

**KATALİZÖR YÜZEYİNDE ÜRENİN BOZUNMASININ
İNCELENMESİ**

H.Mehmet TAŞDEMİR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2008

ANKARA

H.Mehmet TAŞDEMİR tarafından hazırlanan KATALİZÖR YÜZEYİNDE
ÜRENİN BOZUNMASININ İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi
olarak uygun olduğunu onaylarım.

.....

Tez Yöneticisi

(Ünvanı, Adı ve Soyadı)

.....

Tez Danışmanı, Anabilim Dalı

((Ünvanı, Adı ve Soyadı)

.....

Tez Danışmanı,Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği / oy çokluğu ile

Anabilim Dalında Yüksek Lisans / Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

(Ünvanı, Adı ve Soyadı)

.....

(Anabilim Dalı, Üniversite Adı)

(Ünvanı, Adı ve Soyadı)

.....

(Anabilim Dalı, Üniversite Adı)

(Ünvanı, Adı ve Soyadı)

.....

(Anabilim Dalı, Üniversite Adı)

(Ünvanı, Adı ve Soyadı)

.....

(Anabilim Dalı, Üniversite Adı)

(Ünvanı, Adı ve Soyadı)

.....

(Anabilim Dalı, Üniversite Adı)

Tarih :/...../.....

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

Prof. Dr. Nermin ERTAN

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

H.Mehmet TAŞDEMİR

KATALİZÖR YÜZEYİNDE ÜRENİN BOZUNMASININ İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

H.Mehmet TAŞDEMİR

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2008

ÖZET

Taşıtlardan kaynaklanan hava kirliliğinin önemli bir kısmı dizel araçların egzozlarından salınan NO_x gazlarıdır. Bu gazların çevreye zararsız N_2 gazına indirgenmesi için kullanılan en etkili yöntemlerden birisi, bir indirgen madde yardımıyla katalizör yüzeyinde gerçekleştirilen seçici katalitik indirgeme (SCR) yöntemidir.

Bu çalışmada NO_x indirgenmesinde etkin indirgeme maddesi olan ürenin sol-gel yöntemiyle hazırlanan %1 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, %2 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, %2 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, %1 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, %2 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve %5 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörleri yüzeyinde bozunmasıyla meydana gelen bileşikler tespit edilmeye çalışılmıştır. Katalizörlerin kullanılmasıyla hazırlanan tabletlerin üzerine üre çözeltisi damlatılmak suretiyle 100–400°C sıcaklık aralığında FTIR cihazı kullanılarak spektrumlar alınmıştır. Deneysel çalışma sonucunda bütün katalizörlerde ürenin bozunma ve hidroliz bileşikleri olarak OH, NH, CH gerilme bantları görülmüştür. İlave olarak C=O gerilme titreşim bandı, CO_2 , melamin, amonyak, amonyum ve izosiyanat bileşiklerine ait pikler gözlenmiştir. Bu bileşiklerin yanı sıra üreye ait NH gerilme titreşimi, adsorplanmış ürenin NH_2 gerilme titreşimlerine ait pikler de bazı katalizörlerde bozunma bileşiği olarak gözlenmiştir. Ürenin bozunma bileşiklerinden olan izosiyanat bütün katalizörde görülmekle birlikte en şiddetli pikini %2 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü üzerinde 250°C sıcaklıkta vermiştir. En fazla sayıda bozunma bileşiği

%1 Cu/Al₂O₃ katalizörü üzerinde 100°C sıcaklıkta alınan spektrumda elde edilmiştir.

%1 Cu/Al₂O₃, %2 Ag/Al₂O₃, %2 Pt/Al₂O₃ katalizörlerinin maksimum NO_x dönüşümü gösterdikleri sıcaklıklarda alınan spektrumlarda izosiyanat bileşiği görülmüştür. Ayrıca çalışılan katalizörlerde ve tüm sıcaklıklarda amonyak bileşiğinin oluştuğunu söylemek mümkündür. Bu katalizörlerde NO_x dönüşümünün azaldığı sıcaklıklardaki spektrumlarda ise melamin pikinin şiddetinin yüksek olduğu görülmüştür. Sonuç olarak çalışılan katalizörlerde ürenin bozunması sonucunda NO_x dönüşümü için önemli olan amonyak, izosiyanat ve melamin bileşikleri gözlenmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.080
Anahtar Kelimeler : Üre, Sol-Gel metodu, FTIR, NO_x indirgenmesi
Sayfa Adedi : 135
Tez Yöneticisi : Doç.Dr.Nail YAŞYERLİ

THE INVESTIGATION OF UREA DECOMPOSITION ON CATALYSIS
(M.Sc.Thesis)

H.Mehmet TAŞDEMİR

GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

June 2008

ABSTRACT

The main part of the air pollution that result from vehicles is the NO_x gas that is given with the diesel exhaust. One of the most effective method to reduce these gases to harmless N₂ is selective catalytic reduction (SCR) method which took place on the surface of a catalyst with the help of a reducing agent.

In this study, the compounds, which are formed by decomposition of the urea (the effective reducing agent in the reduction of NO_x) at the surface of the %1 Cu/Al₂O₃, %2 Cu/Al₂O₃, %2 Pt/Al₂O₃, %1 Ag/Al₂O₃, %2 Ag/Al₂O₃ and %5 Ag/Al₂O₃ catalysts that were prepared by the sol-gel method, were tried to be determined. The spectrums were taken by dropping the urea solution on the catalyst tablets and by using the FTIR at temperature between 100–400° C. After the experimental study, it was observed that for all catalysts; there were peaks of OH, NH, CH stretching vibration bands as urea's decomposition and hydrolysis compounds. Additionally C=O stretching vibration band, CO₂, melamine, ammonia, ammonium and isocyanate peaks were observed. It was also observed that there were peaks of NH and adsorbed urea's NH₂ stretching vibration as the decomposition compound for some catalysts. As a decomposition compound of urea, isocyanate seemed in all catalysts but it gave the strongest peak for %2 Cu/Al₂O₃ at 250°C. On the spectrum for the %1 Cu/Al₂O₃ at 100°C the maximum amount of the decomposition compound was observed.

On the spectrums which were taken at the temperatures that the %1 Cu/Al₂O₃, %2 Pt/Al₂O₃ and %2 Ag/Al₂O₃ catalysts gave the maximum NO_x conversion, isocyanate was observed. For all catalysts that are mentioned above, it is possible to say that at all temperatures ammonia was formed. For these catalysts, at the spectrums when the conversion of NO_x is reduced, the strongest melamine peak seemed. The urea decomposition compounds which were important for NO_x conversion to ammonia, isocyanate and melamin were seen on the catalysts.

Science code : 912.1.080

Key words : Urea, sol-gel method, FTIR, NO_x reduction

Page number : 135

Adviser : Assoc.Prof.Dr. Nail YAŞYERLİ

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yüksek lisans tez konusu olarak seçilmesinde, yürütülmesinde ve sonuçlandırılmasında benden hiçbir zaman desteğini, değerli bilgisini, zamanını ve yardımını esirgemeyen değerli danışman hocam sayın Doç.Dr. Nail YAŞYERLİ'ye,

Çalışmalarım sırasında benden bilgi ve yardımını hiçbir zaman esirgemeyen hocam sayın Yrd. Doç.Dr. Sena YAŞYERLİ'ye, deneysel çalışmalarım sırasında bana her zaman destek olan arkadaşlarım Arş. Gör. Hüseyin ARBAĞ, Arş. Gör. Zeynep Özaydın, deneysel çalışmalarımı gerçekleştirdiğim Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Kinetik Laboratuvarı çalışma arkadaşlarıma, Genel Kimya Laboratuvarı çalışanlarına, EDS, SEM ve XRD analizlerinin yapıldığı ODTÜ Metalurji Mühendisliği Bölümü laboratuvar çalışanlarına,

Bugünlere gelmemde en büyük katkıya sahip olan olan babam Ahmet TAŞDEMİR ve annem Meryem TAŞDEMİR'e, üniversite yıllarımdan itibaren bana büyük emek veren, her türlü zor zamanımda bana destek olan halam Ayşe SOMER'e ve bütün akrabalarıma,

Bu çalışmayı 06/2006-19 nolu projeyle maddi olarak destekleyen Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne, Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü hocalarıma ve araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLERİN LİSTESİ.....	xii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
1.GİRİŞ.....	1
2.KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1.Hava Kirliliği ve Kirleticiler.....	3
2.1.1.Hava kirliliğinin tanımı.....	4
2.1.2.Hava kirliliği kaynakları.....	6
2.1.3.Hava kirleticilerin sınıflandırılması.....	6
2.2.Taşıt Araçlarından Kaynaklanan Hava Kirlenmesi.....	12
2.2.1.Egzoz gazı standartları.....	12
2.2.2.Dizel motorlarından gelen hava kirleticiler.....	14
2.2.3.Atık gazlardaki azot oksitlerin arıtılması.....	16
2.3.Kırmızı Ötesi (Infrared) Spektroskopisi.....	21
2.3.1.Kırmızı ötesi bölgesinde soğurma.....	22
2.3.2.Kırmızı ötesi bant türleri.....	23
2.3.3.Kırmızı ötesi spektrometresi.....	25

Sayfa

2.3.4.Kırmızı ötesi spektrum alma tekniği.....	26
2.3.5.Fourier transformu kırmızı ötesi spektroskopisi (FT-IR).....	29
2.4.Kaynak Araştırması ve Değerlendirilmesi.....	31
3.DENEYSEL YÖNTEM.....	42
3.1. Katalizör Sentezi ve Karakterizasyonu.....	42
3.1.1. Katalizör Sentezi.....	42
3.1.2.Katalizör karakterizasyonu.....	44
3.2. Katı Tabletlerin Hazırlanması.....	47
3.3.Ürenin Bozunmasının FT-IR Cihazında İncelenmesi.....	49
4. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ.....	52
4.1.Katalizör Karakterizasyonu.....	52
4.1.1. Katalizörlerin X-ışını kırınım deseni (XRD) sonuçları.....	52
4.1.2. Katalizörlerin enerji dispersif X-ışını spektroskopisi (EDS) sonuçları.....	57
4.1.3. Katalizörlerin BET yüzey alanı sonuçları.....	57
4.1.4. Katalizörlerin Taramalı Elektron (SEM) Mikroskobu sonuçları.....	58
4.2. Katalizör Yüzeyinde Ürenin Bozunmasının FT-IR Cihazında İncelenmesi.....	60
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	118
KAYNAKLAR.....	122
EKLER.....	126
EK-1 Çift ışına demetli ve optik sıfırlayarak kaydedici kırmızı ötesi spektrometresinin elemanları ve çalışma prensibi.....	127
EK-2 Katalizörlerin BET yüzey alanı analizi.....	129
EK-3 Sentezlenen katalizörlere ait hesaplamalar ve EDS grafikleri.....	131
EK-4 Potasyum Bromüre (KBr) ait FTIR spektrumları.....	134
ÖZGEÇMİŞ.....	135

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Kuru havanın doğal bileşimi.....	5
Çizelge 2.2.Hava kirleticilerinin kaynakları, konsantrasyonlar ve emisyonları.....	11
Çizelge 2.3.AB, ABD ve Japonya’da geçerli küçük binek aracı egzoz sınırları.....	13
Çizelge 2.4.Birinci ve ikinci sınıf çevreci dizelli küçük araçlarla etanolle çalışan araçların egzoz emisyon faktörleri.....	16
Çizelge 2.5.Optik maddelerin özellikleri.....	26
Çizelge 4.1. γ - Al_2O_3 için literatür verileri ile deneysel verilerinin karşılaştırılması.....	54
Çizelge 4.2. $\%2\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü için literatür verileri ile deneysel verilerin karşılaştırılması.....	54
Çizelge 4.3. Katalizörlerin EDS analiz sonuçlarının karşılaştırılması.....	57
Çizelge 4.4. Katalizörlerin tek nokta BET yöntemine göre yüzey alanları.....	58

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1.Çeşitli Hava/Yakıt (A/F) oranlarının dizel egzoz gazının bileşimine etkisi.....	15
Şekil 2.2.Tuz diskleri taşıyıcısı.....	27
Şekil 2.3. Tuz diskleri ve taşıyıcı.....	27
Şekil 2.4. KBr tabletinin hazırlanması için kullanılan cihaz.....	29
Şekil 3.1.Katalizör sentezleme düzeneği.....	44
Şekil 3.2. Ürenin bozunmasının incelendiği deney düzeneği.....	49
Şekil 4.1. Sol-Gel metodu ile hazırlanan alüminaya (Al_2O_3) ait XRD sonucu.....	53
Şekil 4.2. X –ışını kırınım desenleri a) %2Pt/ Al_2O_3 katalizörüne ait kırınım deseni b) Al_2O_3 ’e ait kırınım deseni.....	55
Şekil 4.3. X –ışını kırınım desenleri. a) %2Cu/ Al_2O_3 katalizörüne ait kırınım deseni b) %1Cu/ Al_2O_3 katalizörüne ait kırınım deseni c) Al_2O_3 ’e ait kırınım deseni.....	55
Şekil 4.4. X –ışını kırınım desenleri. a) %5Ag/ Al_2O_3 katalizörüne ait kırınım deseni b) %2Ag/ Al_2O_3 katalizörüne ait kırınım deseni c) %1Ag/ Al_2O_3 ’e ait kırınım deseni d) Al_2O_3 ’e ait kırınım deseni.....	56
Şekil 4.5. %1Cu/ Al_2O_3 katalizörünün 100°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk ı)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	61
Şekil 4.6. %1Cu/ Al_2O_3 katalizörünün 150°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk ı)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	62
Şekil 4.7. %1Cu/ Al_2O_3 katalizörünün 200°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk ı)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	64

Şekil	Sayfa
Şekil 4.8. %1Cu/Al ₂ O ₃ katalizörünün 250°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk ı)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	65
Şekil 4.9. %1Cu/Al ₂ O ₃ katalizörünün 300°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk ı)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	66
Şekil 4.10. %1Cu/Al ₂ O ₃ katalizörünün 350°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk ı)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	68
Şekil 4.11. %1Cu/Al ₂ O ₃ katalizörünün 400°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk ı)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	69
Şekil 4.12. %2Cu/Al ₂ O ₃ katalizörünün 100°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk ı)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	71
Şekil 4.13. %2Cu/Al ₂ O ₃ katalizörünün 150°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk ı)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	72
Şekil 4.14. %2Cu/Al ₂ O ₃ katalizörünün 200°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk ı)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	73
Şekil 4.15. %2Cu/Al ₂ O ₃ katalizörünün 250°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk ı)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	75
Şekil 4.16. %2Cu/Al ₂ O ₃ katalizörünün 300°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk ı)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	76
Şekil 4.17. %2Cu/Al ₂ O ₃ katalizörünün 350°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk ı)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	77
Şekil 4.18. %2Cu/Al ₂ O ₃ katalizörünün 400°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk ı)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	78

Şekil	Sayfa
Şekil 4.19. %2Ag/Al ₂ O ₃ katalizörünün 100°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk i)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	81
Şekil 4.20. %2Ag/Al ₂ O ₃ katalizörünün 150°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk i)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	82
Şekil 4.21. %2Ag/Al ₂ O ₃ katalizörünün 200°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk i)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	83
Şekil 4.22. %2Ag/Al ₂ O ₃ katalizörünün 250°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk i)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	84
Şekil 4.23. %2Ag/Al ₂ O ₃ katalizörünün 300°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk i)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	86
Şekil 4.24. %2Ag/Al ₂ O ₃ katalizörünün 350°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk i)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	87
Şekil 4.25. %2Ag/Al ₂ O ₃ katalizörünün 400°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk i)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	88
Şekil 4.26. %1Ag/Al ₂ O ₃ katalizörünün 100°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk i)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	90
Şekil 4.27. %1Ag/Al ₂ O ₃ katalizörünün 150°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk i)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	91
Şekil 4.28. %1Ag/Al ₂ O ₃ katalizörünün 200°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk i)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	92
Şekil 4.29. %1Ag/Al ₂ O ₃ katalizörünün 250°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk i)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	94

Şekil	Sayfa
Şekil 4.30. %1Ag/Al ₂ O ₃ katalizörünün 300°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk ı)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	95
Şekil 4.31. %1Ag/Al ₂ O ₃ katalizörünün 350°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk ı)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	96
Şekil 4.32. %1Ag/Al ₂ O ₃ katalizörünün 400°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk ı)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	97
Şekil 4.33. %5Ag/Al ₂ O ₃ katalizörünün 100°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk ı)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	99
Şekil 4.34. %5Ag/Al ₂ O ₃ katalizörünün 150°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk ı)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	100
Şekil 4.35. %5Ag/Al ₂ O ₃ katalizörünün 200°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk ı)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	102
Şekil 4.36. %5Ag/Al ₂ O ₃ katalizörünün 250°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk ı)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	103
Şekil 4.37. %5Ag/Al ₂ O ₃ katalizörünün 300°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk ı)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	104
Şekil 4.38. %5Ag/Al ₂ O ₃ katalizörünün 350°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk ı)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	106
Şekil 4.39. %5Ag/Al ₂ O ₃ katalizörünün 400°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk ı)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	107
Şekil 4.40. %2Pt/Al ₂ O ₃ katalizörünün 100°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk ı)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	109

Şekil	Sayfa
Şekil 4.41. %2Pt/Al ₂ O ₃ katalizörünün 150°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk ı)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	110
Şekil 4.42. %2Pt/Al ₂ O ₃ katalizörünün 200°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk ı)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	112
Şekil 4.43. %2Pt/Al ₂ O ₃ katalizörünün 250°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk ı)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	113
Şekil 4.44. %2Pt/Al ₂ O ₃ katalizörünün 300°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk ı)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	114
Şekil 4.45. %2Pt/Al ₂ O ₃ katalizörünün 350°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk ı)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	116
Şekil 4.46. %2Pt/Al ₂ O ₃ katalizörünün 400°C’deki FTIR spektrumu a)0.dk b)2.dk c)4.dk d)6.dk e)8.dk f)10.dk g)15.dk h)20. dk ı)25.dk i)30.dk j)35.dk.....	117

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Agat havan.....	47
Resim 3.2. Tablet basma aparatı.....	47
Resim 3.3. Pres cihazı.....	47
Resim 3.4. Katı hücre tablet taşıyıcı ve basılmış tablet.....	48
Resim 3.5. Deney sisteminin resmi.....	50
Resim 3.6. FT-IR katı hücresi.....	51
Resim 4.1. %2 Pt/Al ₂ O ₃ katalizörüne ait SEM fotoğrafı (250 büyütme).....	58
Resim 4.2. %1 Cu/Al ₂ O ₃ katalizörüne ait SEM fotoğrafı (1000 büyütme).....	59
Resim 4.3. %2 Ag/Al ₂ O ₃ katalizörüne ait SEM fotoğrafı (1000 büyütme).....	59

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılan bazı simgeler ve kısaltmalar açıklamaları ile birlikte aşağıda verilmiştir.

