşı log (-r_{co}) grafiği

a ve X elde edilir.

$$y = -1,395x - 5,7133$$

EK-2 (devam) Kinetik analiz hesaplamaları

Şekil 2.1 ve Şekil 2.2' deki grafiklerden;

$$O_2 \text{ (sabit), CO (değişken)} \rightarrow y = -1,395x - 5,7133 \quad \text{-----}(1)$$

$$O_2 \text{ (değişken), CO (sabit)} \rightarrow y = 1,0373x - 1,1895 \quad \text{-----}(2)$$

denklemleri elde edilir.

$$-r_{CO} = k \cdot P_{H_2} \cdot (P_{CO})^a \cdot (P_{O_2})^b$$

Burada;

P_{H_2} = H_2 'nin kısmi basıncı

P_{CO} = CO'in kısmi basıncı

P_{O_2} = O_2 'nin kısmi basıncı

olarak geçer.

$$(1) \text{ nolu denklemin eğiminden eğim} = a \implies a = -1,395$$

$$(2) \text{ nolu denklemin eğiminden eğim} = b \implies b = 1,0373 \text{ elde edilir.}$$

$$(1) \text{ nolu denklemin kayması} \implies \log(x) = k \cdot P_{H_2} \cdot (P_{O_2})^b = -5,7113$$

$$(2) \text{ nolu denklemin kayması} \implies \log(K) = k \cdot P_{H_2} \cdot (P_{CO})^a = -1,1895 \text{ dir.}$$

Bu durumda reaksiyon hız ifadesi:

$$-r_A = k \cdot P_{H_2} \cdot (P_{CO})^{-1,395} \cdot (P_{O_2})^{1,0373} \text{ olarak elde edilir.}$$

Reaksiyon mertebesi yuvarlanırsa:

$$-r_A = k \cdot P_{H_2} \cdot (P_{CO})^{-1,4} \cdot (P_{O_2})^1 \text{ elde edilir.}$$

EK-2 (devam) Kinetik analiz hesaplamaları

Reaksiyon hız sabiti k'nın bulunması:

Beslemenin toplam basıncı $P_T = 1$ atm dir.

H₂'nin kısmi buhar basıncı $P_{H_2} = y_{H_2} \cdot P_T$ $P_{H_2} = 0,85 \times 1 = 0,85$ atm

CO'nin kısmi buhar basıncı $P_{CO} = 0,01 \times 1$ $P_{CO} = 0,01$ atm

O₂'in kısmi buhar basıncı $P_{O_2} = 0,02 \times 1$ $P_{O_2} = 0,02$ atm

Şekil 2.1 ve Şekil 2.2' deki grafiklerdeki kaymalarda;

$$\log X = -5,7113 \implies X = 1,94 \times 10^{-6} \text{ dir.}$$

$$\log K = -1,18953 \implies K = 0,085 \text{ dir.}$$

$$X = k \cdot P_{H_2} \cdot (P_{O_2})^1$$

$$1,94 \times 10^{-6} = k \cdot (0,85) \cdot (0,02)^1 \quad k' = 1,69 \times 10^{-4}$$

