

HİDROJENCE ZENGİN YAKITLARDAN KARBONMONOKSİDİN SEÇİCİ
OKSİDASYONU İÇİN KATALİZÖR SENTEZİ

114956

Filiz Balıkcı

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Temmuz 2001
ANKARA

114956

Filiz Balıkçı tarafından hazırlanan HİDROJENCE ZENGİN YAKITLARDAN
KARBONMONOKSİDİN SEÇİCİ OKSİDASYONU İÇİN KATALİZÖR
SENTEZİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.



Doç. Dr. Çiğdem GÜLDÜR

Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Ana bilim Dalında Yüksek
Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Gülşen Doğu

Üye : Prof. Dr. Serpil Takaç

Üye : Doç. Dr. Çiğdem Güldür (Tez Danışmanı)



Bu tez Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına
uygundur.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Katalizör.....	3
2.1.1. Homojen katalizörler.....	3
2.1.2. Heterojen katalizörler.....	3
2.1.3. Enzim katalizörler.....	4
2.2. Katalizör Bileşenleri.....	4
2.2.1. Aktif bileşenler.....	4
2.2.2. Destek.....	6
2.2.3. Güçlendiriciler.....	6
2.3. Katalizör Aktivitesi.....	7
2.4. Katalizör Seçiciliği.....	9
2.5. Katalizör Deaktivasyonu.....	10
2.6. Katalizör Hazırlama Yöntemleri.....	10
2.6.1. Daldırma (Impregnation).....	11
2.6.2. Birlikte çöktürme (Co-precipitation).....	12
2.6.3. Sol-gel yöntemi.....	13
2.7. Katalizör Karakterizasyonu.....	15
2.7.1 Önemli karakterizasyon metodları ve uygulamadaki Oranları.....	16

2.7.1.1. Fiziksel adsorpsiyon ile toplam yüzey alanının belirlenmesi.....	17
2.7.1.2. X-Işını kırınımı desenleri (XRD).....	17
2.7.1.3. Taramalı elektron mikroskopisi (TEM).....	18
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	20
3.1. CO ve CO oksidasyonu	20
3.2. Düşük Sıcaklıklarda CO Oksidasyonu İçin Üretilen Katalizörler.....	21
3.3. Ag Bazlı CO Oksidasyonu Katalizörleri.....	25
3.4. Düşük Sıcaklıklarda Seçici CO Oksidasyonu İçin Üretilen Katalizörler.....	26
3.5. Yapılan Çalışmanın Amacı.....	30
4. MATERYAL ve METOD.....	31
4.1. Katalizör Hazırlama.....	31
4.1.1. Yavaş ekleme.....	31
4.1.2. Hızlı ekleme.....	31
4.1.3. Üstten ekleme.....	31
4.2. Katalizör ön hazırlama işlemleri.....	32
4.3. Katalizör Karakterizasyonu.....	32
4.4. CO Oksidasyonu İçin Katalitik Aktivite Çalışmaları.....	33
4.4.1. Deney sistemi.....	33
4.4.2. Aktivite deneyleri.....	34
4.4.3. Deaktivasyon deneyleri.....	35
4.4.4. Seçicilik deneyleri.....	35
5. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA.....	37
5.1. Katalizör Karakterizasyonu.....	37
5.1.1. BET yüzey alanları.....	37
5.1.1.1. Farklı hazırlama yönteminin etkisi.....	37
5.1.1.2. Farklı metal/metal oksit oranının etkisi.....	39

5.1.2. XRD sonuçları.....	41
5.1.2.1. Farklı hazırlama yönteminin etkisi.....	41
5.1.2.2. Farklı kalsinasyon sıcaklığının ve süresinin etkisi.....	45
5.1.2.3. Farklı metal/ metal oksit oranının etkisi.....	48
5.1.3. TGA sonuçları.....	51
5.1.3.1. Farklı hazırlama yönteminin etkisi.....	51
5.1.3.2. Farklı metal/ metal oksit oranının etkisi.....	54
5.2. Katalitik Aktivite.....	56
5.2.1. CO oksidasyonu için yapılan katalitik aktivite deney sonuçları.....	56
5.2.1.1.Farklı kalsinasyon hazırlama yönteminin ve kalsinasyon sıcaklığının etkisi.....	56
5.2.1.2. Farklı metal/ metal oksit oranının etkisi.....	59
5.2.1.3. CO ₂ ve H ₂ O katalitik aktiviteye etkisi.....	63
5.2.1.4. CO oksidasyonu için deaktivasyon deney sonuçları.....	67
5.2.2.1.Seçici CO oksidasyonu için yapılan katalitik aktivite deney sonuçları.....	70
5.2.2.1.CO ₂ ' in seçici karbon monoksit oksidasyonu üzerine etkisi.....	74
6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	78
6.1. Sonuçlar.....	78
6.2. Öneriler.....	80
KAYNAKLAR.....	81
EKLER.....	86
Ek-1 Katalizör hazırlamak için gerekli kimyasal maddelerin miktarlarının hesaplanması.....	87
Ek-2 BET yüzey alan ölçüm metodu.....	89
Ek-3 Üretilen katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri ve katmanlar arası uzaklığın belirlenmesi.....	92
Ek-4 Termogravimetrik analiz.....	99

Ek-5	Deneysel çalışmada kullanılan kodlama sistemi.....	101
Ek-6	Yapılan aktivite deneyleri.....	102
Ek-7	Katalitik aktivite ve seçicilik deneylerine örnek hesaplamalar.....	105
Ek-8	Gaz kromotografin çalışma prensibi.....	107
ÖZGEÇMİŞ.....		109



**HİDROHİDROJENCE ZENGİN YAKITLARDAN KARBONMONOKSİDİN
SEÇİCİ OKSİDASYONU İÇİN KATALİZÖR SENTEZİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Filiz Balıkçı

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Temmuz 2001**

ÖZET

Bu çalışmada hidrojen zengin yakıtlarda bulunan karbon monoksitinin seçici katalitik oksidasyonu için gerekli en uygun ve en aktif gümüş-kobalt ve gümüş-mangan kompozit oksit katalizörleri geliştirildi ve oksidasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Katalizörler birlikte çöktürme yöntemiyle farklı çöktürme hızlarına göre farklı metal/metal oksit oranlarında hazırlandı. Kurutmadan sonra üretilen katalizörler değişik kalsinasyon sıcaklığına ve süresine göre ön işlemlere tabii tutuldu. Elde edilen katalizörlerin yüzey alanları BET metoduyla; yapılarındaki fazlar ve kristal boyutları XRD metoduyla; ısı kararlılığı TGA metodu kullanılarak belirlendi. Kalsinasyon sıcaklığının yükselmesiyle katalizördeki metal oksitlerin metalik faza dönüştüğü ve bu nedenle de yüzey alanlarının düştüğü gözlemlendi.

CO oksidasyonu için katalitik aktivite deneyleri %1 CO ve hava karışımında 20°C–200°C' ler arasında; seçici CO oksidasyonu için katalitik aktivite deneyleri %1 CO, %2 O₂, %84 H₂ ve kalan He olan besleme şartlarında 80°C–200°C' ler arasında yürütüldü.

Katalitik aktivite deneyleri sonucunda 200°C de 3 saat kalsine olmuş katalizörlerin en iyi katalitik aktiviteyi gösterdiği belirlendi. Yavaş ekleme yöntemiyle hazırlanan 50/50 Ag/Co katalizörü kullanılması durumunda CO

oksidasyonu için %50 dönüşüme 50°C' nin altında; üstten ekleme yöntemiyle hazırlanan 50/50 Ag/Co katalizörü kullanıldığında ise aynı dönüşüm oranına 78°C' nin altında ulaşıldı. Seçici CO oksidasyonunda her iki katalizörde 180°C de %90' nın üzerinde CO dönüşümü gözlemlendi. Üstten ekleme yöntemiyle hazırlanmış 50/50 Ag/Mn katalizörü CO oksidasyonunda %50 dönüşümü T<30°C sıcaklığında verirken; seçici CO oksidasyonunda 80°C-200°C' ler arasında en fazla %20 dönüşüm verdi.

Beslemede CO₂ bulunması; CO₂ ile su buharının bulunması durumunda aktivitelerde görülür bir şekilde azalma meydana geldi. Seçici CO oksidasyonunda beslemede CO₂ bulunması durumunda Ag/Co katalizörlerinde 170°C civarında en fazla %30 dönüşüm; Ag/Mn katalizöründe 80°C-200°C ler arasında en fazla %15 dönüşüm elde edildi.

Bilim Kodu :603.02.01

Anahtar Kelimeler :Karbon monoksit oksidasyonu, Hidrojen, gümüş, metal oksitler

Sayfa Adedi :109

Tez yöneticisi : Doç.Dr. Çiğdem GÜLDÜR

**CATALYST SYNTHESIS FOR THE SELECTIVE CARBONMONOXIDE
OXIDATION FROM HYDROGEN RICH FUELS
(M.Sc. Thesis)**

Filiz Balıkçı

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
July 2001**

ABSTRACT

Silver-cobalt and silver-manganese oxides were prepared by co precipitation method at several metal/metal oxide molar ratio and by different rates of precipitation. The catalyst was calcined with air at various calcination temperature and calcination time. Catalysts were characterised by BET method for the surface area; by XRD to determine the particle size and by TGA to see the thermal stability. The CO oxidation studies and the selective CO oxidation studies were carried out in a micro reactor using reaction gas mixture of 1% CO in air for CO oxidation reaction and 1% CO, 2% O₂, 84% H₂ and remaining He for the selective CO oxidation reaction. Different concentration of CO₂ were added to reactant gas in order to determine the effect of CO₂. For the water vapor effect, reaction gases were passed through the humidifier.

It was obtained that when the calcination temperature increased, metal oxide base was decomposed to metallic phase. When the calcination temperature increased, surface area of the catalysts were decreased.

After CO oxidation reaction, it was obtained that the catalysts calcined in air at 200⁰C for 3 hours are the most active catalysts. The 50/50 Ag/Co catalyst prepared by slow precipitation calcined in air at 200⁰C for 3hours gives 50%

conversion at $T < 50^{\circ}\text{C}$; the 50/50 Ag/Co catalyst prepared by opposite slow precipitation calcined in air at 200°C for 3 hours gave 50% conversion at $T < 78^{\circ}\text{C}$ and the 50/50 Ag/Mn catalyst prepared by opposite slow precipitation calcined in air at 200°C for 3 hours gave 50% conversion at $T < 30^{\circ}\text{C}$. All of the catalyst gave 100% conversion above 130°C . The performance of the catalyst was lowered significantly by the addition of CO_2 and CO_2 with water vapor. Water vapor appeared to condense in the pores of the catalyst and this physically blocked the pores. CO_2 and water vapor were adsorbed weakly on the catalyst surface and thus physically blocked access to CO on oxygen. The results of the activity of catalyst for CO oxidation in the slow and opposite slow precipitation gave the 90% conversion at 180°C and the 50/50 Ag/Mn catalyst prepared by the opposite slow precipitation gave only 20% conversion between 80°C - 200°C when the feed composition is 1% CO, 2% O_2 , 84% H_2 and the remaining He. The conversion of CO was significantly decreased when the CO_2 was added to the feed. The 50/50 Ag/Co catalyst prepared by the opposite slow precipitation gave 30% conversion at 170°C and the 50/50 Ag/Mn catalyst prepared by the opposite slow precipitation gave only 15% conversion between 80°C - 200°C when the feed composition was 1% CO, 1% O_2 , 23% CO_2 , 65% H_2 and the rest He.

Science code :603.02.01

Key Words : Carbon monoxide oxidation, Hydrogen, silver, metal oxide catalysts

Page number :109

Adviser : Assoc. Prof. Çiğdem Güldür

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam süresince ilgi ve desteğini her zaman üzerimde hissettiğim tez danışman hocam Sayın Doç.Dr. F. Çiğdem Güldür' e en derin saygı ve teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Müjgan Çulfaz' a, Sayın Doç Dr. Suna Balcı' ya, Sayın Araş. Gör. Sena Yaşyerli' ye, Sayın Araş. Gör. Meltem Doğan'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Tezimi yazma aşamasında düzeltmeler için bana yardımını esirgemeyen çok değerli hocam Doç. Dr. İrfan Ar' a çok teşekkür ederim.

Katalitik çalışmalarla ilgili bilgileriyle beni aydınlatan ve yönlendiren aynı zamanda deney sistemimin kurulmasında yardımcı olan çok değerli hocam Prof. Dr. Erdoğan Güları' ya teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan çok değerli arkadaşım Araş Gör. İlknur Tankut' a; hayatımın her aşamasında maddi ve manevi destekleriyle yanımda olan ailemin tüm bireylerine saygı ve şükran duygularıyla sonsuz teşekkürler.

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1.	Önemli proseslerdeki güçlendirici maddelere örnekler7
Çizelge 2.2.	Endüstriyel katalizörlerin karakteristik özellikleri ve bunların belirlenme metotları.....16
Çizelge 5.1.	Hazırlama yöntemine göre BET yüzey alanları.....38
Çizelge 5.2.	Metal/Metal oksit oranına göre BET yüzey alanları.....40
Çizelge 5.3.	Hazırlama yöntemine göre ortalama kristal boyutları A^046
Çizelge 5.4.	Metal/ metal oksit oranına göre ortalama kristal boyutları A^048
Çizelge 5.5.	Farklı kalsinasyon sıcaklığına ve yöntemine göre hazırlanmış katalizörlerin $T_{1/2}$ ve $T_{1.0}$ sıcaklıkları...58
Çizelge 5.6.	Farklı metal/metal oksit oranlarında normal ekleme yöntemiyle hazırlanmış 200°C de 3 saat kalsine edilmiş katalizörlerin $T_{1/2}$ ve $T_{1.0}$ sıcaklıkları.....61
Çizelge 5.7.	Farklı metal/metal oksit oranlarında üstten ekleme yöntemiyle hazırlanmış ve 200°C de 3 saat kalsine edilmiş Ag/Mn kompozit62
Çizelge 5.8.	Beslemede CO_2 bulunması halinde 200°C de 3 saat kalsine edilmiş katalizörlerin $T_{1/2}$ ve $T_{1.0}$ sıcaklıkları.....65
Çizelge 5.9.	Beslemede CO_2 ve H_2O bulunması halinde 200°C de 3 saat kalsine edilmiş katalizörlerin $T_{1/2}$ ve $T_{1.0}$ sıcaklıkları.....66
Çizelge 5.10.	Seçici CO oksidasyonu için 200°C de 3 saat kalsine olmuş katalizörlerin $T_{1/2}$ ve $T_{1.0}$ sıcaklıkları.....72

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Katalizör Bileşenleri.....	5
Şekil 2.2. Aktif bileşenin daldırma yöntemi ile hazırlanma basamakları.....	11
Şekil 2.3. Aktif bileşenin çöktürme yöntemi ile hazırlanma basamakları.....	13
Şekil 2.4. Sol-gel yöntemiyle katalizör hazırlama basamakları.....	15
Şekil 2.5. Endüstriyel katalizörler için gereksinimlerle ve bunların fiziksel ve kimyasal özellikleri arasındaki ilişki	16
Şekil 2.6. Kristallerin X-Ray difraksiyon dağılımı.....	18
Şekil 4.1. Deney sisteminin şematik diyagramı.....	38
Şekil 5.1. Farklı hazırlama yöntemiyle sentez edilmiş 1:1 molar oranda (50/50) gümüş–kobalt kompozit oksit katalizörünün 200 ⁰ C de 5 saat kalsine edildikten sonra elde edilmiş katalizörlerin XRD diyagramları (a: normal ekleme ; b: üstten ekleme).....	42
Şekil 5.2. Farklı hazırlama yöntemiyle sentez edilmiş 1:1 molar oranda (50/50) gümüş–kobalt kompozit oksit katalizörünün 500 ⁰ C de 5 saat kalsine edildikten sonra elde edilmiş katalizörlerin XRD diyagramları (a: normal ekleme; b: üstten ekleme; c: hızlı ekleme).....	43
Şekil 5.3. Farklı hazırlama yöntemiyle sentez edilmiş 1:1 molar oranda (50/50) gümüş–mangan kompozit oksit katalizörünün 200 ⁰ C de 3 saat kalsine edildikten sonra elde edilmiş katalizörlerin XRD diyagramları (a: normal ekleme ; b: üstten ekleme).....	44

- Şekil 5.4. 1:1 molar oranda normal ekleme yöntemiyle hazırlanan Ag/Co kompozit oksit katalizörünün farklı ön hazırlama şartlarında (kalsinasyon sıcaklığına ve süresine göre) [(a):110⁰C de kurutulduktan sonra, (b): 200⁰C de 5 saat kalsine olmuş, (c): 500⁰C de 5 saat kalsine olmuş].....46
- Şekil 5.5. 1:1 molar oranda normal ekleme yöntemiyle sentez edilmiş ve 500⁰C de kalsine edilmiş Ag/Mn kompozit oksit katalizörlerinin XRD diyagramları: (a) 5 saat kalsine edilmiş; (b) 3 saat kalsine edilmiş.....47
- Şekil 5.6. Farklı metal/metal oksit oranlarında normal ekleme yöntemiyle hazırlanmış gümüş-kobalt kompozit oksit katalizörünün 200⁰C de 5 saat kalsinasyon sonucu elde edilmiş katalizörlerin XRD diyagramları (a: 50/50 Ag/Co , b: 20/80 Ag/Co, c:10/90 Ag/Co, d: 5/95 Ag/Co, e: 1/99 Ag/Co).....49
- Şekil 5.7. Farklı metal/metal oksit oranlarında normal ekleme yöntemiyle hazırlanmış gümüş-mangan kompozit oksit katalizörünün 200⁰C de 3 saat kalsinasyon sonucu elde edilmiş katalizörlerin XRD diyagramları (a: 50/50 Ag/Mn , b: 20/80 Ag/Mn).....50
- Şekil 5.8. Farklı hazırlama yöntemiyle sentez edilmiş 1:1 molar oranda (50/50) gümüş–kobalt kompozit oksit katalizörünün 110⁰C de kurutulduktan sonra elde edilmiş örneklerin termogramları a: normal ekleme;b:üstten ekleme;c:hızlı ekleme.....53
- Şekil 5.9. Farklı molar oranlarda (metal/metal oksit) normal ekleme yöntemiyle hazırlanmış 110⁰C de kurutulmuş katalizörlerin termogramları.....55
- Şekil 5.10. Farklı kalsinasyon sıcaklığına ve hazırlama yöntemine göre hazırlanmış katalizörlerin sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilen katalitik aktivite deney sonuçları.....58

- Şekil 5.11 Farklı metal/metal oksit oranlarında normal ekleme yöntemiyle hazırlanmış 200°C de 3 saat kalsine edilmiş katalizörlerin sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilen katalitik aktivite deney sonuçları.....61
- Şekil 5.12. Farklı metal/metal oksit oranlarında üstten ekleme yöntemiyle hazırlanmış ve 200°C de 3 saat kalsine edilmiş Ag/Mn kompozit oksit katalizörlerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilen katalitik aktivite deney sonuçları.....62
- Şekil 5.13. Beslemede CO₂ bulunması halinde 200°C de 3 saat kalsine edilmiş katalizörlerin sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilen katalitik aktivite deney sonuçları (%1 CO; %15 CO₂; %84 hava).....65
- Şekil 5.14. Beslemede CO₂ ve H₂O bulunması halinde 200°C de 3 saat kalsine edilmiş katalizörlerin sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilmiş katalitik aktivite deney sonuçları (%1CO; %15 CO₂; %2.5 H₂O; %81.5 hava)......66
- Şekil 5.15. Üstten ekleme yöntemiyle elde edilmiş 50/50 Ag/Mn ve normal ekleme yöntemiyle elde edilmiş 50/50 Ag/Co katalizörünün 200°C de 5 saat kalsine olmuş katalizörlerinin 100°C sıcaklığında yapılan deaktivasyon deney sonuçları.....68
- Şekil 5.16. Normal ekleme yöntemiyle elde edilmiş 200°C de 3 saat kalsine olmuş 50/50 Ag/Co katalizörünün 130°C sıcaklığında yapılan deaktivasyon deney sonuçları.....69
- Şekil 5.17. Seçici CO oksidasyonu için 200°C de 3 saat kalsine olmuş katalizörlerin sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilen katalitik aktivite deney sonuçları72

- Şekil 5.18. Seçici CO oksidasyonu için 200⁰C de 3 saat kalsine olmuş katalizörlerin sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilmiş oksijenin CO oksidasyonuna olan seçiciliği için elde edilen katalitik aktivite deney sonuçları.....73
- Şekil 5.19. Seçici CO oksidasyonuna beslemede CO₂ in etkisini görmek için yapılan 200⁰C de 3 saat kalsine edilmiş katalizörlerin sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilmiş katalitik aktivite deney sonuçları76
- Şekil 5.20. Seçici CO oksidasyonuna beslemede CO₂ in etkisini görmek için yapılan 200⁰C de 3 saat kalsine edilmiş katalizörlerin sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilmiş oksijenin CO oksidasyonuna olan seçiciliği için yapılan katalitik aktivite deney sonuçları77

SİMGELER VE KISALTMALAR

V	: Hacim, m^3
C_A	: A maddesinin konsantrasyonu, mol/m^3
t	: Zaman, s
k	: Reaksiyon hız sabiti, 1/s
EA	: Aktivasyon enerjisi, kJ/kmol
r_A	: Reaksiyon hızı, $mol/(m^3 \cdot s)$
W	: Katalizör miktarı, g
S	: Yüzey alanı, m^2/g
d	: Ortalama boyut sayısı, ($\text{\AA}$)
λ	: Dalga boyu, ($\text{\AA}$)
θ	: Gelen ışının normal ile yaptığı açı
β_d	: Hat genişlemesine bağlı parçacık boyutu (radyan)
K	: Parçacık şekline bağlı sabit
$T_{1/2}$	: %50 dönüşüm verme sıcaklığı, $^{\circ}C$
$T_{1.0}$	: %100 dönüşüm verme sıcaklığı, $^{\circ}C$
ν (o)	: Seçicilik
[CO]	: Ürün içindeki CO konsantrasyonu, mol/m^3
$[CO]_0$	: Beslemedeki CO konsantrasyonu, mol/m^3
$[CO_2]$	: Ürün içindeki CO_2 konsantrasyonu, mol/m^3
$[O_2]_0$	: Beslemedeki O_2 konsantrasyonu, mol/m^3
$[O_2]$	: Ürün içindeki reaksiyona girmeden çıkan O_2 konsantrasyonu, mol/m^3
%TG	: Madde miktarındaki azalma yüzdesi
%XA	: A maddesinin dönüşüm yüzdesi

1. GİRİŞ

Günümüzde enerji, büyük oranda fosil yakıtların yakılmasından elde edilmektedir. Ticari sistemlere kolaylıkla uyum sağlaması özelliği ile hidrojen den elde edilen enerji yepyeni bir enerji kaynağıdır. Hidrojen ce zengin yakıtlardan elektrik enerjisi elde etmek için yakıt hücresi teknolojisi geliştirilmiştir.

Yapılan araştırmalar sonucu, üretimdeki maliyeti hızla düşme trendine giren hidrojen enerjisinden, bir yakma çevrimi olmaksızın elektrik enerjisi elde etmeye yarayan teknoloji, yakıt hücreleri olarak adlandırılmaktadır.

Yakıt hücreleri, temiz, çevreye zarar vermeyen ve yüksek verime sahip enerji dönüşüm teknolojileridir. Bir buhar kazanı ya da türbin kullanılmadan, sadece kimyasal madde kullanılarak elektrik enerjisi üretilir. Toplam verimlilikleri %80'e kadar ulaşabilen yakıt hücreleri, sürekli çalışan piller veya elektro kimyasal makinalar olarak da bilinir.

Atık olarak su ve ısı elde edilmesi ve özellikle minimum seviyedeki emisyonları yakıt hücrelerini avantajlı kılar. Toplam kontrol edilemeyen emisyonlar yakıt hücresi sistemlerinde sadece 5ppm'dir. Yakıt hücreleri taşınabilir bilgisayarlarda ve radyo transistörlerinde kullanılabileceği gibi elektrik güç istasyonları için de uygun güç sağlayıcılardır. Ulaşım sektöründe, yakıt hücresi ile çalışan araçların geliştirilmesi, petrol tüketimini azaltacağı gibi, araçlardan kaynaklanan hava kirliliğini de minimum düzeye indirecektir.

Yakıt hücrelerinde, hidrojen ve oksijen arasındaki elektrokimyasal bir reaksiyon sonucu elektrik elde edilir. Hidrojen; doğalgaz, metanol ve kömür gibi çeşitli yakıtlardan elde edilebilir. Oksijen kaynağı olarak genelde hava kullanılmaktadır.

Hidrojen havanın oksijeni ile yanarak aşağıdaki reaksiyon gereğince su oluşur. Egzotermik olan reaksiyon sonucu suyun yanısıra ısı ve ışık da açığa çıkar.



Yakıt hücresindeki kimyasal reaksiyon da tamamen aynıdır. Fakat ısı ve ışık enerjisi yerine elektrik enerjisi elde edilir.(EİE, Kasım 1998)

Yakıt hücrelerinin birçok proste kullanılabilirliği, verimliliğinin fazla olması, çevre kirliliğine neden olmaması bu konuda çalışmaları arttırmaktadır. Seçici olarak karbon monoksit oksidasyon katalizörlerinin yeni ve potansiyel olarak kullanıldığı yer gazolin ve metanolün katalitik reforming ile elde edilen ürün içindeki CO'ın giderilmesidir. Bu katalizörler, H₂, CO₂, H₂O, CO kompozisyonundaki karışımı hidrojen zengin bir karışım verecek şekilde okside etmektedir. Üretilen hidrojen zengin karışım yakıt hücrelerinde elektrik üretmek için kullanılır. Tipik platinyum çeşidi olan yakıt hücresinin elektrodlarının 100°C' nin altında işlemlerine rağmen bu elektrodlar CO zehirlenmesine karşı duyarlıdır. Bunun için beslemenin yakıt hücresine girmeden önce CO' den arındırılması gerekmektedir. Bu prosesin en önemli basamaklarından biridir. Yakıt hücresinin platinyum elektrodlarının uzun ömürlü olmasını sağlamak için sıcaklık 80°C ve 200°C arasındayken ve havadaki O₂ kullanılarak oksitlenmesi yapılırken CO konsantrasyonu 100ppm altına düşürülmelidir. Hidrojen akımında CO giderilmesi yakıt hücresinde kullanılan platinyum elektrodlarının CO' den zehirlenmesini engellemektedir. Bu da yakıt hücrelerini otomobiller ve çevre için temiz bir güç motoru haline getirecektir. (EİE, Kasım 1998)

Yapılan çalışmada hidrojen zengin yakıtta bulunan karbon monoksidin seçici oksidasyonu için katalizör sentezi amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Katalizör

Genel olarak katalizör kimyasal reaksiyonların hızını arttıran, reaksiyon boyunca aktif olarak reaksiyona girmeyen ve reaksiyon sonunda değişmeden kalan kimyasal bir maddedir.

Katalizörler homojen, heterojen ve enzim katalizörler olmak üzere üç grupta toplanabilir. (Richardson, 1989)

2.1.1. Homojen katalizörler

Katalizör, ürünlerle ve reaksiyona giren maddelerle aynı fazdadır. Örneğin; esterlerin asitlerle hidrolizi (sıvı-sıvı), SO_2 ' in NO_2 ' le oksidasyonu (buhar-buhar) ve potasyum klorürün MnO_2 ile parçalanması (katı-katı). Çoğunlukla sıvı faz en yaygın olanıdır. Sıvı faz katalizörlerin ticari olarak uygulanması çok zordur. Sıvı faz operasyonlarının sıcaklık ve basınç gibi kısıtlamaları olduğundan ekipmanlar çok karmaşıktır. Katalizör ürünlerden çok iyi bir şekilde ayrılmak zorundadır. Homojen katalizörlerin endüstriyel olarak kullanımı çok sınırlıdır. (Richardson, 1989)

2.1.2. Heterojen katalizörler

Bu sistemlerde reaksiyona giren maddelerle katalizörler farklı fazlarda bulunur. Heterojen katalizörlü sistem birden fazla faz içerir, genellikle katalizör katıdır ve reaktantlar ve ürünler sıvı ya da gaz formundadır. Çoğunlukla katı katalizörler sıvı ya da gaz reaktantlarla, bazen her ikisini de içeren reaktantlarla birlikte kullanılır.

Farklı fazda katalizör mekanizmayı hemen karmaşık hale getirmektedir. Bu durumda iç etkileşim önemli hale gelir. Difüzyon, absorpsiyon ve adsorpsiyon

hızı hesaplamada çok önemli kritik bir rol oynar. Bu ek basamaklar yüzey kimyasından ayrılmayı zorlaştırır. Bunlara dayanarak, heterojen sistemler laboratuvarında çalışmak için zordur. Reaktantların gözden kaybolması ve ürünlerin elde edilmesi kolaylıkla takip edilebilir. Bununla birlikte heterojen katalizörler ticari kullanıma uygundur. Katı katalizör pelletleri kolayca hazırlanır, reaktant besleme akımının geçeceği yere kolayca yerleştirilir. Kontrol çok iyi edilir ve ürün kalitesi yüksektir.

2.1.3. Enzim katalizörler

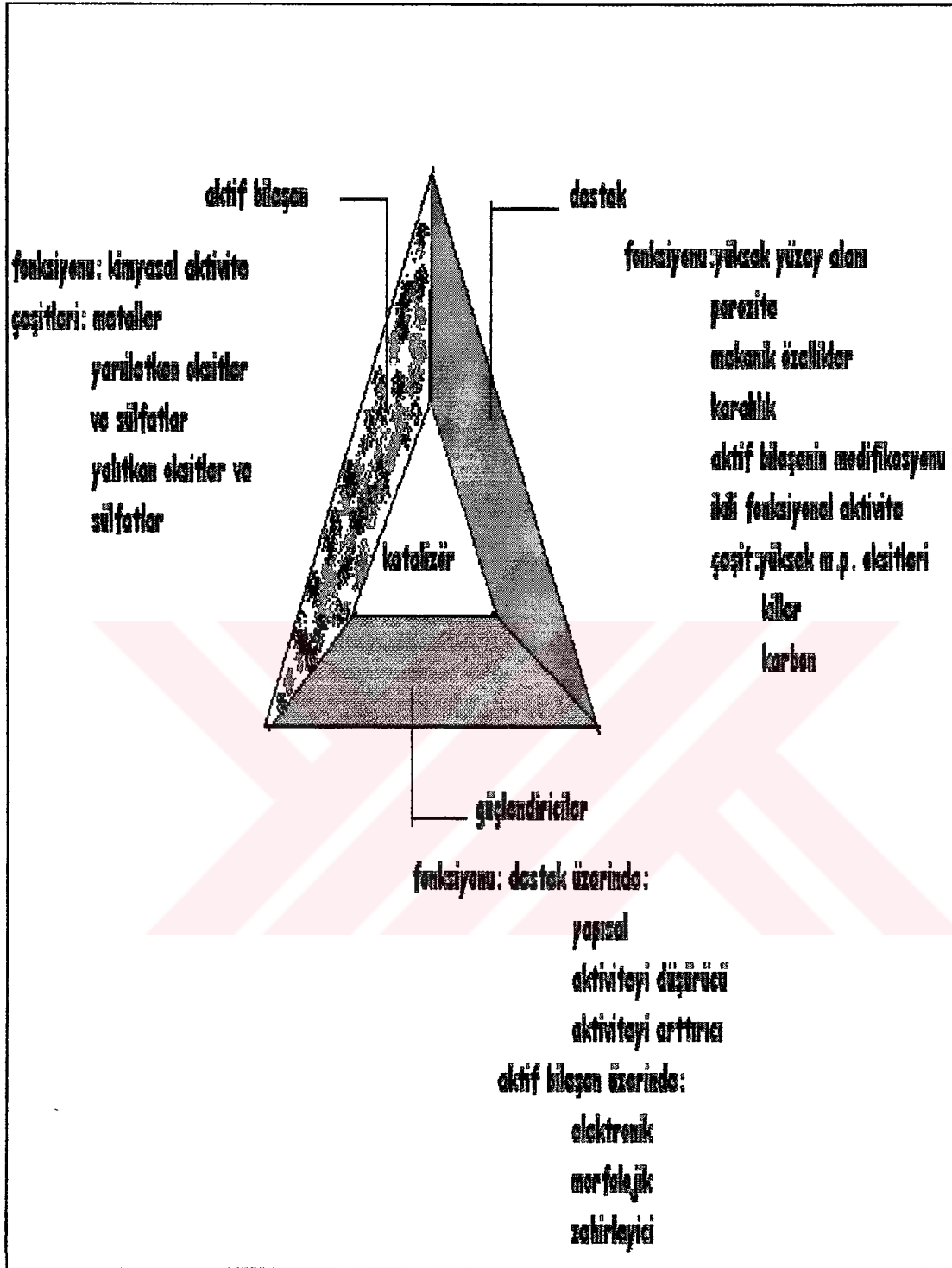
Enzimler kollodial boyuttaki protein molekülleridir. Enzimler biyokimyasal reaksiyonların yürütücü kuvvetleridir. Enzim katalizörlerin çok yüksek verimleri ve seçicilikleri vardır. Bir enzim katalizör, H_2O_2 ' i normal inorganik katalizörlere göre 10^9 kat daha hızlı bir biçimde ayrıştırmaktadır. Enzim katalizörleri endüstriyel olarak kullanmak için çok büyük çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmaların çoğu enzim katalizörlerin dayanımını ve kararlılığını değişik koşullar altında arttırmakla ilgilidir.

2.2. Katalizör bileşenleri

Bazı katalitik maddeler tek bileşenden oluşmasına rağmen, çoğu katalizör kolayca ayırt edilebilir üç çeşit bileşenden oluşur: (1) aktif bileşen, (2) destek ya da taşıyıcı ve (3) güçlendiriciler. Şekil 2.1' de bu bileşenlerin karşılıklı ilişkilerini gösteren bir üçgen görülmektedir. (Richardson, 1989)

2.2.1. Aktif bileşenler

Aktif bileşenler kimyasal reaksiyonlardan sorumludurlar. Aktif bileşenin seçimi katalizör tasarımında ilk basamaktır. Aktif bileşenleri elektriksel iletkenliklerine göre sıralamak bir kolaylık olmuştur. İletkenlikle katalizör arasında hiçbir ilişki yoktur ama her ikisi de atomik elektronik konfigürasyona bağlıdır.



Şekil 2.1. Katalizör bileşenleri (Richardson, 1989)

2.2.2. Destek

Destekler ya da taşıyıcılar, birçok fonksiyon meydana getirir, ama en önemlisi aktif bileşen için yüksek yüzey alanı sağlamasıdır. En çok kullanılan yüksek yüzey alanlı destekler γ - Al_2O_3 , SiO_2 , C (aktif), diatomik killer ve SiO_2 - Al_2O_3 ' den oluşmaktadır. Bu en iyi katalitik reforming ve otomobil egsoz gazının temizlenmesinde yaygın bir şekilde kullanılan önemli bir metal olan platinle yapılır. Desteklenmiş metaller prosese bağlı olarak düşük ya da yüksek yüklenmiş olabilir. Pellet içinde porozite yüksek yüzey alanı için gereklidir ama gözenek şekli ve boyutu dağılımı difüzyon direnci önemli olduğu zaman ikincil kritik faktörlerdir. En iyi destekler optimum yapı özelliklerini üretecek ve kolaylıkla işlenebilecek olanlardır. Alumina ve silika bu açıdan iyidir. İdeal olarak destek maddelerin yan reaksiyonlara yol açacak katalitik aktivitesinin olmaması lazımdır.

2.2.3. Güçlendiriciler

Güçlendirici maddeler üçüncü bileşenlerdir, küçük miktarlarda eklenirler, istenen aktivite sonucunu verirler, seçicilik ya da kararlılık etkileri vardır. Güçlendirici maddeler desteğe ya da aktif bileşene yardımcı olmak için eklenirler. Destek güçlendirilmesinin en önemli örneği kararlılığı kontrol etmektir. Çok az da olsa güçlendiriciler desteğe istenmeyen aktiviteyi ya da tasarlanmayan aktiviteyi azaltmak için eklenir örneğin kok oluşumu. Aktif bileşeni güçlendirmek yapısal ya da elektronik olarak olabilir. Çizelge 2.1' de bazı önemli güçlendirici maddeler fonksiyonlarıyla verilmiştir.