Simgeler

Açıklama

AIP

Alüminyum Isopropoksit

k

Bağın kuvvet sabiti

m_{ind}

İndirgenmiş kütle

I/I₀

Şiddet

$\bar{\nu}$

Dalga boyu

Kısaltmalar

Açıklama

BET

Brunauer, Emmett ve Teller teorisi

EDS

Enerji dağılım X-ışını spektroskopisi

FTIR

Fourier Transform Infrared Spectroscopy

SEM

Taramalı elektron mikroskobu

XRD

X-ışını kırınım desenleri

1.GİRİŞ

Motorlu taşıtlardan kaynaklanan hava kirliliğinin önemli bir kısmı dizel araç egzoz gazlarından kaynaklanmaktadır. Bu gazlardan NO_x çoğunlukla çevresel probleme neden olan gazdır. Bu sorunu ortadan kaldırmak için çeşitli çalışmalar yapılmış ve indirgenme reaksiyonu için seçici katalitik indirgeme (SCR) işleminin en etkin mekanizma olduğu ortaya konmuştur. Bu mekanizma, egzoz gazının bir indirgeme maddesi ile katalizör yüzeyinde N_2 gazına indirgenmesi şeklinde gerçekleştirilen bir işlem olarak ifade edilebilir.

Seçici katalitik indirgeme (SCR) işleminin gerçekleştirilebilmesi için bir indirgeme maddesi kullanılmalıdır. Otomobil egzoz gazından NO_x 'in giderilebilmesi için indirgen madde olarak hidrokarbonlar kullanılmıştır [1–3].Yapılan çalışmalar sonucunda indirgen madde olarak hidrokarbonların kullanılmasının önemli dezavantajları olarak düşük indirgeme kapasitesi ve katalizör üzerinde istenmeyen ürünleri oluşturması olarak görülmüştür [4–7]. Bu nedenle son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda indirgen madde olarak amonyak gazı kullanılmaya başlanmıştır [8–11]. Ancak amonyağın doğrudan indirgen madde olarak taşıtlarda kullanılmasında depolanma ve taşıma gibi bazı zorlukları söz konusudur. Bu durumda iyi bir amonyak kaynağı olan ürenin taşıtlarda kullanılması düşünülmektedir. Ürenin bozunma/hidrolizi sonucunda meydana gelecek olan amonyak ve izosiyonik asit bileşikleri NO_x indirgenmesinde kullanılabilmektedir. Aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü gibi ürenin bozunma ve hidroliz reaksiyonlarında amonyak ve izosiyonik asit oluşmaktadır.



Ayrıca indirgenme reaksiyonları şu şekilde ifade edilebilir:





Ürenin en büyük avantajı toksik etkisinin olmaması ve kolay taşınabilmesi amacıyla otomobillerde rahatlıkla kullanılabilmesidir [11]. Bunun yanı sıra ürenin donma noktasının yüksek olması gibi bazı dezavantajları da vardır. Egzoz gazından NO_x indirgenmesinde indirgen madde olarak kullanılabilen ürenin katalizör yüzeyindeki bozunması önceki çalışmalarda tam olarak incelenmemiştir. Bu nedenle NO_x 'in indirgenmesinde ürenin bozunmasıyla açığa çıkan maddelerin hangilerinin reaksiyona girdiği anlaşılamamıştır.

Bu çalışma kapsamında ürenin katalizör yüzeyindeki bozunması sırasında oluşan bileşikler görmek amacıyla bir takım deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu amaca yönelik olarak, sol-gel metodu kullanılarak ağırlıkça farklı yüzdelerde alümina destekli Pt, Cu ve Ag katalizörler hazırlanmıştır. Daha sonra bu katalizörler KBr ilavesi ile karıştırılarak ince tablet haline getirilmiştir. Bu tabletler üzerine belirli konsantrasyonda üre çözeltisi damlatılarak FTIR cihazının katı hücresine yerleştirilmiştir. 100–400°C arasındaki çalışma sıcaklıklarında spektrumlar alınarak katalizör yüzeyinde ürenin bozunmasıyla oluşan bileşikler literatür yardımıyla belirlenmeye çalışılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Hava Kirliliği ve Kirleticiler

Hava ortamı yerkürenin etrafını saran atmosfer adlı gaz tabakasından oluşur. Yer çekiminin etkisiyle yer kabuğuna yakın yerlerde atmosferin yoğunluğu ve üstündeki atmosfer yükü dolayısıyla basıncı daha fazladır. Aynı zamanda güneş ışınlarının yer kabuğu ve yoğun olan alt atmosferde daha fazla absorplanıp ısıya dönüştürülmesi nedeniyle, doğal olarak atmosferin alt kısımlarında sıcaklık daha yüksektir. Alt atmosferde sıcaklık yükseklikle belirgin bir hızla azalır. Yükseklik-sıcaklık-yoğunluk-basınç ilişkileri havanın ideal gaz kanunlarına uyum gösterdiği varsayımıyla belirlenir.

Hava da tıpkı su ve toprak gibi kirlenebilen bir ortamdır. Bunlardan farklı olarak bir insan günlerce aç ve susuz yaşayabileceği halde nefes almadan birkaç dakikadan fazla duramaz. Bu yüzden doğal bileşimdeki hava tüm canlılar için zorunlu olan yaşamsal bir haktır. Hava kirliliği modern yaşamın bir sonucudur. Kentlerde ulaşım, ısınma ve aydınlanma için gerekli enerji ve her geçen gün artıp çeşitlenen tüketim gereksinimlerini karşılamaya yönelik üretim artıkları, havayı yoğun yoğun toz ve gaz kalıntılarıyla doldurmaktadır. Havayı kirleten en önemli etken yanma reaksiyonudur:

Yakıt+Hava→ Duman



Bu reaksiyon uyarınca, fosil yakıt adı verilen gaz, petrol veya kömürün yakılmasıyla oluşan CO₂ ve bunun yanı sıra bu yakıtlarda bol bulunan hidrojenin,



şeklinde oksitlenmesiyle açığa çıkan su buharı, bu reaksiyonun hedeflenen ürünleridir. Bu nedenle bu ikisi de gerçek anlamda hava kirletici sayılmazlar. Ancak yakıtın içeriğinde bulunan safsızlıklara; oksijenin veriliş oran ve şekline; yanma

sıcaklığının gereğinden az veya çok oluşuna, sıcak ve soğuk bölgelerde gazların bekleme sürelerine bağlı nedenlerle yukarıdaki reaksiyonların tam olarak gerçekleşmemesi yüzünden oluşan başka gaz ve buharlar “Hava Kirletici” olarak sayılırlar. Karbon monoksit (CO), kükürt oksitler (SO_x), azot oksitler (NO_x), uçucu kül ve yanmamış hidrokarbon (HC) bu kirleticilerdir. Bunların yanı sıra sanayi kuruluşlarından, üretim artığı çok çeşitli toz, gaz ve buhar; gerek açıkta bırakılan hammadde, yarı ürün veya üründen dolayı yaygın olarak, gerekse bacalardan yükseltilerek düzenli şekilde atmosfere bırakılmaktadır.

Dünya nüfusunun 2000 yılında 6 milyar hesaplandığı ve bu nüfusun % 50–70 kadarının daha iyi yaşama kavuşmak için kentlere yerleşmekte olduğu, bunun da kent büyümesini hızlandırdığı bilinmektedir. Ülkemiz nüfusunun yarısından fazlasının kent olarak sınıflanan 10000 nüfustan büyük yerleşimlerde yaşadığı bilinmektedir. Toplam arazinin %1’ini geçmeyen bu kent alanları, nüfusun yarıdan fazlasını taşıdığı için, sıkışık yerleşim düzeni ve artan yaşam standardı istemi yüzünden yerel olarak kent atmosferindeki kirlenme oranları ve kirletici çeşitleri de artmaktadır[12].

2.1.1. Hava kirliliğinin tanımı

Hava kirliliği, havada katı, sıvı ve gaz şeklindeki yabancı maddelerin insan sağlığına, canlı hayatına ve ekolojik dengeye zararlı olabilecek derişim ve sürede bulunmasıdır. Hava kirliliğinin etki şekli ve derecesi, yaş, dayanıklılık gibi kişisel faktörlere bağlıdır. Hava kirlenmesinde kirleticilere maruz kalma süresi oldukça büyük önem taşımaktadır. Bazı kirleticilere düşük derişimlerde çok uzun sürede maruz kalınma ile olumsuz etki oluşurken, diğer bazı kirleticilerin düşük derişimleri, uzun sürede insanlarda ölümcül sonuç doğurabilmektedir.

Normal kuru havanın doğal bileşimi Çizelge 1’de görülmektedir.

Çizelge 2.1. Kuru havanın doğal bileşimi

Bileşen	Hacim (%)	Konsantrasyon (ppm)
Azot	78,084	780900
Oksijen	20,946	209400
Argon	0.934	9300
Karbondiyoksit	0.033	315
Neon		18
Helyum		5,2
Metan		1,2
Kripton		0,5
Hidrojen		0,5
Ksenon		0,08
Azot dioksit		0,02
Ozon		0,01–0,04

Hava kalitesi, insan ve çevre üzerine etki eden hava kirliliğinin bir göstergesidir. Çevre havasında hava kirlleticilerinin miktarlarının artması, hava kalitesini azaltmaktadır. Hava kalitesi sınır değerleri, insan sağlığının korunması amacıyla çevrede kısa ve uzun vadeli olumsuz etkilerin ortaya çıkmaması için atmosferdeki hava kirlleticilerin bir arada bulunduklarında, değişen zararlı etkileri de göz önüne alınarak tespit edilmiş derişimlerle ifade edilen seviyelerdir. Genellikle hava kalitesi sınır değerleri; uzun vadeli sınır değerler (UVS) ve kısa vadeli sınır değerler (KVS) olmak üzere iki şekilde tanımlanır. UVS, hava kirlleticilerin düşük miktarlarının uzun süre solunmasıyla ortaya çıkan kronik etkiler için verilen üst sınır değerleri gösterir. KVS ise, kısa sürede hava kirlleticilerin yüksek derişimlerinin solunmasıyla ortaya çıkan kısa süreli akut etkiler için belirtilen sınır değerleri gösterir.

Hava kalitesi sınır değerleri için kullanılan derişim birimleri şunlardır:

Kütle Derişimi

Havanın birim hacminde hava kirleticilerin kütle miktarıdır, $[\mu\text{g}/\text{m}^3]$

Hacim Derişimi

Havanın milyon hacmindeki hava kirleticilerin hacim miktarıdır, [ppm]

Çöken Toz Derişimi

Birim zamanda birim yüzeyde toplanan toz kütlesi miktarıdır, $[\text{g}/\text{m}^2\text{-gün}]$ [13].

2.1.2. Hava kirliliği kaynakları

Hava kirliliği problemlerini önlemede erken adımlardan birisi bu kirliliği yayan kaynağı belirlemektir. 7,5 milyondan fazla insan yapımı kimyasal çevremizde mevcuttur ve bunlara her yıl 1000–2000 tane de yenisi eklenmektedir. Bu tür kimyasallar büyük miktarlarda doğrudan ya da dolaylı yolla binlerce tonluk çeşitli hava kirleticileri olarak atmosfere bırakılmaktadır. Atmosferde bulunan CO, CO₂, partikül maddeler, SO_x, gürültü, NH₃, gazlar ve buharlar, kurşun, arsenik, asbest, nikel, civa, fosfor ve bunların oksitleri gibi zehirli metaller, vanadyum, çinko, çeşitli hidrokarbonlar, florürler gibi bazı hava kirleticileri insanlar tarafından meydana getirilmektedir.

2.1.3. Hava kirleticilerin sınıflandırılması

Hava kirleticiler ve kaynakları aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

- Birincil ve ikincil kirleticiler
- Kaynak etki şekline göre kirleticiler
 - Noktasal (Lokal) kaynaklar
 - Çizgisel kaynaklar
 - Bölgesel (Alan) kaynaklar

- Doğal ve yapay kaynaklar

Birincil ve ikincil kirleticiler

Birincil kirleticiler, belirli kaynaklardan doğrudan salınan kirleticilerdir. SO_x , NO_x , CO, partikül maddeler radyoaktif elementler, halojenler ve katran, karbon, polen, bakteri v.b gibi organik bileşikler farklı birincil kirleticilerdir. İkincil kirleticiler, birincil kirleticilerin kendi aralarındaki etkileşimi veya güneş ışığı, su buharı gibi normal atmosferik bileşenlerle reaksiyona girmesiyle havada oluşan kirleticilerdir. Örnek olarak ozon (O_3), formaldehit (CH_2O), PAN(Peroksiasetil nitrat, $CH_3(CO)O_2NO_2$) verilebilir [8]. Birincil kirleticilere ayrıntılı biçimde göz atılabilir:

Partikül maddeler

Atmosferde gazların dışında da bileşenler bulunur. Sıvı veya katı taneciklerin gaz ortamda asılı halde durmasıyla oluşan toz veya partikül madde olarak adlandırılan kirletici türü, ister doğal ister yapay kaynaklı olsun; çeşitli iklimsel ve hijyenik etkileriyle önem kazanmaktadır. Bu asılı maddelerin çok ince olup da havada kolloidal süspansiyon oluşturanlarına aerosol adı verilir. Doğal sis olaylarında asıl etken bu aerosollerdir. Bunun gibi kirlenmeye bağlı yapay sis (smog) olaylarında da aerosoller etkili olmaktadır. Hava ortamında askıda duran partikül halindeki maddeler, iriliklerine ve yoğunluklarına bağlı olarak ancak belirli bir süre için bu hali sürdürebilirler. Bu süre sonunda yere çökerek atmosferden uzaklaşırlar. Hava yüzzer halde bulunan bu tanecikler, tane iriliklerine ve kimyasal yapılarına bağlı olarak toz, buhar, sis, duman, sprej gibi çok çeşitli isimler alırlar.

Kükürt Oksitler

SO_2 'in havada gaz fazda veya katı partiküller veya su damlacıkları üzerinde karmaşık reaksiyonlarla oksitlendiği, SO_3 'e dönüştüğü ve bundan sonra da ıslak veya kuru çökelmeyle atmosferden ayrılan sülfatları oluşturduğu belirlenmiştir. Bu nedenle de hem SO_2 hem SO_3 'ü birlikte SO_x şeklinde ifade etmek yaygın bir uygulamadır. SO_x parametresi SO_2 eşdeğeri şeklinde ifade edilir. Havadaki kükürt

oksitler içerisindeki en önemli pay kükürt dioksit (SO_2) gazına aittir. Kükürt dioksit renksiz bir gaz olup, havadaki 0,3–1 ppm seviyelerde ağızda karakteristik bir tat bırakmakta, 3 ppm'nin üzerinde ise boğucu bir hisse yol açmaktadır. Atmosferde hızlı bir oksitlenmeyle kükürt trioksit (SO_3) ve sülfatlara dönüşür. Kükürt trioksit sülfürik asidin anhidriti olup; yağmur veya sis damlalarıyla birleşerek havada bu asidin damlacıklarının oluşmasına yol açar. Sülfatlar ise çoğunluğu 0,2-0,9 μm çapa sahip katı tanecikler şeklinde olup, görünür ışığın 0,4-0,7 μm olan dalga boyları ile girişim yaparak görüş mesafesini azaltır ve güneş radyasyonunu engelleyerek yerel iklimde soğumaya yol açar. Bu yüzden kent atmosferinde SO_2 'in tipik seviyelerinde, bağıl nemin de %50'den fazla olduğu günlerde önemli görüş kayıpları ortaya çıkar. Örneğin, 265 $\mu\text{m}/\text{m}^3$ SO_2 ve %50 bağıl nem içeren bir atmosferde görüş mesafesi 8 km'nin altına düşer ki, bu da büyük uçakların kalkış ve inişine engel olabilecek bir durumdur. SO_2 'nin solunum yolu rahatsızlıkları yarattığı, özellikle akciğer yetmezliği ve solunum sistemi hastaları için öldürücü olabildiği düşünülmektedir. SO_x grubu gazlar daha çok teknolojik malzemeye ve bitkilere verdikleri zararlarla tanınırlar. Yaptıkları en ciddi etki asit yağışlarıyla bitki örtüsünü ve ormanları tahrip etmeleridir.

Azot Oksitler

Azot oksitler (NO_x) havadaki en önemli kirletici gazlardır. NO_x gazlarının kaynağının daha çok yüksek sıcaklık işlemlerinden ve taşıt araçlarından kaynaklandığı söylenebilmektedir. Yanma sürecinde yüksek sıcaklık bölgesinde oluşan NO ile bunun daha ileri oksitlenme ürünü olan NO_2 gazlarının toplamından oluşur. Asit yağışlarına katkısı olan gazlardır. Asit yağışı SO_x 'lerin yanı sıra NO_x molekülleriyle de meydana gelir ve suyla birleşince şiddetli asit oluşturan gaz kirleticilerin bulutlar içerisinde tutulup, asit damlaları halinde yeryüzüne iner. Kirletici olarak havada bulunan NO_x atmosferde sıvı damlacıkları halinde adsorplanıp oksitlenerek şiddetli asitler olan nitrik asit damlacıklarına dönüşerek düşük pH'lı yağışlara yol açmaktadırlar. Yapılan çalışmalar asit yağışlarının %30'unun NO_x (geriye kalan %70 SO_2) gazlarının etkisiyle oluştuğunu göstermiştir. Asit yağmurlarının yanı sıra fotokimyasal sisin (smog) oluşumunda da NO_x gazları

başlıca etkenlerden sayılır. Ayrıca NO_2 gerek insan sağlığı, gerekse bitki örtüsünde doğrudan zehir etkisi yapan bir gazdır. NO_x gazları NO_2 eşdeğeri ile tanımlanır. Yanma kaynaklı gazlardan asıl zehirli olanı NO_2 'dir. NO daha çok NO_2 hammaddesi olduğu için önem taşır. Her iki gaz da doğal azot çevriminin birer parçasıdır. Atmosferdeki yarılanma ömürleri düşük olup, normalde dünya atmosferinde 1ppb'den daha az konsantrasyonda olması beklenir. Oysa kentsel atmosferlerde bu derişimler 40–80 ppb hatta 300–1400 ppb değerlere kadar yükselmektedir. Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği atmosferde uzun vadeli sınır (UVS) olarak NO_2 için 100, NO için $200 \mu\text{m}/\text{m}^3$, kısa vadeli sınır (KVS) olarak NO_2 için 300, NO için $600 \mu\text{m}/\text{m}^3$ olarak öngörmektedir.