$$K = k \cdot P_{H_2} \cdot (P_{CO})^{-1,4}$$

$$0,085 = k \cdot (0,85) (0,01)^{-1,4} \quad k'' = 1,58 \times 10^{-4}$$

$$\text{Ortalama } k = \frac{k' + k''}{2}$$

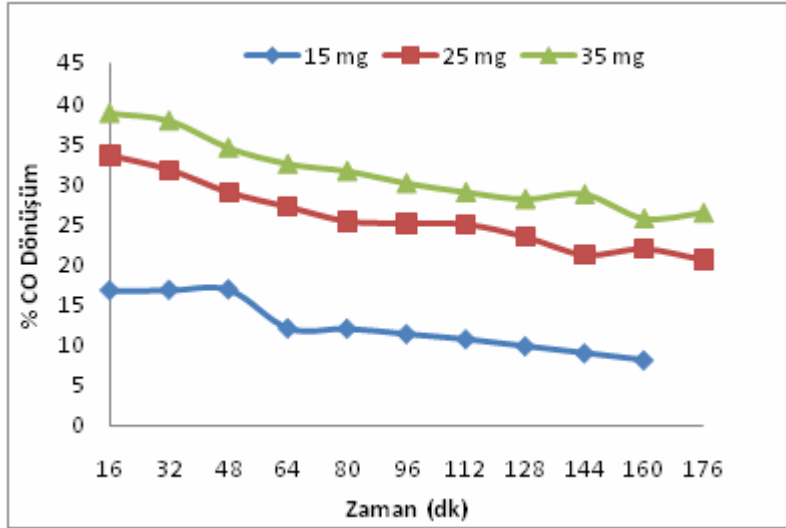
$$k = \frac{1,69 \times 10^{-4} + 1,58 \times 10^{-4}}{2} \quad k = 1,635 \times 10^{-4} \text{ ve } k \cong 1,64 \times 10^{-4} \text{ elde edilir.}$$

Sonuç olarak reaksiyon hız ifadesi:

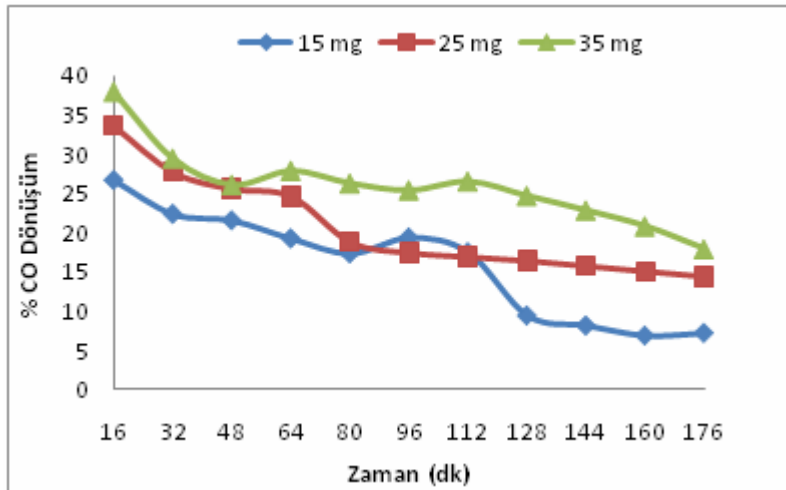
$$r_{CO} = 1,64 \times 10^{-4} \cdot (P_{H_2}) \cdot (P_{CO})^{-1,4} \cdot (P_{O_2})^1 \quad \mu\text{mol} / \text{mg.s}$$

olarak elde edilmiş olur.

EK-3 Farklı Besleme Kompozisyonlarında Sabit Sıcaklıkta 80/10/10
 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ Katalizörü Üzerinden Geçekleştirilen Seçici CO Oksidasyonu
 İçin Katalitik Aktivite Deney Sonuçları