Çizelge 2.1. Önemli proseslerdeki güçlendirici maddelere örnekler
(Richardson, 1989)

Katalizör	Güçlendirici	Fonksiyonu
Al ₂ O ₃ Destek ve katalizör	SiO ₂ , ZrO, P K ₂ O HCl MgO	Termal yatışıklılığı artırıyor Koklaşan yerleri zehirliyor Asiditeyi artırıyor Aktif bileşenin sinterleşmesini geciktiriyor
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Parçalanma katalizörü ve matrix	Pt	CO oksidasyonunu artırıyor
Zeolitler Parçalanma katalizörleri	Nadir toprak iyonları Pd	Asiditeyi ve termal yatışıklılığı artırıyor Hidrojenasyonu artırıyor
Pt/ Al ₂ O ₃ Katalitik reforming	Re	Hidrojenolizi ve sinterleşmeyi düşürüyor
MoO ₃ / Al ₂ O ₃ Hydrotreating	Ni, Cu P, B	C-S ve C-N' nin hidrojenolizini düşürüyor MoO ₃ dağılımını artırıyor
Ni/seramik destek Buhar reformingi	K	Karbon uzaklaştırmasını artırıyor
Cu/ZnO- Al ₂ O ₃ Düşük sıcaklık basamağı	ZnO	Cu sinterleşmesini düşürüyor

2.3. Katalizör Aktivitesi

Katalizör aktivitesi tepkimenin dengeye gitme hızının bir ölçüsüdür. Bu hız birkaç yol ile tanımlanabilir.

Katalizörlerin üretim aşamasında “aktivite”, tasarım, seçme ve optimizasyon çalışmaları için anahtar parametre olmuştur. Aktivite iki çeşide ayrılabilir: (1) kinetik, (2) pratik

Reaktör tasarım projelerinin geliştirilmesinde farklı kinetik ifadeler gereklidir. Reaksiyon mekanizmasını anlamada hız ifadelerinin önemi çok büyüktür. Pratik aktivitenin amaçları; hazırlama parametrelerinin optimizasyonu, proses parametrelerinin belirlenmesi, deaktivasyon çalışmaları ve ürün kalitesinin belirlenmesi diye sıralanabilir.

Kinetik aktivite en genel hız eşitliği üzerinden şöyle açıklanabilir;

$$-(1/V) \cdot (dN_A/dt) = k \cdot f(C_A) \quad (2.1)$$

ve

$$k = k_0 \cdot e^{-EA/RT} \quad (2.2)$$

burada $-(1/V) \cdot (dN_A/dt) = -(dC_A/dt)$ reaksiyon hızı; k hız sabiti; $f(C_A)$ konsantrasyon terimi; k_0 preeksponansiyel terimi ve EA aktivasyon enerjisidir. Denklem (2.1)' den anlaşıldığı üzere kinetik aktivite: reaksiyon hızı olarak, hız sabiti olarak ya da Aktivasyon Enerjisi olarak üç farklı şekilde ifade edilebilir.

Kinetik aktiviteyi belirlemede reaksiyon hızı en çok kullanılanıdır. Katalitik reaksiyonlarda reaksiyon hızı katalizör hacmine bağlı olarak ifade edilebilir. Katalitik aktiviteyi belirlemede kullanılan reaksiyon hızının farklı ifade şekilleri aşağıda gösterilmektedir.

$$-r_A = -(1/W) \cdot (dC_A/dt) \quad (\text{birim katalizör miktarındaki reaksiyon hızı})$$

ve

$$-r_A = -(1/S) \cdot (dC_A/dt) \quad (\text{birim yüzey alanındaki reaksiyon hızı})$$

şeklindedir.

Hız sabitini kullanarak aktiviteyi ifade etmek konsantrasyonlardan gelen problemleri engellemektedir ama sıcaklıklardan gelen problemleri engellememektedir. Aktiviteyi belirlemede kullanılan hız ifadesinin gerçek şekli bilinmelidir ve bunun içinde geniş kapsamda deneyler yapılmalıdır. (Richardson, 1989; Levenspiel, 1972)

2.4. Katalizör Seçiciliği

Katalizör tarafından yalnızca istenen ürünün oluştuğu tepkimenin katalizlenmesi olayına katalizör seçiciliği denir. Birden fazla reaksiyon olduğu zaman reaksiyona giren maddenin ne kadarının istenen ürüne dönüşmesine seçicilik denir. Seçicilik genellikle basınç, sıcaklık, tepkimeye giren maddenin bileşimi ve dönüşüm değişkenleri ile kullanılır. Katalizörün yapısı da en az bu değişkenler kadar önemlidir.

Katalizör için aktivitesi ya da seçiciliği neredeyse eşit derecede önem taşımaktadır. Aktivite genelde sıcaklık artışı ile artış gösterir, buna rağmen yüksek sıcaklık katalizörün ömrünü kısaltır ya da istenmeyen yan reaksiyonları arttırabilir.



Eğer reaksiyon yukarıdaki gibi ve ekzotermik bir reaksiyon ise sıcaklık artışında, Le Chatelier prensibine göre denge girenler yönüne kayacağından dönüşüm azalacaktır. Dolayısıyla sıcaklık artışı, seçiciliği arttırabilir ya da azaltabilir. Bununla birlikte toplam kinetiğe ve istenen ürüne de bağlıdır.

Genel olarak $A \longrightarrow B \longrightarrow C$ tepkimesinde, istenen ürün B (ara ürün) ise, maksimum seçicilik bu tip kinetik tepkimelerde düşük dönüşümlerde gerçekleşir. Eğer istenilen ürün C ise, sıcaklık artışı seçiciliği arttırır.

2.5. Katalizörün Deaktivasyonu

Kullanım süresi boyunca aktiviteyi devam ettirmek için, katalitik olarak aktif merkezlerin istenilen ürünü vermesi için kullanılabilir şekilde kalması gerekir. Sık sık, deaktivasyon (fiziksel ve kimyasal olarak) katalitik reaksiyon sırasında olur, bu durumda reaksiyon için aktif yerler kullanılamaz durumda olur. Bu durumlarda, katalizör ya değiştirmeli ya da rejenere edilmelidir. Deaktivasyon çeşitleri şunları içermektedir: sinterleşme, yaşlanma, karbon pislmesi, zehirlenme, kirlenme ve buhar transferi. Sinterleşme çoğunlukla yüksek sıcaklıkta meydana gelir, yüzeyde dağılmış olan küçük metal parçacıkları göç ederek büyük parçacıklar oluştururlar. Bu iri taneler oluşturma metal yüzey alanını genişletmekte ve katalitik aktiviteyi düşürmektedir. Katalizörün “yaşlanması” (özellik aktivitenin azalması), reaksiyon sırasındaki kristal büyümesi ya da sinterleşmesi prosesi dolayısıyla katalizör yüzey alanındaki kayıplar meydana gelmektedir. Karbon pislmesi, karbon içeren reaktantlarla ya da ürünlerle yapılan çalışmalarda, reaksiyon için gerekli olan katalitik merkezlerin karbon tortulaşmasıyla bloklanması ve aktivitenin kötüleşmesidir. Bu karbon tortuları bazen oksijenle uzaklaştırılır ve/veya katalizör rejenerasyonla giderilebilir. Katalizör zehirlenmesi, katalitik aktif merkezlerin bazı türlerle adsorplanması ya da kolay uzaklaşmayan formlarla aktif yerlerin adsorplanmasıdır. Yüzeyde çok küçük oranda adsorplandığı halde katalitik aktiviteye çok büyük kayıplar meydana gelir. Dolayısıyla bu aktif bileşenlerdeki kayıp katalitik aktivite de azalmaya sebep olur. (Sze, 1994)

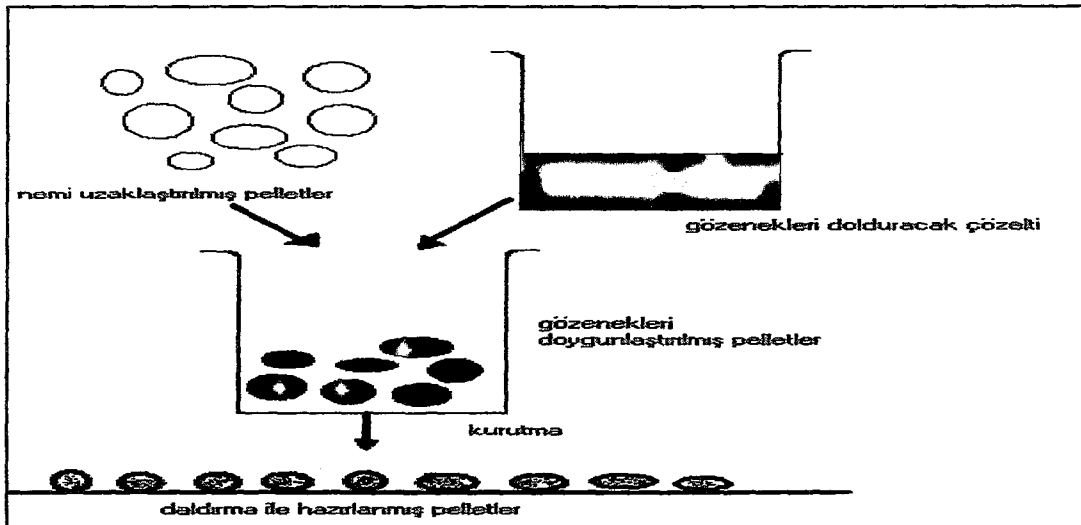
2.6. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

Katalizör hazırlamada kullanılacak metod seçenekleri son kompozisyonun fiziksel ve kimyasal karakteristiklerine ve hangi fonksiyonun amaçlandığına bağlıdır. Katı katalizörler aktif alumina gibi tek bileşen içerebilirler ya da hidrojenlenme çalışmalarında kullanılan metal filmleri gibi birçok bileşenden oluşabilirler. Literatür araştırmalarına göre kimyasal kompozisyon tek başına

tasarlanan katalitik aktivite için bir kriter değildir. Destek çeşidi, yüzey alanı, gözenek boyutu gibi özellikler üretilen katalizörün katalitik aktivitesine etki etmektedir. Aynı zamanda aktif katalizör hazırlamak için birçok hazırlama işlemi ve metodu geliştirilmiştir. (Richardson, 1989; Folkins, 1956)

2.6.1. Daldırma (Impregnation)

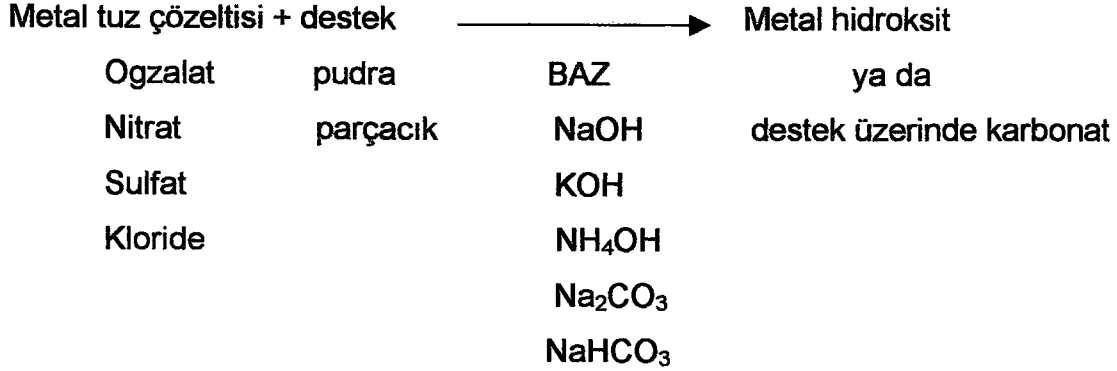
Çok bilinen bir metoddur. Aktif bileşeni ya da destek üzerindeki bileşenleri kapsamaktadır. Amaç gözenekleri yeterli konsantrasyonda metal tuz çözeltisiyle doldurmaktır. Şekil 2.2' de basamakların sırası gösterilmektedir. Çoğunlukla parça olan destek gözeneklerinin nemi uzaklaştırmak için ısıtılır. Bu gerekli değildir ama çözücünün gözenekler içinde difüzyonunu hızlandırır. Gözeneklerin içini dolduracak kadar ve parçacıkların dış yüzeyini ıslatacak kadar çözelti kullanılır. Kurutma tuzun gözenek yüzeylerinde kristallenmesi için gereklidir. Eğer düzgünce meydana gelmezse bu basamakta düzensiz dağınık bir konsantrasyon dağılımı elde edilir. Kurutma hızı çok hızlı olduğu zaman sıcaklık gradyeni meydana gelir. En iyi durum uniform bir tortulaşmanın oluşacağı yeterli miktarda yavaş kristallenmedir. Kalsinasyon bu olaylarda önemlidir. Kalsinasyon tuzu metal ya da oksitlere dönüştürür. Katı haldeki reaksiyonlar kalsinasyon sırasında meydana gelir.



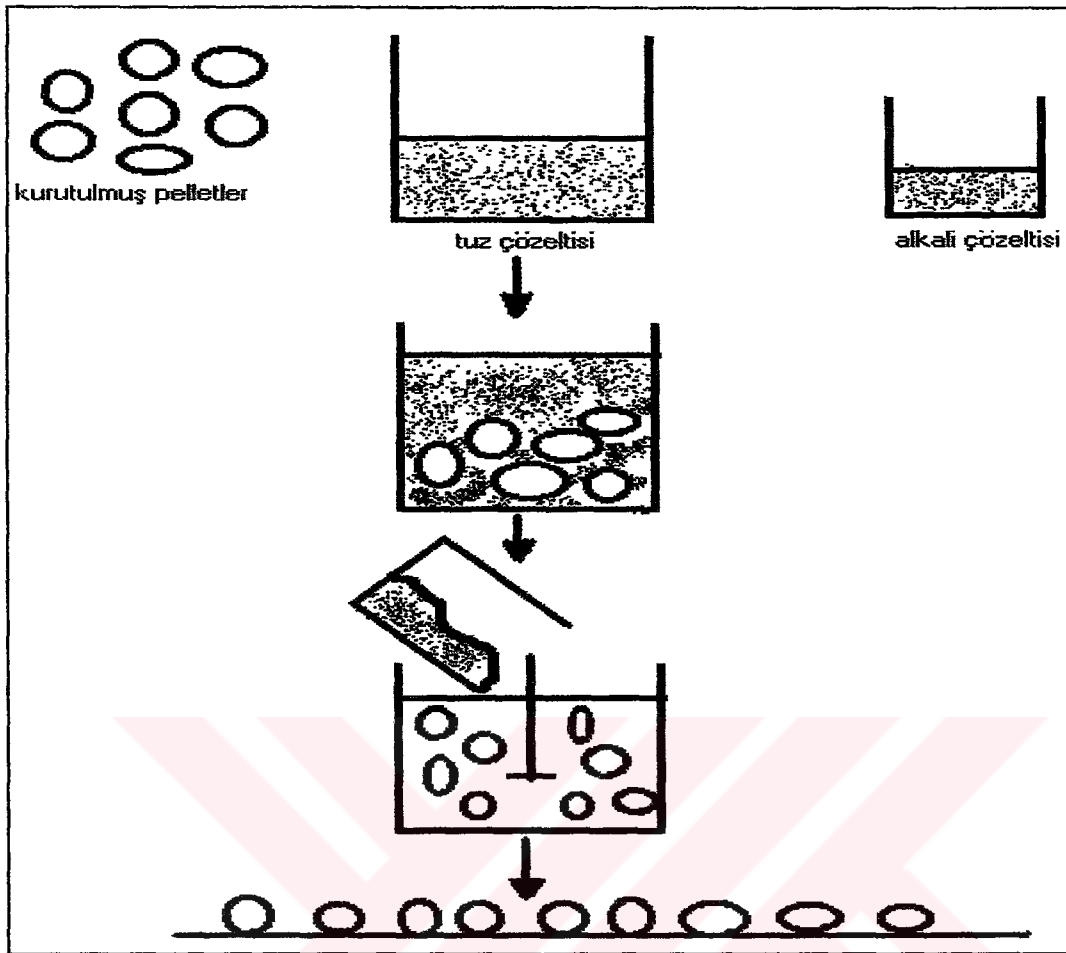
Şekil 2.2. Aktif bileşenin daldırma yöntemi ile hazırlanma basamakları (Richardson, 1989)

2.6.2. Birlikte çöktürme (co-precipitation)

Çöktürme, birden fazla komponent içeren katalizör hazırlamak için genişçe kullanılan bir yöntemdir. Çöktürme metodunda aşağıdaki metod amaçlanmıştır :



Tuz ya da alkali seçeneği elde edilecek katalizör üzerindeki etkisinden dolayı çok önemlidir. Pudra ya da parçacıklar yeterli miktarda tuz çözeltisiyle çamur haline getirilir. Gözeneklerin düzgünce tuz çözeltisiyle dolmasını sağlamak için önceden ısıtma ya da kurutma işlemi yapılmalıdır. Destek, pudra ya da parçacık kullanılmayabilir. Bu durumda metal tuz çözeltisi alkali çözeltisi ile çöktürülür. Şekil 2.3' de hazırlama basamakları görülmektedir. Birlikte çöktürme yönteminde çökeltmenin olması için yeterli miktarda alkali çözeltisi eklenmelidir. Alkali iyonları, ayrılan iyonları ve parçaların dışındaki fazla tortuları uzaklaştırmak için elde edilen çökelek süzöldükten sonra sıcak su ile yıkanır. Yıkamadan sonra üretilen destek gözeneklerindeki nemi uzaklaştırmak için kurutulur. Elde edilen katalizörler tortulaşmış hidroksitleri ve karbonatları kararlı oksitler ya da metallere bozmak için atmosferik koşullara bağlı olarak kalsine edilirler. (Richardson, 1989; Folkins, 1956)

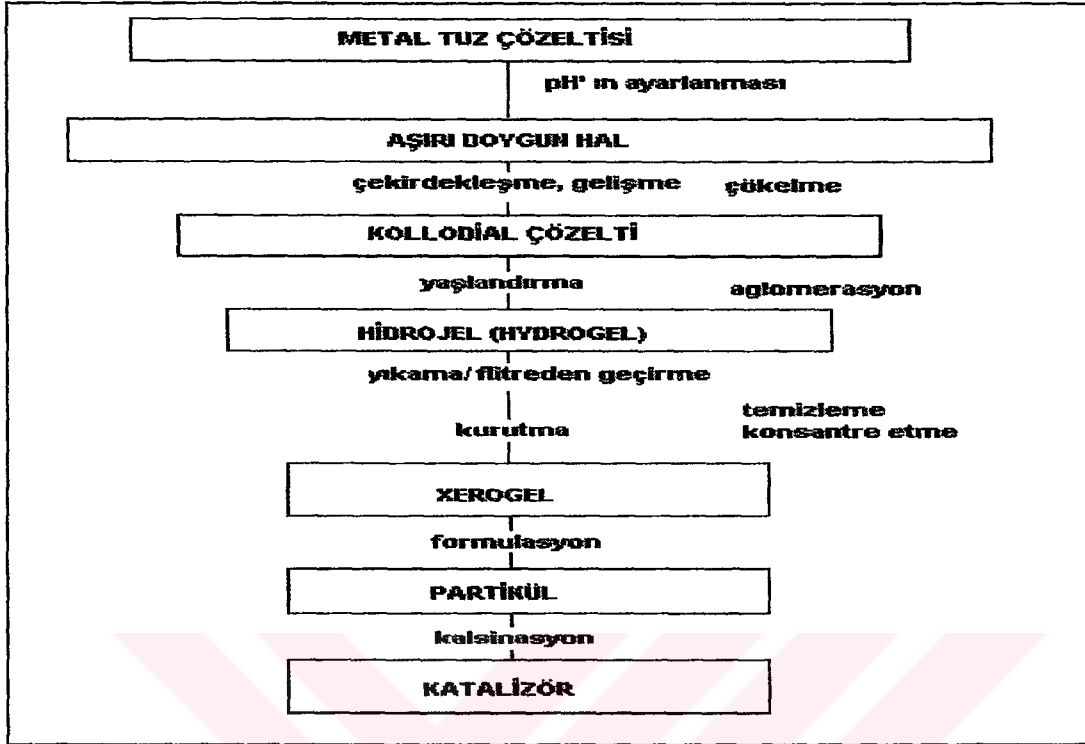


Şekil 2.3. Aktif bileşenin çöktürme yöntemi ile hazırlanma basamakları (Richardson, 1989)

2.6.3. Sol-gel yöntemi

Tek aktif oksit bileşenler ve destekler yüksek yüzey alanlı ve poroziteli olarak bu metodla hazırlanır. Her ikisi için de aynı hazırlama tekniği kullanılır ama en çok destekler için kullanılır. Hazırlama basamakları Şekil 2.4' de verilmiştir. İlk basamak M_xO_y oksidini elde etmek için metal tuz çözeltisinin hazırlanmasıdır. Çalışılan sıcaklıklarda uygun hacim vermek için tuzun çözünürlüğü yeterli olmalıdır. Eğer gerekiyorsa organik çözücüler kullanılmalıdır. Çözücü miktarı, tasarlanan oksit miktarına, laboratuvar kaplarının boyutlarına ve hazırlama basamakları için ihtiyaç duyulan miktara göre karar verilir. Anyonu seçmek birçok faktöre bağlıdır; çözünürlük, kirlilik,

elde edilebilirlik, fiyat ve potansiyel problemi gibi. Bir sonraki basamak kontrollü çökme basamağıdır. Bu basamağın amacı sol' ü çöktürmek ve 10^{-10} nm çapında kolloidal parçacıklar meydana getirmektir. Sol parçacıkları dibe çökmez, çok zor filtre edilir ve ultra mikroskopta görünmez. Bunlar katalizör yapısındaki gözenekli yapının oluşmaya başlamasıdır. Eğer çökme çok kuvvetliyse, ağır parçacıklar oluşur ve yüksek yüzey alanlı katalizör özelliği geride kalır. Çökme üç fazda oluşur: süper doymuşlaşma, çekirdekleşme ve gelişme. Bir sonraki basamak aglomerasyon ve jelleşme basamaklarıdır. Burada üç çeşit aglomerasyon vardır: hidrojeller, floklar ve ağır-iri çökelekler. Hidrojeller katalizörler içinde en önemli olanlarıdır. Hidrojeller üç boyutlu olurlar ve gevşekçe bağlanmış yapıları vardır. Hidrojeller $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ gözenek hacmine ve %60-70 arasında H_2O içeriğine sahiptirler. Bu basamaktan sonra yıkama ve filitre edilme basamağı gelmektedir. Bu iki basamak, yıkamak ve filtrasyon bazen ters çevrilir. Hidrojel konvansiyonel boyuttaki kap içindeki destile edilmiş su içine eklenir ve süspansiyon tamamen karıştırılır. Parçacıklar tamamen dibe çöker ve yabancı iyonlar düşerken desorblanır. Ara yüzey net olarak görünür olduğunda su uzaklaştırılır ve proses tekrarlanır. Çok fazla yıkamamaya dikkat edilmelidir aksi halde dibe çökme zamanı çok büyük olur. Yıkama tamamlandığı zaman hidrojel filitre edilir. Kurutma basamağı hidrojel içindeki fazla miktardaki suyu uzaklaştırmak için çok önemlidir. Eğer yüksek porozite isteniyorsa kurutma basamağının kontrol altında yapılmasına dikkat edilmelidir aksi halde yapıda bazı bozulmalar meydana gelebilir. Gözenekler içinde kapsüllenmiş ya da oksitlerle kimyasal olarak bağlanmış halde kurutulmuş xerogeller %25-30 su içerir. Madde bu nemli halinde bazen daha kolay pellet ve extrudates oluşturur. Bu bazen sonraki kalsinasyon basamağının zayıf olmaması için kolaylık için yapılır aksi takdirde sıkı parçalar oluşturur. Kurutmanın yanısıra kalsinasyon daha gelişmiş bir ısı muamelesidir. Kalsinasyon sırasında birçok proses meydana gelir: (1) Kimyasal olarak bağlı suyun kaybedilmesi, (2) gözenek boyutu dağılımında değişme, (3) aktif faz üretimi, (4) yüzey koşulları ve (5) mekanik özelliklerin kararlılığı. (Richardson, 1989)



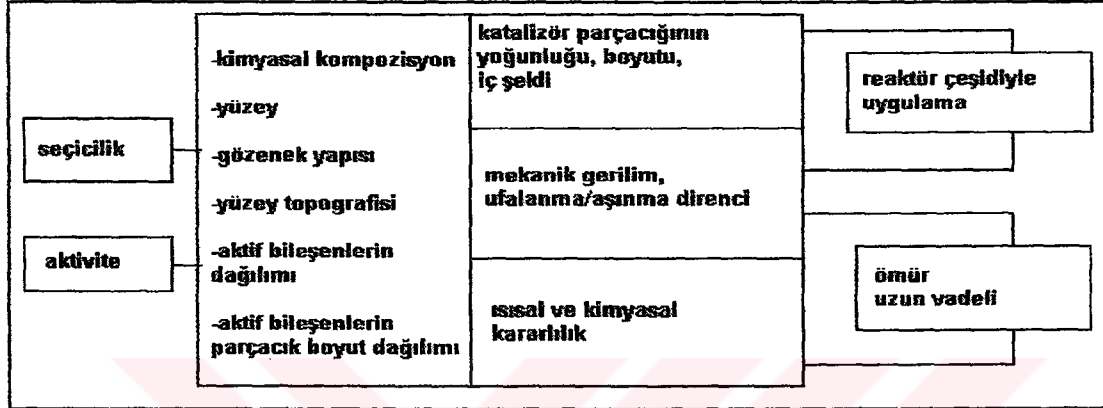
Şekil 2.4. Sol-gel yöntemiyle katalizör hazırlama basamakları
(Richardson, 1989)

2.7. Katalizörün Karakterizasyonu

Karakterizasyonun temel amacı katalizörün aktivitesi, seçiciliği, fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi edinmektir. Katalizör karakterizasyonu tekniklerinden çok azı standardize olmuştur. Bunlar; Braunauer–Emmett Teller (BET) metoduyla toplam yüzey alanının belirlenmesi, katı yoğunluğunun piknometrik olarak belirlenmesi, ve civa porozimetresi ve azotun kapiler olarak yoğunlaştırılmasıyla gözenek dağılımının belirlenmesi gibi yöntemlerdir.

2.7.1. Önemli karakterizasyon metodları ve uygulamadaki oranları

Endüstriyel katalizörlerin kimyasal kompozisyonları, yüzey alanları ve gözenek yapıları katalizörün aktivitesi, seçiciliği ve ömrü hakkında bilgi edinmede çok önemlidir. Katalizörün bu özellikleri arasındaki ilişki Şekil 2.5.' de gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Endüstriyel katalizörler için gereksinimlerle ve bunların fiziksel ve kimyasal özellikleri arasındaki ilişki

Çizelge 2.2' de endüstriyel katalizörlerin karakterizasyonu için uygulanan en önemli metodlar gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Endüstriyel katalizörlerin karakteristik özellikleri ve bunların belirlenme metodları

Karakteristik özellikler	Ölçme metodları
Toplam Yüzey	Gaz Adsorpsiyonu, (Sorption Metodu, Hg Porozimetre)
Gözenek Boyut Dağılımı, Hacmi, Katı Yoğunluğu	Gaz Adsorpsiyonu, Hg Porozimetre, Hg-He Piknometresi
Yüzey Karakteristiği, Belirli Bileşenlerin Lokal Dağılımı	Taramalı Elektron Mikroskopisi (TEM)
Katı Fazların Belirlenmesi	X-Ray Difraktometre

2.7.1.1. Fiziksel adsorpsiyon ile toplam yüzey alanının belirlenmesi

Adsorpsiyon metodu çoğunlukla yüzey alanını ölçmek için kullanılır. Adsorplanan moleküller ya da atomlarla katı yüzeyi arasındaki etkileşme çeşidine bağlı olarak fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki fark ortaya çıkar. Katının yüzey alanını ölçmek için fiziksel adsorpsiyon yöntemi kullanılır ama katının belirli bileşenlerle yüzeyinin kaplanma oranı sadece kimyasal adsorpsiyon yöntemi ile ölçülür.

Fiziksel adsorpsiyonla katının toplam yüzey alanının ölçülmesi tek sıra adsorbent ile katının yüzeyinin kaplanması için gerekli olan gaz moleküllerinin sayısının belirlenmesidir. Eğer bir molekül tarafından kaplanan alan biliniyorsa, katının yüzey alanı volumetrik ya da gravimetrik olarak ölçülen adsorplanan gaz moleküllerinin sayısından hesaplanır. Gazın katı yüzeyinde adsorpsiyonu bir izoterm ile karakterize edilir. İzoterm dengede katı yüzeyinde adsorplanan gaz moleküllerini sıcaklığa ya da basınca bağlı olarak gösterir. Üretilen katalizörlerin yüzey alanı değerlerini belirlemede kullanılan BET (Braunauer-Emmett Teller) yönteminin teorik olarak detaylı bir şekilde anlatımı Ek 2' de verilmektedir.

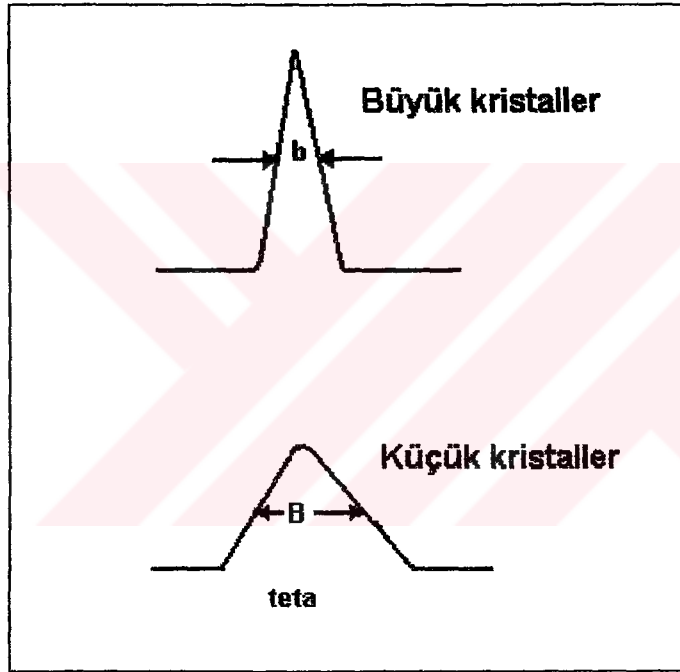
2.7.1.2. X-ışını kırınımı desenleri (XRD)

X-ışını kırınımı, yığın yapısının analizinde çok sıklıkla kullanılmasının yanı sıra, aktif bileşenin konsantrasyonunun yeterince yüksek olduğu durumlarda boyut dağılımını belirlemede de kullanılan bir yöntemdir. Şekil 2.6.' da kristal boyutu azaldıkça X-Ray difraksiyon çizgilerinin nasıl genişlediği görülmektedir. Ortalama boyut sayısı aşağıdaki Debye-Scherrer denkleminde belirlenir.

$$d = (K \cdot \lambda) / (\beta_d \cdot \cos \theta) \quad (2.4)$$

Burada; λ , dalga boyu (Å); θ , gelen ışının normal ile yaptığı açı; β_d , hat genişlemesine bağlı parçacık boyutu (radyan) ve K , parçacık şekline bağlı, 0.84-0.85 arasında değişen ama parçacık şekli ile ilgili hiçbir bilgi yoksa ve parçacık şekli küresel olarak kabul edilirse 0.9 olarak alınabilen bir sabittir.

Ortalama kristal boyutu ile ilgi hesaplama ve üretilen katalizörlerdeki fazları belirlemede kullanılan X-Ray Difraksiyonu yönteminin teorik olarak anlatımı Ek 3' de verilmektedir. Fazların hangi frekanslarda çıktığını okumaya yarayan ASTM kartlarına örnekler de Ek 3' de verilmektedir.



Şekil 2.6. Kristallerin X-Ray difraksiyon dağılımı

2.7.1.3. Taramalı elektron mikroskopisi (TEM)

Taramalı elektron mikroskopisinde (TEM), 100 kV ya da daha yüksek elektronlar ince spektrumdan taşınır ve elektromagnetik optikle büyütülen elektronları dağıtır. Şekiller floresans ekran üzerine ya da video dedektörüne odaklanır. Modern dedektörler büyük miktarda bilgisayar şeklinin açıklanmasında ve fazlalaştırmasında yükümlüdürler. Elektron mikroskopları parlak-alan, kara-alan ya da kafes şekli gibi karmaşık teknikler kullanırlar.

Taramalı elektron mikroskopisi analizlerde çok yüksek kararlıkta üç boyutlu şekil sağlamaktadır. Bu metodun dezavantajları (1) yüksek vakum, (2) örnek hazırlama, (3) elektron yayılımından kaynaklanan zarardır. Kaydedilen ve analiz edilen şekiller katalizörün ortalama durumunu göstermeyebilir. (Baiker, 1985)



3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

3.1. CO ve CO Oksidasyonu

Karbon monoksit (CO) renksiz, kokusuz, kolay tutuşabilen, zehirli bir gazdır. Karbon monoksit çoğu gaz yakıtın başlıca bileşenlerinden biri olduğu için endüstriyel açıdan büyük önem taşımaktadır. Bu gaz yakıtları; jeneratör gazı, su gazı, koklaşma fırını gazları ve yüksek fırın gazları olarak sıralayabiliriz. Karbon monoksit kroyogenik işlemler yoluyla saf halde elde edilir, ayrıca hidrojen ile birlikte bulunabilir. Metanol, diğer alkoller ve hidrokarbonların üretiminde önemli bir hammaddedir. Karbon monoksit metalurjik işlemlerde indirgen olarak kullanılır. Yüksek sıcaklıklarda birçok metal oksitle tepkime vererek serbest metal ve karbon dioksit oluşturur.

Karbon monoksit, zehirli bir gaz olması nedeniyle doğayı ve insan yaşamını tehdit etmektedir. Gerek ev ve işyerlerinde ısınma amacıyla kullanılan katı yakıtların, gerekse otomobil motorlarında kullanılan sıvı yakıtların eksik yanmasından dolayı açığa çıkan karbon monoksidin mutlaka hava içerisinde uzaklaştırılması gerekir. Burada bahsedilen eksik yanma, karbonu yakmak için yeterli oksijen verilmez veya yanma reaksiyon için uygun koşullar sağlanmaz ise, karbonun bir kısmının CO halinde yanmasından ileri gelir.

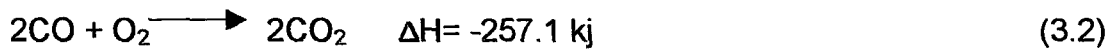


Karbonun eksik yanması sonucu, yanma enerjisinin bir kısmı kaybolur. Bu durum otomobil yakıtları için de geçerlidir. Eksik yanmadan ötürü hem yakıtlardan etkin biçimde faydalanılmamakta, hem de çevre kirliliğine neden olmaktadır.

Karbon monoksidin insan yaşamını tehdit etmesinin sebebi kokusuz olduğundan hissedilememesi ve molekül ağırlığının neredeyse hava ile eşit

olmasından dolayı havada uzun süre askıda kalabilmesidir. Kandaki hemoglobin ile birleşerek karboksihemoglobin oluşturur ve oksijenin hemoglobin ile birleşimini önler. Böylece ölümlere varan sonuçlar ortaya çıkabilir.

CO oksidasyonu, CO' i havadan uzaklaştırmak için kullanılan bir yöntemdir.



Bu reaksiyon için katalizörler kullanılmalıdır. Katalizörler için istenen özellik ise iyi bir dönüşümle CO oksidasyonunu gerçekleştirmektir.