Karbon monoksit

Karbon monoksit (CO), renksiz, kokusuz ve havanın ortalama mol ağırlığına yakın mol ağırlığında bir gaz olup, hem kaynaklandığı nokta etrafında iyi dağılmayan, hem de renksiz ve kokusuz olması dolayısıyla varlığı fark edilemeyen bir kirleticidir. Atmosferdeki yarılanma ömrü oldukça uzundur. İnsan sağlığı bakımından bilinen en eski gaz zehirlenmeleri, tam yanmamış artık gazların solunması dolayısıyla karbon monoksit yüzünden meydana gelmiştir. Etkisi, kanın alyuvarlarındaki hemoglobinin karbon monoksitle tercihi olarak bir kompleks (karboksihemoglobin) yapıp, dokulara oksijen iletimini engellemesi şeklinde görülür. Karboksihemoglobinin oluşumu tersinir bir reaksiyondur. Temiz havaya çıkarılan hasta organlarında kalıcı bir etki meydana gelmemişse zamanla kanındaki karboksihemoglobinin parçalanmasıyla sağlığına kavuşur. Günümüzde karbon monoksitin en önemli iki kaynağı iyi havalandırılmayan kapalı ortamlardaki sigara dumanı ve benzinli otomobillerin egzoz gazıdır.

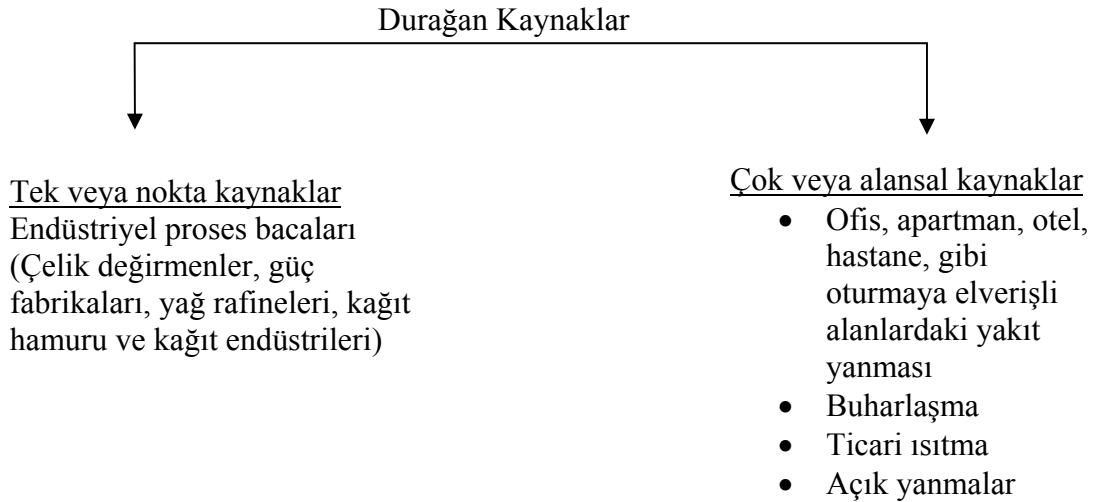
Diğer Kirleticiler

Gaz haldeki hidrokarbonların (HC) yerel boyuttaki doğrudan sağlık etkilerinin yanında, atmosferdeki fotokimyasal reaksiyonlar sonunda oluşturdukları ürünler büyük önem taşır. Atmosferde güneş ışığı etkisiyle ortaya çıkan fotokimyasal

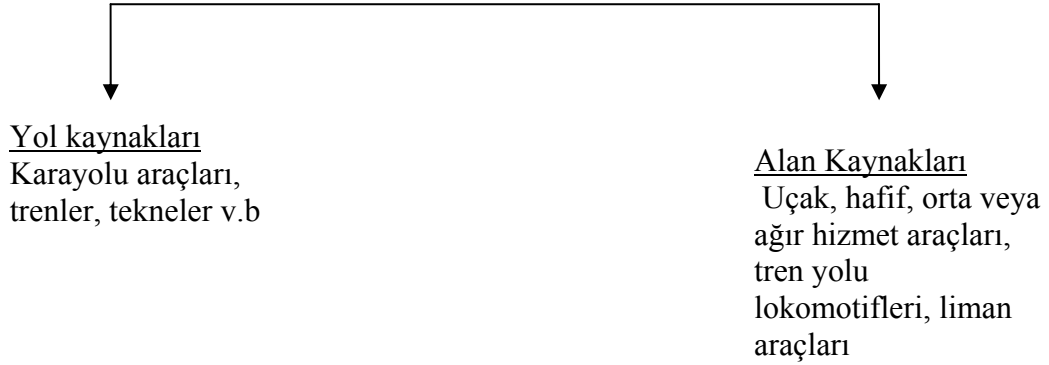
reaksiyonların ürünleri bazen bu organik maddelerin kendilerinden de daha etkili ve zararlı olabilmektedir. Metan ile başlayan bu gruptaki organik maddelerin metan eşdeğeri ile ifade edildiği hafif alkanlardan meydana gelen bir alt grubu mevcuttur. Metan daha çok sera gazı etkisiyle tanınır. Çünkü metan metan molekülünün de karbon dioksit gibi güneş radyasyonunu yutarak ısıya dönüştürme özelliği bulunmakta, üstelik yine onun gibi atmosferdeki derişimi insan eliyle arttırılmaktadır. Havadaki hidrokarbon gaz ve buharları uçucu organik karbon (VOC) bileşikleri olarak tanınır. Bu kısaltma ile ifade edilen bileşikler metan dışı tüm organik buhar ve gazları kapsar. Petrol veya kömür kaynaklı olan ve çok sayıda benzen halkası içeren polinükleer aromatik hidrokarbon bileşikleri, başta ozon olmak üzere bazı organik nitratları içeren grup olan fotokimyasal oksitleyiciler ve florürlü maddeler diğer kirleticiler grubuna girer [12].

Durağan ve mobil kaynaklar

Hava kirleticilerin durağan ve mobil kaynakları aşağıda sınıflandırılmıştır [14].



Mobil Kaynaklar



Doğal ve yapay kaynaklar

Farklı doğal ve yapay kirleticiler, kaynakları, emisyon hızları, atmosferik konsantrasyonları v.b çizelgede verilmiştir[14].

Çizelge 2.2. Hava kirleticilerinin kaynakları, konsantrasyonlar ve emisyonları

Kirletici (Kalış Zamanı)	Kaynaklar		Yıllık Evrensel Emisyonlar(Ton)		Atmosferik Konsantrasyon
	Yapay	Doğal	Yapay	Doğal	
CO ₂ (2-4 yıl)	Yanma	Bitki ve hayvanlardan bırakılanlar, fosil yakıtların biyolojik çürümeleri, okyanuslar	1.4*10 ¹⁰	10 ¹²	305 ppm(gündüz) 320 ppm(ortalama) 400 ppm(gece)
CO (3 yıl)	Otomobil egzozları, endüstriyel prosesler, organik kimyasal endüstrileri	Orman yangınları, metal ve formaldehitin oksidasyonu, klorofilin sentezi ve çürümesi, okyanusların fotokimyasal oksidasyonu	4*10 ⁸	3364*10 ⁶	0,1 ppm
SO ₂ ve diğer sülfür ürünleri (4 gün)	Petrol ve kömürün yanması, elektrik santralleri ve maden prosesleri gibi sabit yanma kaynakları, sülfürik asit fabrikaları, plastik, boya ve vernik imalatları	Volkanlar, okyanuslar ve sülfat bakterilerinin biyolojik çürümesi	132*10 ⁶	13*10 ⁷	0,2 ppb
H ₂ S (2 gün)	Lağımalar, kimyasal prosesler	Volkanik püskürmeler, bataklıkların biyolojik hareketleri	3*10 ⁶	1,1*10 ⁶	0,2 ppb
NO _x (5 gün)	Hem durağan hem de mobil kaynaklardan meydana gelen yanmalar, ametalik minerallerin ısıtılması işlemi, çimento, cam ve refrakterlerin üretim işlemi	Şimşek ve fırtına, topraktaki bakteriyel hareketler, fosil yakıtları, biyokütle yanmaları	6*10 ⁷	43*10 ⁷	0,1-2 ppb

Çizelge 2.2.(devam) Hava kirleticilerinin kaynakları, konsantrasyonlar ve emisyonları

HC (3 yıl)	Egzozlardaki yanmalar	Biyolojik prosesler	$88 \cdot 10^6$	$16 \cdot 10^8$	Metan–1–2 ppm
NH ₃ (7 gün)	Gübre imalatı, bataklık hareketleri	Biyolojik çürüme, toprak	$4 \cdot 10^6$	$53 \cdot 10^8$	6–20 ppb
Metan	Hayvan çiftçiliği, kömür tabakası, biyokütle yanmaları	Hayvanlar, sebze çürümeleri	$88 \cdot 10^6$	$16 \cdot 10^8$	1–2 ppm

2.2. Taşıt Araçlarından Kaynaklanan Hava Kirlenmesi

Günlük yaşantımızda vazgeçilmez bir yeri olan taşıt araçları, yaklaşık olarak hava kirlenmesi şikayetlerinin yarısını meydana getirmektedir. Havayı kirleten madde emisyonları yoğun trafiğe sahip ana caddelerde, kavşaklarda ve karayolları çevrelerinde, önemli boyutlarda olabilmektedir. Ayrıca yer seviyesinden yapılan bu emisyonların dağılıp seyrelmeleri de güçlük göstermektedir.

Ülkemizde cadde ve sokakları dolduran taşıt araçlarının trafik muayeneleri yapılırken yapılan bazı emisyon testleri ile ender de olsa yapılan ara kontroller sayesinde, son yıllarda az da olsa bilinçlenme meydana gelmiştir. Araç üreticileri son modellerinde, piyasa hakim olan yakıt ekonomisi zorlamalarıyla enjeksiyonlu tipte ve biraz daha çevreci motor tasarımları uygulamaya başlamışlardır. 2000 yılından itibaren uygulanmak üzere imzalanan protokol ile yeni araçlara katalitik konvertör ve lambda sensörü kullanımı zorunluluğu getirilmiştir. Bununla beraber eski araçlarda bu gibi araçların kullanılmasının mümkün olmaması; ayrıca aşırı yüklü, eski ve bakımsız kamyonlar, belediye otobüsleri ve demode araçların trafiğe çıkması sürdükçe, kentsel yörelerdeki trafik kökenli hava kirlenmesi yakın bir gelecekte devam edecek gibi görünmektedir.

2.2.1. Egzoz gazı standartları

Ülkemizde taşıt araçlarıyla ilgili olarak yayınlanmış, egzoz gazlarından meydana gelen emisyonları kısıtlayan kapsamlı bir hava kirlenmesi mevzuatı mevcut değildir.

Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği bu konuyu kendisi kapsamadığı gibi, Çevre Kanununa bağlı olarak başka bir çevresel norm dizisi de konulmasını öngörmemiştir. Bu eksiklik başka Bakanlıkların bazı yetkileri ve Türk Standartları Enstitüsünün hazırladığı normlarla kapatılmaya çalışılmıştır. TSE'nin yaptığı türden, üretici veya tüketiciyi zorlayıcı teknik normlar çok önemli olmakla beraber, olayın tümünü kapsayan mevzuat niteliğinde değildir. Bu yüzden de trafik kökenli hava kirlenmesi ele alan bir yönetmeliği halen de şiddetli gereksinme duyulmaktadır.

Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği taşıtların uyması gereken bazı normlardan bahsetmektedir. Motorlu araç egzoz gazlarının geçerli olan emisyon sınırlarının TSE normlarına göre olacağı, bu normun kapsamına girmeyen hususlarda ise TSE tarafından yeni bir norm hazırlanıncaya kadar Avrupa Topluluğu Standartlarının esas alınacağı belirtilmektedir. Avrupa Birliği'nde uzun zamandan beri taşıt egzoz gazlarının normlarıyla ilgili sınırlamalar mevcuttur ve bunlar sık aralıklarla revize edilmektedirler. Son olarak 1998'de yapılan bir değişiklikle 2000 yılından itibaren benzinli motor egzoz emisyonlarında NO_x için %40, toplam hidrokarbonlar için %40, CO için %30 indirim öngörülmüştür. Dizel motorlarda ise doğrudan veya dolaylı enjeksiyonlu olması durumuna göre küçük araçlarda beklenen indirim oranları NO_x için %20-40, NO_x + toplam hidrokarbon) %20-40, partikül maddelerde ise %35-50 aralığında belirlenmiştir. Avrupa Birliği normlarına göre benzinli, dizelli ve doğrudan enjeksiyonlu dizel tipi araçlarda 1996 sonrasında geçerli sınırlar; ABD'de Tier 1 normları ve Japonya'da 1978 yılından itibaren geçerli benzin ve 2000 yılına ait dizelli küçük binek araçlarında kullanılan emisyon sınırları çizelge 2.3'te verilmektedir.

Çizelge 2.3.AB, ABD ve Japonya'da geçerli küçük binek aracı egzoz sınırları [12]

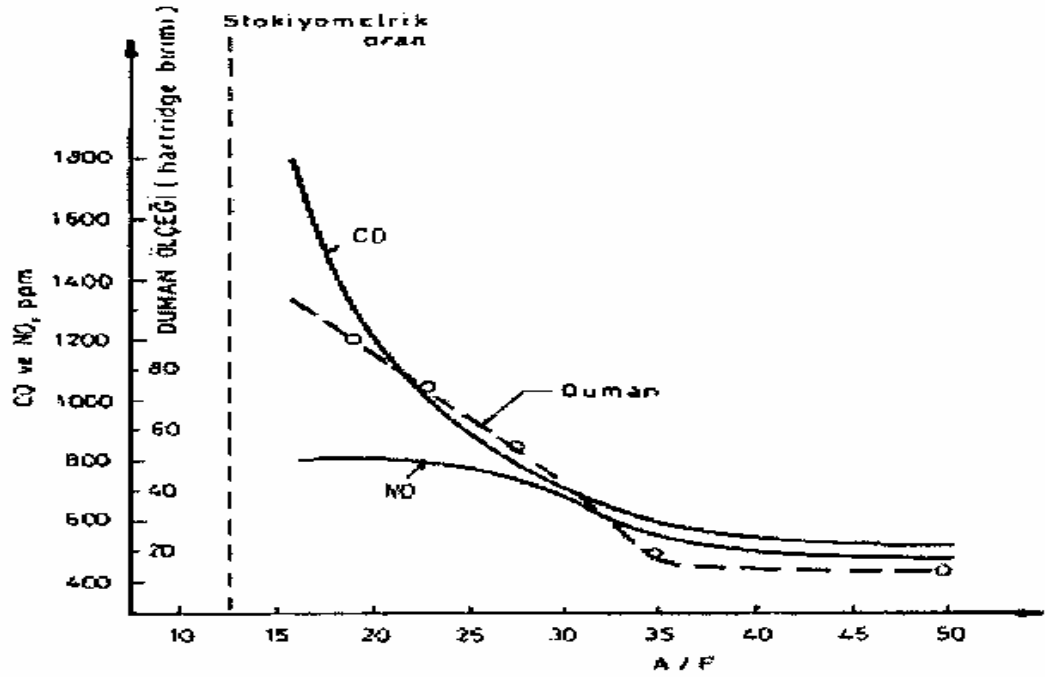
Araç Türü	AB(1996)	ABD(California) Tier 1	Japonya
Benzinli	CO:2,2 g/km HC+NO _x :0,5 g/km	CO:2,11 g/km HC+NO _x :0,25 g/km PM:0.05g/km	(sıcak kalkış)/1978 HC:0,25 g/km CO:2,1g/km NO _x : 0,25 g/km
Benzinli			(soğuk kalkış)/1978 HC:1,7 g/km CO:14,7g/km NO _x : 1,1 g/km

Çizelge 2.3.(devam)AB, ABD ve Japonya’da geçerli küçük binek aracı egzoz sınırları

Dizel	CO:1,0 g/km HC+NO _x :0,7 g/km PM:0.08g/km		(sıcak kalkış)/2000 CO:0.4 g/km NO _x : 2,1 g/km PM: 0,08 g/km
Doğrudan Enjeksiyonlu	CO:1,0 g/km HC+NO _x :0,9 g/km PM:0.08g/km		

2.2.2. Dizel motorlarından gelen hava kirleticiler

Benzine göre daha ağır bir ürün olan motorin ile çalışan dizel motorunun, benzinli motordan en önemli farkı, hava- yakıt karışımı yapılırken basıncın yakıtı değil havaya uygulanmasıdır. Hava sıkıştırılırken aynı zamanda ısınır ve hemen arkasından genleştirilirken yakıt motora enjekte edilir. Böylece basınçlı hava/yakıt zerrelere karışımı motor içerisinde alev alma sıcaklığının üzerinde kendiliğinden alev alır ve yanar. Yakıt enjeksiyonu, motora uygulanan yüke ve araçtan beklenen hıza göre kolayca ayarlanabilmektedir. Daha önce benzin için belirlenen stokiyometrik oran dizel motorunda çok aşılmakta, çok daha fazla hava ile (Fakir karışım) çalışılmaktadır. Böylece fakir karışımlara özgü olan hava kirleticiler daha çok görülmekte, çok daha az CO ve eksik yanma ürünü havaya karışmaktadır. Fakir karışımı temsil eden esas kirletici ise NO_x’tur. Şekil 2.1’de dizelli bir araç motorunda hava-yakıt (A/F) oranlarının egzozundaki bileşenlere nasıl etki yaptığını göstermektedir [12].