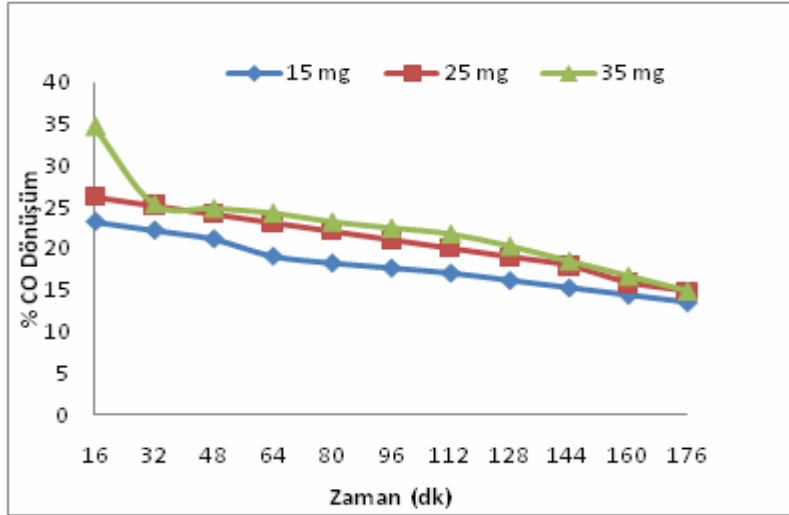


Şekil 3.1. CO % 1, O₂ % 1,75 (%He, %H₂) besleme koşullarında 80/10/10 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerin 15-25-35 mg farklı miktarları üzerinden yürütülen düşük sıcaklık (100 ° C) seçici CO oksidasyonu reaksiyonunda zamana karşı gerçekleşen % CO dönüşüm oranı

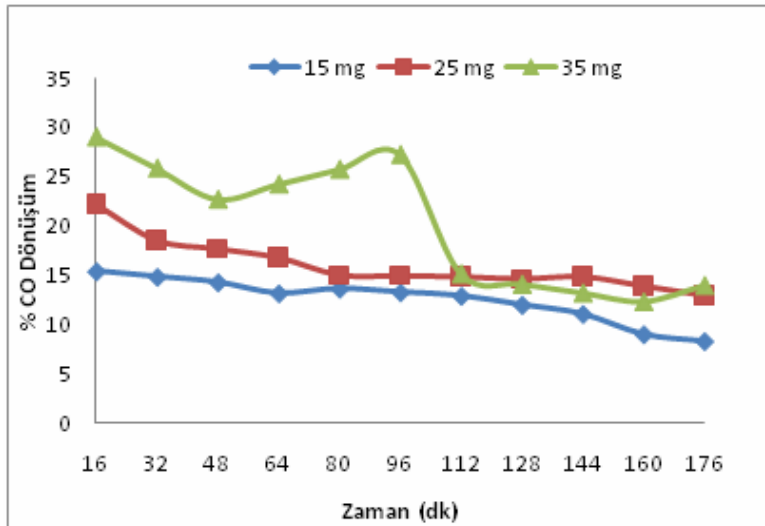


Şekil 3.2. CO % 1, O₂ % 1,5 (%He, %H₂) besleme koşullarında 80/10/10 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerin 15-25-35 mg farklı miktarları üzerinden yürütülen düşük sıcaklık (100 ° C) seçici CO oksidasyonu reaksiyonunda zamana karşı gerçekleşen % CO dönüşüm oranı

EK-3 (devam) Farklı Besleme Kompozisyonlarında Sabit Sıcaklıkta 80/10/10 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ Katalizörü Üzerinden Geçekleştirilen Seçici CO Oksidasyonu İçin Katalitik Aktivite Deney Sonuçları

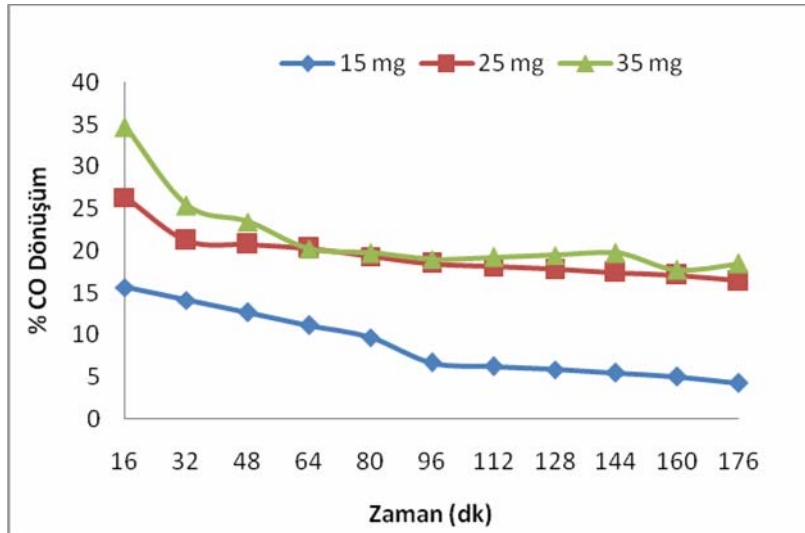


Şekil 3.3. CO %1, O_2 % 1,25 (%He, %H₂) besleme koşullarında 80/10/10 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerin 15-25-35 mg farklı miktarları üzerinden yürütülen düşük sıcaklık (100 ° C) seçici CO oksidasyonu reaksiyonunda zamana karşı gerçekleşen % CO dönüşüm oranı