3.2. Düşük Sıcaklıklarda CO Oksidasyonu İçin Üretilen Katalizörler

Karbon monoksidin düşük sıcaklıklarda ($T < 100^\circ\text{C}$) katalitik olarak oksidasyonu çok önemli uygulama alanlarından biridir. Karbon monoksit oksidasyon katalizörleri yanma kaynaklarından havanın kirlenmesini kontrol için tasarlanan aletler için önemli bir malzemedir. Düşük sıcaklıkta CO oksidasyon katalizörleri hava temizleme maskelerinde, hava temizleyici katalitik filtrelerin kullanıldığı binalarda çok geniş bir alana hitap eder. Ortam sıcaklığında çalışacak katalizörlerin üretilmesi amaçlandığı için üretilen bu katalizörlerin potansiyel olarak uygulama alanı çok geniştir. (Güldür, 1999)

Son yıllarda birçok araştırmacı tarafından düşük sıcaklıkta karbon monoksit oksidasyonu için çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda daha çok metal oksit destekli kompozit oksit katalizörler üretilmiş, (metal= Cu, Pt, Au, Co, Mn, Sn,...), katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve karbon monoksit oksidasyonu için katalitik aktiviteleri genelde oda sıcaklığı ile 200°C ya da yüksek sıcaklıklarda $T < 600^\circ\text{C}$ test edilmiştir.

Dudfield ve ark. (2000) tarafından, Pt ve Au ile desteklenmiş katalizörler üzerinden CO ve propanın oksidasyonuna SO_2 ' nin etkisi incelenmiştir. Au

içeren katalizörler CO oksidasyonu için yüksek aktivite gösterirken, Pt içeren katalizörlerin propanın oksidasyonunda daha yüksek aktivite gösterdiği elde edilmiştir. Au ile desteklenmiş TiO_2 katalizörünün aktivitesini, SO_2 'nin önemli ölçüde düşürdüğü gözlenmiştir.

Larsson ve ark. (2000) tarafından, $\text{CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}_x\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuMn}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörleriyle CO, etilasetat, ve etanolün yanması çalışılmıştır. Bakıroksit tortulaşmasından önce alüminanın seriya ile farklı bir şekilde hazırlanması CO oksidasyonu aktivitesini arttırmış ama seriyanın etilasetatın ve etanolün oksidasyonunda hiçbir etkisi olmadığı elde edilmiştir. CuO oluşumu toplam yüzey alanını arttırdığından dolayı aktiviteyi arttırmıştır. $\text{CoO}_x\text{-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü CO oksidasyonunda $\text{CuMn}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizöründen daha aktif ama $\text{CuMn}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün de etilasetat ve etanolün oksidasyonunda daha aktif olduğu belirlenmiştir.

Jansson (2000) tarafından, CO'ın oda sıcaklığında $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörü üzerinden oksidasyonu, sürekli akışlı reaktörlü sistemde oksitleyici ve indirgeyici parametreler varlığında değişik stokiometrik oranlarda ve izotop $^{18}\text{O}_2$ kullanılarak incelenmiştir. Katalizörler daldırma yöntemi ile hazırlanmıştır. Saf katalizör sıcaklıkla programlı indirgeme (TPR) ve sıcaklıkla programlı oksitleme (TPO) metodlarıyla karakterize edilmiştir. Aktivite deneyleri 200°C ile 600°C arasında yapılmıştır. Farklı O_2 konsantrasyonunda CO oksidasyonu yapılmış, CO'ın katalizörü deaktive ettiği elde edilmiştir. Fakat fazla O_2/CO oranında deaktivasyonun azaldığı gözlenmiştir. Oksidasyonla ön işleme tabi tutulmuş katalizörün indirgenmiş katalizörden daha iyi aktivite gösterdiği elde edilmiştir. Oksijenle ön işleme tabi tutulmuş katalizörler 21°C de deaktive olduğu fakat O_2/CO oranının artmasıyla deaktivasyonun azaldığı ve sıcaklık 50°C ye yükseldiği zaman deaktivasyon görülmediği elde edilmiştir.

Spasova ve ark. (1999) tarafından, birlikte çöktürme yöntemiyle ve 300°C de aktiveleştirilen karışık bakır mangan oksitlerin (CuO-MnO_x) ($1.5 < X < 2$), aktivitesi CO-NO ve CO-NO- O_2 reaksiyonları için çalışılmıştır. CuO ve MnO_x oluşumundaki düzgün olmayan karışık oksitlerin spinel yapısından dolayı CuO- MnO_x örneklerinin yüksek aktivite gösterdiği elde edilmiştir. 25°C de ve bakır bileşim miktarının artmasıyla ($\text{Cu/Cu+Mn} \rightarrow 0.53$: C5M5 katalizörü) CO ve NO arasındaki etkileşimin daha duyarlı olduğu gözlenmiştir.

Thormahlen ve ark. (1999) tarafından, üç tane monolit katalizör olan $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Pt/CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ nın CO oksidasyonunun aktivitesi çalışılmıştır. Daldırma yöntemi kullanılarak katalizörler hazırlanmıştır. Katalizörün katalitik özellikleri farklı sıcaklıkla programlı metodlar: CO-TPD (desorpsiyon), TPO (oksidasyon), TPR (indirgeme), TPR (Reaksiyon) ve CO light-off metodlarını kullanarak belirlenmiştir. Oksitlenmiş kobalt oksit içeren katalizörler 200 K gibi düşük sıcaklıklarda CO oksidasyonunda çokça aktif olduğunu ve bu düşük sıcaklıklarda aktivitenin platin varlığından bağımsız olduğu elde edilmiştir. 400 K den yüksek sıcaklıklarda $\text{Pt/CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ yapısında bulunan Pt varlığı indirgenme ve oksitlenme hızlarını arttırdığı elde edilmiştir. Su buharı ve hidrokarbonların varlığının oksijenle ön işleme tutulmuş kobalt katalizörlerinin aktivitesini yok ettiği gözlenmiştir.

Cant ve ark. (1997) tarafından, kobalt ile güçlendirilmiş Au/TiO_2 katalizörüyle oksijen ve azotoksitlerle CO oksidasyonu çalışılmıştır. Au/TiO_2 320 K de çokça aktif olduğunu ve CO ve N_2O arasında 420 K de yeterli bir aktivite gösterdiği elde edilmiştir. Bütün reaksiyonlarda da Co güçlendirici olarak hareket etmiş ve $\text{CO} + \text{O}_2$ ve $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$ reaksiyonlarında pozitif derece ve düşük aktivasyon enerjisi elde edilmiştir.

Takaoka ve ark. (1997) tarafından, nano boyutta TiO_2 destekli Au adalı katalizörünün hazırlanması ve katalitik aktivitesi çalışılmıştır. Au/TiO_2

katalizörünün CO oksidasyonuna karşı yüksek aktivitesi ve termal yatışıklılığı olduğu elde edilmiştir.

Ando ve ark. (1996) tarafından, NO₂ ile ön işleme tabi tutulmuş Au/NiO kompozit filmlerinin CO duyarlılığı çalışılmıştır. Bu filmlerin NO₂ ile birlikte hazırlanmasının CO' e duyarlı absorpsansı hissedilir miktarda değıştirdiğı belirlenmiştir.

Hoflund ve ark. (1995) tarafından, Au/MnO_x ve Pt/SnO_x düşük sıcaklık CO oksidasyonu, katalizörlerinin performanslarına CO₂ etkisi, T<100°C sıcaklıklarda ve stokiometrik koşullar altında çalışılmıştır. Yüksek CO₂ konsantrasyonunun katalitik aktiviteyi düşürdüğü ve bozulma oranını arttırdığı görülmüştür. Zararlı etki Fe promotoru ile düşürülmüştür.

Hoflund ve ark. (1996) tarafından, Au/MnO_x ve Pt/SnO_x/SiO₂ düşük sıcaklık CO oksidasyonu katalizörlerinin performanslarına güçlendirici maddelerin etkisi incelenmiştir. Beslemeye %1 Fe eklenmesi bu katalizörlerin performanslarına anlamlı bir değeri kazandırmıştır. Au/MnO_x katalizörünün Pt/SnO_x/SiO₂ katalizöründen hem aktivite de hem de bozulma karakterizasyonuna göre üstün olduğu bulunmuştur.

Lopez ve ark. (1994) tarafından, Pt-Sn/Al₂O₃ katalizörünün sentezi ve termal karakterizasyonu çalışılmıştır. Katalizör sol-jel tekniğı kullanılarak sentez edilmiş ve katalizörün termal olarak yatışıklılığa geldikten sonra bile hidroksil olarak kaldığı bulunmuştur.

Tanielyan ve ark. (1992) tarafından, CO oksidasyonu üzerinde birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış altın katalizörlerine katalizör ön işlemlerinin etkisi incelenmiştir. Au/Co₃O₄, Au/Fe₂O₃ ve Au/CuO ve gümüş içeren katalizörlerle çalışılmıştır. Karbon monoksit oksidasyonunu arttırmak için üretilen katalizörler farklı sıcaklıklarda kalsinasyona tabi tutulmuşlardır. Bütün katalizörler %3 CO/hava karışımıyla etkileştirilmeden önce 2°C ye

soğutulmuştur. Deney sonuçlarına göre katalizörlerin farklı ısı ve farklı konsantrasyonlu oksijenle ön işleme tabi tutulmasının aktivite üzerinde gözle görülebilir bir etkisi olduğu gözlenmiştir. En aktif katalizörün birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlandıktan sonra 95°C' ye kurutulup daha sonra oksijenle 200°C' de kalsine edilen katalizör olduğu tesbit edilmiştir.

Knell ve ark. (1992) tarafından, CO oksidasyonu için Au/ZrO₂ katalizörünün aktivitesi, deaktivitesi ve reaksiyon mekanizması çalışılmıştır. Katalizörün Au-zirkonyum arasındaki moleküler seviyedeki etkileşiminden dolayı yüksek aktivite gösterdiğini ve 20 saatin üzerinde aktivitenin düştüğünü, beslemedeki O₂/CO oranının aktiviteyi büyük oranda etkilediği bulunmuştur. Stokiyometrik reaksiyon karışımıyla (O₂/CO=0.5) aktivitenin zamanla sabit kaldığını ama O₂/CO=1-40 (fazla O₂) olduğunda hızlı deaktivasyon olduğu belirlenmiştir.

3.3. Ag Bazlı CO Oksidasyonu Katalizörleri

Düşük sıcaklıkta CO oksidasyonu için üretilen katalizörler CO oksidasyonunu gerçekleştirebilmelerine rağmen düşük sıcaklıklarda oksidasyon için eksik özellik göstermektedirler. Metal oksit destekli gümüş katalizörler son yıllarda düşük sıcaklık CO oksidasyonu için birkaç araştırmacı tarafından incelenmiştir. Bu katalizörler altın ve platin gibi değerli, pahalı metallerle hazırlanan katalizörlerden daha ucuz ve onlar kadar da aktiftirler.

Imamura ve ark. (1988) tarafından, 70/30 Ag-Mn kompozit oksidiyle CO oksidasyonu çalışılmış ve dönüşümün düşük, katalizörün dayanıksız olduğu bulunmuştur.

Gardner ve ark. (1991) tarafından, Gümüş-Mangan kompozit oksit katalizörüyle düşük yoğunluklarda (Ag<%1) CO oksidasyonu çalışılmıştır. Katalizörün stokiyometrik oranda ve düşük yoğunluklarda aktif olduğu bulunmuştur

Mc Cabe tarafından, düşük sıcaklıkta CO ve metanol oksidasyonunu alüminyum destekli Pd-Ag katalizörleri ile çalışılmıştır. %0.01Pd-%5Ag içeren katalizörlerin CO ve CH₃OH oksidasyonu için yalnız %0.01Pd ve yalnız %5Ag içeren katalizörlerin daha yüksek aktivite gösterdiğini; Pd ve Ag'ün moleküler seviyedeki etkileşiminden dolayı CO ve CH₃OH oksidasyonunun daha hızlı olduğu bulunmuştur.

Gulari ve ark. (1999) tarafından, birebir molar oranda gümüş kobalt kompozit oksit katalizörüyle CO oksidasyonu çalışılmıştır. Bu katalizörün düşük sıcaklıklarda bile aktif olduğu belirlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda ($T < 80^{\circ}\text{C}$), beslemede H₂O ve fazla CO₂' in katalizörün aktivitesini düşürdüğü; 100⁰C' nin üzerinde ortamda H₂O ve CO₂ olmasına rağmen aktivitenin korunduğu gözlenmiştir.

3.4. Düşük Sıcaklıklarda Seçici CO Oksidasyonu İçin Üretilen Katalizörler

Seçici olarak karbon monoksit oksidasyon katalizörlerinin yeni ve büyük bir kullanım potansiyeline sahip olduğu alan gazolin ve metanolün katalitik reformingi ile elde edilen ürün içindeki CO' in giderilmesidir. Üretilen hidrojen zengin karışım yakıt hücrelerinde elektrik üretmek için kullanılır. Yakıt hücresinin platin elektrodlarının uzun ömürlü olmasını sağlamak için sıcaklık 80⁰C ve 200⁰C arasındayken ve havadaki O₂ kullanılarak oksitlenmesi yapılırken CO konsantrasyonu 100ppm altına düşürülmelidir. Bu nedenle yakın zamanlarda bir çok araştırmacı tarafından hidrojenle birlikte bulunan bu karbon monoksidi seçici olarak oksitleyebilen katalizörler üretilmiş ve aktiviteleri incelenmiştir.

Bethke ve ark (2000) tarafından, Au/ γ -Al₂O₃ katalizöründe H₂' ce zengin yakıtta CO' in seçici oksidasyonu çalışılmıştır. Katalizörler tortulaşma yöntemi ile sentez edilmiştir. Hazırlama çözeltisinde mangan sitrat bulunmasının katalizörün özelliklerine görülebilir bir şekilde etkisi olduğu gözlenmiştir. %48

H₂, %1 CO, %0.3 O₂ ve %50.5 He olan besleme şartlarında çalışılmıştır. Seçicilik deneyleri 50⁰C ve 100⁰C sıcaklıkları arasında yapılmıştır. Sitrat olmadan hazırlanmış katalizörlerde daha büyük altın parçacıklarının olduğu, katalitik olarak daha az aktif olduğu, CO oksidasyonu için daha az seçici olduğu elde edilmiştir. En iyi aktivite ve seçicilik için optimum Au parçacık boyutunun 5-10nm olduğu ve en iyi seçici katalizörün %50, dönüşüm sıcaklığının da 100⁰C olduğu elde edilmiştir. Katalizörler arasında 1 saat kalsine olmuş Au/ γ -Al₂O₃ katalizörünün en aktif olduğu belirlenmiştir. Seçiciliğin ve aktivitenin hazırlama biçimine bağlı olduğu sonucu çıkarılmıştır.

Igarashi ve ark. (1997) tarafından, zeolit üzerine desteklenmiş Pt katalizör ile hidrojen zengin petrolden CO' in seçici oksidasyonla uzaklaştırılması çalışılmıştır. Bu anodu Pt katalizör olan polimer elektrolit yakıt hücresine uygulanmıştır. Pt-zenginleştirilmiş katalizör fazla H₂ ve düşük O₂ konsantrasyonu varlığında bile CO' i oksitlemektedir. Bütün katalizörlerde O₂ dönüşümü sıcaklıkla birlikte artış göstermiş, oksijen içeriğinin azalmasıyla Pt-zeolit katalizöründe yüksek seçicilik elde edilmiştir (%100' e yaklaşık). Ortama su buharı eklendiği zaman O₂ dönüşümü ve CO dönüşümünün düzgün bir şekilde ilk basamaklarda azaldığı görülmüş ama daha sonraları aşağı yukarı sabit kaldığı elde edilmiştir. Katalitik reaksiyon için %1CO, %2 (500ppm) O₂ ve H₂ besleme karışımıyla çalışılmış ve maksimum dönüşüm değerinin 200⁰C de olduğu elde edilmiştir. Katalizörler arasında en yüksek karbon monoksit dönüşümü Pt-mordenit katalizöründe elde edilmiştir.

Sekizava ve ark. (1997) tarafından, bakır destekli karışık metal oksitlerle reformer gazından CO' in seçici olarak uzaklaştırılması çalışılmıştır. Katalizörler birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır. Cu/Al₂O₃-ZnO katalizörü Cu/Al₂O₃-MO_x (M=metal) serisinde mükemmel bir katalitik aktivite göstermiştir. Katalitik aktivitenin Cu dağılımına güçlüce bağlı olduğu bulunmuştur. Fazla miktarda Cu (>%30wt) zayıf bir dağılıma ve büyük parçacıkların oluşmasına sebep olduğu ve katalitik aktivitenin azalmasına neden olduğu bulunmuştur. Reformer gazında bulunan az miktardaki CO' i

su-gazı reaksiyonuyla uzaklaştırılmasının çok zor olduğu ve reformer gazına O_2 eklenmesinin CO oksidasyon reaksiyonuyla CO'nun uzaklaştırılmasını etkili bir biçimde arttırdığı bulunmuştur.

Hwang ve ark. (1998) tarafından, iki zamanlı motorlardan kaynaklanan CO ve HC emisyonlarını uzaklaştırmada K_2O ' in Pd içeren katalitik konvertör üzerine etkisi incelenmiştir. K_2O ' in etkisi, soy metallerle desteklenmiş katalizörlerde karbon monoksit ve hidrokarbon oksidasyonunda çalışılmıştır. Reaksiyon stokiometrik ve oksijen yetersiz koşullarda yürütülmüş ve stokiometrik koşullar altında Pd içeren katalizörlerin Pt içeren katalizörlerden daha yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Ortamda su bulunduğu ve oksijen yetersiz koşullar altında CO dönüşümünün Pd içeren katalizörlerde Pt içeren katalizörlerden daha düşük olduğu bulunmuştur. K_2O , CO dönüşümünün, Pd içeren katalizörde, Pt içeren katalizörlerden daha yüksek olmasını sağlamıştır.

Kahlich ve ark. (1997) tarafından, hidrojen zengin gazlarda $Pt/\gamma-Al_2O_3$ üzerinden seçici CO oksidasyonunun kinetiğini çalışılmıştır. Reformer gazıyla uyumlu (%75 H_2 , geri kalan N_2) gaz karışımıyla geniş bir CO konsantrasyonu aralığında (%0.02-1.5) stokiometrik miktardan az fazla O_2 varlığında ($P_{O_2}/P_{CO}=0.5-1.5$) çalışılmıştır. Mikroreaktörde yapılan integral akım ölçümleri PROX (preferential oksidasyon) prosesinin optimum sıcaklığı $200^\circ C$ olarak elde edilmiştir. Besleme gazı olarak CO oksidasyonu için %1 CO geri kalan saf N_2 , seçici CO oksidasyonu için %1 CO, %75 H_2 , geri kalan saf N_2 kullanılmıştır. $225^\circ C$ ' nin üzerinde CO' in CO_2 ' e dönüşümünün azaldığı, $250^\circ C$ ' nin üzerinde seçiciliğin azalıp H_2 oksidasyonunun arttığı elde edilmiştir. $250^\circ C$ de CH_4 oluşumu elde edilmiş ama 150- $250^\circ C$ arasında metan oluşum reaksiyonunun hızının ihmal edilebilir olduğu elde edilmiştir. 150- $250^\circ C$ arasında reaksiyon hızı CO ve O_2 ' nin kısmi basınçları üzerinden elde edilmiştir; P_{CO} üzerinden -0.4, P_{O_2} üzerinden +0.8 dereceden olduğu ve görünen aktivasyon enerjisinin de 71 kJ/mol olduğu elde edilmiştir.

Kahlich ve ark. (1999) tarafından, hidrojen zengin gazlarda $Au/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ üzerinden seçici CO oksidasyonunun kinetiği çalışılmıştır. Katalizörler birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır. Bir fırın içine yerleştirilmiş quartz tüpten oluşan reaktör sistemi kullanılmıştır. Reformer gaz karışımında (düşük konsantrasyonda CO ve O_2 , 75 kPa H_2 , dengede N_2) atmosferik basınçta, CO' in kısmi basıncı 0.025-1.5 kPa aralığında, $P_{\text{O}_2}/P_{\text{CO}}$ oranı 0.25-10 gibi geniş bir konsantrasyon aralığında reaksiyon hızı 80°C ' de CO ve O_2 ' nin kısmi basıncının fonksiyonu olarak hesaplanmış ve CO' göre 0.55, O_2 ' göre 0.27 mertebeden aynı zamanda görünen aktivasyon enerjisinin 31 kJ/mol olarak bulunmuştur. Sıcaklığın azalmasıyla seçiciliğin arttığı gözlenmiştir. $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörüne göre $Au/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ katalizörü bu proses için hem aktivite de hem de seçiciliğe göre 80°C gibi düşük bir sıcaklıkta olmasına rağmen mükemmel bir katalizör olduğu gözlenmiş ve reformer gazında %1.5 CO olduğunda %99 dönüşüm elde etmek için fazla oksijene ihtiyaç duyulduğu belirlenmiştir.

Teng ve ark. (1999) tarafından, metal oksit katalizörler kullanılarak hidrojenle birlikte bulunan CO' in oksidatif olarak uzaklaştırılması çalışılmıştır. 3d geçiş metal oksitler içeren katalizörler kullanılarak yapılmıştır. CoO katalizörü $\text{Co}(\text{OH})_2$ ' nin N_2 atmosferinde dehidrasyonu ile hazırlanmış; MnOOH katalizörü çöktürme yöntemiyle hazırlanmış; diğer katalizörlerde ticari olarak temin edilmiştir. Fazla H_2 varlığında CO oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon gazı %1.00 CO, %1.80 O_2 , %6.91 N_2 ve %90.2 H_2 içermektedir. Sıcaklık 323-423 K arasındayken CO oksidasyonu Co ve Mn içeren katalizörler üzerinden gerçekleştirilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda Co ve Ni içeren katalizörlerde metan oluşumu görülmüştür. CoO katalizörü %3 su buharının besleme gazında bulunması durumundaki aktivitesi incelenmiş ve çalışma aralığının 373-573 K' den 403-523 K' e daraldığı görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda ($T > 423$ K) seçiciliğin düştüğü ve H_2 'nin oksidasyonu olduğu görülmüştür. Katalizör testleri boyunca en iyi performansı CoO' in gösterdiği belirlenmiştir.

3.5. Yapılan Çalışmanın Amacı

Bu çalışmadaki amaç, hidrojen zengin yakıtlarda bulunan düşük konsantrasyondaki karbon monoksit giderilmesi için gümüş-kobalt (Ag-Co) ve gümüş-mangan (Ag-Mn) kompozit oksit katalizörlerinin geliştirilmesidir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde katalitik aktivitenin katalizör sentezine çok bağlı olduğu görülmektedir. Imamura ve ark. (1988) tarafından yapılan çalışmada gümüş oranı fazla Ag-Mn kompozit oksit katalizörünün dönüşümünün düşük olduğu bulunurken Gardner ve ark. (1991) tarafından yapılan çalışmada gümüş oranı çok düşük Ag-Mn kompozit oksit katalizörünün aktif olduğu sonucu elde edilmiştir. Gulari ve ark. (1999) tarafından yapılan çalışmada bire bir molar oranda Ag-Co kompozit oksit katalizörünün çok aktif olduğu belirtilmiştir. Tanielyan ve ark. (1992) tarafından yapılan çalışmada katalizör hazırlanırken uygulanan ön işlemlerin aktivite üzerine etkisi incelenmiştir. Dolayısıyla, bu çalışma katalizörlerin değişik metal-metal oksit oranlarında farklı hazırlama teknikleriyle sentez edilmesini, elde edilen katalizörlerin değişik ön işlemlere tabi tutulmasını ve karakterizasyon çalışmalarını; üretilen katalizörlerin karbon monoksit oksidasyonu için aktivitelerinin belirlenmesini, katalitik aktivite üzerine karbon dioksit ve su buharının etkisinin test edilmesini, deaktivasyon deneylerini ve bu şartlarda en iyi çalışan katalizörler üzerinden seçici karbon monoksit oksidasyonuna katalizörlerin aktivitelerinin test edilmesini içermektedir.

4. MATERYAL ve METOD

4.1. Katalizör Hazırlama

Gümüş-kobalt ve gümüş-mangan katalizörleri değişik metal/metal oksit oranlarında (1:1, 1:4, 1:9, 1:19, 1:99 molar oranlarında) birlikte çöktürme metodu kullanılarak hazırlandı. Üç değişik hazırlama yöntemi uygulandı: (deneysel çalışmada kullanılan kodlama sistemi Ek-5' de verilmektedir)

4.1.1. Yavaş ekleme

AgNO_3 (Aldrich, %99.8) ve $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, %99.0) ve $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Riedel, %97.0) istenilen molar oranda toplam sulu çözeltinin konsantrasyonu 0.1 M olacak şekilde deiyonize su kullanılarak hazırlandı. Bu çözeltiye belirli akış hızında (2-3 ml/dk) 1 M Na_2CO_3 çözeltisi eklenerek çöktürme gerçekleştirildi. Çökeleğin pH' ı 8 olacak şekilde yaklaşık 3 saat yaşlandırıldı. Daha sonra çökelek süzüldü ve fazla iyonları uzaklaştırmak için sıcak deiyonize su ile yıkandı. Elde edilen çökelek bir gece boyunca 110°C de kurutuldu. Çökelek kurutulduktan sonra değişik kalsinasyon şartlarında kalsine edildi.

4.1.2. Hızlı ekleme

Bu yöntem yavaş ekleme yöntemiyle aynı fakat çözeltiye 1 M Na_2CO_3 çözeltisi çökeleğin pH' ı 8 olacak şekilde hızlı bir şekilde eklendi.

4.1.3. Üstten ekleme

AgNO_3 (Aldrich, %99.8) ve $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka , %99.0) (ve $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Riedel, %97.0) istenilen molar oranda toplam sulu çözeltinin konsantrasyonu 0.1 M olacak şekilde deiyonize su kullanılarak hazırlandı. 1M' lık Na_2CO_3 çözeltisi karıştırıcıya kondu. Karıştırıcıya 0.1M' lık ($\text{AgNO}_3 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi karışımın pH' ı 8 olacak şekilde üstten eklenerek

çöktürme gerçekleştirildi. Çökeleğin pH' ı 8 olacak şekilde yaklaşık 3 saat yaşlandırıldı. Daha sonra çökelek süzüldü ve fazla iyonları uzaklaştırmak için sıcak deiyonize su ile yıkandı. Elde edilen çökelek bir gece boyunca 110°C de kurutuldu. Çökelek kurutulduktan sonra değişik kalsinasyon şatlarında kalsine edildi

4.2. Katalizör Ön Hazırlama İşlemleri

Bu çalışmada kurutulduktan sonra elde edilen hiç kalsine edilmemiş katalizörler değişik sıcaklıklarda ve sürelerde kalsine edildi. Düşük sıcaklıklarda kalsine etmenin katalizörün özelliklerini nasıl etkilediğini görmek amacıyla katalizörler 200°C' de ve yüksek sıcaklığın etkisini görmek için de 500°C' de 3 saat kalsine edildi.

4.3. Katalizör Karakterizasyonu

Bütün örnekler 110°C de bir gün boyunca gazlarından ve neminden uzaklaştırıldı ve Monosorb (Quantochrome) sisteminde 77 K sıcaklığındaki sıvı nitrojen kullanılarak BET yüzey alanları elde edildi. (BET yönteminin teorik olarak anlatımı Ek 2' de anlatılmaktadır.)

X-Ray difraktometre kullanılarak örneklerdeki fazlar belirlendi. CuK α radyasyonlu (1.5406 Å) üreten Rigaku dönen anodlu X-Ray difraktometre sistemi XRD modellerini belirlemek için kullanıldı. Örnekleri ince homojen bir toz haline getirmek için ezildi ve elekten geçirildi. (XRD yönteminin teorik olarak anlatımı Ek 3' de anlatılmaktadır.)

Termogravimetrik ölçümler üretilen katalizörlerdeki sıcaklığa bağlı olarak madde miktarlarındaki kayıpları, hangi sıcaklıklarda kararlı olduğunu ve sıcaklığa bağlı olarak katalizörün yapısındaki fazların değişimini belirlemek için yapıldı. Üretilen katalizörlerin ısı bozunma davranışını incelemek için Linseis L81 TGA (Termogravimetrik Analiz) cihazı kullanılmıştır. TGA cihazı

kaydedici (recorder), yükseltici (amplifier), kontrol edici (controller) ve silindirik yatay bir fırından oluşmaktadır. Deneyler sırasında numuneler üzerinden inert bir gaz (N_2) geçirilmektedir (gaz akış hızı 12 l/saat, gaz basıncı 58 psi). Fırının içerisinde inert gazın geçtiği bir koruyucu tüp bulunmaktadır. Numune yerleştirilen kaşığın üzerinde, kaşıkla temas etmeyecek şekilde numunenin sıcaklığını ölçen termočift bulunmaktadır. (TGA analizi sonucu elde edilen deneysel data Ek 4' de verilmektedir.)

4.4. CO Oksidasyonu İçin Katalitik Aktivite Çalışmaları

4.4.1. Deney sistemi

Katalitik aktivite deneylerinin yapıldığı deney sistemi Şekil 4.1' de detaylı olarak gösterilmektedir. Aktivite deneylerinde kullanılan gazlar %2 CO içeren N_2 , %100 O_2 , %100 H_2 , ve %100 CO_2 , şeklinde bulundukları tüplerden çelik borular vasıtasıyla sistemde akış hızların ayarlamak için kullanılan rotametrelerle bağlanmışlardır. İstenilen kompozisyondaki gaz karışımını hazırlamak için gazlar daha önceden kalibrasyonu yapılmış rotametrelerden geçerek birleşir. Rotametrelerin kalibrasyonu rotametrelerin gaz çıkışına bağlanan sabun akış ölçerler ile yapılmıştır. İstenilen gaz bileşimindeki besleme karışımı ilk önce bir üç yollu vanadan geçer. Bu üç yollu vananın bir akımı nemlendiriciye bir akımı da rektör kısmına gitmektedir. Katalitik aktiviteye su buharının etkisini görmek için yapılan deneylerde hazırlanan besleme gaz karışımını nemlendirmek için vananın anahtarı nemlendiriciye çevrilir ve besleme gazı nemlendiriciden geçerken nemlenerek reaktör kısmına gider. Normal besleme şartlarında yani ortamda su buharı olmayan durumlarda üç yollu vananın anahtarı direkt reaktör kısmına çevrilidir. Buradan çıkan akım bir üç yollu vanaya daha gider. Saf beslemenin gaz kromatografında analizini yapmak için bu üç yollu vananın anahtarı gaz kromatografına giden akım tarafına çevrilir. Bu deney sisteminde Gow-Mac Seri 350 Termal Kondaktivite dedektörlü kolonu carposphere ile doldurulmuş gaz kromatografı kullanılmaktadır (Gaz kromatografın çalışma prensibi Ek-8'

de verilmektedir). Besleme gaz akımını reaktöre göndermek için üç yollu vananın anahtarı reaktöre giden akım tarafına çevrilir. Bu akım bir üç yollu vanadan daha geçtikten sonra reaktör kısmına gelir. Reaktör olarak iç çapı 5 mm olan 30 cm uzunluğunda Quartz cam boru kullanılmaktadır. Quartz cam içinde katalizör 7-10 mm uzunlukta cam yünü ile desteklenmektedir. Aktivite deneyleri sıcaklığa bağlı olarak yapılmıştır. Dolayısıyla sistemin reaktör kısmı olan quartz cam boru sıcaklığı kontrol edilebilen bir dikey fırın içine yerleştirilmiştir. Fırın sıcaklığını kontrol etmek amacıyla fırın Cole Parmer Digi-Sense R/S Sıcaklık Kontrol cihazına bağlanmıştır. Reaktör içine üstten bir termočift yerleştirilmiştir ve bu termočift vasıtası ile fırının sıcaklık artışı ya da azalışı çok iyi bir şekilde kontrol edilmiştir. Bu sıcaklık kontrol cihazı ile istenilen sıcaklık seviyesine istenilen sıcaklık artış hızı ile çıkılabilmekte ya da değişik şekillerde sıcaklık programlamaları yapılabilmektedir. Reaktörden çıkan ürün bileşimi gaz kromatografına gönderilerek analizi yapılmıştır. Analiz sonuçları gaz kromatografa bağlanmış ABB SE120 Recorder' ı ile okunmuştur.

4.4.2. Aktivite deneyleri

Katalitik aktivite deneyleri sabit yataklı quartz tüp reaktörde cam yünüyle desteklenmiş ≈ 25 mg katalizör kullanılarak yapıldı. Aktivite çalışmalarına başlamadan önce katalizör hava ile 200°C de gözeneklerinde su kalmadığından emin olunana kadar kalsine edildi. Reaktant gazlarının tasarlanan konsantrasyonu (%2 CO +%98 N₂), %100 N₂ ve %100 O₂ ile karıştırılarak elde edildi. Reaktant gazlarının konsantrasyonu %1CO hava ile dengede olmak üzere toplam akış hızı 25 ml/min (Space Velocity = 45000h^{-1}) olacak şekilde reaksiyon yatağından geçirildi. Katalizör yatağı 50°C den 200°C ye kadar sürekli bir şekilde ısıtıldı. Belirli sıcaklıklarda sabit tutularak o sıcaklık için konsantrasyon dataları alındı. Reaktör sistemi Şekil 4.1'de şematik olarak görülmektedir. Giren gaz karışımı ve reaksiyon sonucu çıkan gaz karışımı ölçümleri termal kondaktivite dedöktörlü (TCD) GC 350 gaz kromatografı ile belirlendi. Carposphere ile doldurulmuş kolon kullanıldı ve

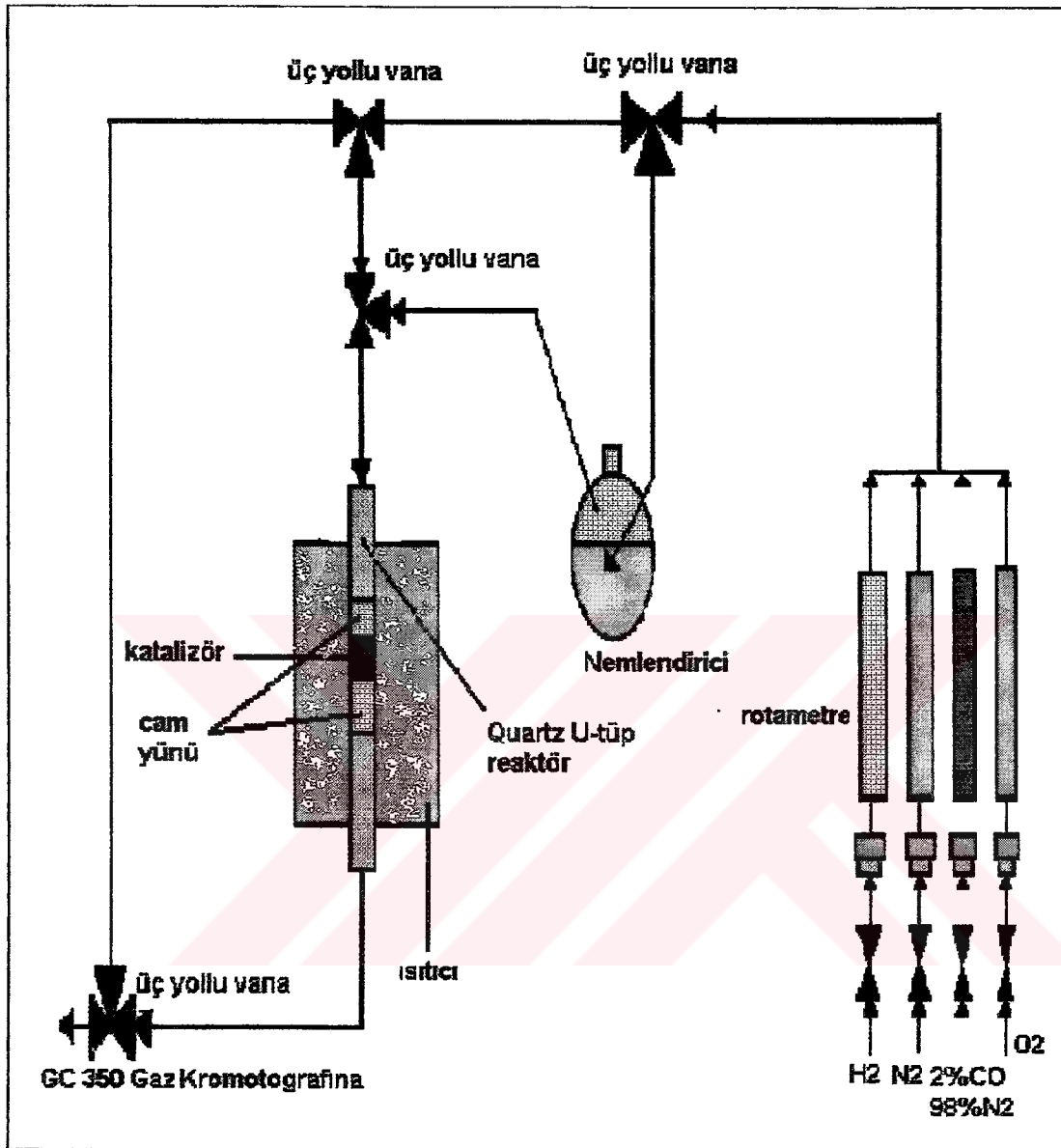
kolon sıcaklığı 75°C de sabit tutuldu. Elde edilen alan ölçümlerinden dönüşüm dataları elde edildi (örnek hesaplama Ek-7' de sunulmuştur); katalitik aktiviteler $T_{1/2}$ sıcaklıklarına göre belirlendi. " $T_{1/2}$ sıcaklık" terimi katalizörün aktivitesini belirleyen bir yöntemdir ve %50 dönüşüm verme sıcaklığı olarak adlandırılmaktadır. $T_{1/2}$ sıcaklığı en düşük olan katalizör en aktif katalizör olarak nitelendirilmektedir. Su buharının etkisini görebilmek için yapılan deneylerde, reaktant gazları nemlendiricinin içinden geçirildi.