Şekil 2.1.Çeşitli Hava/Yakıt (A/F) oranlarının dizel egzoz gazının bileşimine etkisi [12]

Bu “ Temiz motor” olma özelliği biraz da çok fazla hava kullanılması yüzünden, çıkan tüm kirletici emisyonlarının çok seyrelerek egzoz borusuna ulaşmasından ileri gelmektedir. Dizel motoru gerçekten iyi bir bakım koşullarında çalıştırıldığında kurşun, eksik yanma ürünü CO ve hidrokarbonlar bakımından oldukça temiz ve kullanımı kolay bir motordur. Giderek küçük ölçülerde yapılarak küçük otomobillere de uygulanabilmektedir. Bu nedenle dizelli küçük araçlar ancak alkolle çalıştırılan motorlarla kıyaslanabilir. Bu amaçla Çizelge 2.4’te tasarımlarına göre I ve II. Sınıf çevreci olarak adlandırılan dizelli motorlar ve etanol yakan motorların egzoz emisyon faktörleri kilometre seyahat başına uygun birimlerle verilmektedir.

Çizelge 2.4’ten çıkan sonuç, dizelli araçların çevreci tasarlanmış olan CO, toplam hidrokarbon ve NO_x emisyonları bakımından neredeyse alkolle çalışan araçlar kadar temiz olmalarına karşılık, oldukça yüksek düzeyde partikül maddeler ve bunlar arasında özellikle kanserojen polinükleer aromatik hidrokarbon (PAH) gruplarını içermeleridir.

Çizelge 2.4.Birinci ve ikinci sınıf çevreci dizelli küçük araçlarla etanolle çalışan araçların egzoz emisyon faktörleri[12]

Emisyon Faktörü	II.Sınıf Çevreci Motor	I.Sınıf Çevreci Motor	Etanolü Motor
<u>Kontrol Edilen Parametreler:</u>			
CO, g/km	3,3	1,9	0.25
Toplam Hidrokarbonlar,g/km	1,3	0,7	0,13
NO _x , g/km	13,2	9,7	9,5
PM, mg/km	510	200	53
<u>Kontrol Edilemeyen Parametreler:</u>			
CO ₂ , kg/km	1,2	1,1	1,2
Formaldehit, mg/km	70	29	18
Asetaldehit, mg/km	19	20	72
<u>Özellikle dikkat çeken parametreler:</u>			
Toplam PAH (2'den fazla aromatik halkalı türler), mg/km	220	39	6

2.2.3. Atık gazlardaki azot oksitlerin arıtılması

Azot oksitler ya yakıt içerisindeki safsızlıklar arasında yer alan azot bileşiklerinin yanma sürecinde oksitlenmesiyle oluşur veya yanma odasında meydana gelirler. En çok NO_x yüksek sıcaklıklarda çalışan santrallerden, büyük ölçekli kazanların baca gazlarından ve motorlu taşıtların egzozundan havaya salınır. Azotun oksijenle yaptığı birçok bileşik arasında dengeli olabilen gaz formlar şunlardır:

- N₂O (diazot monoksit, nitröz oksit)
- NO (azot monoksit, nitrik oksit)
- N₂O₃ (azot trioksit)
- N₂O₅ (azot pentoksit)
- NO₂ (azot dioksit)

Ayrıca pek sabit bir form olmamakla beraber NO₃ gazı da ayrılmıştır. Bütün bu formlardan atmosferde önemli derişimlerde bulunabilenler N₂O, NO, NO₂'dir. N₂O anestetik özellikler taşıdığından tıpta kullanılır. Ancak atmosferde sadece 0,5 ppm

gibi düşük seviyelere çıkabildiği için anestetik özelliğini izlemek mümkün değildir. Ayrıca doğada canlılarla cansız ortam arasında kendine özel bir çevrim yaptığından diğer formlara çevrilmeden kalabilir. NO yanma reaksiyonun esas ürünü olmasına karşılık, atmosferde düşük derişimlerde bulunur. Canlılar üzerinde herhangi bir sakıncalı etkisi yoktur. Ancak havadaki oksijenle süratli bir şekilde NO₂'ye dönüştüğünden dolayı fotokimyasal süreçlerde önemli rol oynadığı belirlenmiştir. NO₂ ise zehirli bir gazdır. Kızıl kahverengi bir renge sahip olup havada 1 ppm'nin üzerinde bulunduğunda hava kütlesini renklendirmektedir. Bütün biyolojik etkileri bilinmemekle beraber, yüksek derişimlerde insan sağlığını olumsuz etkiler. 1,5 ppm'den başlayarak bu etkiler solunum yollarında rahatsızlık hissi, 15 ppm'den sonra göz yanmaları şeklinde görülmektedir. Bazı bitkiler üzerinde ise NO₂ çok düşük seviyelerde bile zararlı etki yapmaktadır. Ancak asıl önemli etki, atmosferde fotokimyasal sisin başlangıç maddelerinden biri olmasıdır. Atmosferde bulunan NO ve NO₂ moleküllerinin toplamı NO_x olarak belirtilir. NO_x, NO₂ eşdeğeri olarak ifade edilmektedir. Azot oksitlerin ilk oluşumunda NO meydana gelir. Ortamdaki oksitleyici koşullar sürerse baca veya egzoz borusundan NO₂ çıkmaya başlar. Veya havaya atılan NO havada oksitlenerek NO₂ oluşturur [12].

NO_x oluşum mekanizmaları

NO_x giderme metotlarının geliştirilmesinde ve herhangi bir uygulamaya uygunluğunun belirlenmesinde NO'nun oluşum mekanizmasının iyi bilinmesi gerekir. Önem düzeyine göre başlıca üç mekanizma ile NO_x oluşmaktadır.

Termal NO oluşumu (Zeldovich mekanizması)

Havanın oksijen ve azotu ortam sıcaklığında reaksiyona girmezlerse de, 800°C ve daha üstündeki sıcaklıklarda süratle tepkime verirler ve NO oluşur. Bu reaksiyon en yüksek hıza 1300°C'un üstünde ulaşır:





Ayrıca havadaki hidroksil radikalleri de



reaksiyonu ile NO üretebilmektedir. Bu reaksiyonlarda yanma odasındaki en sıcak bölgenin sıcaklığı, bu bölgede gazların kalış süresi ve hava/ yakıt oranı önem taşır.

Yakıt bünyesindeki azotun oksitlenmesi

Fosil yakıtlarda amino asit kalıntısı şeklinde azot bulunabilmektedir. Bu azot, organik bağlı olup, bir amin grubu ile sembolize edildiğinde;



şeklinde gösterilen bir reaksiyon verir.

Ani NO oluşumu

En az bilinen azot oksit oluşum şeklidir. İndirgen halde olan alev içindeki bölgede ortaya çıkar. Burada yakıtın karbon ve hidrojen bağlarından kopan parçalar, örneğin en basit şekiller olan CH- ve C- parçacıkları,



şeklinde kısmen radikallere dayalı zincirleme reaksiyonlarla NO oluşabilir. Bu mekanizma ile havaya her zaman azot oksit salınması şart değildir. NO oluşsa bile

diğer iki oluşum mekanizmasına kıyasla bu mekanizmada çok daha az miktarda NO meydana gelir.

NO_x giderimi (DeNO_x)

NO_x giderim yöntemleri birincil ve ikincil DeNO_x olmak üzere ikiye ayrılır. Mühendislik önlemleriyle termal mekanizmadan kaynaklanana NO oluşumu engellenebilmektedir. Bu yolla yapılan atık azaltımı şeklindeki teknolojik uygulamalar, yakma reaktörünün veya motorun tasarımında ve işletiminde değişiklikleri gerektirmektedir. Bunlara birincil DeNO_x önlemleri adı verilir.

Birincil DeNO_x

Bu kapsamda;

- Reaksiyon bölgesindeki havanın oksijenini azaltarak
- Reaksiyon bölgesindeki sıcaklığı azaltarak
- Reaksiyon bölgesindeki sıcaklık ve oksijen dalgalanmalarını, hava/yakıt oranını ve bu oranın homojen olmasını iyi kontrol edip sabitlemek suretiyle
- Yüksek sıcaklık bölgesinde gazların kalış süresini kısa tutarak
- Kademeli yakma yaparak
- Yanma havasını hafifçe ısıtarak
- Yanma odasını büyütüp, hacim başına yakıt yüklenmesini küçülterek
- Atık gazları geri devrettirerek

azot oksit oluşumu engellenebilmektedir.

İkincil DeNO_x

Yakıcı sistemlerin ve motor tasarımlarının değişmesi anlamına gelen birincil önlemlerden başka, oluşmuş olan NO_x'ların atık gaz içerisinde arıtılması için dıştan ekleme "ikincil " arıtma sistemleri geliştirilmiştir. Bunlar indirgen prosesler ve aktif karbon adsorpsiyonu olarak iki kısımda ele alınabilir.

İndirgen DeNO_x

İndirgen proseslerde amonyak yardımıyla $NO \rightarrow N_2$ dönüşümü sağlanır. Bu gruptaki en tanınmış teknoloji, seçimli katalitik indirgeme (SCR) ve seçimli katalitik olmayan indirgemedir (SNCR). Prensipde amonyak yerine karbon monoksit, hidrojen, metan gibi başka indirgenler de kullanmak da mümkündür. Ancak bu maddelerin hiçbiri NO'ya amonyak kadar seçici değildir. Bunlar, öncelikle atık gaz akımındaki oksijeni tüketirler. Bu nedenle de daha çok kullanılmaları gerekir. Oysa amonyak 900-1000°C arasında NO'ya karşı seçicidir. İndirgen sistemler şöyle çalışır:

Seçici Katalitik Sistemler (SCR)

Büyük boyutlu endüstriyel kazanlarda daha çok kullanılmaktadır. Katalizörün görevi sıcaklığı düşük tuttuğumuzda bile amonyağın NO'ya karşı seçiciliğini devam ettirmektir. Esas amaçlanan reaksiyon,



olmakla beraber NH₃/NO oranlarına bağlı olarak farklı reaksiyonlar ortaya çıkabilir. NH₃/NO oranının 1/1 olması halinde;



2/3 olması halinde;



3/4 olması halinde;



görülmür.

Amonyak enjeksiyonu arttıkça verim artsa da, katalizör üzerinde olumsuz etkiler meydana gelmektedir. Ayrıca amonyağın fazlası da tıpkı NO gibi indirgenmeye başlar ve boşuna tüketilmiş olur.

Seçici Katalitik Olmayan Sistemler (SNCR)

Sıcaklıkların yüksek olması durumunda NO ve NH₃ katalizörsüz olarak karıştırılır. Uygun bir sıcaklıkta az miktarda amonyak sıcak atık gaza püskürtülür ve çok iyi bir karışım sağlanırsa, kritik ve çok kısa bir bekleme süresinde indirgeme yoluyla sonuç alınır.

Aktif Karbon Adsorpsiyonu

Aktif karbon adsorpsiyonu NO_x gazlarına özgü seçimli bir işlem değildir. Bu nedenle aktif karbon filtreleri atık gaz akımında bol bulunan SO_x ve NO_x gazlarını birlikte ayırmada etkili bir yöntem sayılır. Bazen de amonyak enjeksiyonu aktif karbon yüzeyinde yapılarak zararsız N₂ elde edilebilmektedir [12].

2.3. Kırmızı Ötesi (Infrared) Spektroskopisi

Kırmızı ötesi ışıması, elektromanyetik spektrumda görünür bölge ve mikro dalgalar arasında bulunur ve dalga boyu 12500–20 cm⁻¹ olan ışımadır. 12500–4000 cm⁻¹ bölgesine yakın kırmızı ötesi, 4000–400 cm⁻¹ bölgesine kırmızı ötesi ve 400–20 cm⁻¹ bölgesine uzak kırmızı ötesi denir. Bazı kaynaklarda kırmızı ötesi ışımının sınırı 4000–666 cm⁻¹ olarak verilir. Kırmızı ötesi spektrumları her iki sınır içinde de kaydedilebilir. Yakın kırmızı ötesi ve uzak kırmızı ötesi bölgeleri organik yapı analizinde pek yararlı değildir.

Kırmızı ötesi spektrumları, organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonlu grupları belirleme ve iki organik bileşiğin aynı olup olmadığına dair bilgi verir. Organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonlu grupları belirlemek için bilinmeyen maddenin kırmızı ötesi spektrumunu değerlendirmek ve güvenilirliği fazla olan soğurma

bantlarından yapıdaki fonksiyonlu grupların varlığına karar vermek gerekir. İki organik bileşiğin aynı olup olmadığını belirlemek için ise hem bilinmeyen maddenin hem de bilinen maddenin kırmızı ötesi spektrumlarının tamamen üst üste çakışabilir olup olmadığını denemek gerekir. Kırmızı ötesi spektroskopisi, organik yapı analizinde en önemli yöntemlerden birisidir [15].

2.3.1. Kırmızı ötesi bölgesinde soğurma

Titreşme Uyarması

Kırmızı ötesi bölgesinde soğurma, moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerini uyarır. Kırmızı ötesi ışımanın enerjisi, moleküldeki bağları bozmaya yetmez, elektronik uyarma da yapamaz; fakat atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini artırır. Kırmızı ötesi soğurma bantları olarak görülen titreşmeler, molekülde bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişme yapabilen titreşmelerdir. Molekül titreşmesini açıklamak için iki atomlu basit bir sistem göz önüne alındığında titreşme hareketi iki türdür. Bunlar gerilme titreşmesi ve eğilme titreşmesidir. Gerilme titreşmesi ile bağ eksenine doğrultusunda ritmik hareket anlaşılır. Eğilme titreşmesi ile de aynı atoma doğru olan bağlar arasındaki açının değişmesi ve atom grubunun molekül içinde hareket etmesi anlaşılır. İki atomlu (m_A ve m_B) bir sistemin gerilme frekansının hesabı (eğilme frekansları için de benzer şekilde düşünülebilir) için basit titreşme hareketi yaptığı kabul edilmiştir. Hooke yasasına göre, titreşme frekansı;

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{ind}}} \Rightarrow m_{ind} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (2.14)$$

Dalga boyu;

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_{ind}}} \quad (2.15)$$

ifadesi ile verilir. Burada k bağı kuvvet sabiti (N/m), m_{ind} indirgenmiş kütledir (kg) ($1u$ (akb) = $1,66 \cdot 10^{-27}$ kg). Dalga boyu ($\bar{\nu}$) $1/m$ olarak bulunur. k , bağa göre değişen bir sabittir. Güçlü bağlar daha yüksek frekansta titreşirler. Diğer taraftan yüksek kütleli atomlar arasındaki bağlar, zayıf kütleli atomlar arasındaki bağlara göre daha düşük frekansta titreşirler. Kuvvet sabiti k atomların kütesine, elektronegatifliğine, bağı uzunluğuna ve gücüne bağlı kalarak değişir. Tek bağlar için $k = 500$ N/m olduğu halde ikili ve üçlü bağlarda, sırasıyla, yaklaşık iki ve üç katına çıkar. Sonuçta C-C, C=C ve C $\equiv$ C gerilme frekansları sırayla $800\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$, $1500\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ ve $2100\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ 'dir[15].

2.3.2. Kırmızı ötesi bant türleri

ν frekanslı ışıma soğurulduğu zaman $V_0 \rightarrow V_1$ geçişini sağlıyorsa spektrumda ν frekansında bir soğurma bandı gözlenir. 2ν frekanslı ışıma, $V_0 \rightarrow V_2$ geçişine neden olacaktır. ν frekansına temel frekans, 2ν frekansına birinci katlı ton denir. Karşılık gelen soğurma bantları ise temel bant ve katlı ton bandı olarak adlandırılır. İki veya daha fazla bandın toplanması ile elde edilen birleşik bant (kombinasyon bandı) ve çıkarılması ile elde edilen fark bandı da kırmızı ötesi spektrumlarında gözlenir. Birleşik frekans, $\nu_{\text{birleşik}} = \nu_1 + \nu_2$ ve fark frekans $\nu_{\text{fark}} = \nu_1 - \nu_2$ olarak ifade edilir.

Seçim Kuralları

Bir molekülde enerji düzeylerinin sayısı çok fazla olduğu için kırmızı ötesi spektrumunun oldukça karışık olması beklenir. Fakat kırmızı ötesi spektrumları titreşme uyarmasına ait seçim kuralları nedeniyle karışık görünüşlü değildir. Bu kurallar, titreşme düzeyleri arasındaki geçişlerin, ancak özel durumlarda kırmızı ötesi bantları olarak gözleneceğini belirtir. Dolayısıyla bazı geçişler izinli, diğerleri izinsizdir, yani şiddeti sıfırdır. Seçim kurallarından birine göre, yalnız temel geçiş ($V_0 \rightarrow V_1$) izinlidir. Eğer molekül basit titreşme hareketi yapsaydı, yalnız temel bantlar gözlenirdi. Fakat titreşme hareketi basit ve ideal olmadığından ν frekansı ile

beraber 2ν , 3ν , katlı tonları da görülür. Genellikle birinci katlı tonun frekansı 2ν den düşüktür ve şiddeti de temel bandın $1/10$ - $1/100$ 'ü arasında değişir.

Kırmızı ötesi soğurmalar için en önemli seçim kuralına göre, titreşme sırasında dipol momenti değişikliği varsa titreşme uyarması kırmızı ötesi soğurmasına yol açar. Bu durum Hooke yasasına göre açıklanabilir: nokta yükler olarak düşünülen atomların etkileşmesi sonucu molekülün bir dipol momenti oluşur. Elektromanyetik ışıma bu yükleri polarize eder ve titreşme sırasında nokta yükler denge durumundan uzaklaştıkça sistemin polarizasyonu ve dipol momenti de değişir. Dipol momentin değişmesi yeni bir elektriksel alan doğurur. Bu alanın değeri, belli bir frekans ile periyodik olarak değişir ve bu alan, elektromanyetik ışımanın elektriksel alanı ile etkileşir. Eğer elektromanyetik ışımanın frekansı sistemdeki (atom grubu, molekülün bir bölümü veya tümü) dipol momenti değişikliğinin yol açtığı alternatif elektriksel alanın frekansına eşit olursa, titreşme kuantum düzeyi uyarılır ve ışıma soğurulur. Yani ışıma, sistemde dipol moment değişikliğine yol açmazsa soğurulmaz. Bir molekülde simetri merkezi varsa, bu merkeze göre simetrik bağlara ait gerilme titreşmeleri kırmızı ötesi spektrumunda gözlenmez. Çünkü bağın titreşmesine ait dipol moment değişikliği sıfırdır. Örneğin, $H_2C=CH_2$, $CH_3HC=CHCH_3$ bileşiklerinde $C=C$ gerilmesi gözlenmez. $CH_3HC=CHCH_2CH_3$ bileşiğinde ise çok zayıftır. Bir diğer sonuç ise sistemde dipol moment değişikliği ne kadar fazlaysa, yani sistem ne kadar polarsa kırmızı ötesi soğurma bandı o kadar şiddetlidir.