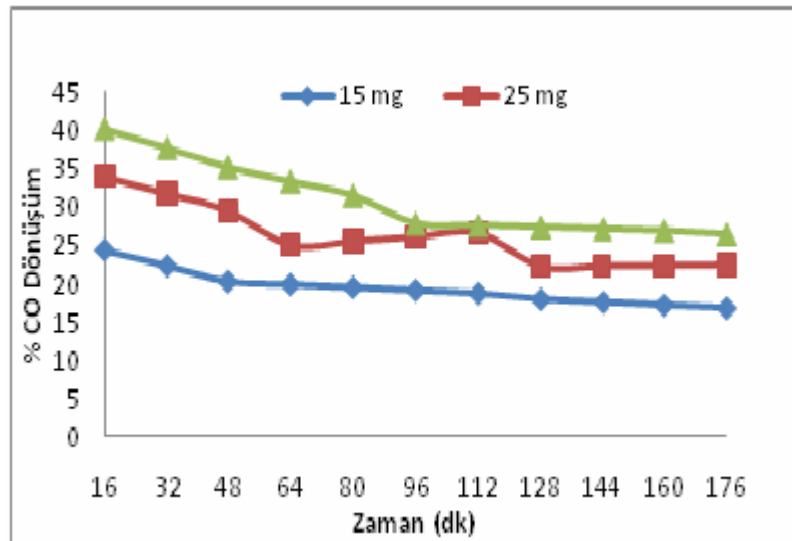


Şekil 3.4. O_2 % 2, CO % 1,3 (%He, %H₂) besleme koşullarında 80/10/10 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerin 15-25-35 mg farklı miktarları üzerinden yürütülen düşük sıcaklık (100 ° C) seçici CO oksidasyonu reaksiyonunda zamana karşı gerçekleşen % CO dönüşüm oranı

EK-3 (devam) Farklı Besleme Kompozisyonlarında Sabit Sıcaklıkta 80/10/10 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ Katalizörü Üzerinden Geçekleştirilen Seçici CO Oksidasyonu İçin Katalitik Aktivite Deney Sonuçları

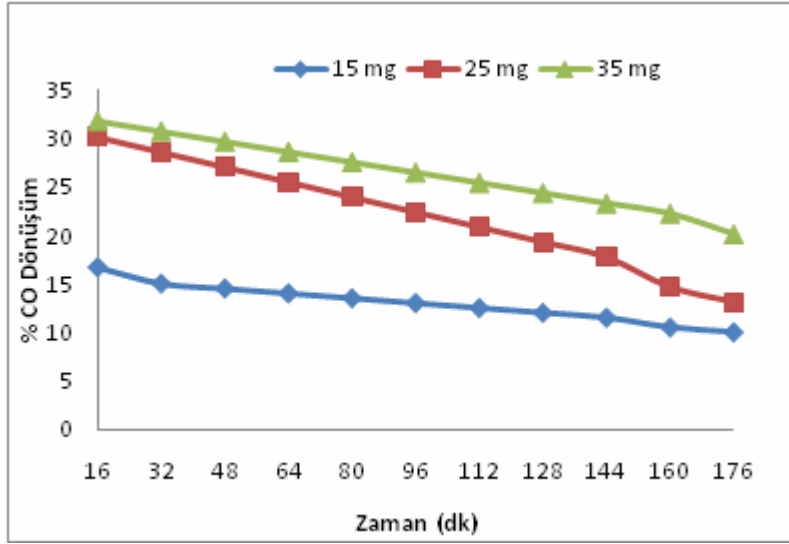


Şekil 3.5. O_2 % 2, CO % 1,15 (% He, % H_2) besleme koşullarında 80/10/10 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerin 15-25-35 mg farklı miktarları üzerinden yürütülen düşük sıcaklık (100°C) seçici CO oksidasyonu reaksiyonunda zamana karşı gerçekleşen % CO dönüşüm oranı