4.4.3. Deaktivasyon deneyleri

Karbon monoksit oksidasyonunda en aktif katalizörler belirlendikten sonra bu katalizörler üzerinden dayanıklılık testleri yapıldı. Bu deneyleri yapmaktaki amaç, üretilen katalizörler karbon monoksit dedektörlerinde, gaz temizleme maskelerinde, yakıt hücrelerinde ve katalitik konvertörlerde kullanılacağından, bu katalizörlerin aktivitesinin yüksek olması yani uzun bir süre boyunca verimli bir şekilde çalışması gerekmektedir. Üretilen katalizörlerin zamana karşı aktivitelerindeki değişimleri (sabit kalması, yükselmesi ya da azalması) görmek amacıyla deaktivasyon deneyleri yapılmıştır. Bu deneyler katalizörlerin en aktif olduğu yani %100 dönüşüm verdikleri sıcaklıkta yapılmıştır. Fırın, reaktör sıcaklığı, çalışılacak sıcaklıkta sürekli sabit olacak şekilde sıcaklık kontrol cihazı ile ayarlanmıştır. Bu sıcaklık değerinde reaktörden kataliz bölgesinden sürekli gaz geçirilip aktivitedeki zamana karşı değişimler test edilmiştir. Bu testler 1.5 gün süre ile yapılmıştır

4.4.4. Seçicilik deneyleri

Seçici karbon monoksit oksidasyonu için yapılan katalitik aktivite deneyleri de bölüm 4.4.2' de anlatıldığı gibi yapıldı. Fakat reaktant gazlarının konsantrasyonu %1 CO, %2 O₂, %84 H₂ ve kalan He olacak şekilde ayarlandı. Ayrıca CO₂ etkisini belirlemek için gaz karışımına %23 CO₂ eklenerek aynı işlemler yapıldı.



Şekil 4.1. Deney sisteminin şematik diyagramı

5. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1. Katalizör Karakterizasyonu

5.1.1. BET yüzey alanları

Bu çalışmada seçici karbon monoksit oksidasyonu için gümüş-kobalt ve gümüş-mangan kompozit oksit katalizörleri farklı hazırlama yöntemleriyle sentez edildi ve farklı ısı işlemlere tabi tutuldular. Üretilen katalizörlerin karbon monoksit oksidasyonuna olan aktiviteleri fiziksel özelliklerine çok bağlıdır. Dolayısıyla hazırlama yönteminin ve ısı işlemlerin yüzey alanlarını nasıl etkilediğini görmek amacıyla katalizörlerin BET yüzey alanları Monosorb sisteminde (Quantochrome) 77 K sıcaklığındaki sıvı nitrojen kullanılarak elde edildi. BET yöntemi teorik olarak Ek-2' de anlatılmaktadır.

5.1.1.1. Farklı hazırlama yönteminin etkisi

Gümüş-kobalt kompozit oksit katalizörleri Bölüm 4.1.' de anlatıldığı gibi üç farklı yöntemde hazırlandı. Birlikte çöktürme yönteminde çökme hızı üretilen katalizörün yüzey alan değerini etkilemektedir. Farklı çöktürme hızlarının etkisini görmek amacıyla gümüş/metal tuz çözeltisi sodyum karbonat çözeltisi ile farklı hızlarda çöktürüldü.

Çizelge 5.1.' de bu çalışmada farklı hazırlama yöntemiyle sentez edilmiş 1:1 molar oranda (50/50) gümüş-kobalt kompozit oksit katalizörlerinin BET yüzey alanları görülmektedir. Bu yüzey alan sonuçları incelendiğinde Yavaş ekleme ve Üstten ekleme yöntemiyle elde edilmiş katalizörlerin daha yüksek yüzey alanlarına sahip oldukları görülmektedir. Her iki yöntemde de yavaş çökme hızı olduğu için katalizörler daha düzgün bir yapıda meydana geldiğinden, düzgün bir şekilde metal oksitler oluşmakta ve daha gözenekli yapı oluştuğu için yüksek yüzey alan değerleri elde edilmiştir. Hızlı ekleme yönteminde sodyum karbonat çözeltisi hızlı bir şekilde gümüş/metal tuz çözeltisine

eklendiğinden yapıda ani bir şekilde bağlar meydana geldiğinden dolayı katalizörün gözenekliliği azaldığından düşük yüzey alan değerleri elde edilmiştir. 200°C' de 3 saat kalsine olmuş katalizörlerin yüksek sıcaklıkta metal oksitlerin metalik faza indirgenmesinden dolayı 500°C' de kalsine olmuş katalizörlere göre daha yüksek yüzey alanına sahip oldukları elde edilmiştir. Aynı zamanda 500°C de 5 saat kalsine olmuş katalizörlerin 500°C de 3 saat kalsine olmuş katalizörlerden daha yüksek yüzey alanına sahip oldukları görülmektedir. TGA deneylerinden de görüleceği gibi yüksek sıcaklıkta kalsinasyon sonucu (500°C) fazların yapısında değişiklik olmaktadır. Dolayısıyla kalsinasyon sıcaklığının 200°C' den 500°C' ye yükselmesiyle katalizörün yapısında bulunan metal oksitler metalik faza dönüştüğü için yüzey alan değerlerinde düşme elde edilmektedir.

Çizelge 5.1. Hazırlama yöntemine göre BET yüzey alanları

Kalsinasyon sıcaklığı	Kalsinasyon süresi	50/50 Ag/Co Katalizörünün BET Yüzey Alanı m ² /gr		
		Yavaş Ekleme	Hızlı Ekleme	Üstten Ekleme
200°C	3 saat	182.6	124.6	166.9
500°C	3 saat	76.4	105.9	94.0
	5 saat	121.4	141.1	97.0
110°C' de kurutulduktan sonra		152.1	116.5	148.7

5.1.1.2. Farklı metal / metal oksit oranının etkisi

Farklı metal/metal oksit oranlarında katalizörlerin hazırlanmasının katalizörün karakteristik özelliklerine ve CO oksidasyonuna olan aktivitelerini nasıl etkilediğini görmek amacıyla gümüş-kobalt kompozit oksit katalizörleri yavaş ekleme yöntemine göre farklı metal/metal oksit oranlarında hazırlandılar. Katalizörler 50/50, 20/80, 10/90, 5/95 ve 1/99 molar oranlarda hazırlanarak farklı ısı işlemlere tabi tutuldular.

Çizelge 5.2.'de bu çalışmada farklı metal/metal oksit oranlarında yavaş ekleme yöntemiyle hazırlanmış gümüş-kobalt oksit katalizörünün BET yüzey alanları görülmektedir. Çizelge 5.2. incelendiğinde en yüksek yüzey alan değerlerinin 50/50 ve 1/99 molar oranlarında gümüş-kobalt oksit içeren katalizörlerde olduğu görülmektedir. Kalsinasyon sıcaklığının yükselmesiyle daha düşük yüzey alanına sahip katalizörler elde edilmiştir. 200°C' de metaller oksit halde bulunmaktadır; kalsinasyon sıcaklığının 500°C' ye yükselmesiyle bu metal oksitler metalik faza dönüştüğünden dolayı yüzey alan değerleri azalmaktadır. Bu sonuçlar XRD sonuçlarına bakıldığında da görülmektedir. Dolayısıyla metal oksit yüzey alanlarının metal yüzey alanlarından daha yüksek olduğu bilindiğinden sıcaklığın artmasıyla yüzey alanının düştüğü görülmektedir. Genel olarak 200°C de 3 saat kalsine olmuş katalizörlerin daha yüksek yüzey alanına sahip oldukları görülmektedir. Gümüş oksit fazı metalik gümüşten daha yüksek yüzey alanına sahiptir. Gümüş mol oranının azalmasıyla katalizör yapısında meydana gelen gümüş oksit fazı azaldığından yüzey alan değerleri düşmektedir. Gülari ve ark. (1999) tarafından yapılan çalışmada 200°C' de kalsine olmuş 50/50 Ag/Co kompozit oksit katalizöründe 190m²/g yüzey alan değeri elde edilmiş ve yine bu çalışmada 200°C' de kalsine olmuş kobalt oksit katalizöründe 204m²/g yüzey alan değeri elde edildiği görülmektedir. Dolayısıyla 1/99 oranındaki Ag-Co oksit için katalizör sadece kobalt oksit gibi davranış gösterdiği elde edilmiştir.

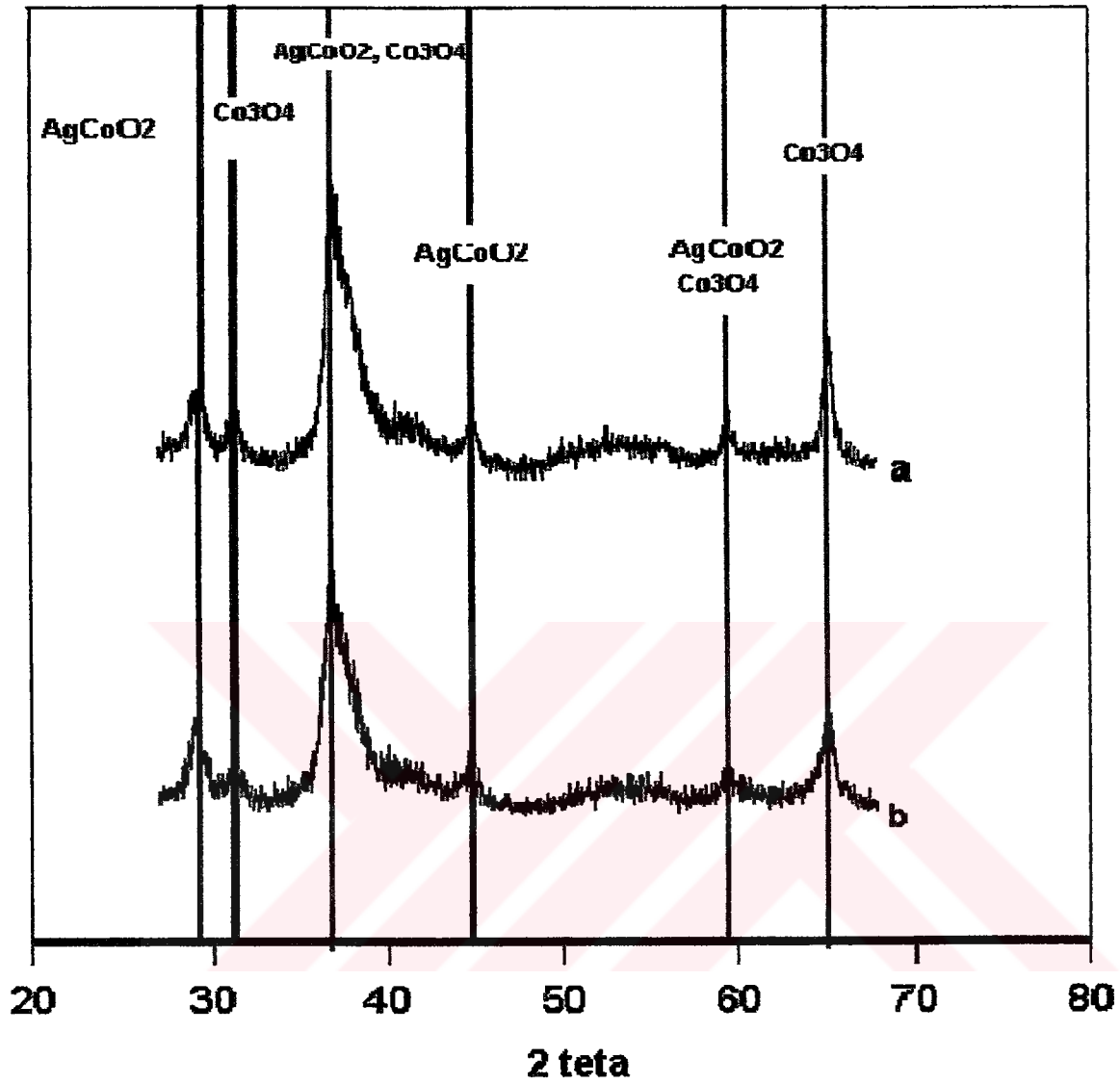
Çizelge 5.2. Metal/Metal oksit oranına göre BET yüzey alanları

Kalsinasyon sıcaklığı	Kalsinasyon süresi	Yavaş Ekleme Yöntemiyle Hazırlanan Katalizörlerin BET Yüzey Alanları m ² /g				
		50/50	20/80	10/90	5/95	1/99
200°C	3 saat	182.6	144.4	147.2	118.9	171.4
500°C	3 saat	76.4	70.2	93.9	82.1	148.9
	5 saat	121.4	75.6	75.5	52.7	130.1
110°C' de kurutulduktan sonra		152.1	92.5	97.6	86.7	116.6

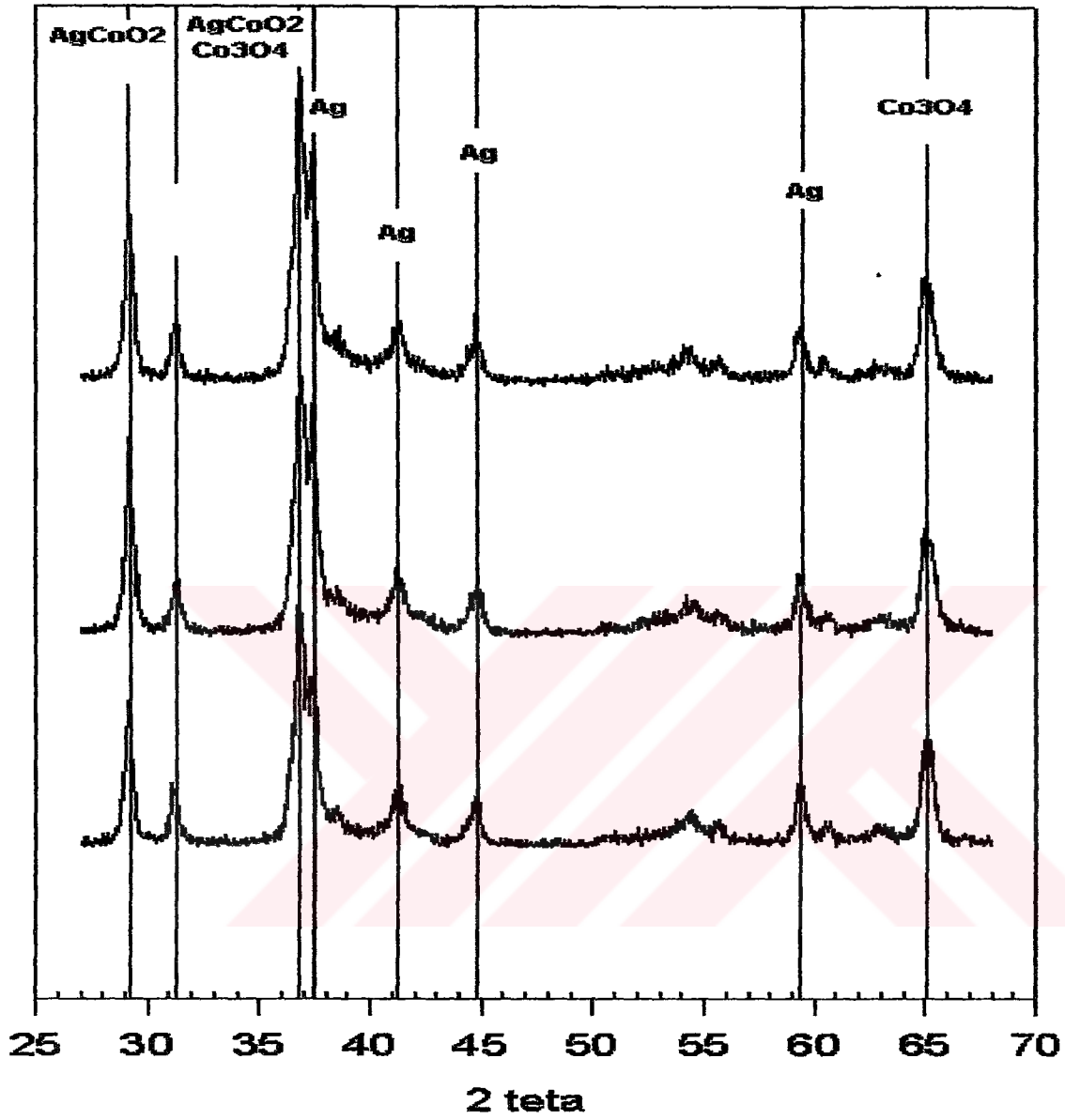
5.1.2. XRD sonuçları

5.1.2.1. Farklı hazırlama yönteminin etkisi

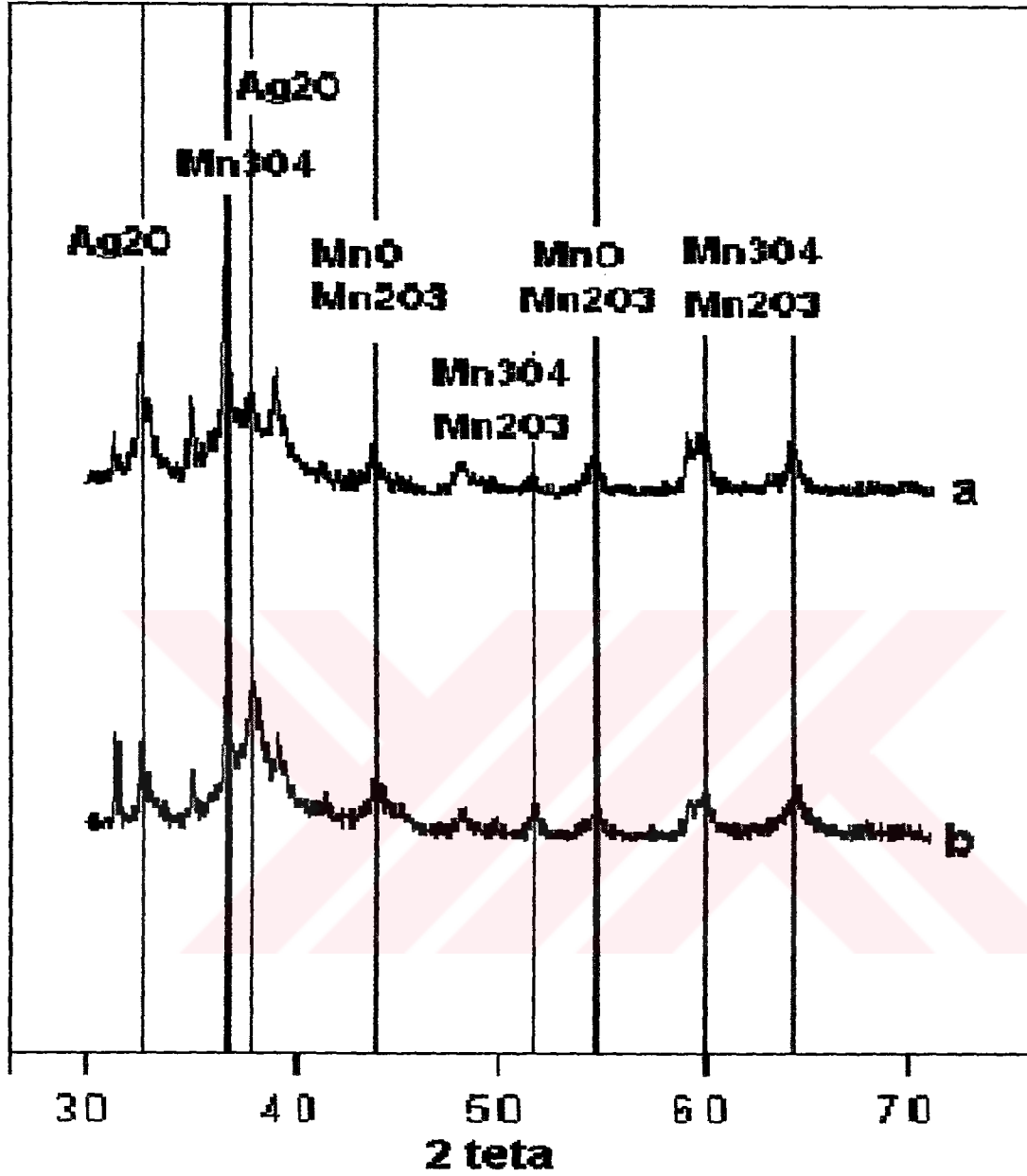
XRD analizleri katalizörlerde yer alan fazları belirlemek için kullanıldı. Her numunede hemen hemen aynı frekanslarda belirgin olarak en fazla iki pike rastlandı. Bu pikler de AgCoO_2 ve Co_3O_4 fazlarından kaynaklanmaktadır. Gümüş kobalt oksit pikleri yaklaşık olarak en fazla $2\theta=37.604^\circ, 39.241^\circ, 44.34^\circ, 59.13^\circ$ ve 65.9° de rastlandı. Kobalt oksit fazının pikleride $2\theta=36.853^\circ, 59.13^\circ$ ve 65.238° frekanslarında görüldü. Şekil 5.1.' de farklı hazırlama yöntemiyle sentez edilmiş 1:1 molar oranda (50/50) gümüş–kobalt kompozit oksit katalizörünün 200°C de 3 saat kalsine edildikten sonra elde edilmiş katalizörlerin XRD diyagramları görülmektedir. Bu numunelerde de hemen hemen aynı frekanslarda belirgin olarak en fazla iki pike rastlanmaktadır. Bu pikler de AgCoO_2 ve Co_3O_4 fazlarından kaynaklanmaktadır. Bu da farklı iki şekilde (yavaş-üstten) çöktürmenin fazların oluşumunda bir etkisinin olmadığını göstermiştir. Şekil 5.2.' de farklı hazırlama yöntemiyle sentez edilmiş 1:1 molar oranda (50/50) gümüş–kobalt kompozit oksit katalizörünün 500°C de 5 saat kalsine edildikten sonra elde edilmiş katalizörlerin XRD diyagramları görülmektedir. Spektrum sonuçlarına bakıldığında AgCoO_2 piklerinin kalsinasyon sıcaklığının yükselmesiyle azaldığı ve yerini metalik fazdaki gümüş pikine bıraktığı görülmektedir. Numunelerde metalik gümüş pikleri $2\theta=41.19^\circ, 44.761^\circ$ ve 59.0476° frekanslarında rastlandı ve bu numunelerde Co_3O_4 pikleri de aynı frekanslarda görüldü. Şekil 5.3.' de farklı hazırlama yöntemi ile hazırlanmış Ag/Mn kompozit oksit katalizörlerin 200°C de 3 saat kalsine edilmiş örneklerin XRD diyagramı görülmektedir. Katalizörlerde genel olarak $2\theta=28.67^\circ, 44.17^\circ, 47^\circ, 54.44^\circ$ ve 54.28° frekanslarında MnO ve Mn_2O_3 fazlarına; $2\theta=28.67^\circ$ de Mn_3O_4 fazına; $2\theta=60^\circ$ ve 64.52° de Mn_3O_4 ve Mn_2O_3 fazlarına ve $2\theta=32.64^\circ, 38.66^\circ$ de Ag_2O fazına rastlanmaktadır. Buda Ag-Mn kompozit oksidin Mn' ın değişik oksit türlerini içerdiğinden çok karmaşık yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.1. Farklı hazırlama yöntemiyle sentez edilmiş 1:1 molar oranda (50/50) gümüş-kobalt kompozit oksit katalizörünün 200°C de 3 saat kalsine edildikten sonra elde edilmiş katalizörlerin XRD diyagramları (a: yavaş ekleme ; b: üstten ekleme)



Şekil 5.2. Farklı hazırlama yöntemiyle sentez edilmiş 1:1 molar oranda (50/50) gümüş-kobalt kompozit oksit katalizörünün 500 °C de 5 saat kalsine edildikten sonra elde edilmiş katalizörlerin XRD diyagramları (a: yavaş ekleme ; b: üstten ekleme ; c: hızlı ekleme)



Şekil 5.3. Farklı hazırlama yöntemiyle sentez edilmiş 1:1 molar oranda (50/50) gümüş–mangan kompozit oksit katalizörünün 200°C de 3 saat kalsine edildikten sonra elde edilmiş katalizörlerin XRD diyagramları (a: yavaş ekleme ; b: üstten ekleme)

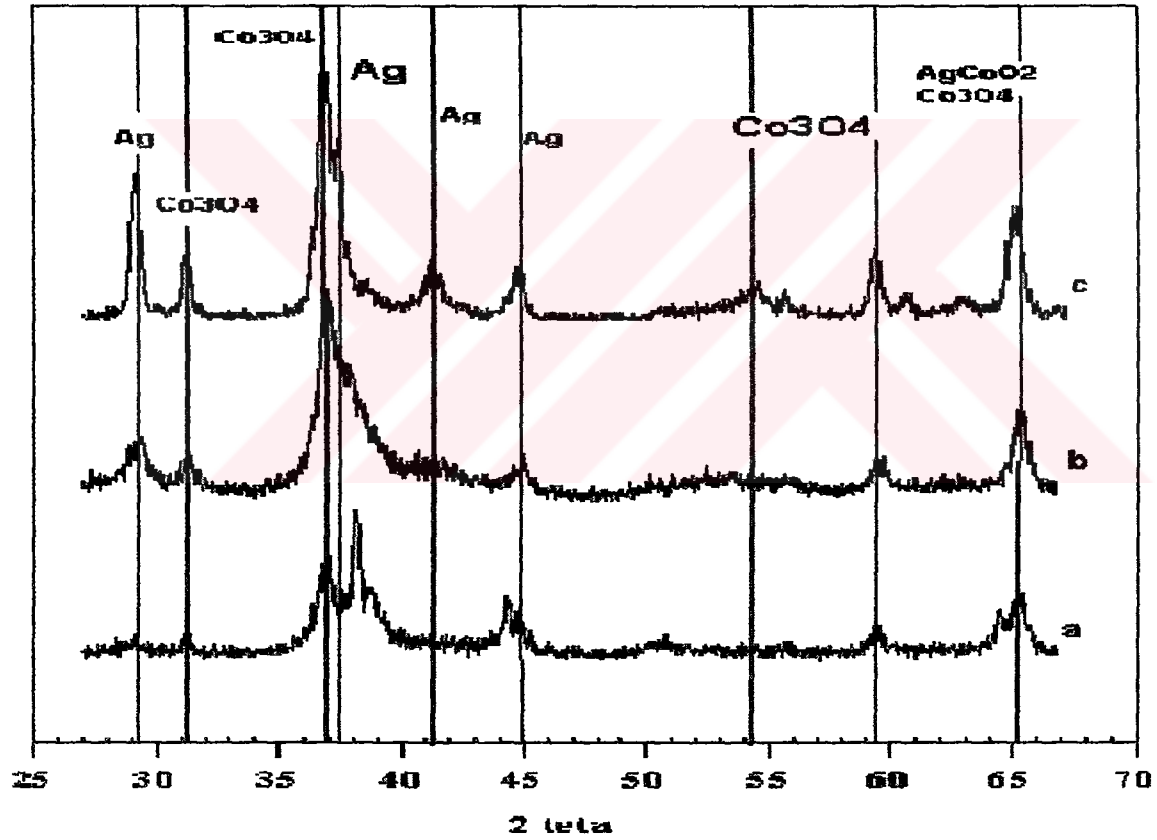
5.1.2.2. Farklı kalsinasyon sıcaklığının ve süresinin etkisi

Ag/Co kompozit oksit katalizörü Bölüm 4.1' de anlatıldığı gibi hazırlandıktan sonra kalsinasyon sıcaklığının ve süresinin üretilen katalizörlerin karakteristik özelliklerini, yapıda oluşacak fazları nasıl etkilediğini görmek amacıyla ısıtma işlemleri tabii tutuldular. Şekil 5.4.' de 1:1 molar oranda yavaş ekleme yöntemiyle hazırlanan Ag-Co kompozit oksit katalizörünün farklı ön hazırlama şartlarında (kalsinasyon sıcaklığına ve süresine göre) hazırlanmış örneklerin XRD diyagramları görülmektedir. Katalizörlerde genel olarak bölüm 5.1.2.1' de açıklandığı gibi aynı frekanslarda AgCoO_2 ve Co_3O_4 fazlarına rastlanmaktadır. Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla metalik fazdaki Ag ortaya çıkmakta ve AgCoO_2 piklerinin şiddeti azalmaktadır. Şekil 5.5.' de 1:1 molar oranda yavaş ekleme yöntemi ile sentez edilmiş 500°C ' de kalsine olmuş Ag/Mn kompozit oksit katalizörlerinin farklı kalsinasyon süresine göre çizilmiş XRD diyagramları görülmektedir. Bölüm 5.1.2.1' de anlatılan Mn_3O_4 , MnO, Mn_2O_3 , Ag_2O fazlarına ek olarak $2\theta = 60^\circ$ de Mn_2O_3 ve Mn_3O_4 fazlarına ve kalsinasyon sıcaklığının 500°C ye yükselmesiyle $2\theta = 41.19^\circ$, 44.34° , 47.83° ve 59.0476° frekanslarında metalik fazdaki gümüş pikleri elde edilmektedir.

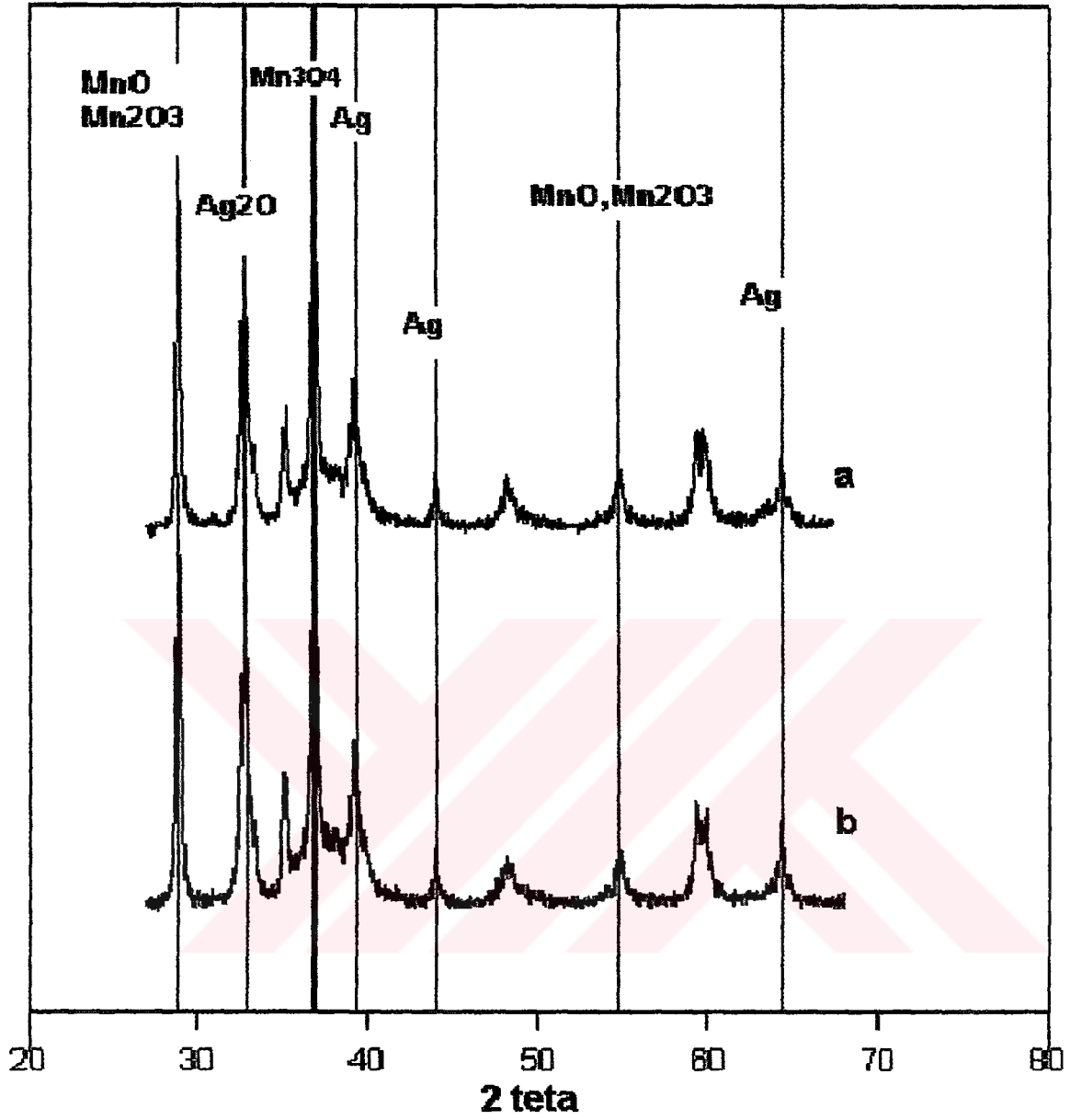
XRD diyagramlarından elde edilen pikler kullanılarak Ek-3' de anlatılan hesaplama yöntemi ile örneklerle ait ortalama kristal boyutları hesaplandı. Çizelge 5.3 incelendiğinde katalizörleri hazırlamada kullanılan yöntem değişikçe ortalama kristal boyutunun değiştiği görülmektedir. Hazırlama yöntemleri arasında 500°C ' de 5 saat kalsine olmuş ve hızlı ekleme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde daha yüksek ortalama kristal boyutunun elde edildiği görülmektedir. Kalsinasyon sıcaklığının 500°C ' ye yükselmesiyle AgCoO_2 fazının Ag ve Co_3O_4 fazına dönüşmesinden dolayı ortalama gözenek boyutunun yükseldiği görülmektedir.