Titreşme türleri

Molekül titreşmesi iki türdür:

- a) Gerilme titreşmesi
- b) Eğilme titreşmesi

Kırmızı ötesi spektrumunda beklenen bantların sayısı, gözlenemeyecek kadar zayıf olmaları, üst üste çakışmaları, çok simetrik moleküllerde aynı yerde birkaç bandın oluşması ile dejenere bandın ortaya çıkması ve en önemlisi kırmızı ötesi ışımasının, soğurulması, dipol moment değişikliğine yol açmaması nedenlerinden dolayı az

sayıda çıkabilir. Bunun yanı sıra bant sayısı katlı, birleşik ve fermi rezonansı tonlarıyla artış da gösterebilmektedir.

Sonuç olarak, organik bileşiklerde fonksiyonlu gruplar için belli gerilme ve eğilme titreşimleri vardır ve kırmızı ötesi spektrumunda, fonksiyonlu gruplar için belirgin soğurma bantlarının görüldüğü $4000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ bölgesine fonksiyonlu grup bölgesi denir. $1500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki soğurma bantları ise tek tek fonksiyonlu gruplardan çok molekülün tümünün titreşmesine (iskelet titreşimleri) aittir ve iki bileşiğin aynı olup olmadığını anlamak için incelenir [15].

2.3.3. Kırmızı ötesi spektrometresi

Bir kırmızı ötesi spektrometrenin temel parçaları, ısıma kaynağı, monokromatör ve detektördür. Isıma kaynağı olarak, elektrikle $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar ısıtılan bir seramik çubuk kullanılır. Bu çubuk silisyum karbür (Globar) veya sinterleşmiş Zr, Y, Er oksitleri karışımından (Nernst filamanı) yapılmıştır. Kırmızı ötesi ısımanın şiddeti frekansa bağlı olarak değiştiğinden, genişliği taranan frekansa bağlı olarak değişmek üzere programlanan bir yarık da kullanılır. Cam ve kuvars, kırmızı ötesi bölgede geçirgen olmadığından spektrometrede kullanılan optik cihazlar (prizma, aynalar) basit iyonik tuzlardan yapılmıştır. Bunların listesi çizelge 2.5'te verilmiştir. En çok NaCl prizması kullanılmaktadır. NaCl prizması 650 cm^{-1} dalga boyuna kadar geçirgendir. NaCl prizmasının yanı sıra daha düşük frekansta CsI ve KRS-5, karışık ThBr-ThI kullanılır. Kırınım ızgarası yüksek frekansta daha iyi yarıma sağlar ve modern spektrometrelerde daha çok kullanılır. Kırınım ızgarası, basitçe bir metal yüzey üzerinde eşit aralıklarla açılmış yivlerden ibarettir. Öyle ki belli bir dalga boyunda ve katlarındaki ısıma ızgara üzerine düşürüldüğünde belli bir açıda yapıcı girişim verir. Izgara döndürülerek çeşitli dalga boyunda ısıma elde edilir, yani frekans taraması yapılır. Kırmızı ötesi bölgede detektör olarak en çok bir termoelektrik çift içeren termopil kullanılır. Bir karartılmış altın levha kaynatılmış ve bağlanmış iki farklı metal tel üzerine düşen ısıma enerjisinin yarattığı sıcaklık farkı bir emk doğurur ve ölçülür. EK-1'de çift ısıma demetli ve optik sıfırlayarak kaydedici kırmızı ötesi spektrometrenin elemanları ve çalışma prensibi anlatılmıştır.

Çizelge 2.5.Optik maddelerin özellikleri

Tuz	Uygun dalga boyu aralığı,µm	Suda çözünürlük, g/100gsu
Cam	0,3-2,0	Çözünmez
Kuvars	0,2-4	Çözünmez
LiF	0,2-6,5	0,27
CaF ₂	0,2-9,5	0,016
BaF ₂	0,2-13,5	0,17
NaCl	0,2-15,5	-
NaF	0,2-17	36,0
AgCl	0,2-22	0,0002
KBr	0,2-25	54,0
CsBr	1-38	124,0
KRS-5	2-40	0,17

2.3.4. Kırmızı ötesi spektrum alma tekniği

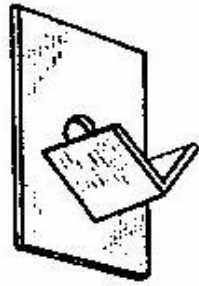
İyi bir kırmızı ötesi spektrumu elde etmek için önce cihazın etkinliğini ve duyarlılığını kontrol etmek gerekir. Bileşiklerin kırmızı ötesi spektrumlarının alınması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler bileşiğin gaz, sıvı, katı veya çözeltisi halinde oluşuna göre değişir. Fakat bileşiğin fiziksel durumuna göre moleküller arası etkileşimler değişeceğinden gaz, saf sıvı, çözelti veya katı fazda alınan spektrumlarda frekans kaymaları ve/veya farklı bantlar ortaya çıkar. Bu nedenle spektrumun hangi yöntemle alındığı (KBr tableti, saf sıvı, çözelti (çözücü ve derişim), gaz) mutlaka belirtilmelidir.

Gazlar

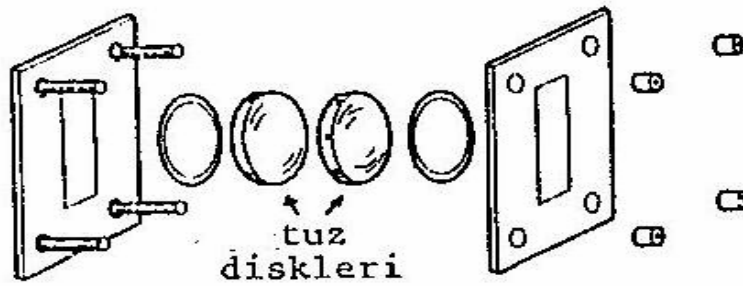
Gaz örneği, yaklaşık 10 cm uzunluğundaki bir gaz hücresine alınarak örneğin ışıma yolu üzerine yerleştirilir. Hücrenin ışıma yolu üzerindeki pencereler kırmızı ötesi geçirgen olan NaCl'den yapılmıştır. Organik bileşiklerin pek çoğunun buhar basıncı düşük olduğundan bu yöntem pek yararlı değildir ve duyarlığın artırılması için ışıma demetinin gaz hücresinden birkaç defa yansıtılmasını sağlayan iç aynalar kullanılır.

Sıvılar

Sıvı örneklerin spektrumu almanın en basit yolu bir tuz diski üzerine bir-iki damla sıvı damlatmak, diğer bir diski bunun üzerine bastırarak ince bir sıvı filmi oluşturmak ve bir disk taşıyıcı içine koyarak cihazın örnek bölmesine yerleştirmektir (şekil 2.3 ve şekil 2.4). Filmin kalınlığı diskleri sıkıştırmak için uygulanan basınca bağlıdır ve 0,1–0,3 mm kadardır. Örnek uçucuysa ve spektrumu incelenecek bölgede soğurganlığı azsa iki disk arasına bir teflon ayırıcı yerleştirmek ve böylece tuz filminin hacmini arttırmak olanağı da vardır. NaCl diskleri çok kullanılır, fakat hücre pencereleri olarak da adlandırabileceğimiz bu diskler aynı zamanda CaF_2 , KBr, AgCl, CsBr'den de yapılır. NaCl pencereleri en uygun olanlarıdır ve 650 cm^{-1} altında soğurgandırılar. Sıvı örneklerin spektrumları çözeltileri halinde de alınabilir.



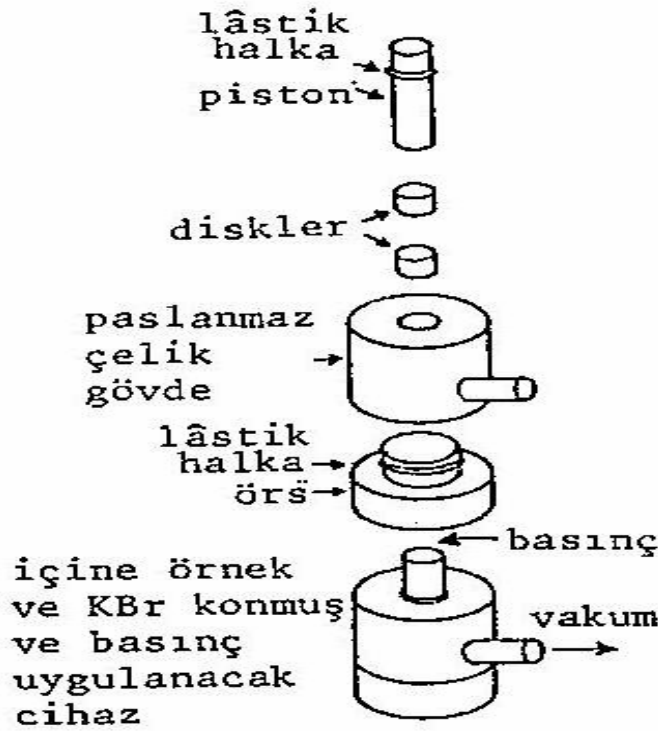
Şekil 2.2. Tuz diskleri taşıyıcısı



Şekil 2.3. Tuz diskleri ve taşıyıcı

Katılar

Katı örneklerin spektrumlarını almak için kullanılan üç yöntem, KBr tableti hazırlanması, pasta hazırlanması ve NaCl diski üzerinde katı filmi oluşturmaktır. Katı örneğin en güvenilir spektrumunu elde etmek için 0,5–1 mg madde 100–200 mg iyice kurutulmuş KBr ile karıştırılır ve bir agat havanda dövülerek veya bir elektrikli çalkalayıcıda toz haline getirilir. Karışım paslanmaz çelikten bir cihaz içinde iki disk arasına konularak bir vakum pompası ile havası boşaltılır ve bir hidrolik preste 4500 kg/cm² 'lik basınçla birkaç dakika basılır. Karışımın konduğu, havasının boşaltıldığı ve basıldığı cihaz şekil 2.5'te ayrı ve kurulmuş halde gösterilmiştir. Basınç sonucunda yaklaşık 13 mm çapında ve 0,3 mm kalınlığında ve örneğin KBr içinde yaklaşık %0,1–2 'lik çözeltisinden ibaret bir KBr tableti hazırlanır. KBr tableti hazırlama işlemi güç olduğu gibi düzgün ve geçirgen bir tablet elde etmek de zordur. Ayrıca presten örnek bölmesine nakledilirken kolayca kırılabilir. Bu işlem için çeşitli minipresler de geliştirilmiştir. Katı örneklerin spektrumunu elde etmenin daha kolay bir yolu 2-5 mg katıyı bir agat havanda toz ederek 1-2 damla mineral yağı ile (örneğin nujol) pasta haline getirmektir. Nujol 2900 ve 1400 cm⁻¹ bölgeler dışında geçirgendir. Nujol pastasının spektrumu tuz diskleri arasında ince bir film halini alır. Katı filmler katının uçucu bir çözücüdeki çözeltisini NaCl diski üzerinde buharlaşma bırakmakla hazırlanabilir. Polimerlerin ve çeşitli yağimsı maddelerin bu yolla kaliteli spektrumları alınabilir, fakat diğer durumlarda film kristal yapıda olacağından geçirgenliğini kaybeder.



Şekil 2.4. KBr tabletinin hazırlanması için kullanılan cihaz

2.3.5. Fourier transformu kırmızı ötesi spektroskopisi (FT-IR)

Kırmızı ötesi spektrometrelerinin spektrum kayıt hızlarının düşüklüğü, dalga boyu kalibrasyonu ve duyarlılığın azlığı gibi bazı sorunları olduğu bilinir. Kaynaktan çıkan ışımının hepsi örnekten geçip detektöre gitmediği, fakat yarığın darlığı nedeniyle kaybolduğu için duyarlılık azalır. Spektrum kaydı dakikalar aldığı için hızlı işlemlere uygulanamaz. Günümüzde kırmızı ötesi spektrumun kaydı için yeni bir yöntem uygulanmaktadır. Kırmızı ötesi ışınması, iki demete ayrılmakta ve demetin biri veya ikisi örnekten geçirilmekte, fakat bir demetin diğerinden daha uzun bir yol izlemesi sağlanmaktadır. İki demetin birleştirilmesi, demetteki her dalga boyu tarafından oluşturulan girişim ağlarının toplamı olan bir girişim ağı verir. İki demet arasındaki fark sistematik olarak değiştirilirse, girişim ağları da değişerek ışınma yolları farkına bağlı olarak değişen ve detektörde kaydedilen bir sinyal oluştururlar. Bu amaçla “Michelson Interferometresi” kullanılır ve elde edilen sinyallerin kaydı interferogram olarak adlandırılır; bu nedenle yöntem interferometrik kırmızı ötesi spektrometresi

olarak da bilinir. Interferogramın Fourier transformasyonu dönüşümü spektrometreye bağlanmış bir bilgisayarda yapılır ve kırmızı ötesi spektruma benzer şekilde dalga boyuna karşı soğurma kaydedilir. FT kırmızı ötesinin eski yöntemle göre pek çok üstünlüğü vardır. Her dalga boyunu tek tek taramak gerekmediği için spektrum birkaç saniyede kaydedilir. Yarık ve prizma kullanılmadığı için duyarlık değişmeden yüksek ayırmalı bir spektrum elde edilir. Özetle hız ve duyarlık açısından FT kırmızı ötesinin belirgin bir üstünlüğü olduğunu belirtmek gerekir. Birkaç gram örneğin analizi yapılabilir. Spektrum dijital bir şekilde de kaydedildiğinden bir karışımın analizinde bileşenlerden birinin spektrum verileri karışımın spektrum verilerinden çıkarılarak diğer bileşenlerin spektrum verileri elde edilebilir [15].

2.4. Kaynak Araştırması ve Değerlendirilmesi

Ueda ve ark. bazı metal oksit destekli maddeler üzerine altın katalizörlerini Biriktirme-Çöktürme (Deposition-Precipitation (DP)) ve birlikte çöktürme (Co-Prep) yöntemleriyle hazırlamışlardır. Bu katalizörleri O_2 ve su bulunan ortamda indirgen madde olarak propan ile test etmişlerdir. Çalışılan katalizörler NO indirgenmesinde aktif çıkmışlardır. %0.2 Au/ Al_2O_3 katalizörü $427^\circ C$ sıcaklıkta % 70 ile en yüksek azot dönüşümü göstermiştir. O_2 'nin ortamda bulunması propanla NO indirgenmesini artırmıştır. Düşük sıcaklıklarda NO_2 NO'dan daha fazla propanla reaksiyona girmiştir. Bu sonuç NO'nun önce NO_2 'ye yükseltgendiğini, daha sonra oluşan NO_2 nin propanla reaksiyona girdiğini göstermiştir. Sadece Al_2O_3 üzerinde beslemedeki su konsantrasyonunun artışı N_2 'ye olan dönüşümü azaltmış, Au/ Al_2O_3 katalizörü üzerinde az da olsa su artışının olumlu etkileri görülmüştür. O_2 olmadığında NO dönüşümü çok düşük kalmıştır. Bu yöntemlerle hazırlanan katalizörler yüksek aktivite göstermiştir. Sonuç olarak desteklenmiş altın katalizörleri O_2 ve su varlığında NO'nun propanla indirgenmesinde aktiflik sergilemişlerdir. Au katalizörleri en yüksek reaksiyon ($400^\circ C$) sıcaklığında en yüksek N_2 dönüşümü sağlamışlardır [6].

Şeker ve ark. O_2 varlığında propanla seçici NO_x indirgenmesi için, birlikte çöktürme (co-precipitation), emdirme (impregnation (IMP)) ve Sol-Gel (SG) metotlarıyla hazırlanan alümina (Al_2O_3) destekli gümüş (Ag) ve gümüş-altın (Ag-Au) katalizörlerinin aktivitesini çalışmışlardır. Üç katalizör hazırlama metodu arasında SG metodu yüksek aktivite, termal olarak kararlılık ve NO_x indirgenmesi için % 100 N_2 seçiciliği göstermiştir. Birlikte çöktürme metoduyla ile hazırlanan katalizörler ise en düşük aktiviteyi göstermiştir. SG ve IMP metoduyla katalizörlerin maksimum aktivitesi karşılaştırılabilir durumdadır. SG metoduyla hazırlanan katalizörlerinin Ag yükü aktiviteyi olumsuz etkilemeksizin % 5'e kadar yükseltilebilir bulunmuştur. Ag yükünün artışı yüksek boşluk hızında ve geniş aktivite aralığında daha yüksek aktiviteye sebep olmuştur. Su buharı varlığında SG metoduyla hazırlanan katalizörler daha iyi performans göstermiştir [16].

Şeker ve ark. farklı metot ve farklı destek maddeleri kullanarak hazırladıkları % 1 Pt/Al₂O₃ ve % 2 Pt/Al₂O₃ katalizörleriyle propanla NO_x indirgenmesinde N₂ seçiciliğini ve katalizör aktivitesini test etmişlerdir. Sonuçlar SG ile hazırlanan katalizörlerin IMP ile hazırlanan katalizörlerden daha yüksek aktiviteye ve daha yüksek N₂ seçiciliğine (%70 veya daha yüksek) sahip olduğunu göstermiştir. Minimum seçicilik ve NO_x dönüşümünün beslemedeki O₂ nin bir fonksiyonu olduğu ortaya çıkmıştır. (% 6.8 O₂ oranında minimum N₂ seçiciliği çıkmıştır.) O₂ artırıldığında NO₂ oluşumunun durdurulduğu, NO_x dönüşümü değişmeden N₂ seçiciliğinin arttığı görülmüştür [17].