Şekil 3.6. O_2 % 2, CO % 1 (% He, % H_2) besleme koşullarında 80/10/10 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerin 15-25-35 mg farklı miktarları üzerinden yürütülen düşük sıcaklık (100°C) seçici CO oksidasyonu reaksiyonunda zamana karşı gerçekleşen % CO dönüşüm oranı

EK-3 (devam) Farklı Besleme Kompozisyonlarında Sabit Sıcaklıkta 80/10/10 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ Katalizörü Üzerinden Geçekleştirilen Seçici CO Oksidasyonu İçin Katalitik Aktivite Deney Sonuçları



Şekil 3.7. O_2 % 2, CO % 0,75 (% He, % H_2) besleme koşullarında 80/10/10 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerin 15-25-35 mg farklı miktarları üzerinden yürütülen düşük sıcaklık (100°C) seçici CO oksidasyonu reaksiyonunda zamana karşı gerçekleşen % CO dönüşüm oranı

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : AKINBİNGÖL, Hüseyin Baran
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 03.02.1981 Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (312) 283 82 57
 Faks :
 e-mail : baranakinbingol@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /İleri Teknolojiler Böl.	2011
Lisans	Gazi Üniversitesi /İşletme Böl.	Devam Ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği	2004
Lise	Ayrancı Süper Lisesi	1999

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2010-...	ÇSGB – İş Teftiş Kurulu	İş Müfettiş Yrd.
2008-2010	Mas Endüstriyel – Bureau Veritas	Endüstriyel İns.
2008-2008	PGM Proje Gözetim Mühendislik	Endüstriyel İns.
2006-2008	ÇİMTEK A.Ş.	Kaynak Müh.
2005-2005	Bozankaya Ltd Şti	Kaynak Müh.
2004-2004	BTC– Tepe Nacap İş Ort.	Mühendis

Yabancı Dil

İngilizce

Mesleki Eğitimler

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Uzmanlık Sertifikası	TWI & BGAS	2008
Lisans Sertifikası	SLV Münih/Kaynak Mühendisliği	2005

Projeler

Derekaya Balıkçı F., “Hazırlama Yönteminin Ve Katalizör Destek Çeşidinin CO/CO₂ Eşzamanlı Metanlaşması Reaksiyonu Katalizörlerinin Karakteristik Ve Katalitik Özelliklerine Etkilerinin İncelenmesi”, TÜBİTAK Projesi, 109M230 (Yardımcı Personel)

Katıldığı Kongre ve Toplantılar

Derekaya Balıkçı F., Akınbingöl H.B., 7-12 Mart 2010, “CO Methanation Over Co₃O₄/CeO₂/ZrO₂, Ag/CeO₂/ZrO₂ and MnO₂/CeO₂/ZrO₂ Catalysts”, EMCC6, 6th Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries, Belek ANTALYA, (Poster Sunum).

Derekaya Balıkçı F., Akınbingöl H.B., 28 Nisan-1 Mayıs 2010, “Selective Oxidation of Carbon Monoxide In The Presence Of Hydrogen Rich Fuels with Co₃O₄, Ag, MnO₂ Based Catalysts Over CeO₂/ZrO₂”, Üçüncü Ulusal Kataliz Kongresi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak, TÜRKİYE, (Poster Sunum).

Yayınlar

Derekaya Balıkçı F., Akınbingöl H.B., “Removing of Carbon Monoxide By Using PROX And Methanation Reactions Over The Co₃O₄/ CeO₂/ZrO₂, Ag/ CeO₂/ZrO₂, MnO₂/ CeO₂/ZrO₂ Catalysts” International Journal Of Chemical Reactor Engineering, 2011 (değerlendirilme aşamasında)