Çizelge 5.3. Hazırlama yöntemine göre ortalama kristal boyutları Å

		50/50 Ag/Co katalizörü		
		Yavaş Ekleme	Hızlı Ekleme	Üstten Ekleme
200°C	3 saat	26.85	—	39.4
500°C	5 saat	34.52	79.02	39.06



Şekil 5.4. 1:1 molar oranda yavaş ekleme yöntemiyle hazırlanan Ag/Co kompozit oksit katalizörünün farklı ön hazırlama şartlarında (kalsinasyon sıcaklığına ve süresine göre)[(a):110 °C de kurutulduktan sonra, (b): 200 °C de 3 saat kalsine olmuş, (c): 500°C de 3 saat kalsine olmuş]



Şekil 5.5. 1:1 molar oranda yavaş ekleme yöntemiyle sentez edilmiş ve 500°C de kalsine edilmiş Ag/Mn kompozit oksit katalizörlerinin XRD diyagramları: (a) 5 saat kalsine edilmiş; (b) 3saat kalsine edilmiş

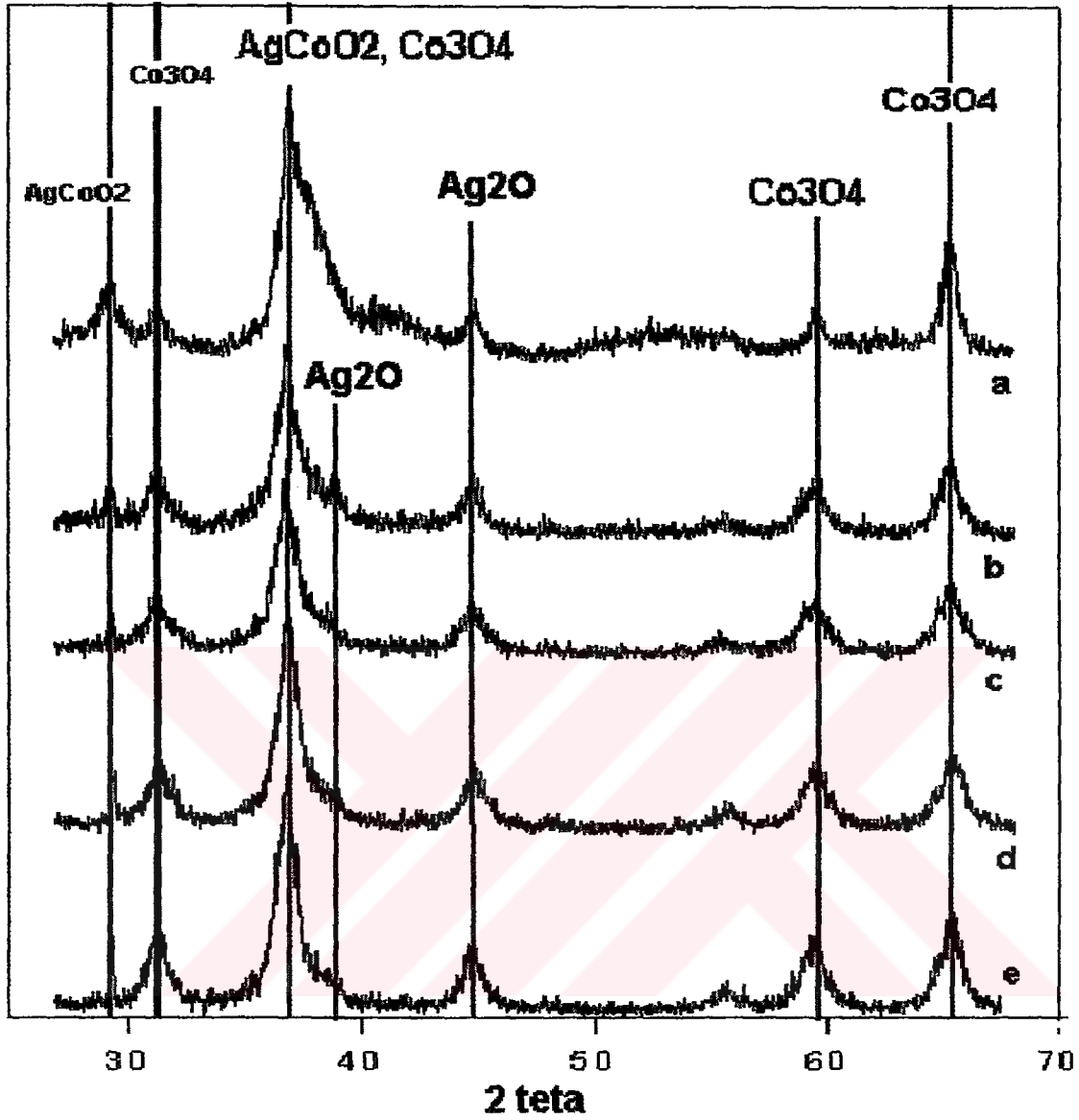
5.1.2.3. Farklı metal / metal oksit oranının etkisi

Şekil 5.6.' da farklı molar oranlarda yavaş ekleme yöntemiyle hazırlanmış gümüş-kobalt kompozit oksit katalizörünün 200°C de 3 saat kalsinasyon sonucu elde edilmiş katalizörlerin pikleri görülmektedir. Hemen hemen aynı frekanslarda aynı piklere rastlanmaktadır. AgCoO_2 ve Co_3O_4 piklerine ek olarak gümüş oranının azalmasıyla AgCoO_2 ve Co_3O_4 e ek olarak Ag_2O piklerinin ortaya çıktığı anlaşılmaktadır. Ag_2O piklerinin 38.66° ve 45° frekanslarında ortaya çıktığı görülmektedir. Genel olarak bakıldığında katalizörün amorf bir yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 5.7.' de farklı metal/metal oksit oranlarında normal ekleme yöntemi ile hazırlanmış Ag/Mn kompozit oksit katalizörlerinin 200°C de 3 saat kalsinasyon sonucu elde edilmiş örneklerinin XRD diyagramları görülmektedir. XRD diyagramları incelendiğinde diğer örneklerde elde edilen fazlara rastlandığı görülmektedir.

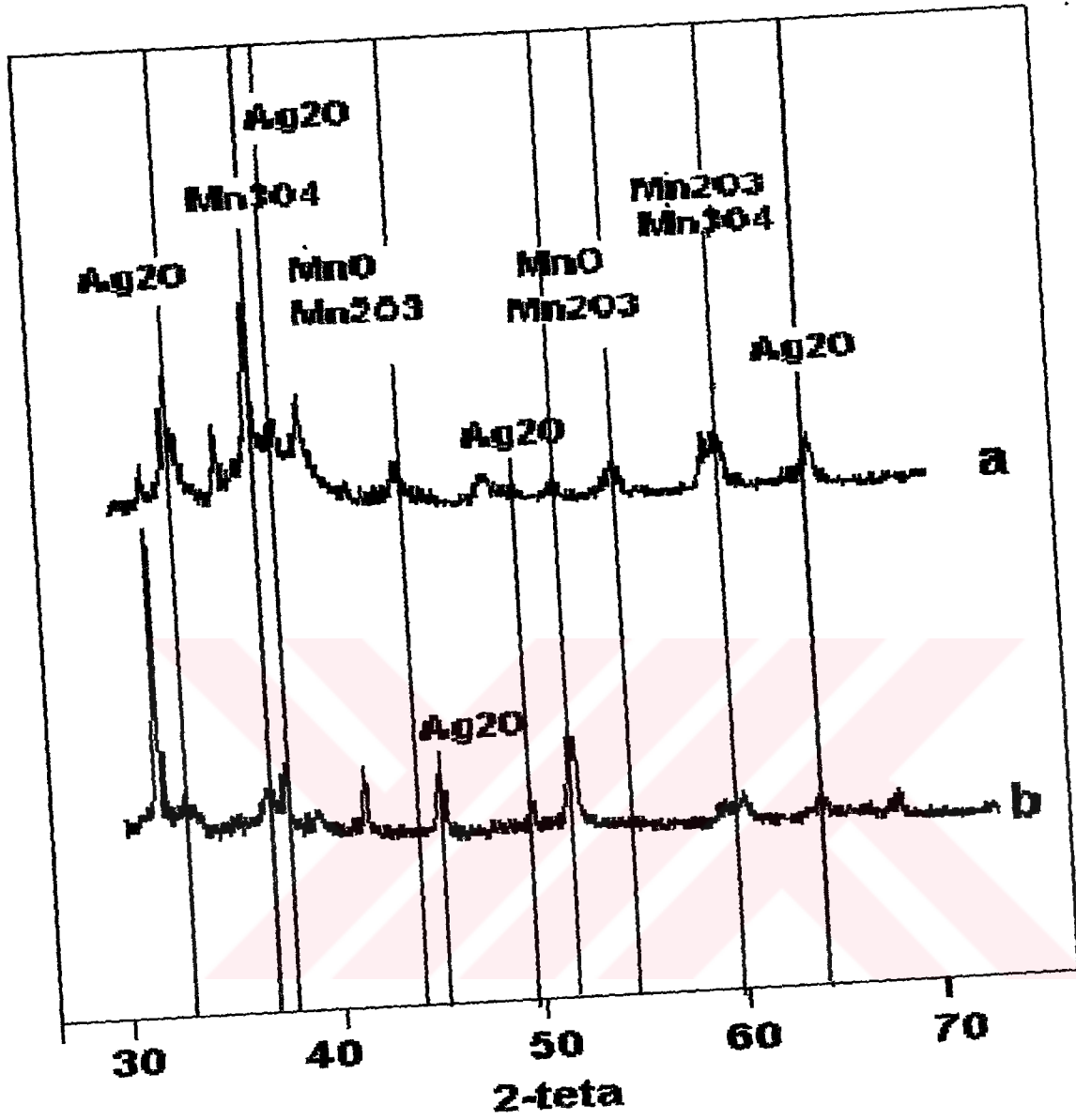
XRD diyagramları kullanılarak elde edilen ve Çizelge 5.4' de belirtilen ortalama gözenek boyut değerlerinin birbirine yakın oldukları görülmektedir. Fakat 50/50 Ag/Co kompozit oksit katalizörü ile 1/99 Ag/Co kompozit oksit katalizörünün kristal boyutları karşılaştırılırsa genel olarak gümüş metal oranının azalmasıyla ortalama kristal boyutu değerinin yükseldiği görülmektedir.

Çizelge 5.4. Metal/ metal oksit oranına göre ortalama kristal boyutları Å

	Yavaş ekleme yöntemiyle hazırlanmış Ag/Co				
	50/50	20/80	10/90	5/95	1/99
200°C 3saat	26.85	23.86	28.20	25.56	29.83



Şekil 5.6. Farklı metal/metal oksit oranlarında yavaş ekleme yöntemiyle hazırlanmış gümüş-kobalt kompozit oksit katalizörünün 200°C de 5 saat kalsinasyon sonucu elde edilmiş katalizörlerin XRD diyagramları (a: 50/50 Ag/Co , b: 20/80 Ag/Co, c: 10/90 Ag/Co, d: 5/95 Ag/Co, e: 1/99 Ag/Co)



Şekil 5.7. Farklı metal/metal oksit oranlarında yavaş ekleme yöntemiyle hazırlanmış gümüş-mangan kompozit oksit katalizörünün 200°C de 3 saat kalsinasyon sonucu elde edilmiş katalizörlerin XRD diyagramları (a: 50/50 Ag/Mn , b: 20/80 Ag/Mn)

5.1.3. TGA sonuçları

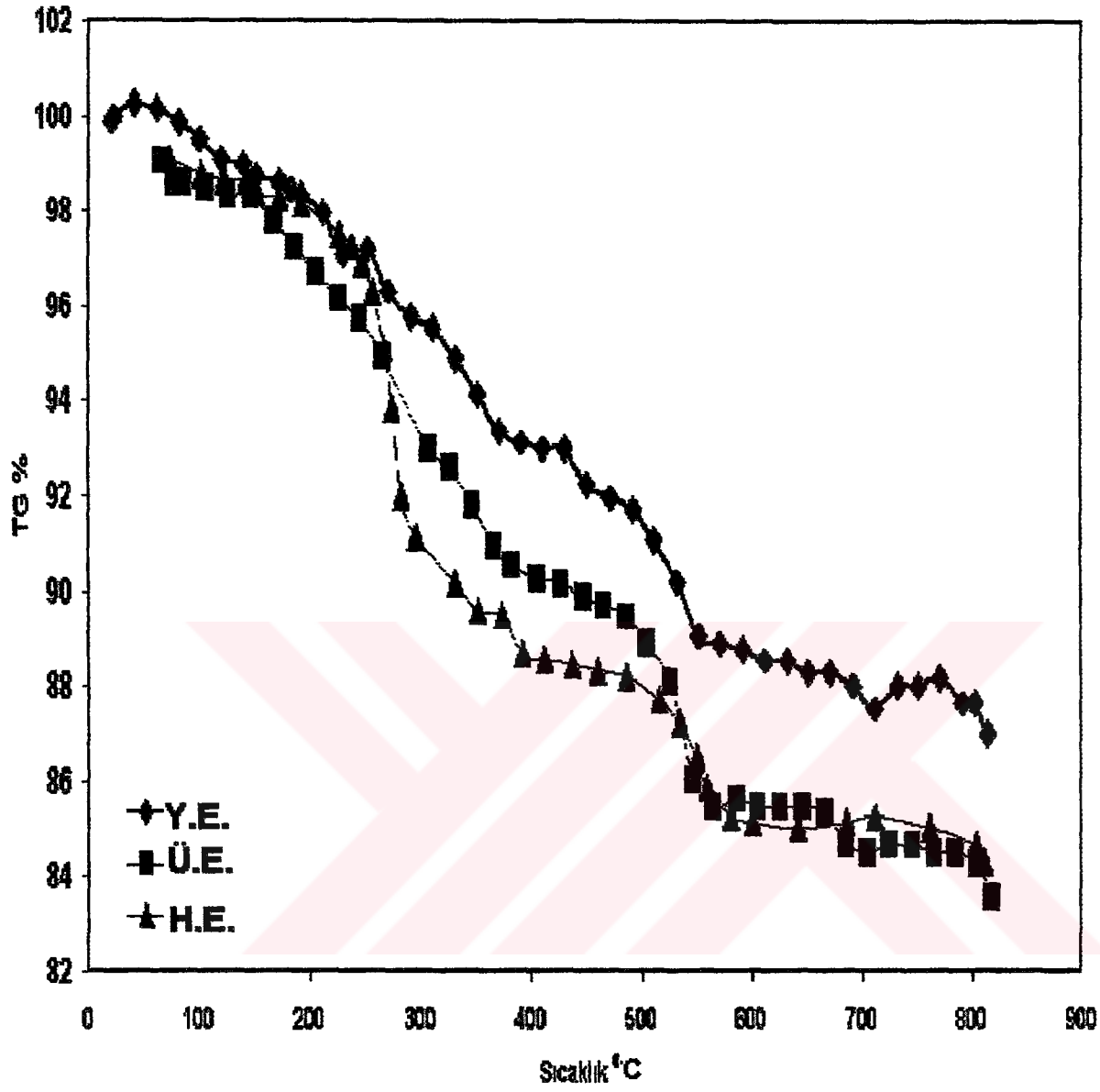
Üretilen katalizörlerin sıcaklığa bağlı olarak madde miktarlarındaki değişimleri görmek amacıyla termogravimetrik ölçümler yapıldı. Bu ölçümler sonucunda üretilen katalizörlerin hangi sıcaklık aralıklarında kararlı oldukları, katalitik aktivite için çalışılacak sıcaklık aralığında madde miktarlarında değişim olup olmadığına karar verildi. Termogravimetrik ölçümlerde 110°C'de kurutulduktan sonra elde edilmiş ve hiç kalsine olmamış katalizörler kullanıldı. 50/50 molar oranda farklı hazırlama yöntemi ile hazırlanmış Ag/Co katalizörleri; yavaş ekleme yöntemi ile farklı metal/metal oksit oranlarda hazırlanmış Ag/Co kompozit oksit katalizörlerinin termogravimetrik ölçümleri yapıldı. Termogravimetri deneyleri sonucu elde edilen ham veri Ek' 4 de verilmektedir.

5.1.3.1. Farklı hazırlama yönteminin etkisi

Şekil 5.8.' de farklı hazırlama yöntemiyle sentez edilmiş 1:1 molar oranda (50/50) gümüş–kobalt kompozit oksit katalizörünün 110°C de kurutulduktan sonra elde edilmiş örneklerin termogramları görülmektedir. Üstten ekleme yöntemiyle elde edilen örnekte oda sıcaklığından 366°C' ye kadar %9 'luk bir madde kaybı söz konusudur. 366°C-545°C arasında %4.9 'luk bir madde kaybı da olduktan sonra numunede 545°C ve 800°C' da %1.8 ' lik bir madde kaybı olmaktadır. Hızlı ekleme yöntemiyle elde edilmiş örnekte 71°C ile 237°C arasında %2.4' lük bir madde kaybı meydana gelmiştir. 237°C ile 391°C arasında %8.6' lık bir madde kaybı görülmekte ve 391°C ile 549°C arasında da %1.7' lik bir madde kaybı olmaktadır. Son olarak 600°C ile 810°C arasında %1.2' lik bir madde kaybı söz konusu olmaktadır. Yavaş ekleme yöntemiyle elde edilmiş örnekte 20°C ile 371°C arasında %5.6' lık bir madde kaybı gözlenmiştir. 371°C ile 551°C arasında da %3.9' luk bir madde kaybı olduktan sonra 551°C ile 802°C arasında da %3.8' lik bir madde kaybı daha olmaktadır. Bu sonuçlar incelendiğinde hemen hemen aynı sıcaklıklarda madde kayıplarının meydana geldiği görülmektedir.

Katalizörlerde ilk olarak 110°C de nem uzaklaşmaktadır. Katalizörleri hazırlamak için uygulanan birlikte çöktürme yöntemine göre Ag-Co veya Ag-Mn tuz çözeltisini çöktürmek için alkali çözelti olarak sodyum karbonat çözeltisi kullanıldığından hiç kalsine olmamış katalizör örneklerinin yapısında karbonat bileşikleri bulunmaktadır. Dolayısıyla 200°C ' ye kadar yapıda bulunan karbonat bileşikleri uzaklaşmaktadır. Alkali çözeltinin (sodyum karbonat) farklı eklenmesinin madde kaybını değiştirdiği görülmektedir. Katalizörlerde daha sonra $\sim 230^{\circ}\text{C}$ civarında ilk olarak madde kaybı gümüş kobalt oksitdeki (AgCoO_2) oksijen bağının parçalanıp kobalt oksit (Co_3O_4) ve gümüş okside (Ag_2O) dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. İkinci madde kaybı $\sim 500^{\circ}\text{C}$ Ag_2O deki oksijen bağının parçalanıp metalik fazdaki gümüşe dönüşmesinden kaynaklanmaktadır.

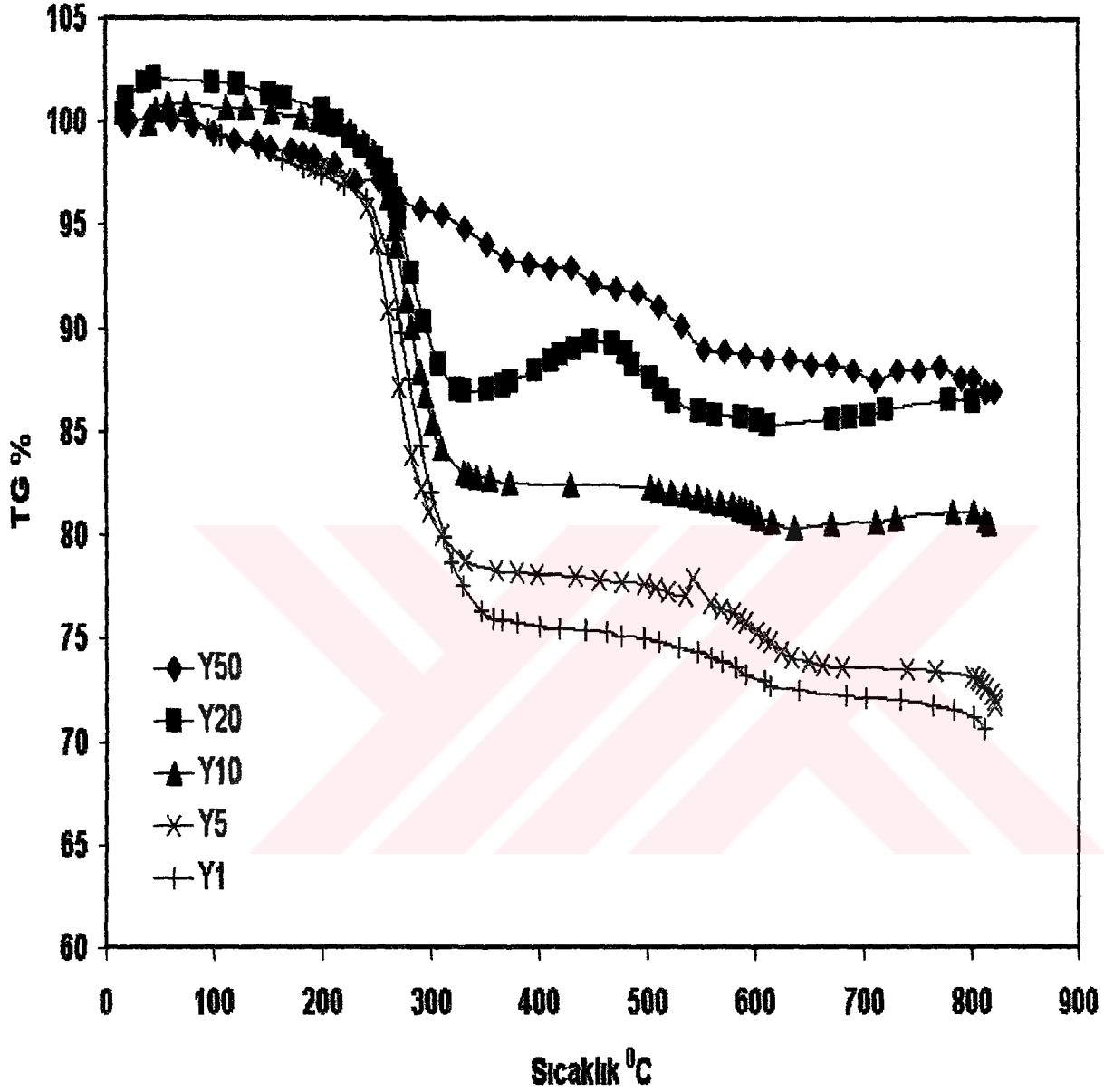
Şekil 5.8' den ve yukarıda anlatılanlardan da açıkça anlaşıldığı gibi yavaş ekleme yöntemi ile hazırlanmış katalizörlerde toplam madde kaybının daha az olduğu görülmektedir. BET yüzey alan değerlerinden de anlaşıldığı üzere yavaş ekleme yöntemi ile hazırlanmış katalizörün hazırlanması sırasında düzgün bir yapılaşma meydana geldiğinden dolayı yüzey alan değerleri yüksek ve sıcaklığa bağlı olarak da madde kaybının az olduğu görülmektedir. Yavaş ekleme yöntemi ile hazırlanmış 50/50 Ag/Co kompozit oksit katalizöründe 200°C ' de sabit sıcaklıkta zamana karşı madde miktarında kayıp olup olmadığını görmek için yaptığımız deneylerde; katalizörde 3 saat boyunca hiçbir madde kaybının olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 5.8. Farklı hazırlama yöntemiyle sentez edilmiş 1:1 molar oranda (50/50) gümüş-kobalt kompozit oksit katalizörünün 110°C'de kurutulduktan sonra elde edilmiş örneklerin termogramları

5.1.3.2 Farklı metal / metal oksit oranının etkisi

Şekil 5.9.' da farklı molar oranlarda (metal/metal oksit) yavaş ekleme yöntemiyle hazırlanmış 110°C de kurutulmuş katalizörlerin termogramları görülmektedir. 20/80' lik gümüş-kobalt kompozit oksit katalizöründe 16°C ile 308°C arasında %9.6' lık bir madde kaybı var. 308°C ile 801°C arasında %3.9' luk bir madde kaybı daha gözlenmektedir. 10/90' lik gümüş-kobalt kompozit oksit katalizöründe 40°C ile 331°C arasında hızlı bir şekilde %17' lik bir madde kaybı olduktan sonra. 331°C ile 802°C ' leri arasında son olarak %1.9' luk bir madde kaybı daha meydana gelmektedir. 5/95' lik gümüş-kobalt kompozit oksit katalizöründe ise 17°C ile 332°C ' leri arasında %21' lik bir madde kaybı görülmektedir. Numunede 332°C ile 805°C sıcaklıkları arasında son olarak %5.8' lik bir madde kaybı daha olmaktadır. 1/99' luk gümüş-kobalt kompozit oksit katalizöründe ise 17°C ile 346°C ' leri arasında %23.6' lık bir madde kaybı meydana gelmektedir. 346°C ile 802°C ' leri %5.2' lik bir madde kaybı daha olmaktadır. Dolayısıyla gümüş oranının azalmasıyla kaybolan madde miktarının artmasının katalizörün içerdiği fazların birbirine daha zayıf bağlanmasından kaynaklandığı ve gümüş kobalt oksidin kobalt okside ve metalik gümüşe dönüşmesinden kaynaklandığı sonucu çıkarılabilir. Güleri ve ark. (1999) tarafından yapılan çalışmada kobalt oksit (Co_3O_4) den oluşan katalizörün 50/50 Ag/Co kompozit oksit katalizöründen oda sıcaklığından 800°C ' ye kadar ısıtılması durumunda daha fazla madde kaybı verdiği elde edilmiştir. Co_3O_4 fazının yüksek sıcaklıkta CoO fazına dönüşmesi ve oksit fazının daha fazla kaybının gözlenmesi nedeniyle yapıdaki kobalt oranı arttıkça madde kaybı artmaktadır.



Şekil 5.9. Farklı molar oranlarda (metal/metal oksit) yavaş ekleme yöntemiyle hazırlanmış 110°C de kurutulmuş katalizörlerin termogramları

5.2. Katalitik Aktivite

5.2.1. CO oksidasyonu için yapılan katalitik aktivite deney sonuçları

Farklı çöktürme hızlarında; farklı kalsinasyon sıcaklığı ve süresine göre farklı metal/metal oksit oranlarında hazırlanmış Ag/Co ve Ag/Mn kompozit oksit katalizörleri CO oksidasyonunda katalitik aktiviteye hazırlama ve ön işlemlerin etkisi incelenmiştir. Aktivite testleri reaksiyon sıcaklığı 20-200°C arasında belirli aralıklarla reaksiyon sonucu oluşan gazların ölçümü alınarak yürütülmüştür. Aktivite ölçümü %50 dönüşüme karşılık gelen sıcaklık ile belirlenmiştir. Ayrıca CO₂ ve H₂O gibi kirleticilerin aktiviteyi nasıl etkiledikleri belirlenmiştir.

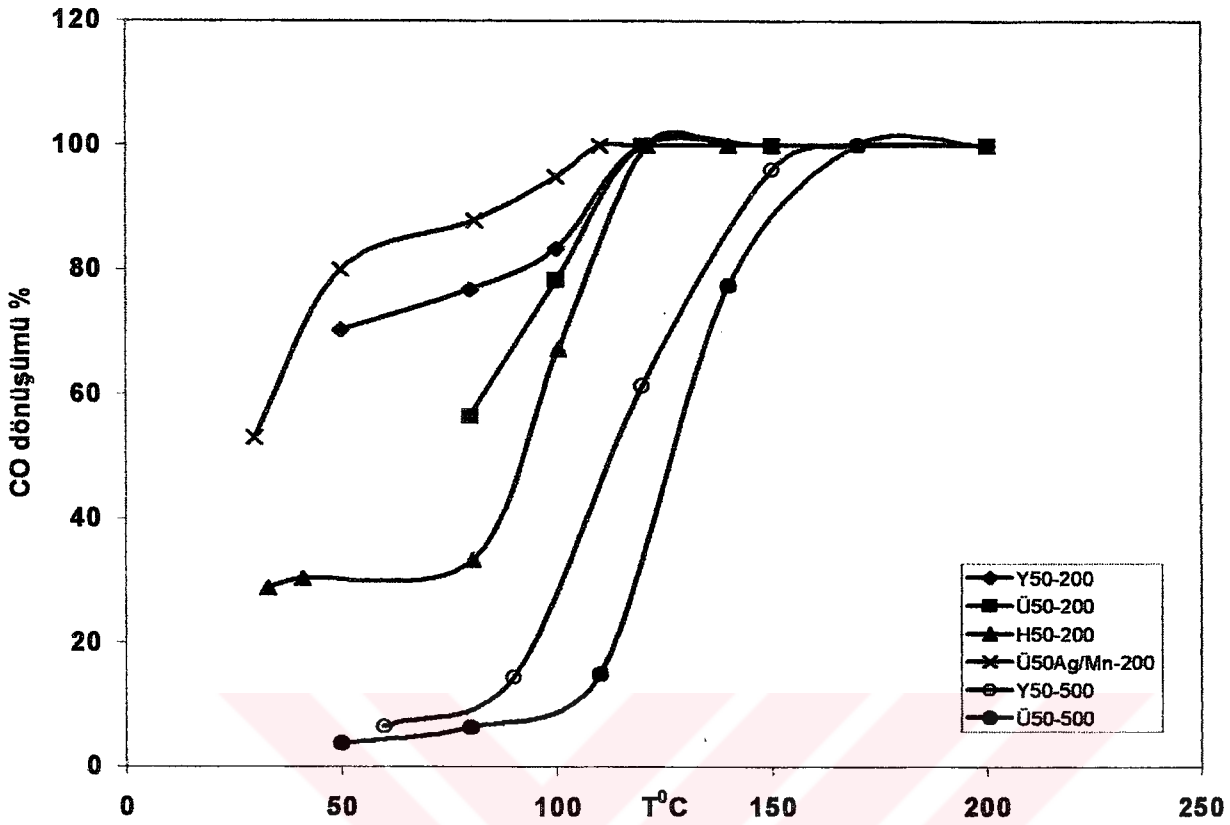
5.2.1.1. Farklı hazırlama yöntemi ve farklı kalsinasyon sıcaklığının katalitik aktiviteye etkisi

Katalitik aktivite deneyleri oda sıcaklığı ile 200°C arasında yapılmıştır. %1 CO ve %99 hava kompozisyonunda olan besleme karışımıyla 25 ml/min akış hızında 25mg katalizör ile bölüm 4.4.1' de anlatılan deney sistemi kullanılarak yapılmıştır. Reaksiyon sonunda reaktörden çıkan gaz karışımından 1ml' lik bir örnek bir enjektör vasıtası ile alınarak gaz kromatografa verilmiştir ve bu ürün içindeki gaz bileşimi ölçülmüştür. Aktivite deneylerine örnek hesaplama Ek-7' de ve gaz kromatografin çalışma prensibi ile ilgili bilgi Ek-8' de detaylı olarak anlatılmıştır.

Şekil 5.10. ve Çizelge 5.5' de farklı kalsinasyon sıcaklığına ve hazırlama yöntemine göre hazırlanmış katalizörlerin sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilen katalitik aktivite deney sonuçları ve %50 dönüşüm ile %100 dönüşüm verdiği sıcaklıklar görülmektedir. 200°C de kalsine edilen katalizörler için en düşük T_{1/2} sıcaklığının üstten çöktürme yöntemiyle hazırlanmış Ag/Mn kompozit oksit katalizöründe 30°C den düşük ve yavaş çöktürme yöntemiyle hazırlanmış Ag/Co kompozit oksit katalizöründe 50°C den düşük

sıcaklıklarda sahip oldukları bulunmuştur. Ag/Co katalizörleri arasında en iyi katalitik aktiviteyi yavaş ekleme yöntemi ile elde edilmiş 200°C de 3 saat kalsine olmuş katalizörlerin verdiği görülmektedir; üç farklı hazırlama yönteminde de 120°C den sonra %100 dönüşüm elde edilmiştir. Çöktürme hızı değiştikçe hızlı çöktürme ile elde edilen katalizörlerde ani, düzgün olmayan bir yapılaşma meydana gelmesinden dolayı daha düşük yüzey alanı ve daha düşük gözenek boyutu olduğundan daha yüksek $T_{1/2}$ sıcaklığı elde edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının yükselmesiyle %100 dönüşüm verme sıcaklığı da 170°C ye yükselmiştir. Aynı oranlarda hazırlanan üstten ekleme yöntemi ile hazırlanmış Ag/Mn katalizöründe aktivitenin düşük sıcaklıklarda Ag/Co katalizörüne göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

CO oksidasyonuna katalizör ön işlemlerinin etkisini görmek için katalizörler farklı hazırlama metodlarında hazırlandıktan sonra farklı ısı işlemlere tabii tutulmuşlardır. Katalitik aktivite bilindiği gibi yüzey alanına ve katalizörün kompozisyonuna çok güçlü bir şekilde bağlı olduğu belirtilmişti. Bölüm 5.1.1' de BET yüzey alanları incelendiğinde kalsinasyon sıcaklığının yükselmesiyle yüzey alan değerlerinin düştüğü görülmektedir aynı zamanda Bölüm 5.1.2' de XRD sonuçları incelendiğinde yüzey alanındaki bu düşüşün katalizörün yapısında bulunan $AgCoO_2$ ' in metalik Ag' e bozulmasından kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Katalizörün yapısında bulunan bu metalik gümüş fazı yüksek kalsinasyon sıcaklığında kalsine olmuş örneklerde fazla olduğu için ve metal fazdaki katalizörlerin aktivitesinin düşük olduğu bilindiğinden 500°C' de kalsine olmuş katalizörler 200°C' de kalsine olmuş katalizörlerden daha düşük aktivite göstermişlerdir.



Şekil 5.10. Farklı kalsinasyon sıcaklığına ve hazırlama yöntemine göre hazırlanmış katalizörlerin sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilen katalitik aktivite deney sonuçları (%1 CO, %99 hava, 45000h⁻¹, 25mg katalizör)

Çizelge 5.5. Farklı kalsinasyon sıcaklığına ve yöntemine göre hazırlanmış katalizörlerin T_{1/2} ve T_{1.0} sıcaklıkları

	T _{1/2} °C	T _{1.0} °C
Y50-200	T < 50°C	120°C
Ü50-200	T < 78°C	120°C
H50 -200	91°C	120°C
Ü50Ag/Mn-200	T < 30°C	110°C
Y50-500	110°C	160°C
Y50-500	124°C	170°C

5.2.1.2. Farklı metal / metal oksit oranının katalitik aktiviteye etkisi

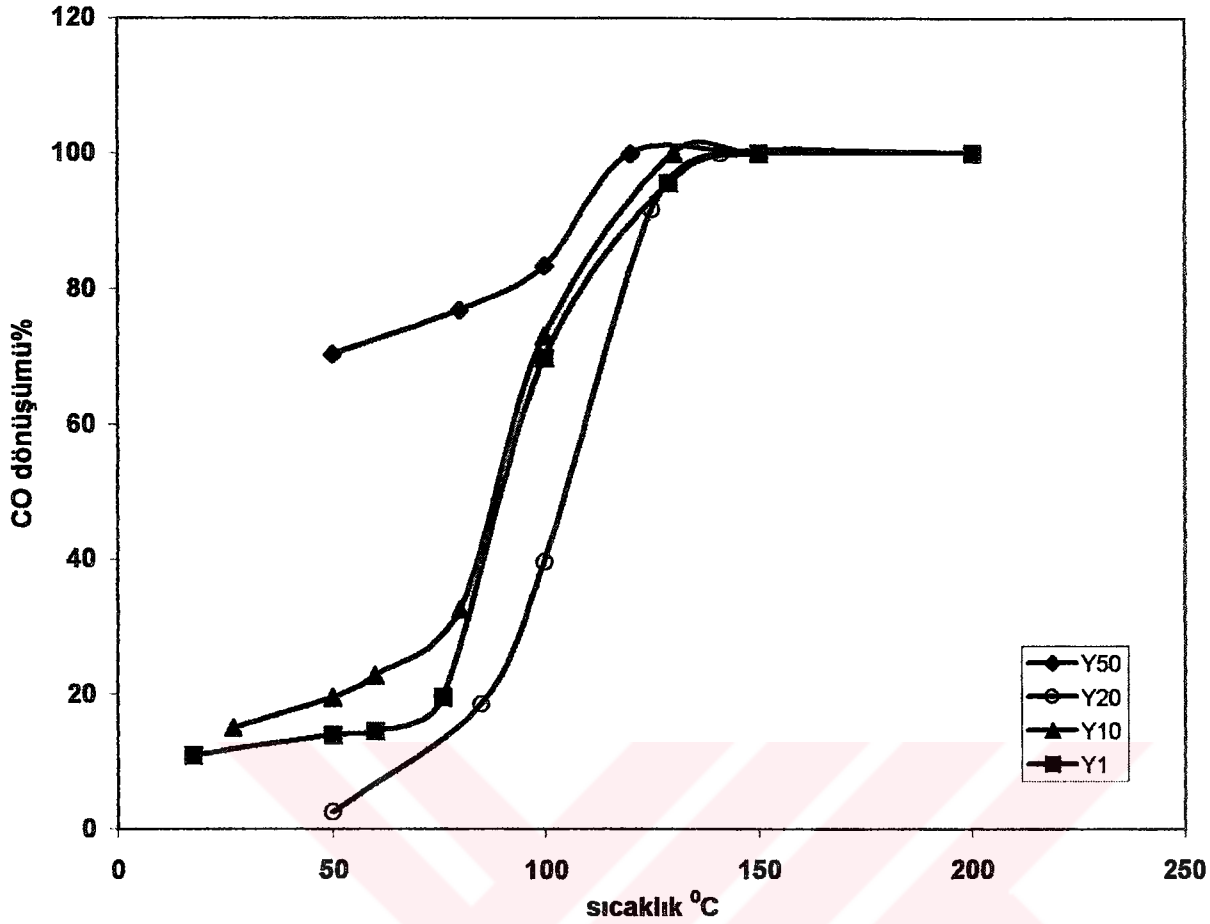
Bölüm 5.2.1.1' de elde edilen katalitik aktivite deney sonuçlarına göre yavaş ekleme yöntemi ile hazırlanmış gümüş-kobalt kompozit oksit katalizörlerin daha iyi katalitik aktivite verdiği elde edilmiştir. Dolayısıyla Ag/Co katalizörleri 1:1, 1:4, 1:9, 1:19, 1:99 metal/metal oksit oranlarında yavaş ekleme yöntemi ile hazırlandılar. Aynı zamanda Bölüm 5.2.1.1' de elde edilen katalitik aktivite deney sonuçlarına göre üstten ekleme yöntemi ile hazırlanmış gümüş-mangan kompozit oksit katalizörlerin daha iyi katalitik aktivite verdiği elde edilmiştir. Bu nedenden dolayı Ag/Mn katalizörleri üstten ekleme yöntemi ile 1:1 ve 1:4 molar oranlarda hazırlandı.