Bhattacharyya ve ark. X-zeolit temelli 3 katalizörü Na⁺ iyon değiştirme yöntemiyle geliştirerek indirgen maddenin üre olduğu durumda NO_x indirgenmesini incelemişlerdir. Hazırlamış oldukları katalizörler Cu-X, Ni-X ve Cu-Ni-X katalizörleridir. Bu katalizörlerden Cu-X katalizörü çalışılan herhangi bir sıcaklıkta diğer iki katalizörden daha iyi bir NO_x indirgenme performansı göstermiştir. Cu-Ni-X de Ni-X den biraz daha iyi bir performans göstermiştir. Maksimum NO_x dönüşüm verimi Cu-X katalizöründe 59.2% olarak bulunmuştur. Ayrıca 30 saatlik deneysel süreçte 3 katalizörde de herhangi bir deaktivasyon söz konusu olmamıştır [18].

Şeker ve ark. yaptıkları başka çalışmalarda sol –gel (SG) yöntemiyle hazırlanan % 2 Pt/Al₂O₃ ve % 1 Cu/Al₂O₃ katalizörlerinin üre çözeltisi ile NO_x indirgenme aktivitesi test etmişlerdir. Bu çalışmalarda ayrıca indirgenme reaksiyonları sırasında O₂, H₂O ve üre konsantrasyonu etkisini araştırmışlardır. Ayrıca katalizör üzerine egzoz gazında SO₂ varlığının etkisi çalışmışlardır. %2 Pt/Al₂O₃ için beslemedeki su miktarının artışı NO_x dönüşümünü artırmıştır. Buna karşılık %1 Cu/Al₂O₃ katalizöründe besleme akımındaki su yüzdesinin artışının NO_x dönüşümünü üzerinde etkisi görülmemiştir. Ayrıca %2 Pt/Al₂O₃ katalizöründe besleme akımında yeterince su bulunmadığında beslemedeki üre konsantrasyonunun değişiminin NO_x dönüşümünde etkili olmadığı, yeterli miktarda su bulunduğunda ise bu artışın NO_x dönüşümünü önemli ölçüde artırdığı görülmüştür. Her iki katalizörde de beslemedeki O₂ miktarındaki artış, maksimum NO_x dönüşümüne daha düşük sıcaklıklarda ulaşılmasını sağlamıştır. %1 Cu/Al₂O₃ katalizörü için, beslemedeki SO₂ varlığı uzun

ve kısa dönemde, katalizörün NO_x dönüşüm aktivitesini etkilememiştir. Ancak %2 Pt/ Al_2O_3 katalizöründe, beslemedeki SO_2 varlığı 250 °C nin üzerindeki sıcaklıklarda katalizörün dönüşüm aktivitesini azaltmıştır. %2 Pt/ Al_2O_3 katalizöründe beslemede O_2 ve NO yokken ürenin bozunma / hidrolizinde bütün sıcaklıklarda NO, NO_2 ve N_2O oluşmazken , O_2 varlığında azot içeren bileşikler (NH_3 , HNCO gibi) 200 °C'nin üzerinde NO, NO_2 ve N_2O ya yükseltgenmiştir. Bunun yanı sıra %1 Cu/ Al_2O_3 katalizöründe NO'nun yokluğunda NH_3 sadece N_2 ve yan ürün olarak, çok az da olsa NO'ya dönüşmüştür. Maksimum NO_x dönüşümü (%99) %2 Pt/ Al_2O_3 katalizöründe 200°C , % 1 Cu/ Al_2O_3 katalizöründe ise (% 99) 377 °C olarak bulunmuştur [11,19].

Şeker ve ark. Pt/ Al_2O_3 ve Au/ Al_2O_3 katalizörlerinin üreyle NO_x indirgenme aktivitelerini sunmuşlardır. Besleme gazına üre bir çözelti şişesi yardımıyla eklenmiş ve katalitik aktivite ile gaz fazı bileşenlerinin aktivite ve N_2 seçiciliği arasındaki ilişki belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca katalitik aktivite hazırlama metodunun bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Pt/ Al_2O_3 ve Au/ Al_2O_3 katalizörleri Sol-Gel (SG), emdirme (Impregnation (IMP)) ve Biriktirme-Çöktürme (Deposition-Precipitation (DP)) gibi geleneksel teknikler kullanılarak hazırlanmıştır. Bu katalizörlerin aktiviteleri yükseltgenme şartları altında sulu üre çözeltisiyle NO_x indirgenmesi için test edilmiştir. Sonuçlar üre ve suyun beslendiği durumda SG'nin diğer yöntemlere göre daha iyi performans verdiği görülmüştür. Hazırlanış yöntemine bakılmaksızın Au/ Al_2O_3 katalizörü üzerinde NO_x dönüşümü lineer bir değişim göstermiştir. Ama SG sentezli Pt/ Al_2O_3 katalizöründe dönüşüm – sıcaklık grafiği “S” şeklinde bir eğri vermiştir. Beslemedeki O_2 miktarı dönüşüm aktivitesini artırmış, SO_2 varlığı SG yöntemiyle hazırlanan Pt ve Au katalizörleri ile destek maddesi SG metoduyla hazırlanmış olup, emdirme metodu ile hazırlanan Au (Au-IMP-SG) katalizörlerinin aktivitesi üzerinde ters bir etki yaratmamıştır. Ayrıca besleme gaz akımı, üre çözeltisinin içinden geçirildiği zaman eğer beslemede NO varsa ürenin reaktöre taşındığı ve beslemedeki yüksek O_2 konsantrasyonu bütün sıcaklıklarda yüksek NO dönüşümü sağladığı sonuçlarına varılmıştır [20].

Şeker ve ark. yaptıkları diğer çalışmada Sol-Gel (SG) metoduyla hazırlanan Au/ Al_2O_3 katalizörlerinin katalitik aktiviteleri üzerine altın tuzu ve reaksiyon

şartlarının etkisini incelemişlerdir. Altın katalizörlerini literatürde daha önce bahsedilen en aktif katalizör hazırlama metodu olan SG yöntemiyle hazırlamışlardır. Alümina üzerine altının son aktivitesinin, altın yüklemesi, altın tuzu ve aktivasyon prosedürünün güçlü bir fonksiyonu olduğu görülmüştür. Altın asetat tuzundan hazırlanmış % 0,8Au yüklemesi en yüksek aktiviteyi göstermiştir. Besleme gaz akımındaki O_2 konsantrasyonunun %14'e çıkması yüksek aktivite ve sıcaklık aralığının 300 °C ye kadar genişlemesine sebep olmuştur. Ayrıca katalizörün N_2 seçiciliğinin beslemedeki suya güçlü bir şekilde bağlı olduğu görülmüştür. Su varlığında aktivite artmasına rağmen N_2 seçiciliği %100'den %58'e düşmüştür. Ayrıca HNO_3 , yüzey nitratları veya organonitrosil bileşikler yan ürün olarak oluşmaya başlamışlardır [21].

Zhang ve ark. yaptıkları çalışmada, Ag/Al_2O_3 katalizörü üzerinde indirgen madde olarak etanolü kullanarak 200-600⁰ C sıcaklık aralıklarında NO_x indirgenmesini çalışmışlardır. Ag yükünün % 2'den % 4'e artmasıyla NO_x dönüşümü önemli derecede bir artış göstermiştir. Ayrıca düşük sıcaklıklara doğru Ag yükünün %4'den %8'e yükselmesi ile NO_x dönüşümünde artış gözlenmiştir fakat yüksek sıcaklıklarda NO_x dönüşümü azalmıştır. Sonuç olarak en yüksek NO_x dönüşümü (%99) % 4 Ag/Al_2O_3 katalizöründe elde etmişlerdir. 300-600⁰C sıcaklıklar arasında ortalama NO_x dönüşümü % 90 olarak bulunmuştur. % 4 Ag/Al_2O_3 katalizörü kendi serisinde en optimum katalizör olarak belirlenmiş ve C_2H_5OH indirgeyici olarak kullanıldığında NO_x 'in uzaklaştırılmasında çok verimli bir katalizör olduğu deneysel sonuçlarla ortaya konmuştur [22].

Inomata ve ark. Ir/WO_3 katalizöründe, CO indirgen madde iken O_2 ve/veya SO_2 varlığında NO indirgenmesini çalışmışlardır. O_2 konsantrasyonu %5 olana kadar katalizörün aktivitesini koruduğunu, küçük miktarlarda O_2 ilavesinin ise NO'nun N_2 'ye dönüşümü artırdığını belirlemişlerdir. Ayrıca SO_2 varlığının katalizörde önemli oranda deaktivasyon yarattığı ama O_2 'nin yeniden ortama verilmesiyle bu etkinin ortadan kalktığını bildirmişlerdir [23].

Kang ve ark. düşük sıcaklıklarda MnO katalizörlerinin amonyakla NO_x'in seçici katalitik indirgenmesini çalışmışlardır. Katalizörleri çöktürme metodu ile farklı karbonat ve hidroksit çökelekleri kullanarak hazırlamışlardır. Sodyum karbonat destekli MnO katalizörünü en aktif katalizör olarak belirlemişlerdir. Bu katalizörle 350 K'de %100 NO dönüşümü elde etmişlerdir [24].

Sullivan ve ark. TiO₂, Al₂O₃ ve SiO₂ destekli bakır katalizörleri üzerinde ürenin indirgen madde olarak kullanıldığı şartlarda NO_x' in seçici katalitik indirgenmesini çalışmışlardır. Metal tuzu olarak Cu(NO₃)₂ ve CuSO₄ tuzlarını kullanmışlardır. Aynı katalizörler üzerinde ortamda su varken ve indirgen olarak amonyak kullanılmışken ki aktivite ile ürenin kullanıldığı durumdaki aktiviteyi karşılaştırmışlar ve sonuç olarak indirgen madde amonyak iken katalizörlerin aktif, indirgen madde üreyken katalizörlerin inaktif olduklarını belirlemişlerdir. Ayrıca katalizör yüzeyinde ürenin amonyak oluşturmak için hidroliz olmadığını da tespit etmişlerdir. Bunun yanı sıra ürenin yüzeyde N₂ veya polimerik melamin kompleksleri oluşturmak için yükseltgendiğini belirlemişlerdir [25].

Shimizu ve ark. Ag/Al₂O₃ katalizörü üzerinde ürenin indirgen madde olarak kullanıldığı durumda NO'nun seçici katalitik indirgenmesinde H₂'nin etkisini incelemişlerdir. Başlangıçta deneysel şartlarda H₂ gazı olmadığı durumda Ag/Al₂O₃ katalizörünün NO dönüşümü %0 iken gaz karışımına %0.5 H₂ gazı ilavesi durumunda katalizörün NO dönüşümünün %90'a çıktığını tespit etmişlerdir. 250°C'de H₂ gazının yanı sıra %10 su ve 50 ppm SO₂'yi içeren gaz karışımı ile gerçekleştirilen deneysel çalışmada Ag/Al₂O₃ katalizörü üzerinde NO dönüşümünün %48'den %30'a düştüğünü belirlemişlerdir. Böylece SO₂'nin NO dönüşümü üzerine olumsuz etkisini belirlemişlerdir [26].

Bezerra ve ark. FT-IR ölçümlerini kullanarak asidik, nötral ve alkali ortamlardaki Pt elektrodu üzerinde ürenin yükseltgenmesinin başlangıç adımlarında oluşan adsorbatları ve oluşabilecek ürünleri araştırmak, reaksiyon ürünleri ile ara ürünleri tanımlamaya çalışmışlardır. Adsorbatlar ve reaksiyon ürünlerinin güçlü bir şekilde pH'a bağlı olduğu görülmüştür. Asidik ve alkali çözeltelerde CO varlığının çok

düşük potansiyelerde yavaş hidrolizden kaynaklanmış olabileceğini öne sürmüşlerdir. Geri dönüşlü adsorplanmış üre molekülü hem asidik hem de alkali ortamda görülmüştür. Adsorpsiyon geometrisi PH'a bağlı olduğunu bulmuşlardır. Asidik ortamda üre muhtemelen nitrojen boyunca adsorbe olmuş ve bunu 2 proton kaybı izlemiştir. Alkali ortamda üre ilk olarak 2 NH₂ grubu boyunca adsorbe olmuş ve yüzeyde “tilted” molekülünü oluşturmuştur. Asidik ortamda gözlenmiş ana ürünlerin CO₂ ve N₂ olduğunu göstermişlerdir. Yaptıkları çalışmalarda nötr ortamda adsorplanmış molekül kaydedememişlerdir. Bunun sebebi yüksek referans potansiyeli olabileceğini göztermişlerdir. Ana ürünler düşük potansiyelde CNO⁻ ve (N₂O₂)⁻², yüksek potansiyelerde NO₂ ve NO₃⁻ olduğu sonucuna ulaşmışlardır [27].

Van Kooten ve ark. Ce-ZSM-5 katalizörünün bir dizel motorunun egzoz çıkış gazında ve doğal gaz motorunun egzoz gazındaki deaktivasyonunu çalışmışlardır. NH₃ ve üre indirgen madde olarak kullanılmıştır. Deaktivasyonun düşük ve yüksek sıcaklıklarda meydana gelebileceği görülmüştür. Katalizör üzerinde kömür, C_xH_y, S, Zn, P, N ve Ca gibi bazı birikmeler görülmüştür. Kömür, C_xH_y, N içeren türler O₂'ce zengin şartlar altında ısıtılarak uzaklaştırılabileceği gösterilmiştir. Bu da katalizör aktivitesini tekrar sağlar. İçten yanmalı motorlarda motor yağının Taze ve yaşlandırılmış katalizörlerin fiziksel karakterizasyonları ve NO_x dönüşüm deneyleri sonucunda; 450°C de dizel egzozda Ce-ZSM-5 / Al₂O₃ 'ün başlangıç aktivitesi SO₂ adsorplanması, hidrokarbonlar ve diğer türlerden dolayı yarıya indiği, XPS ve XRF ölçümleri deaktive edilmiş katalizör üzerinde sülfür varlığını göstermiştir. Ayrıca 450°C 'de 15,5 % O₂ varlığında karbon ve karbon içeren türlerin de katalizör üzerinde biriktiği görülmüştür. Bu karbon birikimi 600 °C'ye ısıtmak suretiyle giderilebileceği belirtilmiştir. XRF sonuçları rejenerasyon işlemi sırasında sülfürün kaldığını göstermiştir. Ayrıca küçük miktarlarda P ve Zn yaşlandırılmış ve rejenere edilmiş katalizör üzerinde bulunmuştur. İndirgen olarak üre kullanıldığında katalizör yüzeyindeki nitrojen bileşiklerinin üreden kaynaklanmış olabileceği düşünülmüştür. Ürenin ayrıca katalizör yüzeyinde karbon bileşiklerinin oluşmasına katkıda bulunmuş olabileceği deneysel sonuçlar göz önüne alınarak belirtilmiştir. Ca , S, P ve Zn miktarları rejenerasyon sırasında ya değişmemiş ya da çok az miktarda değişim göstermiştir. Rejenerasyondan sonra da bu bileşikler katalizör yüzeyinde

kalmaya devam etmiştir. Bu da deaktivasyonun C bileşikleri ve/veya N bileşiklerinin neden olduğunu göstermiştir. Ama Ca , S, P ve Zn miktarları bu çalışmadakinden büyük olduğu durumlarda deaktivasyona sebep olabileceği belirtilmiştir [8].

Bamwenda ve ark. yaptıkları çalışmada O₂ varlığında propanla NO indirgenmesi sırasında oluşan türlerin yüzey konsantrasyonları ve destek maddesi, metal türü, reaksiyon zamanı ve sıcaklığın etkisini rodyum içeren katalizörler ve alümina destekli Pt grup metalleri üzerinde incelemiştir. TiO₂, ZnO, ZrO₂ ve Al₂O₃ destekli Pt grup metalleri üzerinde O₂ varlığında NO nun propanla indirgenmesi DRIFT de belirlenmeye çalışılmış ve katalitik aktivite çalışmaları 523-623 K arasında ve atmosferik şartlarda yapılmıştır. NO'nun seçici indirgenmesi için katalitik aktivite ve reaksiyon türlerinden kaynaklanan IR bandlarının yoğunluğu destek maddesinin doğası, destek metalinin tipi, reaksiyon zamanı ve sıcaklığına kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu belirtilmiştir. IR ile belirlenen ana yüzey türleri hidrokarbonlar (2900-3080 cm⁻¹), izosiyanat (2180 ve 2232-2254 cm⁻¹), siyanat (2125 cm⁻¹), nitrosyum (1901 cm⁻¹), CO₂ (2343-2357 cm⁻¹), CO (2058 cm⁻¹) ve karbonat (1300-1650 cm⁻¹) türleri olarak belirlenmiştir. Rodyum içeren katalizörlerde destek alümina olduğunda, bu katalizörler hem yüzey türlerinin en yüksek konsantrasyonunu ve NO_x indirgenmesi için en yüksek aktivitesini hem de N₂' ye doğru seçicilik sergilemişlerdir. Nitrosyum ve izosiyanat bantlarının IR yoğunluğu ve katalitik aktivite sıcaklıkla artmış, 570-620 K' de maksimuma ulaşmış ve daha yüksek sıcaklıklarda azalmıştır. NO+C₃H₆+O₂ arasındaki reaksiyon 523-623 K arasındaki sıcaklık ve akış şartları altında IR ile belirlenen N içeren bileşikler nitrosyum, izosiyanat ve siyanat türüdür. Bu türlerin bant yoğunluğu metal tipi, desteğin doğası, reaksiyon zamanı ve sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklık 580-620 K arasında en optimal durumu göstermiştir. Alümina destekli katalizörler TiO₂, ZnO, ZrO₂ destekli katalizörlere göre daha yüksek IR bant yoğunluğu, en yüksek NO dönüşüm aktivitesi ve dinitrojen seçiciliği göstermişlerdir. NO nun seçici indirgenmesi için katalitik aktiviteler sırasıyla Pt/Al₂O₃ > Rh/Al₂O₃> Pd/Al₂O₃> Ir/Al₂O₃ olarak bulunmuştur [28].