Şekil 5.11 ve Çizelge 5.6' da farklı metal/metal oksit oranlarında yavaş ekleme yöntemiyle hazırlanmış 200°C de 3 saat kalsine edilmiş katalizörlerin sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilen katalitik aktivite deney sonuçları ve $T_{1/2}$ ve $T_{1.0}$ sıcaklıkları görülmektedir. Elde edilen bu katalizörler arasında en düşük $T_{1/2}$ sıcaklığına 1:1 molar oranda hazırlanmış Ag/Co kompozit oksit katalizörünün $T < 50^{\circ}\text{C}$ olarak sahip olduğu elde edilmiştir. Bu katalizörler arasında yine %100 dönüşümü 1:1 molar oranda Ag/Co kompozit oksit katalizörünün 120°C de vermiştir. Farklı metal/metal oksit oranlarında yürütülen çalışmalarda katalitik aktivitenin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gümüş mol oranının azalması ile azaldığı görülmüştür. Ancak gümüş molar oranının azalması düşük sıcaklıklarda oldukça düşük dönüşüm vermiştir. Fakat oranın belli ölçülerde azalması beklenirken kobalt içeriğinin oldukça fazla olduğu 1:99 molar oranında katalizör sanki sadece Co_3O_4 varlığında işlem görmüştür. Bu da gümüş konsantrasyonunun aktiviteyi arttırdığı ancak azalması halinde yüksek sıcaklıklarda fazla etkisinin olmadığını göstermiştir. Ayrıca Co_3O_4 katalizörü yüksek sıcaklıklarda aktif fakat dayanıklılığını korumadığı bilinmektedir. Diğer katalizörlerde genel olarak 150°C de %100 dönüşüm verdikleri elde edilmiştir. Güleri ve ark. (1999) tarafından yapılan

çalışmada 50/50 Ag/Co kompozit oksit katalizörünün Co_3O_4 katalizöründen daha düşük $T_{1/2}$ sıcaklığı verdiği gözlenmektedir.

Şekil 5.12 ve Çizelge 5.7' de farklı metal/metal oksit oranlarında üstten ekleme yöntemiyle hazırlanmış 200°C de 3 saat kalsine edilmiş Ag/Mn kompozit oksit katalizörünün sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilen katalitik aktivite deney sonuçları ve $T_{1/2}$ ve $T_{1.0}$ sıcaklıkları görülmektedir. 1:1 molar oranda hazırlanmış Ag/Mn katalizörünün %50 dönüşüm sıcaklığının 30°C den düşük sıcaklıklarda olduğu elde edilmiş ve 1:4 molar orandaki Ag/Mn katalizöründen daha aktif olduğu elde edilmiştir. Yine gümüş oranının azalmasıyla aktivitenin düştüğü görülmektedir yani $T_{1/2}$ ve $T_{1.0}$ sıcaklıklarının yükseldiği görülmektedir.

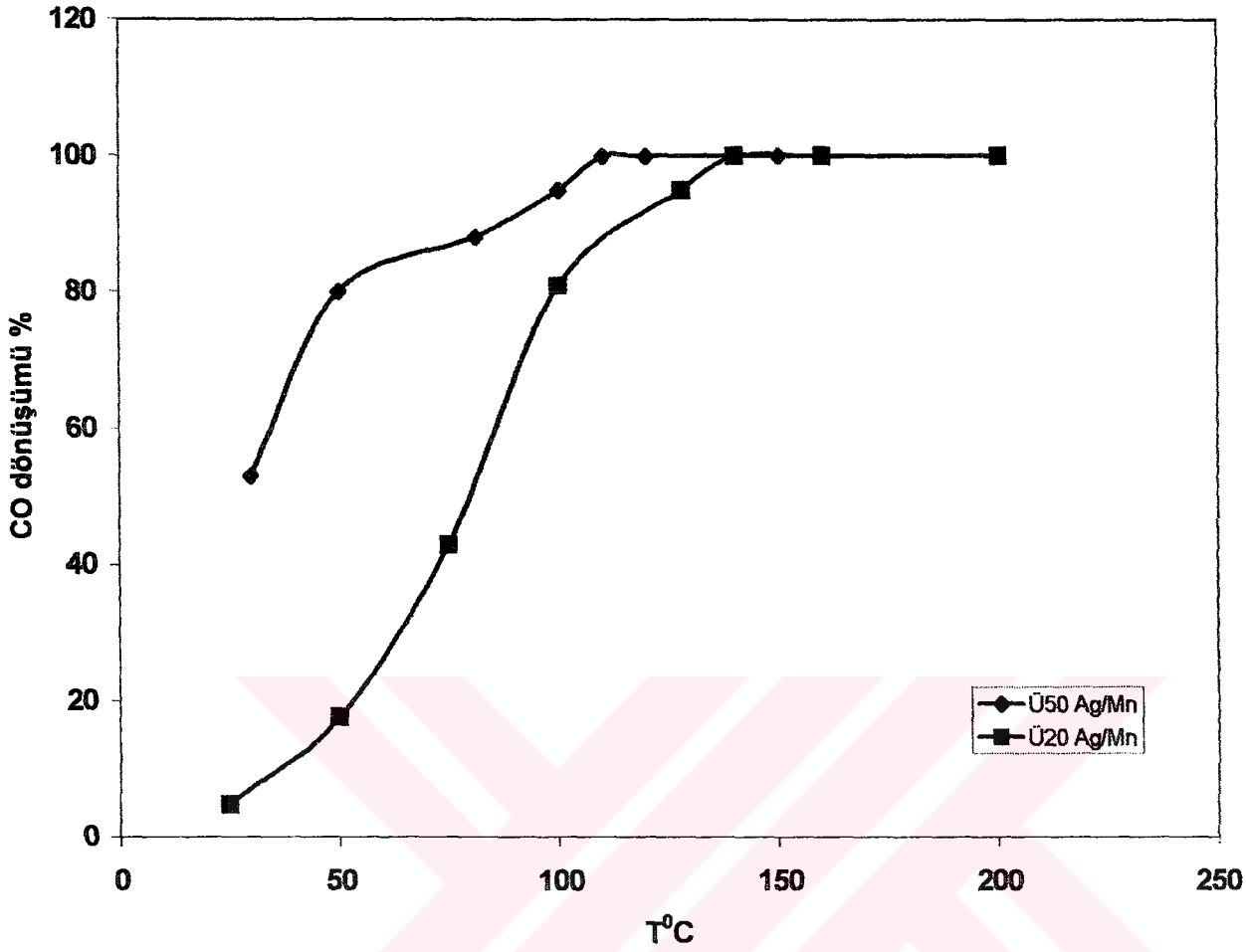




Şekil 5.11. Farklı metal/metal oksit oranlarında yavaş ekleme yöntemiyle hazırlanmış 200⁰C de 3 saat kalsine edilmiş katalizörlerin sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilen katalitik aktivite deney sonuçları (%1 CO, %99 hava, 45000h⁻¹, 25mg katalizör)

Çizelge 5.6. Farklı metal/metal oksit oranlarında yavaş ekleme yöntemiyle hazırlanmış 200⁰C de 3 saat kalsine edilmiş katalizörlerin T_{1/2} ve T_{1.0} sıcaklıkları

	T _{1/2} °C	T _{1.0} °C
Y50-200	T<50 ⁰ C	120 ⁰ C
Y20-200	105 ⁰ C	141 ⁰ C
Y10-200	89 ⁰ C	130 ⁰ C
Y1-200	90 ⁰ C	150 ⁰ C



Şekil 5.12. Farklı metal/metal oksit oranlarında üstten ekleme yöntemiyle hazırlanmış ve 200°C de 3 saat kalsine edilmiş Ag/Mn kompozit oksit katalizörlerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilen katalitik aktivite deney sonuçları (%1 CO, %99 hava, 45000h⁻¹, 25mg katalizör)

Çizelge 5.7. Farklı metal/metal oksit oranlarında üstten ekleme yöntemiyle hazırlanmış ve 200°C de 3 saat kalsine edilmiş Ag/Mn kompozit oksit katalizörlerinin T_{1/2} ve T_{1.0} sıcaklıkları

	T _{1/2} °C	T _{1.0} °C
Ü50 Ag/Mn	T<30°C	110°C
Ü20 Ag/Mn	78°C	137°C

5.2.1.3. CO₂ ve H₂O' un katalitik aktiviteye etkisi

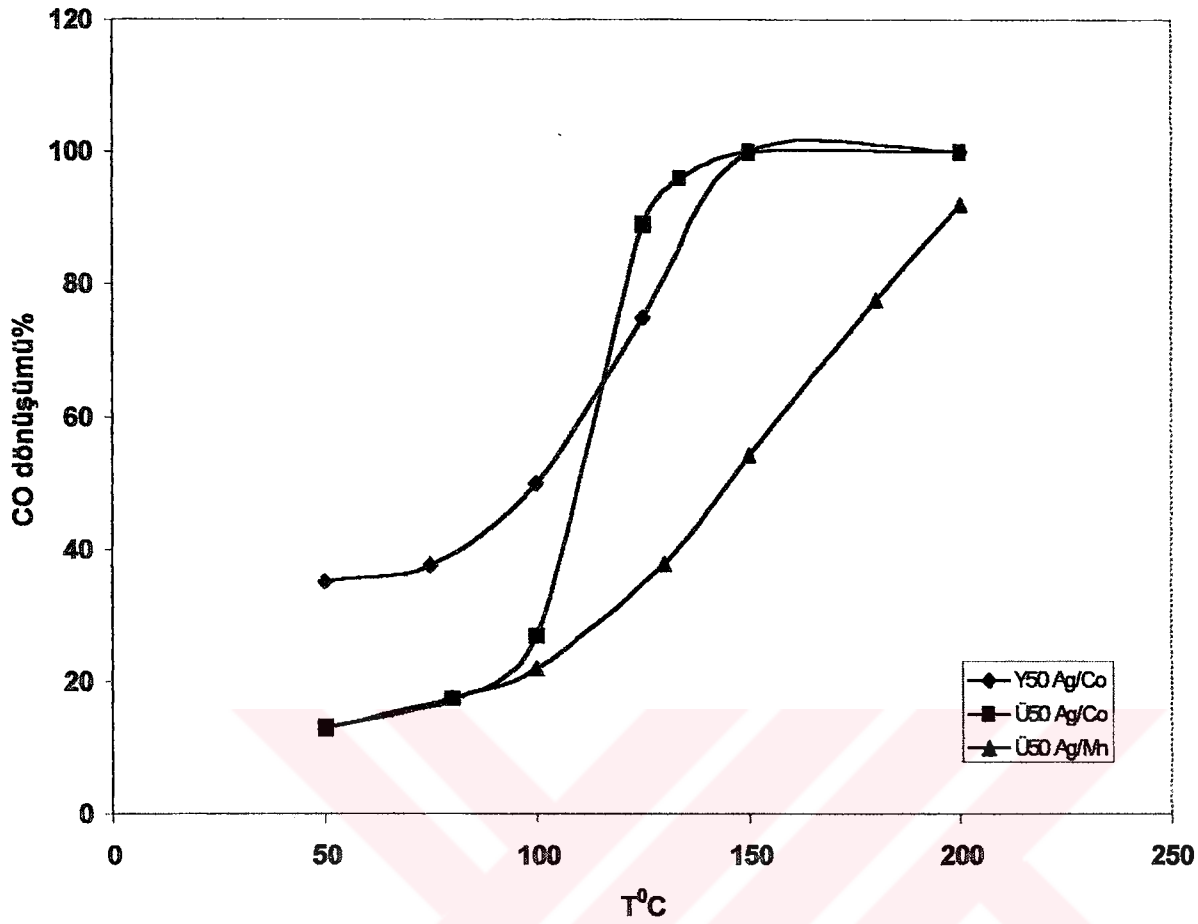
Karbon monoksit oksidasyon katalizörleri yanmadan kaynaklanan havanın kirlenmesini kontrol için dizayn edilen aletlerde, hava temizleme maskelerinde, hava temizleyici katalitik flitrelerde kullanıldığı için bu katalizörler CO' in yanında hava içinde bulunan CO₂ ve H₂O ile sürekli aynı yerde bulunmaktadır. Aynı zamanda seçici olarak karbon monoksit oksidasyon katalizörlerinin yeni ve potansiyel olarak kullanıldığı yer gazolin ve metanolün katalitik reforming ile elde edilen ürün içindeki CO' in giderilmesidir. Bu katalizörler H₂, CO₂, H₂O, CO kompozisyonundaki karışımı hidrojen zengin bir karışım verecek şekilde okside etmektedir. Dolayısıyla CO₂ ve H₂O' un üretilen karbon monoksit oksidasyonu katalizörlerinin aktivitesine nasıl etki ettiğinin bilinmesinin çok büyük bir önemi vardır.

Şekil 5.13 ve Çizelge 5.8' de beslemede CO₂ bulunması halinde 200⁰C de 3 saat kalsine edilmiş katalizörlerin sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilen katalitik aktivite deney sonuçları ve T_{1/2} ve T_{1.0} sıcaklıkları görülmektedir. Beslemede CO₂ bulunması halinde T_{1/2} sıcaklıkları yavaş ekleme yöntemiyle hazırlanmış 50/50 Ag/Co katalizöründe 100⁰C ye; üstten ekleme yöntemiyle hazırlanmış 50/50 Ag/Co katalizöründe 110⁰C ye; üstten ekleme yöntemiyle hazırlanmış 50/50 Ag/Mn katalizöründe 149⁰C ye yükseldiği görülmektedir. Kirlenici olarak nitelendirilen karbon dioksitin beslemede bulunması durumunda ; CO₂ katalizörün aktif merkezleri üzerinde adsorplanabilir ve dolayısıyla aktivite düşebilir.

Şekil 5.14 ve Çizelge 5.9' da beslemede CO₂ ve su buharının bulunması halinde 200⁰C de 3 saat kalsine edilmiş katalizörlerin sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilen katalitik aktivite deney sonuçları ve T_{1/2} ve T_{1.0} sıcaklıkları görülmektedir. Beslemede CO₂ ve su buharının birlikte bulunması halinde katalitik aktivite deney sonuçlarına bakıldığında yavaş ekleme yöntemiyle hazırlanmış 50/50 Ag/Co katalizöründe 156⁰C ye; üstten ekleme yöntemiyle hazırlanmış 50/50 Ag/Co katalizöründe 137⁰C ye; üstten ekleme yöntemiyle

hazırlanmış 50/50 Ag/Mn katalizöründe 118°C ye yükseldiği görülmektedir. Beslemede CO₂ ve su buharı bulunması durumunda üstten ekleme yöntemiyle hazırlanmış Ag/Co ve Ag/Mn katalizörlerinde 180°C den sonra; yavaş ekleme yöntemiyle hazırlanmış Ag/Co katalizöründe 200°C den sonra %100 dönüşüm elde edilmiştir. Ortamda su buharı bulunduğu için gözenekler su buharı ile kapandığından dolayı suyun kaynama noktasından düşük sıcaklıklarda aktivite de düşme elde edilmiştir ve bu nedenle de karbon monoksit aktif merkezlere fazla etkileşemediğinden dolayı katalitik aktivite de bozulma gözlenmiştir. Ama su buharının 110°C' den sonra uzaklaşmasından dolayı aktivite de yükselme beklenmekte fakat beslemede reaksiyon sonucu oluşan ürünlerden CO₂' in aktif merkezler üzerinde adsorplanabileceğinden dolayı aktivite de düşme elde edilmiştir.

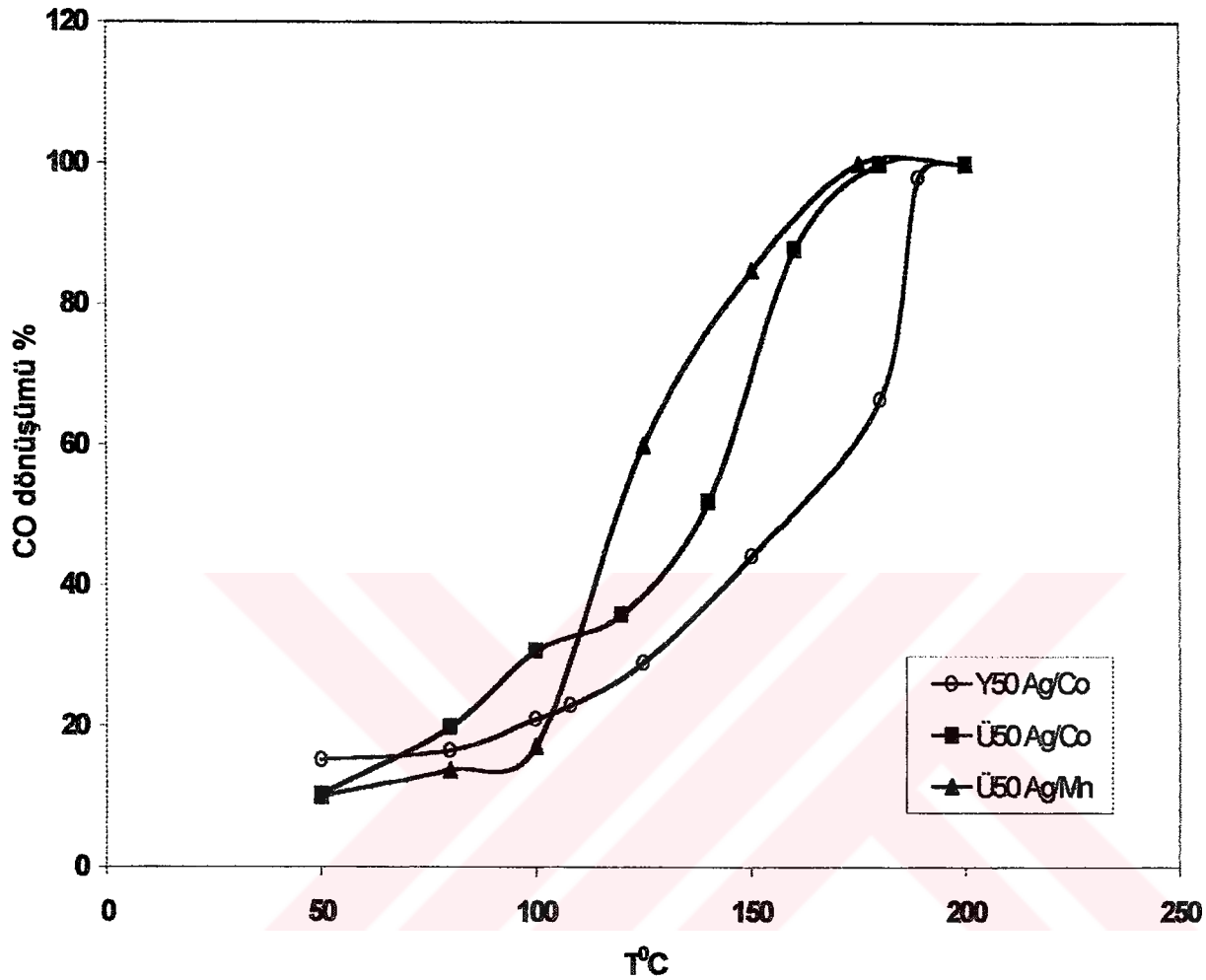
Her iki durumda normal besleme şartlarına göre T_{1/2} ve T_{1.0} sıcaklıklarının yükseldiği yani aktivitenin bozulduğu görülmektedir. Ama üstten ekleme yöntemiyle hazırlanmış Ag/Mn katalizöründe CO₂ ve sulu beslemenin sadece CO₂' li besleme şartlarındaki aktivitesine göre daha iyi olduğu görülmektedir. Yani ortamda CO₂' in yanında su buharının olmasının katalitik aktivitesi üzerinde pozitif bir etki yaptığı görülmektedir. Ag-Co oksit katalizörlerinde 100°C den sonra dönüşümün arttığı gözlenmiştir. Ag-Mn için ise CO₂ zehirleyici etki göstermekte, katalizör aktivitesini kaybetmektedir. Her iki durumda CO₂ ve H₂O buharının aktiviteyi düşürücü etki yaptığı gözlenmiştir.



Şekil 5.13. Beslemede CO₂ bulunması halinde 200°C de 3 saat kalsine edilmiş katalizörlerin sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilen katalitik aktivite deney sonuçları (%1 CO; %15 CO₂; %84 hava, SV: 45000h⁻¹, 25mg katalizör)

Çizelge 5.8. Beslemede CO₂ bulunması halinde 200°C de 3 saat kalsine edilmiş katalizörlerin T_{1/2} ve T_{1.0} sıcaklıkları

	T _{1/2} °C	T _{1.0} °C
Y50	100°C	150°C
Ü50	110°C	150°C
Ü50 Ag/Mn	149°C	T>200°C



Şekil 5.14. Beslemede CO_2 ve H_2O bulunması halinde 200°C de 3 saat kalsine edilmiş katalizörlerin sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilmiş katalitik aktivite deney sonuçları (%1CO; %15 CO_2 ; %2.5 H_2O ; %81.5 hava, SV: 45000h^{-1} , 25mg katalizör)

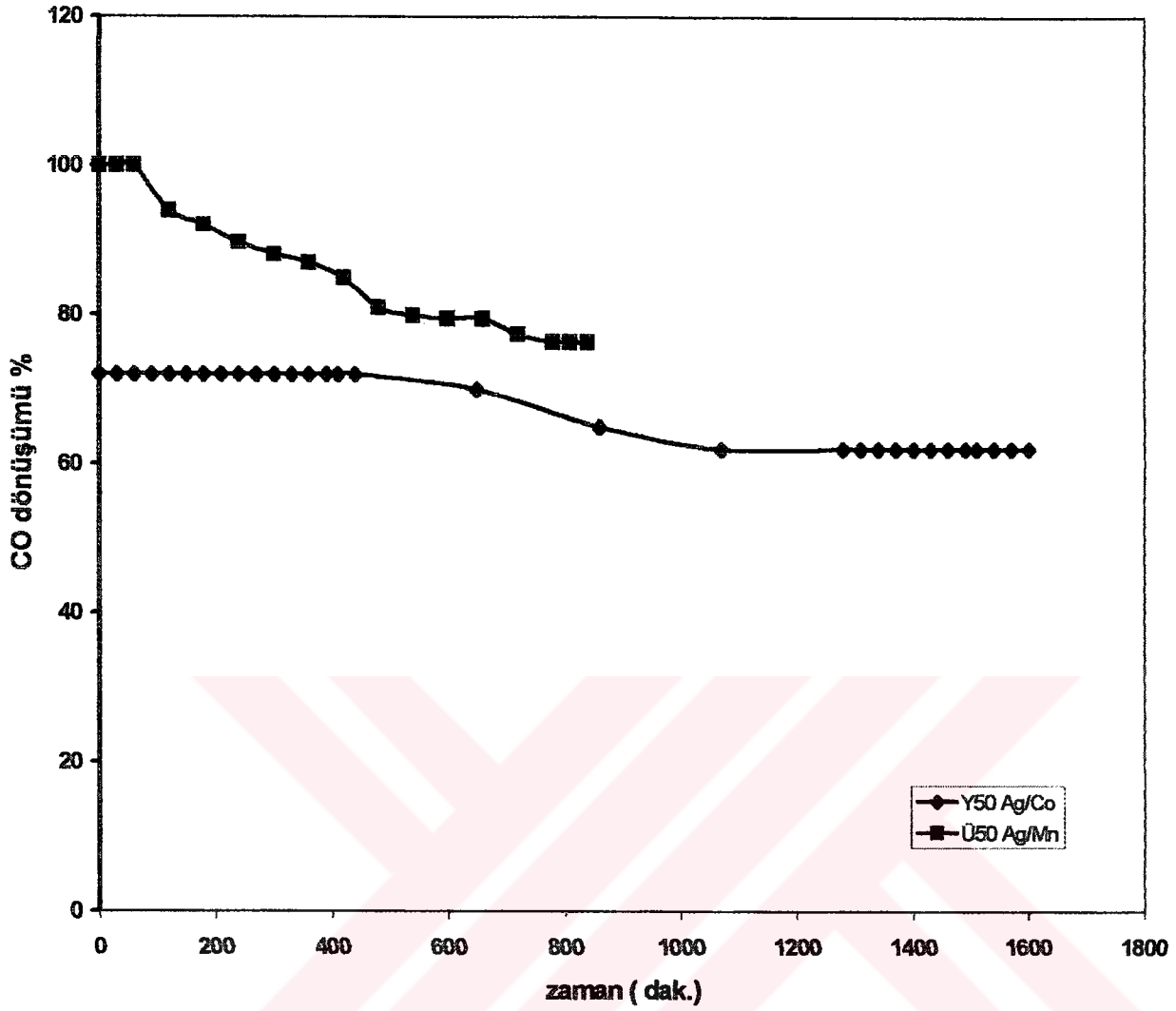
Çizelge 5.9. Beslemede CO_2 ve H_2O bulunması halinde 200°C de 3 saat kalsine edilmiş katalizörlerin $T_{1/2}$ ve $T_{1.0}$ sıcaklıkları

	$T_{1/2}^\circ\text{C}$	$T_{1.0}^\circ\text{C}$
Y50	156°C	200°C
Ü50	137°C	180°C
Ü50 Ag/Mn	118°C	175°C

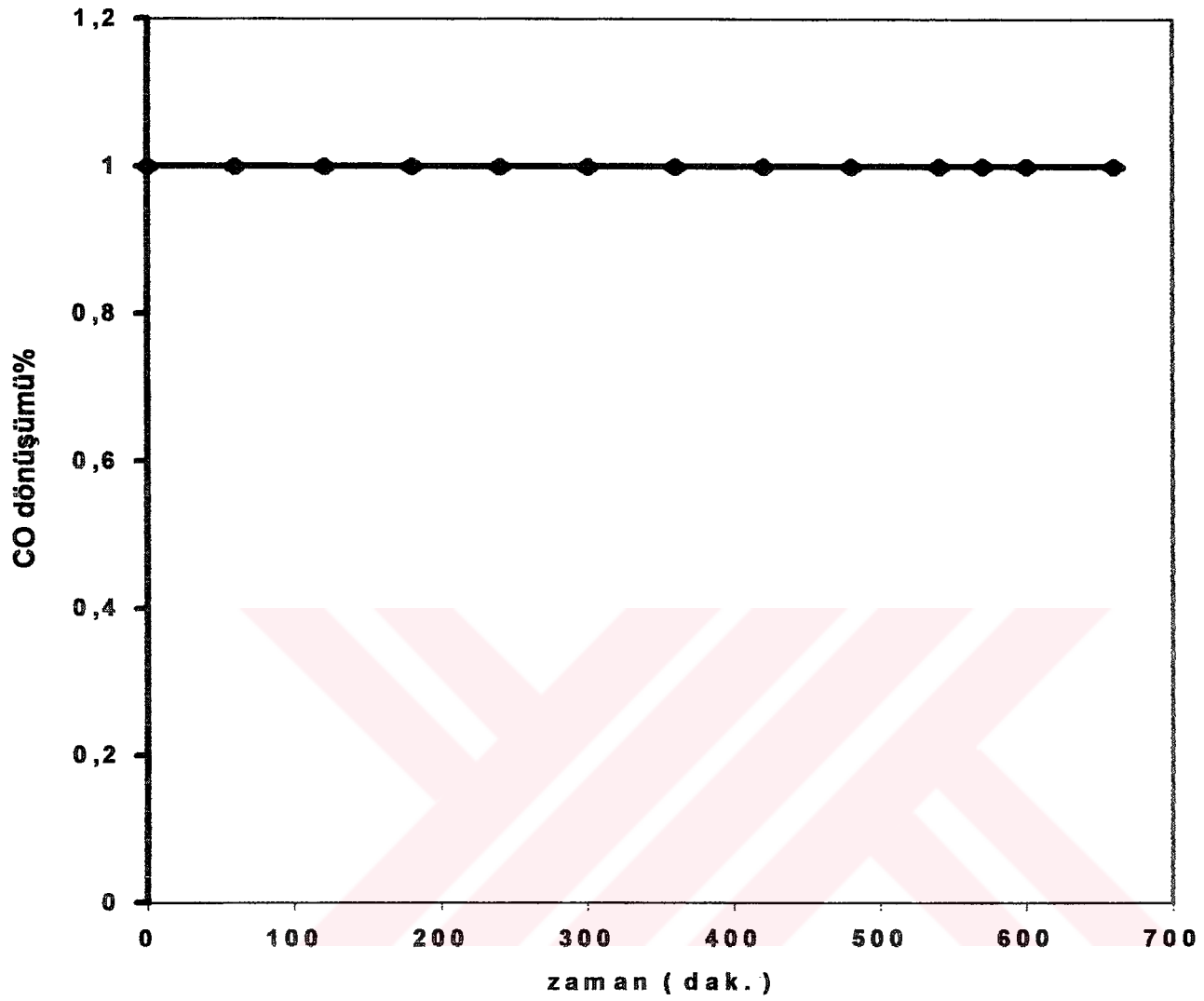
5.2.1.4. CO oksidasyonu için deaktivasyon deney sonuçları

Katalizörlerin aktifliği kadar uzun ömürlülüğü ve dayanıklılığı da reaksiyonlar için önemlidir. Bu amaçla CO oksidasyonu deneylerinde en iyi katalitik aktiviteyi gösteren katalizörler için uzun ömürlülük ya da dayanıklılık testleri yapılmıştır.

Deaktivasyon testleri sabit sıcaklıkta zamana karşı katalizörlerin aktivitelerindeki bozulmaları görmek amacıyla yapıldı. Şekil 5.15.' de üstten ekleme yöntemiyle elde edilmiş 50/50 Ag/Mn katalizörünün ve yavaş ekleme yöntemiyle elde edilmiş 50/50 Ag/Co katalizörünün 200°C de 3 saat kalsine olmuş katalizörlerin 100°C sıcaklığında yapılan deaktivasyon deney sonuçları görülmektedir. Üstten ekleme yöntemiyle hazırlanmış 50/50 Ag/Mn katalizöründe ilk 90 dakika boyunca bir azalma görülmemekte ama 90 dakika ile 350 dakika arasında aktivitede %20 azalma meydana gelmektedir. 350 dakika ile 800 dakikalar arasında %10'luk bir azalma daha meydana gelmektedir. Yavaş ekleme yöntemiyle hazırlanmış 50/50 Ag/Co katalizöründe de ilk 420 dakika boyunca aktivitede bir azalma meydana gelmemekte ama 444.dakikadan sonra 1082. dakikaya kadar aktivitede %15.17'lik bir azalma ve bu süreden sonra aktivite sabit kalmaktadır. Şekil 5.16' da yavaş ekleme yöntemiyle elde edilmiş 200°C de 3 saat kalsine olmuş 50/50 Ag/Co katalizörünün 130°C sıcaklığında yapılan deaktivasyon deney sonucu görülmektedir. Bu sonuçlara bakıldığında katalizörde zamana karşı aktivitesinde bir azalma meydana gelmediği görülmektedir. Dolayısıyla Ag-Co oksit katalizörünün Ag-Mn katalizörüne göre oldukça dayanıklı olduğu ve aktivitesini uzun bir süre yitirmediği sonucu elde edilmiştir. Gülari ve ark. (1999) tarafından yapılan çalışmada 50/50 Ag/Co kompozit oksit katalizöründe 9000 dakika boyunca aktivitesinde bir azalma meydana gelmediği gözlenmiştir.



Şekil 5.15. Üstten ekleme yöntemiyle elde edilmiş 50/50 Ag/Mn ve normal ekleme yöntemiyle elde edilmiş 50/50 Ag/Co katalizörünün 200°C de 5 saat kalsine olmuş katalizörlerinin 100°C sıcaklığında yapılan deaktivasyon deney sonuçları (%1 CO, %99 hava, 45000h⁻¹, 25mg katalizör)



Şekil 5.16. Yavaş ekleme yöntemiyle elde edilmiş 200⁰C de 3 saat kalsine olmuş 50/50 Ag/Co katalizörünün 130⁰C sıcaklığında yapılan deaktivasyon deney sonuçları (%1 CO, %99 hava, 45000h⁻¹, 25mg katalizör)

5.2.2. Seçici CO oksidasyonu için yapılan katalitik aktivite deney sonuçları

Seçici karbon monoksit oksidasyonunda ki temel amaç önceki bölümlerde de anlatıldığı gibi reformer gazında hidrojenle birlikte bulunan az miktardaki CO gazını oksitlemektedir; bu oksidasyon olurken amaç katalizörün hidrojeni değil karbon monoksidi oksitlemesini sağlamaktır. Bu nedenle son yıllarda birçok araştırmacı tarafından seçici karbon monoksit oksidasyonu gerçekleştirecek katalizör üretilmiş ve aktivitesi incelenmiştir.

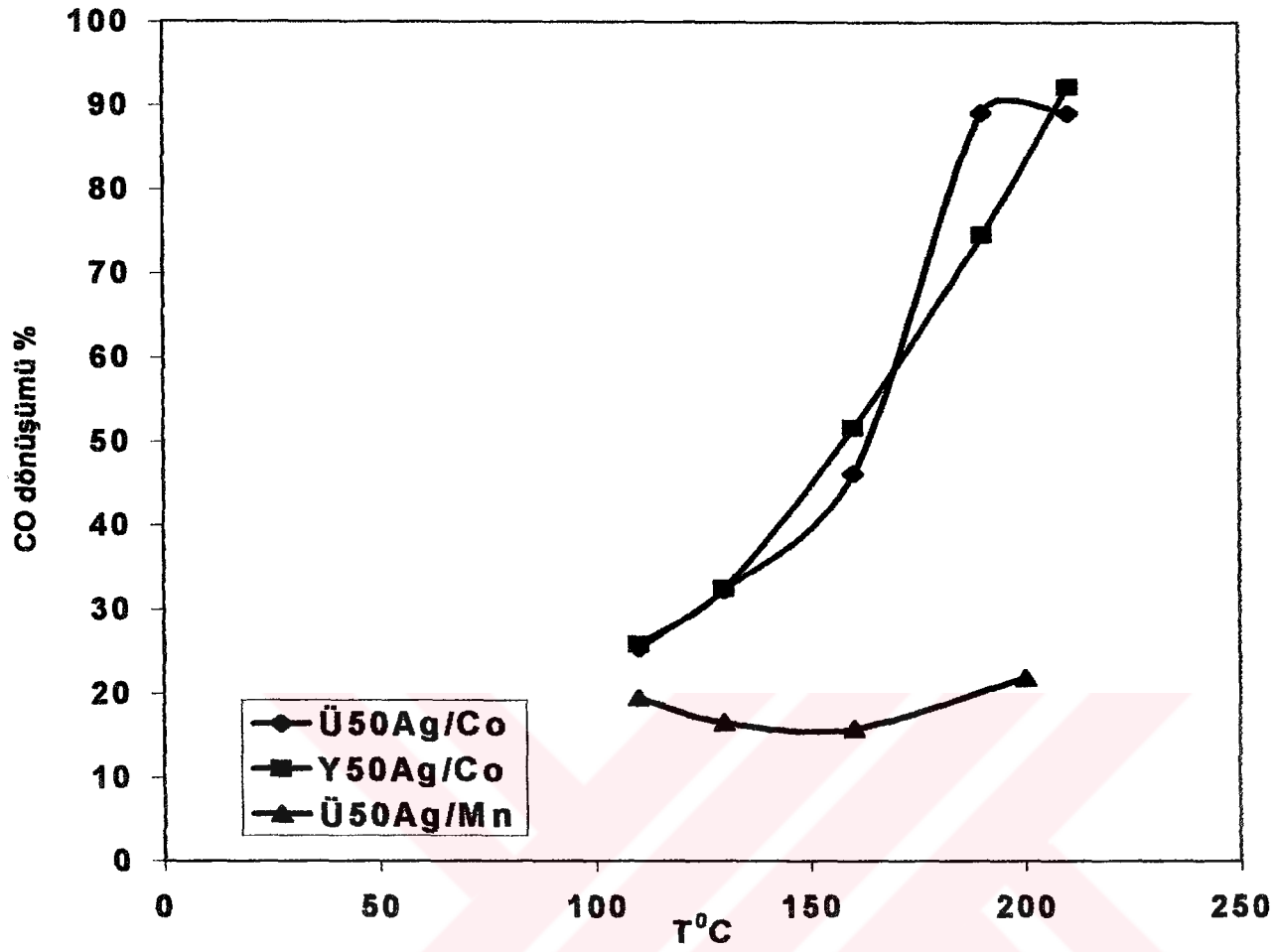
Seçici CO oksidasyonu aktivite deneyleri %1 CO, %2 O₂, %84 H₂ ve geri kalan He olarak hazırlanmış besleme kompozisyonunda 45000h⁻¹ akış hızında 25mg katalizör kullanılarak yapıldı. Bu deneylerde CO oksidasyonunda en iyi katalitik aktiviteyi gösteren 50/50 metal/metal oksit oranında, yavaş ekleme yöntemi ile hazırlanmış Ag/Co kompozit oksit katalizörü; üstten ekleme yöntemi ile hazırlanmış Ag/Co kompozit oksit katalizörü ve üstten ekleme yöntemi ile hazırlanmış Ag/Mn kompozit oksit katalizörlerinin seçici CO oksidasyonu için katalitik aktivite deneyleri yapılmıştır. Katalitik aktivite testleri reaksiyon sıcaklığı 80°C -200°C arasında belirli aralıklarla reaksiyon sonucu oluşan gazların ölçümü alınarak yürütülmüştür. Aktivite ölçümü %50 dönüşüme karşılık gelen sıcaklıkla belirlenmiştir. Seçicilik deneylerine örnek hesaplama Ek-7' de verilmektedir. Seçicilik, karbon monoksidin oksidasyonunda kullanılan O₂ fraksiyonu olarak tanımlanarak aşağıdaki denklem vasıtası ile hesaplanmıştır.

$$\eta (o) = \{0.5 * [CO_2] / ([O_2]_0 - [O_2])\} * 100 \%$$

Burada $\eta (o)$, seçicilik ; [CO₂], ürün içindeki CO₂ konsantrasyonunu; [O₂]₀, beslemedeki O₂ konsantrasyonunu; [O₂], ürün içindeki reaksiyona girmeden çıkan O₂ konsantrasyonu olarak adlandırılmıştır.

Şekil 5.17 ve Çizelge 5.10' da seçici CO oksidasyonu için 200°C de 3 saat kalsine olmuş katalizörlerin sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilen katalitik aktivite deney sonuçları ve $T_{1/2}$ ve $T_{1.0}$ sıcaklıkları görülmektedir. $T_{1/2}$ sıcaklıkları yavaş ekleme yöntemi ile hazırlanmış 50/50 Ag/Co katalizöründe 158°C de; üstten ekleme yöntemi ile hazırlanmış 50/50 Ag/Co katalizöründe de 163°C de verdikleri görülmektedir. Üstten ekleme yöntemi ile hazırlanmış 50/50 Ag/Mn katalizöründe 100°C-200°C arasında %20 dönüşümden fazla dönüşüm vermediği görülmektedir. Farklı hazırlama yöntemiyle hazırlanmış 50/50 Ag/Co katalizörleri 200°C den sonra %100 dönüşüm vermektedir. Şekil 5.18' de seçici CO oksidasyonuna 200°C de 3 saat kalsine olmuş katalizörlerde sıcaklığın fonksiyonu olarak oksijenin CO oksidasyonuna olan seçiciliği görülmektedir ve bu grafikte de en iyi sonuçları yavaş ekleme yöntemi ile hazırlanmış 50/50 Ag/Co katalizöründe olduğu görülmektedir. H_2 ' nin indirgeyici özelliğinden dolayı ve gümüş kobalt gibi malzemeleri düşük sıcaklıklarda metalik faza indirgemesinden dolayı üretilen katalizörler düşük sıcaklıklarda katalitik etkiyi kaybetmektedir. Düşük sıcaklıklarda CO oksidasyonu katalizörlerinin metalik oksit fazda olması gerektiği gibi bu yüzden oksijen depolayıcı malzemeler kullanılması gerekmektedir.

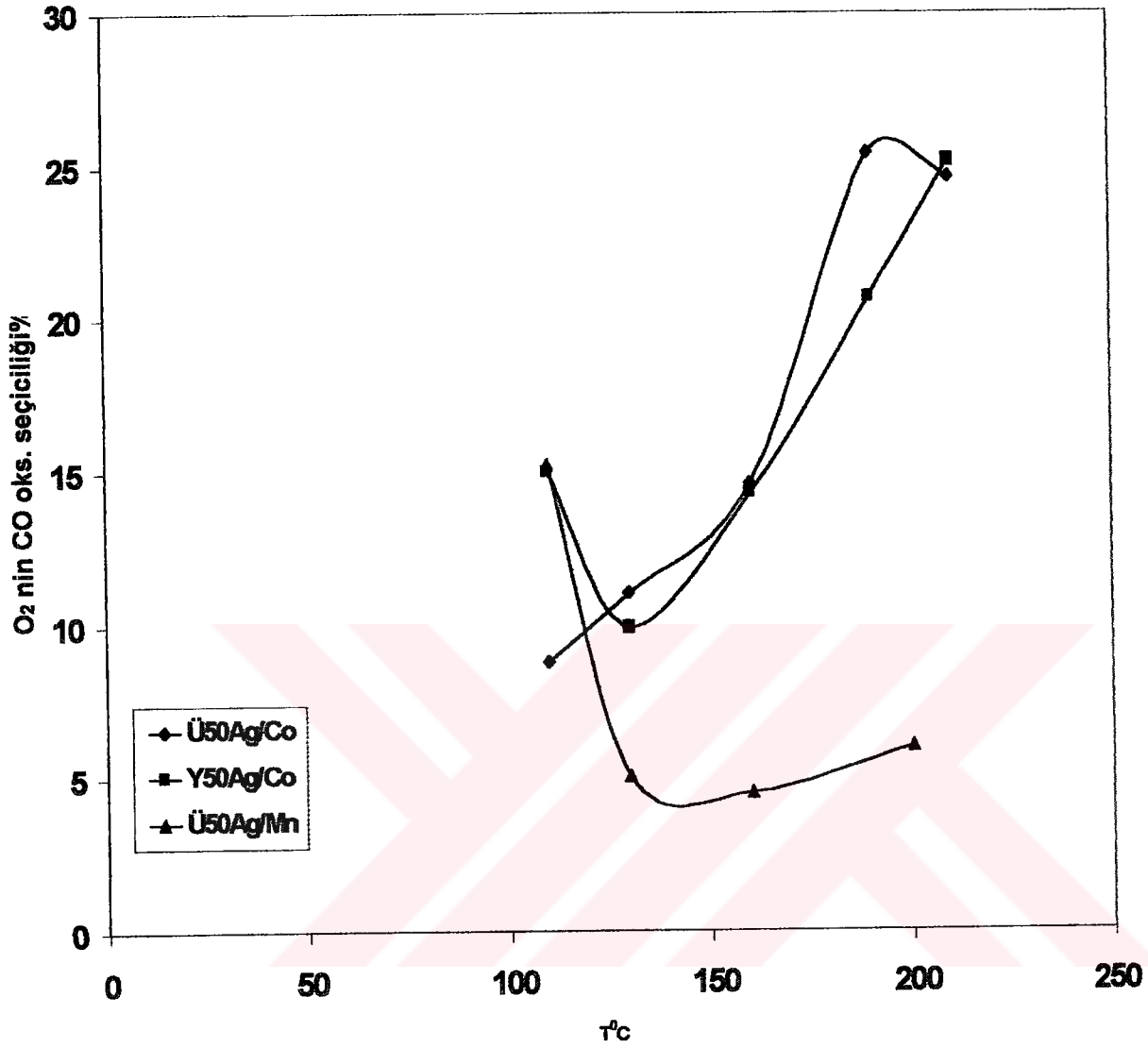
Ag/Co kompozit oksit katalizörleri 100°C' den sonra CO oksidasyonuna seçiciliği yönünden aktifleştireyorlar çünkü hidrojenin oksitlenmesi sırasında reaksiyon sonucu oluşan su buharı 100°C' ye kadar gözenekleri kapatmakta ve suyun buharlaşma sıcaklığı 110°C' den sonra gözeneklerdeki su uzaklaştığı için aktivitede yükselme elde edilmektedir. Oh. ve ark. (1993) çalışmalarında Ru/Al₂O₃ ve Rh/Al₂O₃ katalizörlerinde yüksek yüzey alanlı destek ve aktif metal kullanmalarından dolayı 100°C gibi düşük sıcaklıkta %100 dönüşüm elde etmişlerdir. Teng ve ark. (1999) çalışmalarında CoO katalizöründe 100°C de %99 CO dönüşümünü; ama $T > 150^\circ C$ sıcaklıklarda seçiciliğin düştüğü, metan oluşumu elde edildiğini ve H_2 ' nin oksidasyonu olduğu elde etmişlerdir.



Şekil 5.17. Seçici CO oksidasyonu için 200°C de 3 saat kalsine olmuş katalizörlerin sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilen katalitik aktivite deney sonuçları (%1 CO, %2 O₂, %84 H₂ kalan He, 45000h⁻¹, 25mg katalizör)

Çizelge 5.10. Seçici CO oksidasyonu için 200°C de 3 saat kalsine olmuş katalizörlerin T_{1/2} ve T_{1.0} sıcaklıkları

	T _{1/2} °C	T _{1.0} °C
Y50	158°C	T>200°C
Ü50	163°C	T>200°C
Ü50Ag/Mn		



Şekil 5.18. Seçici CO oksidasyonu için 200°C de 3 saat kalsine olmuş katalizörlerin sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilmiş oksijenin CO oksidasyonuna olan seçiciliği için elde edilen katalitik aktivite deney sonuçları (%1 CO, %2 O₂, %84 H₂ kalan He, 45000h⁻¹, 25mg katalizör)

5.2.2.1. CO₂' in seçici CO oksidasyonunun katalitik aktivitesine etkisi

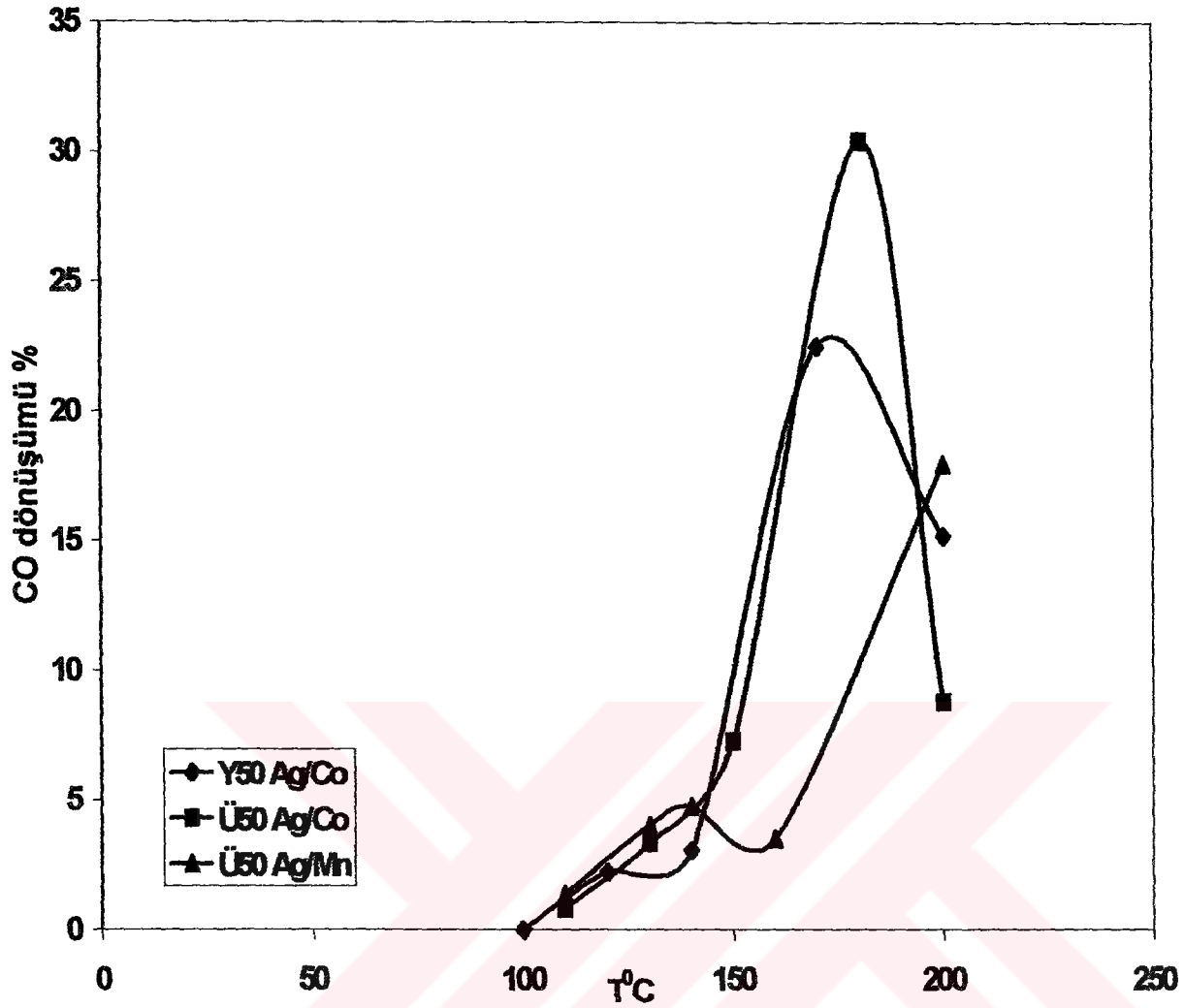
Reformer gazında %1 CO, %2-5 H₂O, %15-25 CO₂, %65-75 H₂ bulunmaktadır. CO oksidasyonunda H₂O ve CO₂' in birlikte bulunması durumunda katalitik aktivitenin çok düşmüş olmasından dolayı beslemede %23 CO₂ bulunması halinde (%1 CO, %1 O₂, %23 CO₂, %65 H₂ ve kalan He olan besleme şartlarında) yapılmış olan seçici CO oksidasyonu katalitik aktivite deney sonuçları aşağıda incelenmiştir. Daha önce sadece CO oksidasyonu incelerken CO₂' in oldukça büyük etkisi olduğu gözlenmişti. Fakat sıcaklık yükseldikçe bu etki azalmıştı.

Şekil 5.19' da seçici CO oksidasyonuna beslemede CO₂ bulunmasının etkisini görmek için yapılan 200°C de 3 saat kalsine edilmiş katalizörlerin sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilmiş katalitik aktivite deney sonuçları görülmektedir. 180°C civarında üstten ekleme yöntemi ile hazırlanmış 50/50 Ag/Co katalizöründe ≈%30 CO dönüşüm; yavaş ekleme yöntemi ile hazırlanmış 50/50 Ag/Co katalizöründe ≈%22 CO dönüşüm elde edilmiştir. Sıcaklığın 180°C nin üzerine çıkmasıyla CO dönüşümünde azalma meydana geldiği görülmektedir. Ortamda karbon dioksit bulunmadan yapılan deneylerde (Bölüm 5.2.2.) yavaş ekleme yöntemi ile hazırlanan Ag/Co kompozit oksit katalizörünün üstten ekleme yöntemi ile hazırlanmış Ag/Co kompozit oksit katalizöründen daha iyi aktivite verdiği elde edilmiştir dolayısıyla ortamda CO₂ bulunması yavaş ekleme yöntemi ile hazırlanmış Ag/Co kompozit oksit katalizörünün aktivitesi üzerine negatif bir etki yapmıştır. Hidrojenin oksidasyonu sonucu oluşan su daha önceden CO oksidasyonuna su ve karbon dioksidin etkisini görmek için yapılan deneylerden elde edilen sonuçlardan da bilindiği üzere aktiviteyi düşürmüştür. Hidrojenin oksidasyonu sonucu oluşan su düşük sıcaklıklarda (T<110°C) gözenekleri kapattığından CO aktif merkezlerle etkileşemediğinden CO oksidasyonunda düşük sıcaklıklarda düşme elde edilmiştir. Aynı zamanda ortamda bulunan CO₂' in aktif merkezlerde

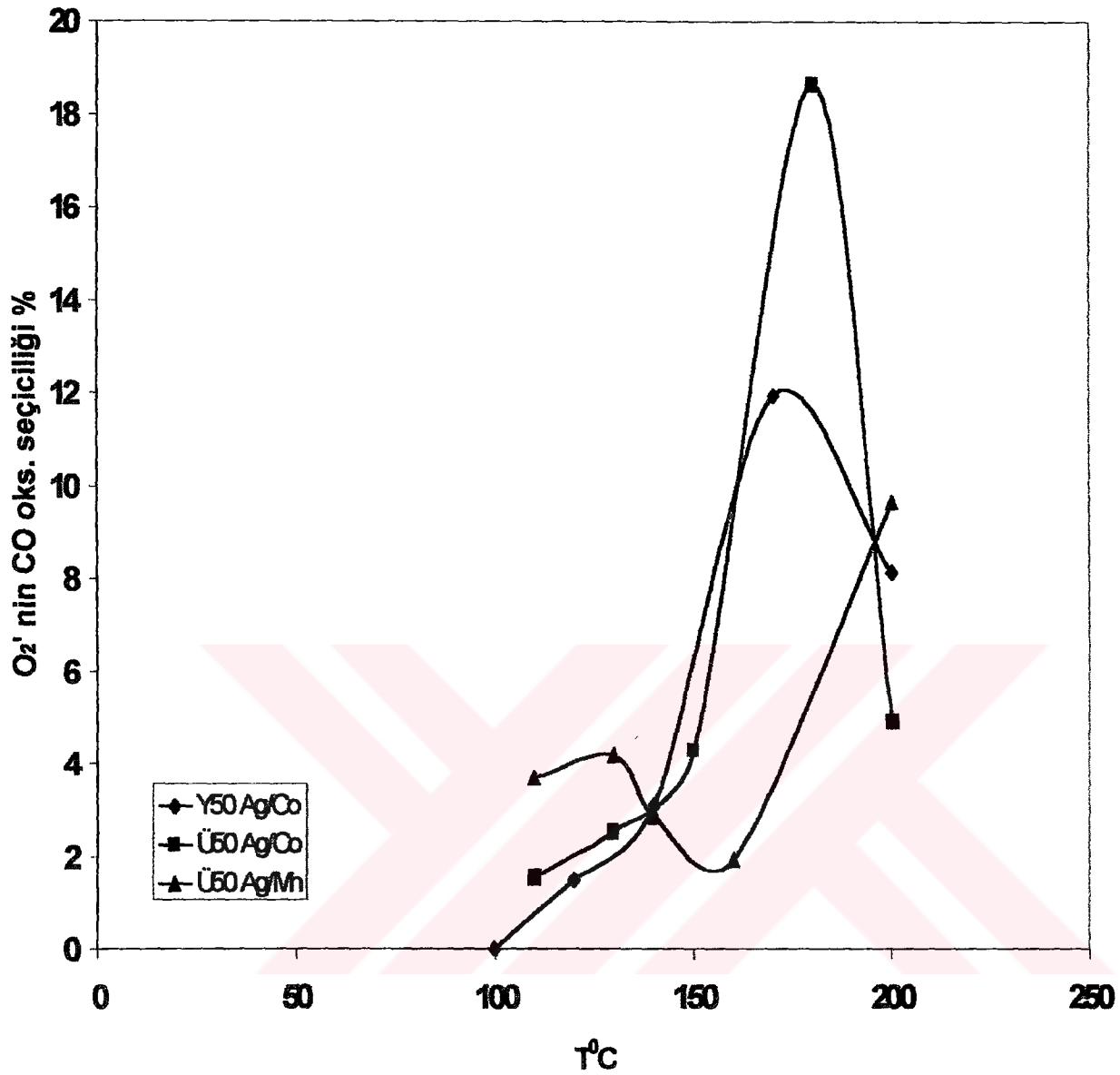
adsorplanmasından dolayı seçici CO oksidasyonu için aktivitede düşme elde edilmiştir. 110°C' den sonra gözeneklerdeki subuharı uzaklaşmakta fakat CO₂' in ortamda bulunmasından dolayı H₂O ve CO₂ arasında gerçekleşen metan oluşumu reaksiyonu sonucu 160°C' den sonra metan oluşmakta ve seçici CO oksidasyonunda düşme elde edilmiştir.

Şekil 5.20' de seçici CO oksidasyonuna beslemede CO₂ bulunmasının etkisini görmek için yapılan deneylerde sıcaklığın fonksiyonu olarak oksijenin CO oksidasyonuna olan seçiciliği görülmektedir.

Seçici karbon monoksit oksidasyonu deneyleri yukarıda anlatıldığı gibi düşük oksijen ortamında, daha açıkça stokiometrik oranda oksijen konsantrasyonunda yapılmıştır. Bölüm 5.2.1' de anlatılan CO oksidasyonu deneyleri yüksek oksijen konsantrasyonu ortamında (%21 O₂) yapıldığından katalizörler daha yüksek katalitik aktivite göstermişlerdir. Hidrojen ortamında, hidrojenin oksidasyona uğramaması için stokiometrik oksijen konsantrasyonunda çalışıldığı için katalizörler düşük aktivite göstermişlerdir.



Şekil 5.19. Seçici CO oksidasyonuna beslemede CO_2 in etkisini görmek için yapılan 200°C de 3 saat kalsine edilmiş katalizörlerin sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilmiş katalitik aktivite deney sonuçları (%1 CO, %1 O_2 , %23 CO_2 , %64 H_2 kalan He, 45000h^{-1} , 25mg katalizör)



Şekil 5.20. Seçici CO oksidasyonuna beslemede CO_2 in etkisini görmek için yapılan 200°C de 3 saat kalsine edilmiş katalizörlerin sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilmiş oksijenin CO oksidasyonuna olan seçiciliği için yapılan katalitik aktivite deney sonuçları (%1 CO, %1 O_2 , %23 CO_2 , %64 H_2 kalan He, 45000h^{-1} , 25mg katalizör)

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Bu çalışmada hidrojen zengin yakıtlarda bulunan düşük konsantrasyondaki karbon monoksidin giderilmesi için gümüş-kobalt ve gümüş-mangan oksit katalizörleri geliştirildi. Katalizörün karakteristik özelliklerini belirlemek için karakterizasyon çalışmalarında: BET yüzey alan sonuçları en yüksek yüzey alanına 200°C de 3 saat kalsine olmuş katalizörlerin olduğunu ve yavaş ekleme yöntemi ile hazırlanmış katalizörlerde çöktürme sırasında düzgün bir yapılaşma meydana gelmesinden dolayı daha yüksek yüzey alan değerleri elde edilmiştir ve kalsinasyon sıcaklığının 500°C ye yükselmesiyle metalik fazdaki gümüşün ortaya çıkmasından dolayı yüzey alanlarının düştüğünü gözlenmiştir. XRD spektrum analiz sonuçları da gümüş-kobalt kompozit oksit katalizörlerinin genel olarak AgCoO_2 ve Co_3O_4 fazlarından oluştuğunu; kalsinasyon sıcaklığının yükselmesiyle metalik fazdaki Ag fazının ortaya çıktığını ve gümüş mol oranının azalmasıyla da Ag_2O fazlarının ortaya çıktığını; gümüş-mangan kompozit oksit katalizöründe genel olarak Ag_2O , MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 fazlarından oluştuklarını göstermektedir. Katalizörlerin ısı dayanıklılıklarını görmek amacıyla yapılan TGA çalışmalarında gümüş-kobalt oksit katalizöründe ilk madde kaybının AgCoO_2 'in Ag_2O ve Co_3O_4 dönüşmesinden, yüksek sıcaklıkta elde edilen ikinci madde kaybı da Ag_2O ' in metalik gümüşe dönüşmesinden; gümüş-mangan kompozit oksit katalizöründe de madde kaybı Ag_2O ' in metalik gümüşe dönüşmesinden kaynaklanmaktadır.

Üretilen katalizörlerin CO oksidasyonundaki katalitik aktivitesini görmek için yapılan çalışmalarda en iyi katalitik aktiviteyi gümüş-kobalt kompozit oksit katalizörler arasında 50/50 molar oranda üstten ekleme yöntemiyle sentez edilmiş ve 200°C de 3 saat kalsine edilmiş katalizörde $T < 78^\circ\text{C}$; üstten ekleme yöntemiyle sentez edilmiş ve 200°C de 3 saat kalsine edilmiş 50/50 Ag/Mn kompozit oksit katalizöründe $T < 30^\circ\text{C}$; yavaş ekleme yöntemiyle sentez

edilmiş ve 200°C de 3 saat kalsine edilmiş 50/50 Ag/Co kompozit oksit katalizöründe $T < 50^{\circ}\text{C}$ olduğu elde edilmiştir. Farklı metal/metal oksit oranlarında hazırlanan katalizörler arsında gümüş mol oranının azalmasıyla katalitik aktivitenin düştüğü elde edildi ve bu katalizörler arasında da en iyi CO dönüşümünü 50/50 molar oranda hazırlanmış Ag/Co ve Ag/Mn kompozit oksit katalizörleri verdi.

Beslemede CO_2 ; CO_2 ile su buharının birlikte bulunması durumunda katalitik aktivite de görülür bir şekilde bozulma meydana gelmiştir. Karbon monoksit oksidasyonunda en iyi sonuçları veren bu katalizörlerin zamana karşı aktivitelerindeki bozulmaları görmek amacıyla yapılan deaktivasyon çalışmalarında yavaş ekleme yöntemiyle sentez edilmiş ve 200°C de 3 saat kalsine edilmiş 50/50 Ag/Co kompozit oksit katalizöründe 130°C de 660 dakika boyunca hiçbir deaktivasyon gözlenmemiştir.

Katalizörlerin hidrojen karışımındaki CO oksidasyonuna seçiciliğini görmek için yapılan katalitik aktivite çalışmalarında en iyi katalitik aktiviteyi Ag/Co katalizörleri verdiği elde edilmiştir. Hidrojenin düşük sıcaklıklarda metal oksitleri metalik faza indirgemesinden dolayı düşük sıcaklıklarda seçici CO oksidasyonunda düşük dönüşüm elde edilmiştir ve 180°C'nin üzerinde %90'nin üzerinde CO dönüşümü gözlenmiştir. Aynı zamanda hidrojenin oksidasyonu sonucu oluşan su buharının gözenekleri tıkkmasından dolayı CO aktif merkezlerle etkileşememesinden $T < 110^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarda aktivitede düşme elde edilmiştir. Ortamda CO_2 bulunması halinde üstten ekleme yöntemi ile hazırlanmış Ag/Co kompozit oksit katalizörü 170°C civarında %30 CO dönüşümü vermiştir. Ag/Mn katalizörü ise bu sıcaklıklarda ve her iki besleme durumunda %20 CO dönüşümünün üzerine çıkmamıştır. Beslemede CO_2 bulunması durumunda hidrojenin oksidasyonu sonucu oluşan H_2O ile CO_2 arasında meydana gelen reaksiyon sonucu 160°C' den sonra metan oluşumu elde edildiğinden seçici CO oksidasyonunda düşme elde edilmiştir.

Genel olarak gerek CO gerekse seçici CO oksidasyonunda üretilen katalizörler arasında en iyi katalitik aktiviteyi yavaş ekleme yöntemiyle 50/50 molar oranda sentez edilmiş ve 200°C de 3 saat kalsine olmuş Ag/Co katalizörü olduğu elde edilmiştir.

6.2. Öneriler

Daha ileri çalışmalarda yeni ve son zamanlarda bir çok araştırmacı tarafından kullanılan ve yüksek yüzey alanlı ve gözenekli katalizörler üretmeye yarayan sol-gel tekniği kullanılarak katalizörler üretilir. Birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak, katalizörleri hazırlamada pH' ın ve yaşlandırma süresinin, aynı zamanda katalizörleri oda sıcaklığında değil de farklı sıcaklıklarda hazırlayarak değişik hazırlama şartlarında üretilmiş katalizörler elde edilebilir.

Bu çalışmada katalizörler 50/50, 20/80, 10/90, 5/95 ve 1/99 metal/metal oksit oranlarında üretildiler. Gerek karakterizasyon gerekse aktivite deneyleri sonucunda 50/50 Ag/Co kompozit oksit katalizörünün en iyi sonuçları verdiği elde edildi, gümüş mol oranının azalmasıyla aktivitede düşme elde edildi. Dolayısıyla yüksek gümüş yüklü metal oksit katalizörlerle daha iyi sonuçların elde edilebileceği anlaşılmaktadır. Üretilen kompozit oksit katalizörleri üzerinden TPD, TPR ve FTIR çalışmaları yapılarak karbon monoksit oksidasyonu reaksiyonunun bu katalizörler üzerinden mekanizmasının nasıl yürüdüğü hakkında bilgi elde edilebilir.

Hidrojen ortamında metal oksitler metalik faza indirgendiğinden dolayı katalizörün oksijen depolayıcı metaller kullanılarak sentez edilmesi ile gümüş-kobalt katalizörü daha seçici hale getirilebilir.

KAYNAKLAR

1. Anderson, B.R. ve Dawson, P.T, 1976, Experimental methods in catalytic research Volume 2, **Academic Press**, London
2. Ando, M., Zehetner, J., Kobayashi, T. ve Haruta, M., 1996, Large optical CO sensitivity of NO₂ – pretreated Au-NiO composite films, **Sensors and Actuators**, 35-36, 513-516
3. Baiker, A., 1985, "Experimental methods for the characterization of catalysts. .II. X-Ray diffraction, temperature programmed desorption and reduction, thermogravimetry and differential thermo analysis", **International Chemical Engineering**, 25, 30-37
4. Bethke, G. K., Kung, H. H., 2000, Selective CO oxidation in hydrogen-rich stream over Au/ g-Al₂O₃ catalysts, **Applied catalysis A: General**, 194-195, 453
5. Brown, G., 1961, "The X-Ray identification and crystals stuctures of clay minerals", **Miner. Soc.**, 544, London
6. Cant, N.,W., Ossipoff, N.,J., 1997, Cobalt promotion of Au/TiO₂ catalysts for the reaction of carbon monoxide with oxygen and nitrogen oxides, **Catalysis Today**, 36, 125-133
7. EİE, Elektrik İşleri Etüd İdaresi Genel Müdürlüğü, YAKIT HÜCRELERİ Tarihsel Gelişimi Çeşitleri ve Dünyadaki Uygulamaları , Kasım 1998.
8. Folkins, H.O., Miller, E., 1956, Preparation and properties of catalysts, **American Chemical Society Meeting**, Dallas

9. Gardner, S., Hoflund, G.B., Upchurch, B.T., Schryer, D.R., Kielin, E.J. ve Schryer, J., 1991, Comparison of the performance characteristics and Pt/SnO_x and Au/MnO_x catalysts for the low temperature CO oxidation, **Journal Of Catalysis**, 129, 114-120
10. Gregg, J., Sing, K. S. W., "Adsorption surface area and porosity", **Academic Press**, London, New York.
11. Güldür, Ç., Gülari, E., Srivannovit, S. ve Osuwan, S., 1999, CO oxidation by silver cobalt composite oxide, **Applied Catalysis A:General**, V:182(1), 147-163
12. Hoflund, G.B., Gardner, D.S., Schryer, D.R., Upchurch, B.T. ve Kielin, E.J., 1995, Effect of CO₂ on the performance of Au/MnO_x and Pt/SnO_x low-temperature CO oxidation catalysis, 11, 3431-3434
13. Hoflund, G.B., Gardner, D.S., Schryer, D.R., Upchurch, B.T. ve Kielin, E.J., 1996, Influence of promoters on the performance of Au/MnO_x and Pt/SnO_x/SiO₂ Low temperature CO oxidation catalysis, **React.Kinet.Catal.Lett.**, 58(1), 19-26
14. Hwang, C. ve Chen, Y., 1998, Effect of K₂O on a Pd-containing catalytic convertor or removing CO and HC from a two-stroke motorcycle, **Ind.Eng.Chem.Res.**, 37, 1260-1266
15. Igarashi, H., Uchida, H., Suzuki, Y. ve Watanabe, M., 1997, Removal of CO from hydrogen rich fuels by selective oxidations over platinum catalyst supported on zeolite, **Applied Catalysis**, 159, 159-169
16. Jansson, J., 2000, Low temperature CO oxidation over Co₃O₄/Al₂O₃, **Journal of Catalysis**, 194, 55-60

17. Kahlich, M.J., Gastaiger, H.A. ve Behm, R.J., 1999, Kinetics of the selective low-temperature oxidation in H₂-Rich Gas over Au/ α -Fe₂O₃, **Journal of Catalysis**, 182, 430-440

18. Kahlich, M.J., Gastaiger, H.A. ve Behm, R.J., 1997, Kinetics of the selective low-temperature oxidation in H₂-Rich Gas on Pt/Al₂O₃, **Journal of Catalysis**, 171, 93-105

19. Knell, A., Barnichel, P., Balke, A. ve Wakoun, A., 1992, CO oxidation over Au/ZrO₂ catalysts: Activity, deactivation behavior and reaction Mechanism, **Journal of Catalysis**, 85, 73-87

20. Levenspiel, O., 1972, Chemical Reaction Engineering 2nd Edition, Department of Chemical Engineering Oregon State University, John Wiley and Sons,

21. Larsson, P., O., Andersson, A., 2000, Oxides of copper, ceria promoted copper, manganese and copper manganese on Al₂O₃ for the combustion of CO, ethylacetate and ethanol, **Applied Catalyst B: Environmental**, 24, 175-192

22. Lopez, T., Asomoza, M. ve Gomez, R. 1994, Novel Pt-Sn/Al₂O₃ sol-jel catalysis: synthesis and thermal characterization, **Materials Letters**, 19, 193-190

23. McGabe, B.R., Alumina supported Pd-Ag catalysts for low temperature CO and Methanol oxidation, **Physical Chemistry Department General Motors Research Laboratories** Warren, Michigan.