Dümpelmann ve ark. FT-IR'da Pt/SiO₂ katalizörü üzerinde NO, CO ve H₂ arasındaki reaksiyonda başlıca önemli ürünün izosiyanik asit olduğunu (HNCO) olduğunu, 230°C' de CO nun % 40 dan fazlasının dönüştüğünü göstermişlerdir. Bireysel reaksiyonlar hakkında CO ile O₂, CO ile NO ve daha az bir miktar NO ile H₂ arasında Pt ve Rh katalizörlerinde gerçekleşen reaksiyonlar olduğu belirlenmiştir. Daha önceki çalışmalar Pt/Al₂O₃ veya Rh/Al₂O₃ katalizörü üzerinde CO/NO karışımına H₂ eklenmesinin hem CO hem de NO dönüşümünde büyük artışlar sağladığını göstermiştir. 2400 ve 2280 cm⁻¹ deki pikler CO₂, 2240 ve 2000 cm⁻¹ deki pikler ise reaksiyona girmemiş CO pikleri olduğunu belirlemişlerdir. Beslemeye H₂ eklendikten sonra CO₂ yoğunluğu artmış CO yoğunluğu azalmıştır. 2300 ve 2230 cm⁻¹ arasında çıkıp 2267 cm⁻¹ de merkezlenmiş madde ise HNCO olarak belirlenmiştir. H₂ nin eklenmesiyle, Pt/Al₂O₃ üzerinde NO ve CO dönüşümdeki artışa benzer olarak Pt/SiO₂ katalizöründe de dönüşümde benzer artışlar gözlenmiştir. Ama FT-IR analizinde HNCO oluşumu gözlenmemiştir. Başlangıçta üretilen HNCO alümina desteğinin üzerinde hızlıca hidroliz olduğu gözlenmiştir. Bunun sonucu olarak HNCO gözlenmezken CO₂ ve NH₃ oranları yüksek çıkmıştır. HNCO nun alümina üzerine hidrolizi için 2 olası yol önermişlerdir. Birincisi asit ve su içeren reaksiyon sonucu karbonik asit, NH₂CO₂H oluşur ve daha sonra NH₃ ve CO₂ ye dönüşmesi, diğer öneri ise Al-NCO oluşumu ve hidrolizi olarak ifade etmişlerdir. Sonuç olarak HNCO'nun Pt/SiO₂ katalizörü üzerinde NO, CO ve H₂ reaksiyon karışımında önemli miktarda oluştuğunu, bununla beraber aynı şartlar altında destek üstünde hızlı hidrolizinden dolayı Pt/Al₂O₃ kullanıldığında herhangi bir HNCO oluşumu gözlenmediğini belirlemişlerdir [29].

Long ve ark. NO'nun amonyak ile seçici katalitik indirgenmesini Fe/ZSM-5 katalizöründe FT-IR'da çalışmışlardır. FT-IR deneylerinde NO/He, NO+O₂/He, NO₂/He, NH₃/He gaz karışımları kullanılmıştır. FTIR dalgaları NO molekülünün O₂ tarafından adsorplanmış N₂O₃, NO₂ ve nitrata yükseltgendiğini göstermiştir. NO_x' in ek türlerinin He içinde 300°C nin üzerinde kararlı olmadıkları görülmüştür. Ama adsorplanmış NO ve NO₂, NO+O₂/He gaz akımı içinde gözlenebilmiştir. Amonyak molekülleri Fe/ZSM-5' in Bronsted ve Lewis asit sitelerine NH₄⁺ ve NH₃ oluşturmak için adsorbe olmuşlardır. FTIR spektrumları NO, NO₂ ve nitrat bileşiklerinin Fe-

ZSM-5 katalizörü üzerine, örnek NO/He, NO+O₂/He ve NO₂/He ile muamele edildikten sonra adsorbe olduğunu göstermiştir. O₂ varlığı, NO adsorpsiyonunu artırmış, N₂O₃, NO₂ ve nitrat ek bileşiklerinin oluşumuna sebep olmuştur. NO₂ ve nitrat bileşikleri adsorplanmış O₂ ve gaz NO arasındaki reaksiyon sonucu ortaya çıkmışlardır. Sıcaklık arttıkça NO ek bileşiklerine ait bantlar azalmıştır. NO₂ ek bileşiklerinin 100–300°C de baskın oldukları belirlenmiştir. NO ek bileşiklerine ait bantlar 400°Cde kaybolmuşlardır. Bununla beraber NO+ O₂/He gaz akışında adsorplanmış NO ve NO₂ pikleri 300–400°C de gözlenmiştir. Sonuç itibariyle, hem NO_x hem de NH₃ Fe/ZSM-5 üzerine adsorbe olabilmış, ama oluşan NH₄⁺ iyonları yüksek sıcaklıkta NO₂ ek bileşenlerine göre daha kararlı davranmışlardır. NH₄⁺ iyonları NO+O₂ ile reaksiyonunda aktif ve sisteme 1000 ppm NO+2% O₂ karışımı 300°C de 5 dakika süreyle gönderildiğinden tamamen tükenmişlerdir. O₂ varlığı NO ve NH₄⁺ iyonları arasındaki reaktiviteyi önemli ölçüde artırmış ve seçici katalitik indirgemeyi (SCR) destekleyici rolü olmuştur. NH₃ molekülleri Bronsted ve Lewis asit sitelerine NH₄⁺ iyonları ve düzenlenmiş NH₃ ü oluşturmak için adsorbe olmuşlardır. 400°C de SO₂ +O₂ nin ön muamelesi demirin yüzey sülfat türlerinin oluşması için Fe/ZSM–5 katalizörünün Bronsted asiditesini artırmıştır. Bu sonuç yüksek sıcaklıklarda (>350°C) su+SO₂ ile SCR aktivitesinin artırılabilceğini göstermiştir [9].

Captain ve ark. NO'nun 0,8% Pt/Al₂O₃ katalizörü üzerinde propilenle seçici katalitik indirgenmesi (SCR) FT-IR'da çalışmışlardır. Bu çalışmada hem Pt/Al₂O₃ katalizörü hem de yalın Al₂O₃ desteğinin spektrumları toplanmıştır. Yükseltgenmiş Pt/Al₂O₃ katalizöründe NO adsorpsiyonu sonuçlarında yüzey NO türlerinin platinde, yüzey nitratlarının alümina desteği üzerinde olduğu görülmüştür. Benzer şekilde propilen adsorpsiyonunda asetatların alümina desteği üzerinde, adsorplanmış CO'ların platinde olduğu görülmüştür. Karboksilat ve nitratlar çalışılan şartlarda kararlı kalmışlardır. Reaksiyon şartları altında 2000- 2300 cm⁻¹'de iki pik görülmüştür. 2158 cm⁻¹ deki yüzey siyanatları, 2250 cm⁻¹ 'dekinin de izosiyanatlar olduğu düşünülmüştür. O₂ yokluğunda NO ile propilen arasındaki reaksiyonda siyanid oluşurken izosiyanat bileşikleri oluşmamıştır. Gaz fazı propilen ile NO nun adsorpsiyonu tarafından üretilen yüzey türleri arasındaki reaksiyon sonucu ne siyanat

ne de izosiyanat oluşumu gözlenmiştir. Yüzey siyanatı oluşumu çok düşük SCR aktivite şartları altında bile gözlenmiştir. Katalizör yüzeyine güçlü bir biçimde adsorbe olmuş ve O_2 , NO, NO_2 ve NO/O_2 ile reaksiyona girmemiştir. Buna karşılık yüzey izosiyanat türü potansiyel reaksiyon ara ürünü olabileceği görülmüştür. Bu, sadece SCR şartları altında var olmuştur. (O_2 yokluğunda görülmemiştir) Katalizör yüzeyinde zayıfça tutunup, O_2 , NO ve NO_2 ile reaksiyona gireceği, suyun varlığında izosiyanat hızlıca hidrolize olacağı ama üretilen amonyak seçici olarak NO_x ile reaksiyona gireceği belirtilmiştir. Bundan dolayı, suyun hem varlığında hem de yokluğunda izosiyanat türü NO_x in seçici indirgenmesi için bir yol sağlayabileceği önerilmiştir [30].

Captain ve ark. FT-IR kullanılarak $250^\circ C$ 'de 1% Pt/ SiO_2 üzerinde propilen kullanılarak NO'nun seçici katalitik indirgenmesi (SCR) çalışılmıştır. NO'nun $250^\circ C$ 'de yükseltgenmiş Pt/ SiO_2 örneğine beslenmesi ne Pt katalizörü ne de silika üzerinde herhangi önemli miktarda adsorplanmış NO_x türünün oluşumu ile sonuçlanmamıştır. Aynı şartlarda propilen adsorpsiyonu katalizör yüzeyinde karboksilat türlerinin oluşumu ile sonuçlanmıştır. Bu reaksiyonlar için gerekli O_2 ön yükseltgenme işleminin sonucu olarak katalizör yüzeyinde mevcuttur. Beklendiği gibi O_2 propilenle beslendiğinde bütün piklerin yoğunluğu artmıştır. Reaksiyon şartları altında $2000-2300\text{ cm}^{-1}$ 'de, 2090 cm^{-1} 'de yüzey siyanatı, 2236 ve 2204 cm^{-1} 'de NO olmak üzere iki yeni pik görülmüştür. Yüzey siyanatının oluşumu NO ile hidrokarbon türevinin arasındaki reaksiyondan kaynaklanmıştır. Yüzey siyanatı propilenle NO'nun indirgenmesinde potansiyel bir reaksiyon ara ürünü olabileceği görülmüştür. Bu tür, zayıfça yüzeye tutunmuş ve O_2 , NO ve NO_2 ile reaksiyona girmiştir. N_2 , N_2O ve CO_2 , CN-NO ve CN- NO_2 arasındaki reaksiyon sonucu N_2 ve CO_2 , ayrıca CN- O_2 arasındaki reaksiyon sonucu oluşmuştur. Daha önceki çalışmalar da göz önüne alındığında, izosiyanat türü(-NCO) potansiyel bir reaksiyon ara ürünü olduğu belirtilmiştir. Çalışılan şartlarda katalizör üzerinde herhangi bir izosiyanat oluşumu gözlenmemiştir. Silika üzerine bilinen izosiyanat adsorpsiyonunun karakteristik piki 2310 cm^{-1} 'dedir. 2360 ve 2320 cm^{-1} 'de de güçlü CO_2 pikleri görülmüştür. Araştırmacılar yaptıkları çalışmada, NO 'nun Pt/ SiO_2 katalizörü

üzerinde propilenle indirgenmesinde tutarlı potansiyel ara ürün rolünü oynadığını belirlemişlerdir [31].

Richter ve ark. kompozit katalizör sisteminde suyun varlığında 470 K'de düşük sıcaklıklarda 80–100% NO dönüşümüyle, NO'nun amonyakla seçici katalitik indirgemesi (SCR) çalışmışlardır. MnO_2/NaY katalizörü ve çöktürülmüş MnO_2 'nin yapısal ve termal kararlılığı karakterize edilmiştir. Kompozit katalizör ve MnO_x ile NO'nun etkileşimi sonucu oluşan yüzey türleri DRIFT ölçümü ile karakterize edilmiştir. Mn_{425} 'e NO eklenir eklenmez 1208 cm^{-1} 'de bir pik görülmüştür. 1400, 1419 ve 1395 cm^{-1} deki bantlar nitrit türlerinin olduğunu göstermiştir. Nitrit bileşikler 1260–1180 cm^{-1} ve 1520–1390 cm^{-1} 'de görülmüştür. NO_x 'in N_2 'ye maksimum dönüşüm oranı (%80) eşit molde NO ve NO_2 konduğunda, en düşük oran (%50) ise beslemede NO_2 bulunduğunda gerçekleşmiştir. 600 K civarlarında maksimum amonyak tüketimi gerçekleşmiş (60%) N_2 ve N_2O oluşumu gerçekleşmiştir. $n\text{NO}/n\text{NH}_3=1$ olduğunda NO dönüşümü 86%, $n\text{NO}/n\text{NH}_3=2$ olduğunda NO dönüşümü azalmakta, $n\text{NO}/n\text{NH}_3=0,5$ olduğunda NO dönüşümü 95% elde edilmiştir. Ayrıca yüksek O_2 konsantrasyonlarında NO_x dönüşümü ile N_2 seçiciliği yüksek çıkmıştır. Su konsantrasyonundaki artış NO nun N_2 ' ye dönüşümünü azaltmıştır [10].

Literatür araştırması sonucunda dizel egzoz gazlarından çevreye salınan zehirli NO_x gazının seçici katalitik olarak indirgenmesinde kullanılan indirgen maddelerden en etkin olanlarından birinin üre olduğu görülmüştür. Fakat ürenin katalizör yüzeyindeki bozunmasıyla hangi maddelerin oluştuğu tam olarak belirlenememiştir. Bu tez kapsamında ürenin katalizör yüzeyindeki bozunması sırasında oluşan bileşikler belirli sıcaklık aralığında FTIR cihazı kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır.

3. DENEYSEL YÖNTEM

Bu çalışmada deneysel yöntem üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk olarak farklı metal tuzları kullanılarak farklı yüzdelerde katalizörler hazırlanmış ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. İkinci aşamada ise hazırlanan katalizörler kullanılarak katı tabletler basılmıştır. En son olarak bu tabletler kullanılarak belirli sıcaklık ve zaman aralığında FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ayrıntılı bir biçimde alt başlıklar halinde verilmiştir.

3.1. Katalizör Sentezi ve Karakterizasyonu

3.1.1. Katalizör Sentezi

Farklı yüzdelerdeki Pt/Al₂O₃, Cu/ Al₂O₃ ve Ag/ Al₂O₃ katalizörleri Şeker ve Ark. [11] çalışmalarında kullandığı Sol-Jel metodu takip edilerek hazırlanmıştır. Kullanılan maddeler ve yöntem aşağıda ayrıntılı bir şekilde özetlenmiştir.

Kullanılan kimyasallar:

- Alüminyum İzopropoksit (AIP) , Destek Maddesi, (%98), Merck
- 1,3 Bütandiol, Merck
- Nitrik Asit (HNO₃), (%65) , Merck
- Gümüş Nitrat, (AgNO₃) (%99 saflıkta), Bakır Nitrat, (Cu(NO₃)₂.3H₂O) (%99 saflıkta), kloroplatinik asit, (H₂PtCl₆(H₂O)₆)(%99 saflıkta) metal tuzları, Merck

Oranlar

Sentezlenen katalizörlerde kullanılan kimyasalların miktarları aşağıda oranlara göre belirlenir:

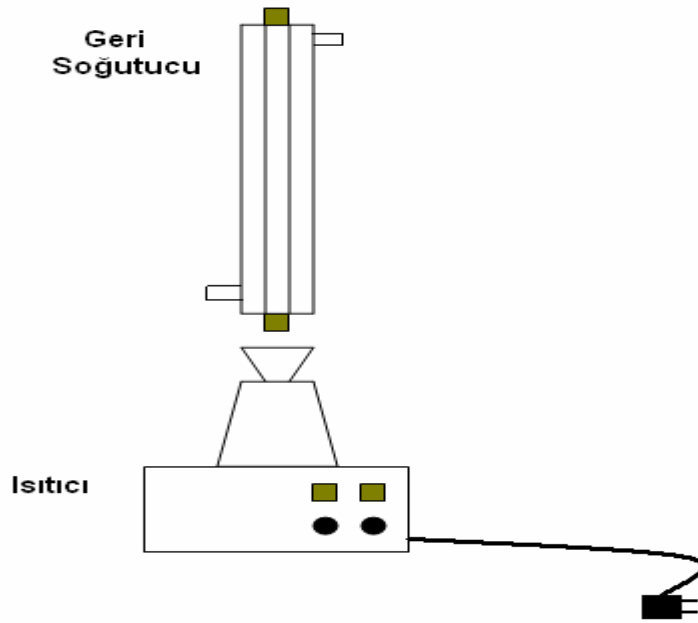
- Su/AIP= 10 ml/1g
- HNO₃/AIP=0.195 mol/1 mol
- 1,3 Bütandiol /AIP=4 mol/1 mol

Sol-Jel metodu basamakları

Kullanılacak kimyasal malzemelerin miktarı belirlendikten sonra sentez işlemine geçilir. Sentez yöntemi şu şekildedir:

- Gerekli miktardaki deiyonize su 85°C'ye kadar ısıtılır.
- Belirlenen miktardaki alüminyum izopropoksit (AIP) 85°C'deki suya kuvvetli bir karıştırma altında ilave edilir.
- Bu esnada buharlaşmadan doğacak su kaybını engellemek için kullanılan geri soğutucu kapatılır ve çözelti 85°C'de 1 saat boyunca karıştırmaya bırakılır.
- Gerekli miktardaki Nitrik Asit (HNO_3) asit bu çözeltiye ilave edilir ve çözelti 85°C'de 1 saat boyunca karıştırmaya bırakılır.
- Daha sonra metal tuzu 1,3 Bütandiol yardımıyla bir beher içinde tamamen çözülür.
- Daha sonra bu çözelti 85°C'de tutulan çözeltiye ilave edilir ve yine 85°C'de 1 saat boyunca karıştırmaya bırakılır.
- Isıtıcı kapatılır ama çözelti 24 saat boyunca orta şiddette karıştırmaya tabii tutulur.
- Çözelti geniş bir behere alınır ve karıştırma yapılmaksızın düşük sıcaklıkta çözücünün buharlaştırılması işlemine başlanır.
- Jel oluştuğunda, çözelti zamanla viskoz bir hal alır, katılaşır ve ısıtıcı kapatılır.
- Bu noktadan sonra jel 100°C'de bir gece boyunca kurutma işlemine tabii tutulur.
- Kurutulan jel 600 °C'de 24 saat boyunca kalsine edilir.

Sol-Jel yöntemi kullanılarak $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$ katalizörleri sentezlenmiştir. Bunun yanı sıra saf Al_2O_3 de bu yöntemle sentezlenmiştir. Sentez esnasında sadece metal tuzu 1,3 Bütandiole ilave edilerek çözünmesi sağlanmış, bu çözelti de ana çözeltiye ilave edilmiştir.



Şekil 3.1.Katalizör sentezleme düzeneği

3.1.2. Katalizör karakterizasyonu

Sentezlenen saf Al_2O_3 , $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinin fiziksel ve yapısal özelliklerini belirlemek için bazı karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Katalizörün kristal yapısının belirlenmesi için XRD (X –ışını Kırınım Desenleri), metallerin atomik konsantrasyonlarının belirlenmesi için EDS (Enerji Dispersif X-ışını Spektroskopisi), hazırlanan katalizörlerin yüzey morfolojisinin belirlenmesi için SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), yüzey alan değerlerinin belirlenmesi için BET (Brunauer, Emmett, and Teller) analizleri yapılmıştır.