24. Oh, S.H. ve Sinkevitch, M.R., 1993, Carbonmonoxide removal from hydrogen-rich fuel cell feed streams by selective catalytic oxidation, **Journal of Catalysis**, 142, 254-262

25. Richardson, T.J., 1989, Principles of catalyst development, **Fundamental and Applied Catalysis**, Plenum Press
26. Sze, C., 1994, Low temperature CO oxidation over gold supported on iron oxide catalysts, **Doktora Tezi**, The University of Michigan
27. Srivannavit, S., 1996, Low temperature CO oxidation by reducible metal oxide supported silver catalysts, **Yüksek Lisans Tezi**, The University of Michigan
28. Sekizova, K., Yano, S., Eguchi, K. ve Arai, H., 1998, Selective removal of CO in methanol reformed gas over Cu-supported mixed metal oxides, **Applied Catalysis**, 169, 291-297
29. Spassova, I., Khristova, M., Pabayotov, D. ve Mehadjiev, D., 1999 co-precipitated CuO-MnO_x catalysts for low-temperature CO-NO and CO-NO-O₂, **Journal of Catalysis**, 185, 43-57
30. Takaoka, G.H., Hamano, T., Fukushima, K., Matsuo, J., ve Yamada, I., 1997, Preparation and catalytic activity of nano-scale Au island supported on TiO₂, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, 121, 503-506
31. Teng, Y., Sakurai, A., Ueda, A. ve Kobayashi, T., 1999, Oxidative removal of CO contained in hydrogen by using metal oxide catalysis, **International Journal of Hydrogen Energy**, 24, 355-358
32. Tanielian, H.S. ve Augustine, R.L., 1992, Effect of catalyst pretreatment on the Oxidation of CO₂ over coprecipitated gold catalysts, **Applied catalysis**, 85, 73-87

33. Thormahlen, P., Skoglundh, M., Fridell, E. ve Andersson, B., 1999, Low temperature CO oxidation over platinum and cobalt oxide catalysts, **Journal of Catalysis**, 188, 300-310,



EKLER



Ek-1

Katalizör Hazırlamak İçin Gerekli Kimyasal Maddelerin Miktarlarının Hesaplanması

1. Kullanılan kimyasal maddeler

MA Ag (gümüş)	= 107.88 g/gmol
MA N (azot)	= 14.01 g/gmol
MA O (oksijen)	= 15.999 g/gmol
MA Co (kobalt)	= 58.94 g/gmol
MA Mn (mangan)	= 54.94 g/gmol
MA H (hidrojen)	= 1.008 g/gmol

MA (AgNO ₃)	= 169.887 g/gmol
MA (Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O)	= 291.044 g/gmol
MA (Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O)	= 251.044 g/gmol
(MA= Moleküler Ağırlık)	

2. 2 g 1:1 molar oranda Ag/Co₃O₄ katalizörü hazırlamak için gerekli olan kimyasal maddelerin miktarlarının hesaplanması

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

$$\text{W\% Ag} = (0.50 \cdot 107.88) / (0.50 \cdot 107.88 + 0.50 \cdot 240.816)$$

$$\text{W\% Ag} = 0.30938$$

$$\text{W\% Co}_3\text{O}_4 = (0.50 \cdot 240.816) / (0.50 \cdot 107.88 + 0.50 \cdot 240.816)$$

$$\text{W\% Co}_3\text{O}_4 = 0.69062$$

$$= (2 \text{ g katalizör}) \cdot (0.3098 \text{ g Ag/ g katalizör}) \cdot (1 / (107.88 \text{ g/1 gmol Ag})) \cdot (1 \text{ gmol AgNO}_3 / 1 \text{ gmol Ag}) \cdot (169.887 \text{ g AgNO}_3 / 1 \text{ gmol AgNO}_3)$$

= 0.9744 g AgNO_3 gerekli 2 g katalizör hazırlamak için

= (2 g katalizör)*(0.6902 g Co_3O_4 /1 g katalizör)*(1 g mol Co_3O_4 /240.816 g Co_3O_4)*(3 g mol Co/1 g mol Co_3O_4)*(1 g mol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /1 g mol Co)*(291.044 g/1 g mol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

= 5.008 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gerekli 2 g katalizör hazırlamak için

3. 0.1 M AgNO_3 + $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisini hazırlamak için gerekli olan çözücü miktarı

$$0.1 \text{ M} = ((0.9744/169.887)/ V_T) + ((5.008/291.044)/ V_T)$$

$$V_T = 229.426 \text{ ml}$$

Suyun oda sıcaklığında yoğunluğu 1 g/ml kabul edilirse kullanılan su miktarı

$$= 229.426 \text{ ml} * 1 \text{ g/ml}$$

$$= 229.426 \text{ ml}$$

Kullanılacak gerçek çözücü miktarı

$$V = 229.425 \text{ g} - (m) \text{ g}$$

$$m = (0.9744 + 5.008) \text{ g}$$

$$m = 5.9824 \text{ g}$$

$$V = 229.426 \text{ g} - 5.9824 \text{ g}$$

$$V = 223.4435 \text{ g}$$

$$V = 223.4435 \text{ ml alınır}$$

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ içindeki kristal su gerçek çözücünden çıkarılırsa bu durumda kullanılacak çözücü miktarı hesaplanmış olur

$$V_{\text{son}} = 193.4 \text{ ml}$$

Ek-2

BET Yüzey Alan Ölçüm Metodu

Bu çalışmada üretilen katalizör ürünlerinin yüzey alan ölçümlerinde "Quantachrome Monosorb" cihazı kullanılmıştır. Cihazın çalışma prensibine göre tutulan gaz miktarı katı yüzeyindedir. Gaz karışımı 30% azot, 70% helyum içerir. Azot tutulan gaz, helyum ise inert bir gaz olarak tutulan gazı taşıyıcı özelliği gösterir. Modifiye edilmiş BET eşitliğinden faydalanarak tek noktada yüzey alan belirlenir. Brunauer, Emmett ve Teller' in geliştirdiği izoterm, çok tabakalı tutunma için BET eşitliği olarak bilinir. (E-2.1) (Gregg ve Sing, 1982).

$$(1/W(P_0/P - 1)) = (1/W_m \times C) + (((C-1)/W_m \times C) \times P/P_0) \quad (E-2.1)$$

Burada;

P : Gaz karışımında bulunan, tutulan gazın kısmi basıncı

P₀ : Soğutma banyosu (sıvı N₂) sıcaklığında tutulan gazın doydun buhar denge basıncı

W : Verilen P/P₀ basıncında gazın ağırlığı

W_m : Tek tabaka tutunma için gerekli gaz ağırlığı

C : tutulan gaz-tutan katı (adsorbate-adsorbent) arasındaki karşılıklı etkileşim enerjisinin fonksiyonu olan bir sabit.

(P/P₀)-1' e karşı P/P₀ grafiğe geçirilirse düz bir çizgi oluşur. Doğrunun eğimi (C-1)/(W_m x C), kayma 1/(W_m x C)' yi verir. Gözenekli malzemeler için C' nin sonsuza gittiği varsayılarak aşağıdaki denklem elde edilir (E-2.2).

$$(1/W(P/P_0-1)) = ((C-1)W_m \times C)P/P_0 \quad (E-2.2)$$

1/(W_mx C)' nin ihmal edildiği göz önünde bulundurularak eşitlik aşağıdaki sadeleştirilmiş şeklini alır (E-2.3).

$$W_m = W(1 - (P/P_0)) \quad (E-2.3)$$

İdeal gaz denkleminde yararlanılarak;

$$W = (P_a \times V \times M) / (R \times T_a) \quad (E-2.4)$$

İfadesi yazılabilir.

Burada

P_a : Ortam basıncı

V : Gaz hacmi

M : Gazın molekül ağırlığı

R : İdeal gaz sabiti

T_a : Ortam sıcaklığı

Eşitlik (E-2.3) ile (E-2.4) birleştirilirse;

$$W_m = ((P_a \times V \times M) / (R \times T_a)) \times (1 - P/P_0) \quad (E-2.5)$$

eşitliği elde edilir.

Bir tek tabakanın tutulması için gerekli olan yüzey alanı (s_t) aşağıdaki eşitlik ile verilebilir (E-2.6) (Gregg ve ark., 1982)

$$s_t = (W_m \times N \times A_{cs}) / M \quad (E-2.6)$$

Burada;

s_t : Bir tek tabaka veya toplam numune yüzeyinde tutulan gazın yüzey alanı

N : Avagadro sayısı

A_{cs} : Tutulan gazın alanı

Tutulan gaz azot olduğundan 295 K ve 1 atmosfer ortam basıncında azot için $A_{cs} = 16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ dir.

Eşitlik (E-2.6)' da bilinen değerler yerine koyularak aşağıdaki eşitlik elde edilir (E-2.7).

$$s_t = V \times (1 - (P/P_0)) \times 4.03 \quad (\text{E-2.7})$$

$P/P_0 = 0.3$ alınarak, eşitlik (E-2.7) aşağıdaki şekilde ifade edilebilir (E-2.8).

$$s_t = 2.84 \times V \quad (\text{E-2.8})$$

Eşitlik (E-2.8)' e göre her bir cm^3 tutulan gaz başına numunede 2.84 m^2 alan düşer. Cihazın okuduğu yüzey alan (S_t) numune ağırlığına bölünerek (E-2.9) numunenin gerçek yüzey alanı (m^2/g) bulunur.

$$S_t = s_t / m \quad (\text{E-2.9})$$

Ek-3

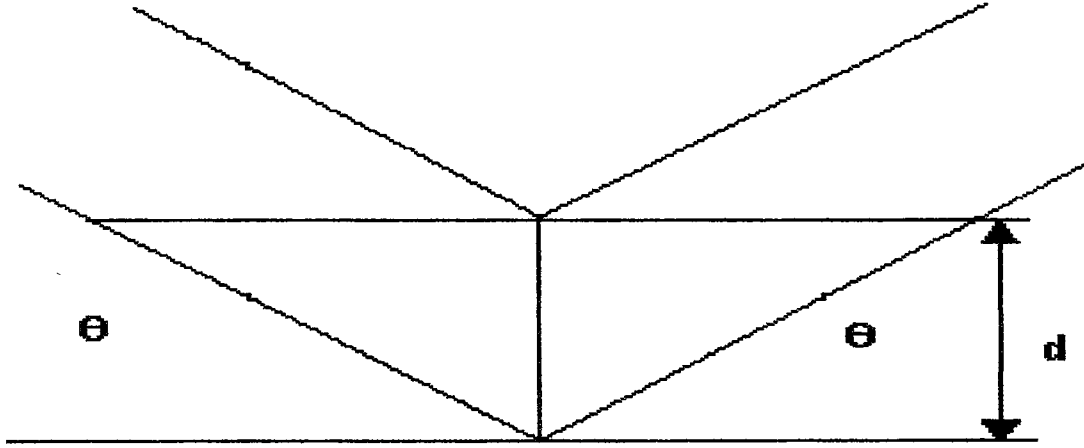
Üretilen Katalizörlerin X-Işını Kırınım Desenleri ve Katmanlar Arası Uzaklığın Belirlenmesi

1. X-Ray Diffraksiyon metodu

Bu metod da X-ışınlarının minarelin kristal örgülerindeki kırınımından yararlanılır. Kristal malzemeden 5-6 mg toz örnek alınarak bir cam üzerindeki yarığa yönlendirilerek yerleştirilir. Hazırlanan numunenin üzerine monokromatik x ışını gönderilir. Toz örnek bir eksen etrafında dönerek X-ışınlarının çeşitli kristal örgü düzlemlerinde yansıması sağlanır. Gelen X-ışınları örgü düzlemi ile θ açısını yapar ve aynı açıyı meydana getirerek yansır (Şekil E-3.1). yansıma açısı (θ) ile örgü düzlemleri arasındaki uzaklıklar arasında aşağıdaki eşitliğe uyan matematiksel bir bağıntı vardır. (Eşitlik E-3.1) (Brown, 1961).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \text{ (Bragg yasası)} \quad (E-3.1)$$

Bu eşitlikten yararlanılarak, her kristal örgü için karakteristik değerler olan ve d değeri olarak isimlendirilen kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafeler (katmanlar arası uzaklık) bulunur. Bir kristaldeki her d değeri 2θ açısı ile bağlantılı olarak pik verir ve çok sayıda d uzaklığı için, bir kristal örgü " d değeri serisi " ile karakteriz edilir. Gümüş kobalt oksit ($AgCoO_2$) fazının $d_{(001)}$ serisi (ASTM kartı) Çizelge-E.3.1.a' da; gümüş dioksit (Ag_2O) fazının $d_{(001)}$ serisi (ASTM kartı) Çizelge-E.3.1.b' de; kobalt oksit fazının (Co_3O_4) $d_{(001)}$ serisi (ASTM kartı) Çizelge-E.3.1.c' de; kobalt oksit (CoO) fazının $d_{(001)}$ serisi (ASTM kartı) Çizelge-E.3.1.d' de verilmektedir.



Şekil E.3.1. Kristal örgü düzenlemelerine Bragg Yasasının Uygulanması

Çizelge E.3.1.-a: Gümüş kobalt oksit (AgCoO₂) fazının ASTM kartı

25-0761: QM:Indexed d: I:Densitometer Reading

Silver Cobalt Oxide Ag Co O2		Radiation : Fe Calibration: Ref: Stahlin, Oswald. C:\JADE\PDF\JD-PDF.CDN missing! 206 (1969)		Lambda: 1.93604 d-CutOff: Filter: Mn I/Ic(RIR):					
System: Rhombohedral (Powder Diffraction) Cell Parameters= 2.859 2.859 18.260 90.00 90.00 120.00 Ref: Ibid.		S.G.: R-3m (166) Z= 3 mp=							
Dx= 7.662 Dm=		Mwt= 198.80		Vol(RC)= 43.09 F(12)=14.6(0.069,12)					
ea=		nwB=		ey=					
Ref:				Sign: 2V=					
12 Reflections. Radiation: CU_1.540598. Strong Lines: 2.39/X 1.43/8 3.05/5 2.18/5 1.68/4 2.46/3 1.47/3 6.12/2 2.03/1									
#	d(A)	I(fix)	I(var)	h	k	l	2-Theta	Theta	1/(2d)
1>	6.1200	15	4	0	0	3	14.462	7.231	0.08170
2>	3.0500	50	29	0	0	6	29.258	14.629	0.16393
3>	2.4560	30	21	1	0	1	36.557	18.279	0.20358
4>	2.3900	100	74	0	1	2	37.604	18.802	0.20921
5>	2.1770	50	41	1	0	4	41.444	20.722	0.22967
6>	2.0520	5	4	0	1	5	44.097	22.048	0.24366

Çizelge E.3.1.-b: Gümüşdioksit (Ag_2O) fazının ASTM kartı

42-0874: QM:Indexed d: I:Film-Visual Estimate

Silver Oxide Ag2 O										Pressure within the range 0.15 GPa to 0.40 GPa. Reference reports: a=4.71(2), c=7.80(3). Cell parameters generated by least squares refinement.									
Radiation : MoKa Calibration: Ref: Serebryanaya N C:\JADE\PDF\JD-PDF.CDN missing!, 32 608 (1987)					Lambda: 0.710 d-Cutoff: I/Ic(RIR):					Filter: I/Ic(RIR):									
System: Hexagonal(Powder Diffraction) Cell Parameters= 4.727 4.727 7.856 90.00 90.00 120.00 Ref: Ibid.										S.G.: () Z= 3 mp=									
Dx= 7.594 Dm=					Mwt= 231.74 Vol(RC)= 152.02 F(8)=9.9(0.032,25)														
ea=					nwB=					ey=					Sign: 2V=				
Ref:																			
8 Reflections.										Radiation: CU_1.540598. Strong Lines: 2.62/X 1.75/6 2.04/5 1.96/5 1.55/5 1.47/2 1.42/2 1.37/2 0.00/1									
#	d(A)	I(fix)	I(var)	h	k	l	2-Theta	Theta	1/(2d)	#	d(A)	I(fix)	I(var)	h	k	l	2-Theta	Theta	1/(2d)
1>	2.6180	100	100	0	0	3	34.223	17.111	0.19099	5>	1.5480	50	84	2	1	0	59.684	29.842	0.32300
2>	2.0410	50	64	2	0	0	44.347	22.174	0.24498	6>	1.4680	20	35	1	0	5	63.300	31.650	0.34060
3>	1.9620	50	66	0	0	4	46.234	23.117	0.25484	7>	1.4220	20	36	2	0	4	65.599	32.800	0.35162
4>	1.7540	60	89	1	1	3	52.101	26.051	0.28506	8>	1.3660	20	38	3	0	0	68.653	34.327	0.36603

Çizelge E.3.1.-c: Kobalt oksit fazının (Co₃O₄) ASTM kartı

42-1467: QM:Star d:Diffractionmeter I:Diffractionmeter

Cobalt Oxide Co3 O4		Black. Sample obtained from Fischer Scientific. Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts=4.0%. Validated by calculated pattern. To replace 9-418.																	
Radiation : CuKα Calibration: Internal(Si) Ref: Martin, K., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakot C:\JADE\PDF\JD-PDF.CDN missing! (1990)		Lambda: 1.540598 d-CutOff: 15.0 Filter: Graph I/Ic(RIR): 3.1																	
System: Cubic(Single Crystal) Cell Parameters= 8.084 8.084 8.084 Ref: Ibid.		S.G.: Fd3m (227) Z= 8 mp=																	
Dx= 6.056 Dm=		Mwt= 240.80		Vol (RC)= 132.06		F(21)=296.6(.0028,25)													
ea=	nWB=	ey=		Sign:		2V=													
Ref:																			
21 Reflections.		Radiation: CU_1.540598. Strong Lines: 2.44/X 2.86/3 1.43/3 1.56/3 4.67/2 2.02/2 2.33/1 1.05/1 1.65/1																	
#	d(A)	I (fix)	I (var)	h	k	l	2-Theta	Theta	1/(2d)	#	d(A)	I (fix)	I (var)	h	k	l	2-Theta	Theta	1/(2d)
1>	4.6670	19	10	1	1	1	19.001	9.500	0.10714	12>	1.2187	4	8	6	2	2	78.405	39.203	0.41027
2>	2.8580	34	29	2	2	0	31.272	15.636	0.17495	13>	1.1668	2	4	4	4	4	82.627	41.314	0.42852
3>	2.4370	100	100	3	1	1	36.853	18.426	0.20517	14>	1.1319	2	2	7	1	1	85.771	42.886	0.44174
4>	2.3340	9	9	2	2	2	38.542	19.271	0.21422	15>	1.0802	3	6	6	4	2	90.977	45.488	0.46288
5>	2.0210	19	23	4	0	0	44.810	22.405	0.24740	16>	1.0524	9	20	7	3	1	94.099	47.050	0.47510
6>	1.6501	8	11	4	2	2	55.556	27.828	0.30301	17>	1.0105	3	7	8	0	0	99.334	49.667	0.49480
7>	1.5557	29	45	5	1	1	59.359	29.679	0.32140	18>	0.9527	2	5	6	6	0	107.908	53.954	0.52482
8>	1.4290	34	58	4	4	0	65.238	32.619	0.34990	19>	0.9334	6	15	7	5	1	111.230	55.615	0.53568
9>	1.3664	2	3	5	3	1	68.630	34.315	0.36593	20>	0.9273	2	5	6	6	2	112.339	56.170	0.53920
10>	1.2782	2	3	6	2	0	74.119	37.059	0.39118	21>	0.9038	2	5	8	4	0	116.923	58.462	0.55322
11>	1.2328	7	13	5	3	3	77.340	38.670	0.40558										

Çizelge E.3.1.-d: Kobalt oksit (CoO) fazının ASTM kartı

42-1300: QM:Star d:Calculated I:

Cobalt Oxide Co O										Prepared by decomposition of cobalt acetate between 275 C and 310 C. Above 310 C this form transforms to a rock salt structure oxide. D-values calculated using cell parameter reported in reference.									
Radiation : CuKa Calibration: Ref: Grimes, R. Fitch, A. C:\JADE\PDF\JD-PDF.CDN missing!, 1 461 (1991)										Filter: I/Ic(RIR):									
System: Cubic() Cell Parameters= Ref: Ibid.										Z= mp=									
Dx= 1.326 Dm= Mwt= 74.93										Vol(RC)= 93.82 F(10)=999.9(.0001,24)									
ea= Ref:										nwB= Sign: 2V=									
10 Reflections.										Radiation: CU_1.540598. Strong Lines: 2.62/X 1.61/3 1.37/2 2.27/2 0.93/1 1.02/1 0.87/1 1.14/1 1.04/1									
#	d(A)	I(fix)	I(var)	h	k	l	2-Theta	Theta	1/(2d)	#	d(A)	I(fix)	I(var)	h	k	l	2-Theta	Theta	1/(2d)
1>	2.6235	100	100	1	1	1	34.149	17.075	0.19059	6>	1.1360	2	4	4	0	0	85.388	42.694	0.44014
2>	2.2720	15	17	2	0	0	39.637	19.818	0.22007	7>	1.0425	2	5	3	3	1	95.279	47.639	0.47963
3>	1.6065	30	49	2	2	0	57.302	28.651	0.31123	8>	1.0161	3	7	4	2	0	98.597	49.298	0.49209
4>	1.3701	17	32	3	1	1	68.421	34.210	0.36494	9>	0.9275	5	14	4	2	2	112.295	56.147	0.53906
5>	1.3117	1	2	2	2	2	71.922	35.961	0.38117	10>	0.8745	3	9	5	1	1	123.491	61.745	0.57176

2. Ortalama Kristal Boyutunun Hesaplanması

$$d = (K \cdot \lambda) / (\beta_d \cdot \cos \theta)$$

Yavaş ekleme yöntemi ile hazırlanmış ve 200°C de 3 saat kalsine olmuş 50/50 Ag-Co kompozit oksit katalizörünün ortalama kristal boyutu hesaplanırsa eğer;

$$\lambda = 1.5454 \text{ Å}$$

$$K = 0.90$$



$$2\theta_1 = 33.33^\circ$$

$$2\theta_2 = 39.58^\circ$$

$$\text{ortalama } (\theta) = (\theta_1 + \theta_2) / 2 = 18.2275^\circ \text{ (deg.)}$$

$$\text{fark } (\theta) = (\theta_1 - \theta_2) = 3.125^\circ = 0.05454 \text{ rad}$$

$$d = (0.90 \cdot 1.5454) / (0.05454 \cdot \cos(18.2275^\circ))$$

$$d = 26.85 \text{ Å}$$

olarak elde edilir.

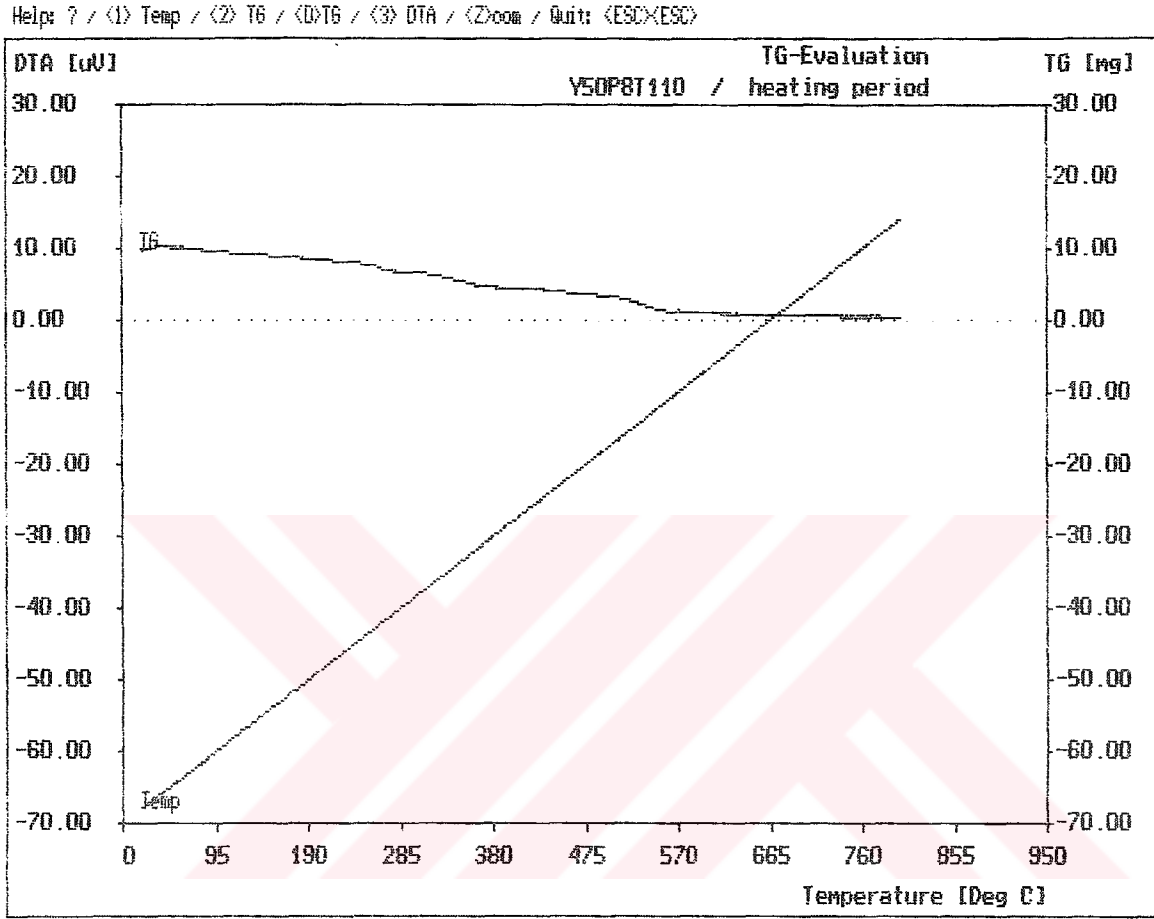
Ek-4

Termogravimetrik Analiz

Termogravimetrik analiz cihazı uygulanan belli bir sıcaklık programı süresince sıcaklık değişimi ile kütle miktarındaki değişimi belirleyen bir cihazdır.

Üretilen katalizörlerin ısı bozunma davranışını incelemek için Linseis L81 TGA (Termogravimetrik Analiz) cihazı kullanılmıştır. TGA cihazı kaydedici (recorder), yükseltici (amplifier), kontrol edici (controller) ve silindirik yatay bir fırından oluşmaktadır. Deneyler sırasında numuneler üzerinden inert bir gaz (N_2) geçirilmektedir (gaz akış hızı 12 l/saat, gaz basıncı 58 psi). Fırının içerisinde inert gazın geçtiği bir koruyucu tüp bulunmaktadır. Numune yerleştirilen kaşığın üzerinde, kaşıkla temas etmeyecek şekilde numunenin sıcaklığını ölçen termoçift bulunmaktadır.

Şekil E.4.1. 1:1 molar oranda yavaş ekleme yöntemi ile hazırlanmış gümüş-kobalt oksit kompozit oksit katalizörünün TGA cihazında analizi sonucu elde edilmiş grafik



Ek-5**Deneysel Çalışmada Kullanılan Kodlama Sistemi**

Üretilen katalizörler farklı ön işlemlere (kalsinasyon sıcaklığı ve süresi) tabii tutuldukları için birbirinden farklı çok sayıda katalizör örneği elde edildi; dolayısıyla bu katalizörlerin özelliklerini belirten kodlama yoluna gidildi. Deneysel çalışmada kullanılan kodlar ve neye karşılık geldiği aşağıda anlatılmaktadır:

Yavaş Ekleme: Y

Hızlı Ekleme : H

Üstten Ekleme: Ü

50/50: 50

20/80: 20

10/90: 10

5/95: 5

1/99: 1

200⁰C de kalsine olmuş örnek: K200

500⁰C de kalsine olmuş örnek: K500

3 saat kalsine olmuş örnek: T3

5 saat kalsine olmuş örnek: T5

dolayısıyla; ilk harf hazırlama yöntemini; rakam metal/ metal oksit oranını; kalsinasyon sıcaklığını ve son rakam ise kalsinasyon süresini ifade etmektedir.

örneğin:

Y50K200T3: yavaş ekleme yöntemi ile 50/50 metal/metal oksit oranında hazırlanmış 200⁰C de 3 saat kalsine olmuş katalizör

Anlamına gelmektedir

Ek-6
Yapılan Aktivite Deneyleri

• **Karbon monoksit oksidasyonu için yapılan deneyler**

1. 1% CO ve 99% hava besleme karışımında yapılan aktivite deneyleri

Yavaş ekleme	1:1	Ag/Co	200 °C	3 saat
Üstten ekleme	1:1	Ag/Co	200 °C	3 saat
Hızlı ekleme	1:1	Ag/Co	200 °C	3 saat
Üstten ekleme	1:1	Ag/Mn	200 °C	3 saat
Yavaş ekleme	1:1	Ag/Co	500 °C	3 saat
Üstten ekleme	1:1	Ag/Co	500 °C	3 saat
Yavaş ekleme	1:4	Ag/Co	200 °C	3 saat
Yavaş ekleme	1:9	Ag/Co	200 °C	3 saat
Yavaş ekleme	1:99	Ag/Co	200 °C	3 saat
Yavaş ekleme	1:1	Ag/Co	200 °C	5 saat
Yavaş ekleme	1:4	Ag/Co	200 °C	5 saat
Yavaş ekleme	1:9	Ag/Co	200 °C	5 saat
Yavaş ekleme	1:19	Ag/Co	200 °C	5 saat
Yavaş ekleme	1:99	Ag/Co	200 °C	5 saat
Yavaş ekleme	1:4	Ag/Mn	200 °C	5 saat

2. 1% CO, 23% CO₂ ve 76% hava besleme karışımında yapılan aktivite deneyleri

Yavaş ekleme	1:1	Ag/Co	200 °C	3 saat
Üstten ekleme	1:1	Ag/Co	200 °C	3 saat
Üstten ekleme	1:1	Ag/Mn	200 °C	3 saat

3. 1% CO, 23% CO₂, 2.5% H₂O ve 73.5% hava besleme karışımında yapılan aktivite deneyleri

Yavaş ekleme	1:1	Ag/Co	200 °C	3 saat
Üstten ekleme	1:1	Ag/Co	200 °C	3 saat
Üstten ekleme	1:1	Ag/Mn	200 °C	3 saat

4. 1% CO, 6% O₂ ve 93% N₂ besleme karışımında yapılan aktivite deneyleri

Yavaş ekleme	1:1	Ag/Co	200 °C	3 saat
Üstten ekleme	1:1	Ag/Co	200 °C	3 saat
Üstten ekleme	1:1	Ag/Mn	200 °C	3 saat

5. 1% CO, 6% O₂ , 23% CO₂ ve 70% N₂ besleme karışımında yapılan aktivite deneyleri

Yavaş ekleme	1:1	Ag/Co	200 °C	3 saat
Üstten ekleme	1:1	Ag/Co	200 °C	3 saat
Üstten ekleme	1:1	Ag/Mn	200 °C	3 saat

• Seçici karbon monoksit oksidasyonu için yapılan aktivite deneyleri

1. 1%CO, 2% O₂, 84% H₂, 13 He besleme karışımıyla yapılan aktivite deneyleri

Yavaş ekleme	1:1	Ag/Co	200 °C	3 saat
Üstten ekleme	1:1	Ag/Co	200 °C	3 saat
Üstten ekleme	1:1	Ag/Mn	200 °C	3 saat

2. 1%CO, 1% O₂,23% CO₂, 65% H₂, 10% He besleme karışımıyla yapılan aktivite deneyleri

Yavaş ekleme	1:1	Ag/Co	200 °C	3 saat
Üstten ekleme	1:1	Ag/Co	200 °C	3 saat
Üstten ekleme	1:1	Ag/Mn	200 °C	3 saat

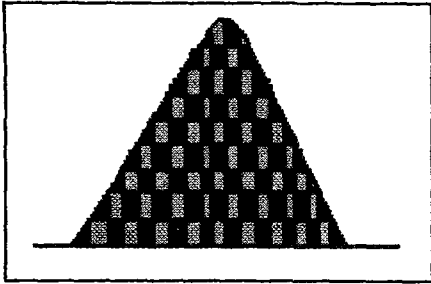
• **Deaktivasyon deneyleri**

1% CO ve 99% hava besleme karışımında yapılan deaktivasyon deneyleri

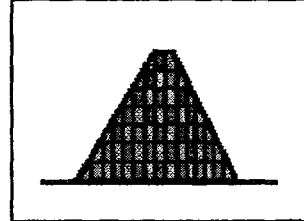
Yavaş ekleme	1:1	Ag/Co	200 °C	5 saat
Üstten ekleme	1:1	Ag/Mn	200 °C	5 saat
Yavaş ekleme	1:1	Ag/Co	200 °C	3 saat

Ek-7

Katalitik Aktivite ve Seçicilik Deneylerine Örnek Hesaplamalar



Besleme Piki: 1% CO konst.

Alan: A mm²

Ürün piki: x% CO konst.

Alan: B mm²

Orantılaşma yöntemi ile:

A mm²

1% CO ise

B mm²

x% CO konst.

Ürün konsantrasyonu= $[CO]_f = 0.01 * (B/A)$ CO dönüşümü % = $X_A \% = (([CO]_0 - [CO]_f) / [CO]_0) * 100$

Ya da

CO dönüşümü % = $([CO_2] / [CO]_0) * 100 \%$,O₂ dönüşümü % = $\{([O_2]_0 - [O_2]) / [O_2]_0\} * 100 \%$,,

Burada ;

 $[CO]_0$ = CO besleme konsantrasyonu $[CO]_f$ = CO ürün konsantrasyonu $[CO_2]$ = CO₂ ürün konsantrasyonu

$[O_2]_0$ = O_2 besleme konsantrasyonu

$[O_2]$ = harcanmadan çıkan ürün içindeki O_2 konsantrasyonu

Seçicilik karbon monoksidin karbon diokside oksidasyonunda kullanılan O_2 fraksiyonu olarak tanımlandığında;

$$v(o) = \{0.5 * [CO_2] / ([O_2]_0 - [O_2])\} * 100 \%$$

Burada;

$v(o)$ = seçicilik olarak adlandırılmıştır.



Ek-8**Gaz Kromatografin Çalışma Prensibi****1. Gaz akışı**

- a. Güç anahtarı "off" pozisyonunda
- b. Helyum "on" pozisyonuna getirilir
- c. Gaz kaçakları kontrol edilir
- d. Her bir kolondaki akış hızı 60 ml/min olacak şekilde ayarlanır. İki kolondaki akış hızının aynı olduğundan emin olunur.

2. Elektriksel

- a. Dedektör güç anahtarı "off" pozisyonunda
- b. Akım kontrolü tamamen saat yönünün tersine (CCW) çevrilir
- c. Güç anahtarı "on" pozisyonuna çevrilir
- d. Injection Port Sıcaklık Kontrolü tasarlanan set edilmiş sıcaklığa (10-15°C kolon sıcaklığından fazla olacak şekilde) ayarlanır
- e. Kolon Sıcaklık Kontrolü çalışılacak sıcaklığa ayarlanır
- f. Dedektör Sıcaklık Kontrolü çalışılacak sıcaklığa çevrilir (10-15°C kolon fırın sıcaklığından yüksek olacak şekilde)

(Dedektör, kolon fırın sıcaklığından 10-15°C daha fazla sıcaklığa set edilmelidir, TCD' nin yoğunlaşma ve buharlaşmasını engellemek için)

- g. GC'in set edilen sıcaklıklara gelmesi beklenir
- h. GC ikaz ettikten sonra, selection anahtarı Bridge akımına çevrilir
- i. Akım kontrolünü (current control) 225 mA' e çevrilir
- j. Rekorderi "on" pozisyonuna getirilir
- k. Rekorder sıfır çizgisine ayarlanır
- l. Polarity Switch üst skalaya sürüklemek için set edilir

3. Kapatma

- a. Dedektör akışı "off" pozisyonuna çevrilir
- b. Aletlerin 5 dakika soğuması sağlanır
- c. Bütün elektriksel güçleri "off" pozisyonuna çevirin
- d. Kolon fırın kapağı açılır
- e. Aletlerin 20 dakikadan fazla soğuması sağlanır
- f. Helyum akışını "off" pozisyonuna getirilir.



ÖZGEÇMİŞ

06.08.1976 yılında Ankara' da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Ankara' da tamamladı. 1993 yılında Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde lisans eğitimine başladı. 1998 yılında mezun oldu ve aynı yıl Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı. 2000 yılında Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri ana bilim dalında araştırma görevliliğine başladı ve halen devam etmektedir.