XRD (X – ışını Kırınım Desenleri)

XRD yığın faz yapısını ve parçacık boyutunu belirlemek için kullanılır. Bu metotta X ışınlarının maddenin kristal örgülerindeki kırınımından yararlanılır. Gelen X ışınları örgü düzlemi ile θ açısı yapar ve yine aynı açıyı yaparak yansır. Yansıma açısı ile maddenin örgü düzlemleri arasındaki uzaklık (d) Bragg Yasası ile ifade edilir.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.1)$$

Kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe (d) her kristal yapı için karakteristik bir değerdir. Kristal yapıdaki d değerleri 2θ açısıyla bağlantılı olarak pik verir ve bu şekilde madde karakterize edilmiş olur. XRD analizleri, Cu K α radyasyonu ile Riguka marka D/MAX 2200 modeli kullanılarak Orta Doğu Teknik Üniversitesi Metalurji Mühendisliği Bölümü’nde gerçekleştirilmiştir. Kırınım açısı değerleri 10-90 derece arası alınarak tarama yapılmıştır.

EDS (Enerji Dispersif X-ışını Spektroskopisi)

Metallerin atomik konsantrasyonlarının belirlenmesi için kullanılan karakterizasyon yöntemidir. Sentezlenen katalizörde istenen metal yüzdesinin sağlanıp sağlanmadığı hakkında bilgi verir. Sentezlenen katalizörlerin EDS analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Metalurji Mühendisliği Bölümü’nde JEOL marka JSM–6400 cihazla gerçekleştirilmiştir.

SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

Elektron mikroskobisi yüzeyin kimyasal kompozisyonunu, faz geçişlerini belirlemek için kullanılan bir karakterizasyon yöntemidir. Katalizörlerin SEM fotoğrafları, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Metalurji Mühendisliği Bölümü’nde JEOL marka JSM–6400 cihazla gerçekleştirilmiştir.

BET (Brunauer, Emmett, and Teller)

Sentezlenen katalizörlerin yüzey alanları tek nokta BET yöntemiyle Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kinetik Laboratuvarında bulunan Quantachrome Monosorb Sorptometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel yöntem EK-2’de açıklanmıştır.

Yapılan karakterizyon çalışmalarının sonuçları deneysel sonuçların değerlendirilmesi bölümünde ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

3.2. Katı Tabletlerin Hazırlanması

Bu çalışmada ürenin bozunması belirli sıcaklık ve zaman aralığında FT-IR cihazında incelenmiştir. Sentezlenen $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$ katalizörleri bir destek maddesi yardımıyla tablet haline getirilmiştir. Tablet hazırlanırken 10 mg $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinden, 90 mg destek maddesi potasyum bromürden (KBr) alınarak agat havanda (Resim 3.1) iyice dövülerek karıştırılmış ve 0,8 cm çapında tablet elde edilmiştir. Daha sonra tablet basma cihazına yerleştirilmiş (Resim 3.2), pres cihazında (Resim 3.3) tablet haline getirilmiştir. Daha sonra bu tabletler katı hücrenin tablet taşıyıcı (Resim 3.4) kısmına yerleştirilerek FT-IR analizlerine hazır hale getirilmiştir.



Resim 3.1. Agat havan



Resim 3.2. Tablet basma aparatı



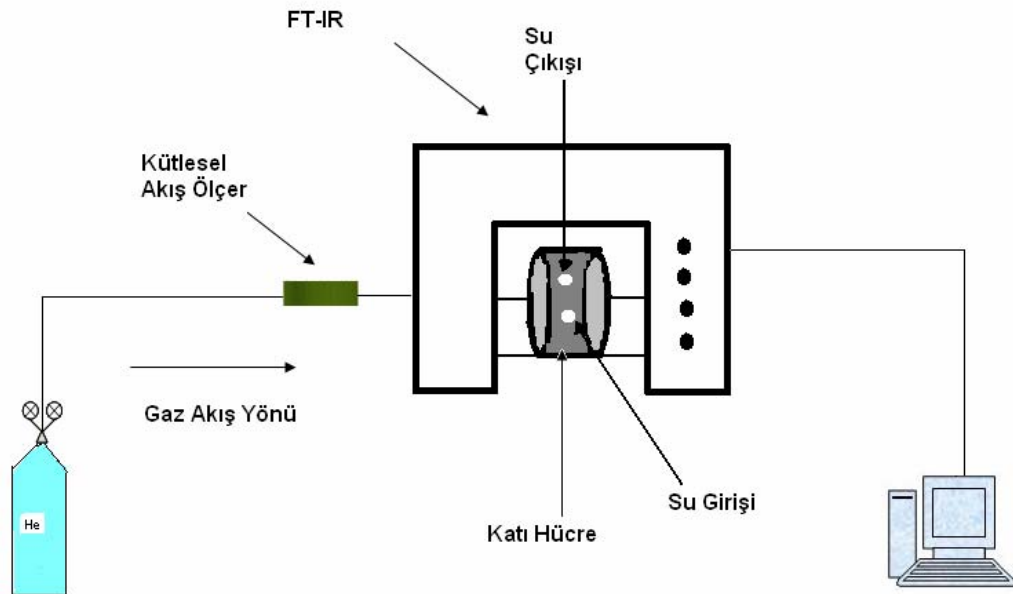
Resim 3.3. Pres cihazı



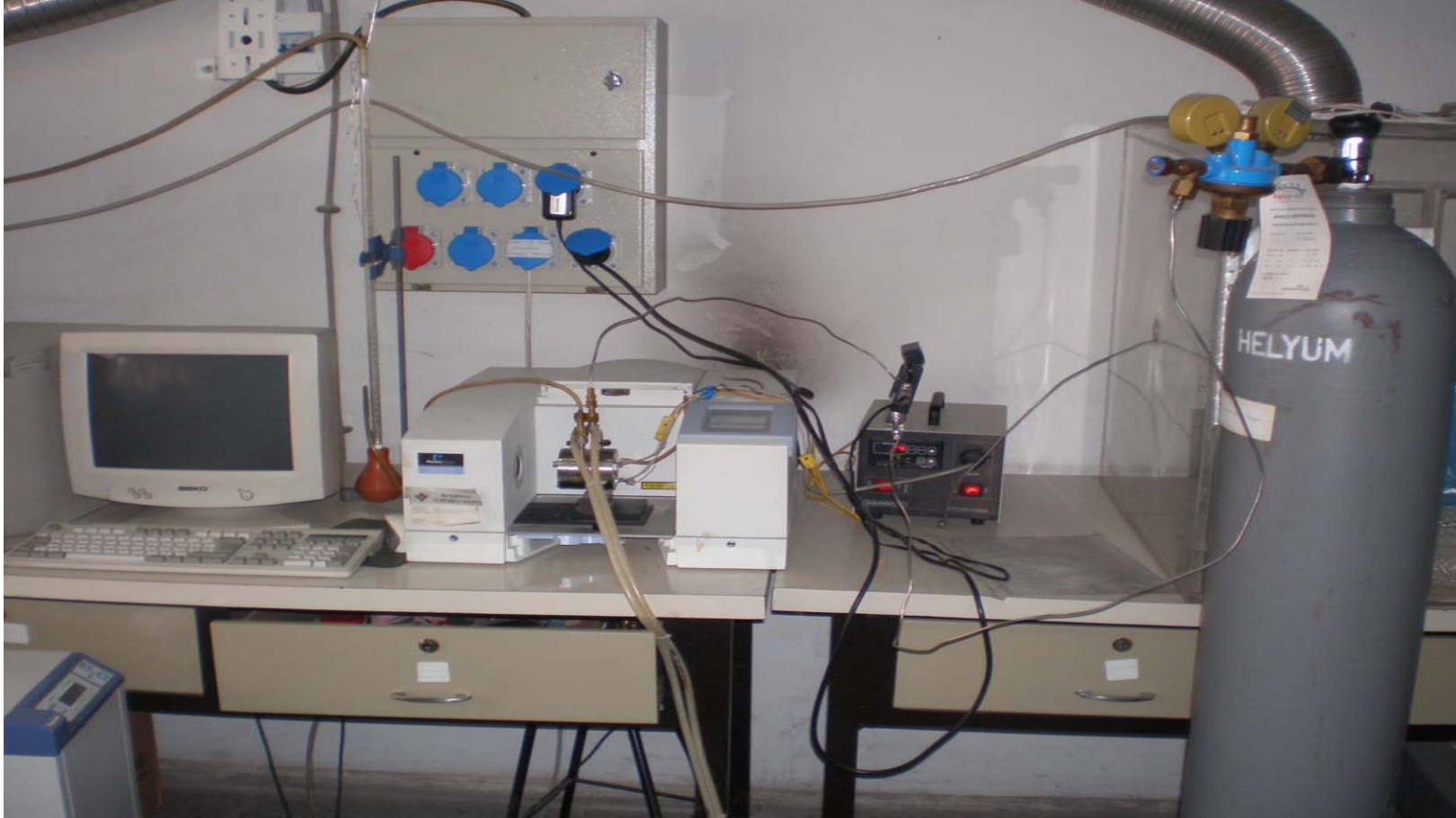
Resim 3.4. Katı hücre tablet taşıyıcı ve basılmış tablet

3.3. Ürenin Bozunmasının FT-IR Cihazında İncelenmesi

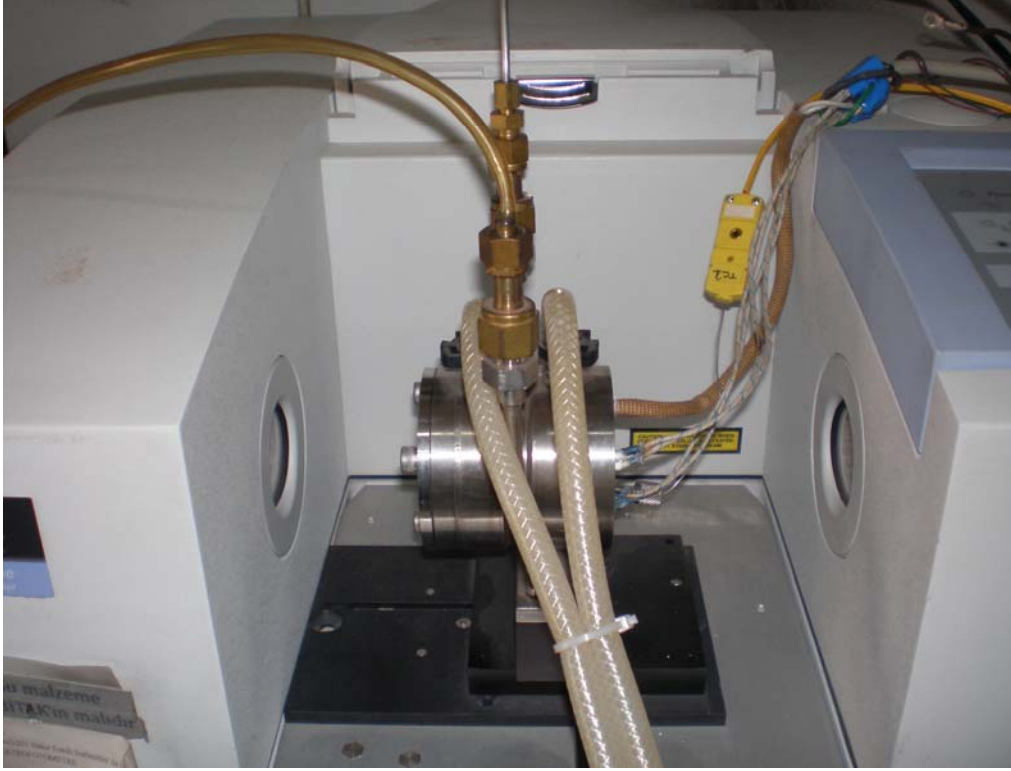
Ürenin bozunması Pt/Al_2O_3 , Cu/Al_2O_3 , Ag/Al_2O_3 katalizörlerinde $100-400^{\circ}C$ sabit sıcaklık ve 0–35 dakika zaman aralığında FT-IR cihazında incelenmiştir. Deneyler Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kinetik Laboratuvarı'nda bulunan Perkin-Elmer Instrument Spectrum One marka FT-IR cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Deney sistemi Şekil 3.2'de verilmiştir. Hazırlanan tabletlerin üzerine 0,06 mg üre içeren 5 μL çözelti damlatılmıştır. Tablet FT-IR cihazının katı hücresine (Resim 3.5) yerleştirilerek 100 mL/dak He akış hızında, sabit sıcaklıklarda ($100-400^{\circ}C$) ve 0–35 dakika zaman aralığında ürenin bozunması incelenmiştir.



Şekil 3.2. Ürenin bozunmasının incelendiği deney düzeneği



Resim 3.5.Deney sisteminin resmi



Resim 3.6. FT-IR katı hücresi

4. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

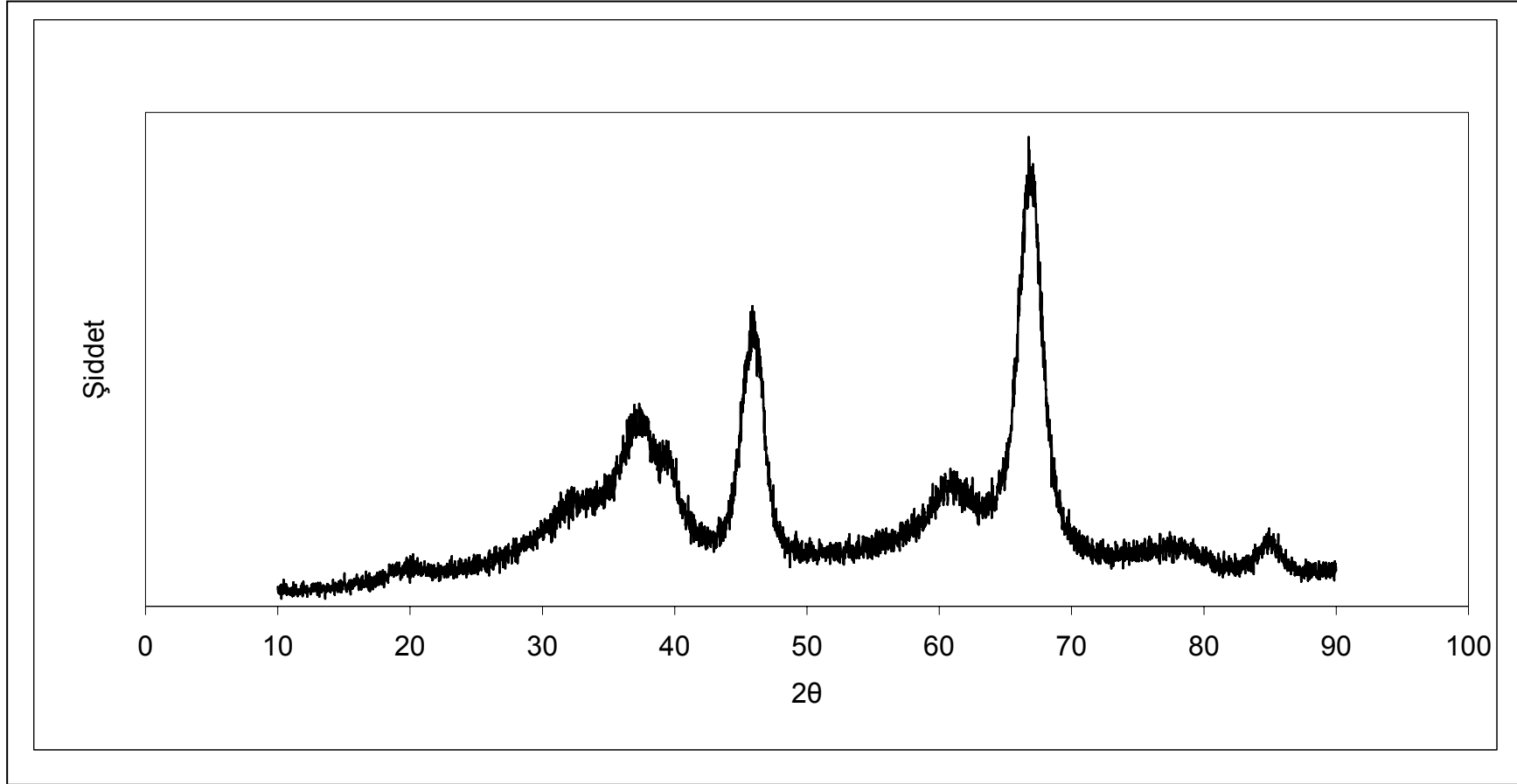
Sol-Gel metoduyla hazırlanan %₂Pt/Al₂O₃, %₁Cu/Al₂O₃, %₂Cu/Al₂O₃, %₁Ag/Al₂O₃, %₂Ag/Al₂O₃ ve %₅Ag/Al₂O₃ katalizörlerinin karakterizasyon çalışmalarının sonuçları ile FT-IR analiz sonuçları aşağıda ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

4.1.Katalizör Karakterizasyonu

Sol-Gel metoduyla hazırlanan saf Al₂O₃, %₂Pt/Al₂O₃, %₁Cu/Al₂O₃, %₂Cu/Al₂O₃, %₁Ag/Al₂O₃, %₂Ag/Al₂O₃ ve %₅Ag/Al₂O₃ katalizörleri karakterizasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Katalizörlerin kristal yapısının belirlenmesi için XRD (X –ışını Kırınım Desenleri), metallerin atomik konsantrasyonlarının belirlenmesi için EDS (Enerji Dispersif X-ışını Spektroskopisi), hazırlanan katalizörlerin yüzey morfolojisinin belirlenmesi için SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), yüzey alan değerlerinin belirlenmesi için BET (Brunauer, Emmett, and Teller) analizleri yapılmıştır.

4.1.1. Katalizörlerin X-ışını kırınım deseni (XRD) sonuçları

İlk olarak saf olarak sentezlenen saf alüminanın (Al₂O₃) X-ışını kırınım deseni (XRD) sonuçları incelenmiştir. Sol-Gel yöntemiyle hazırlanmış saf alüminanın (Al₂O₃) X-ışını kırınım deseni (XRD) şekil 4.1’de verilmiştir. Yapılan analiz sonucu elde edilen alüminan γ - Al₂O₃ olduğu belirlenmiştir [32]. Çizelge 4.1’de ise literatür değerleri ile sentezlenen alüminanın bazı değerleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.1. Sol-Gel metodu ile hazırlanan alüminaya (Al_2O_3) ait XRD sonucu

Çizelge 4.1. γ - Al_2O_3 için literatür verileri ile deneysel verilerinin karşılaştırılması

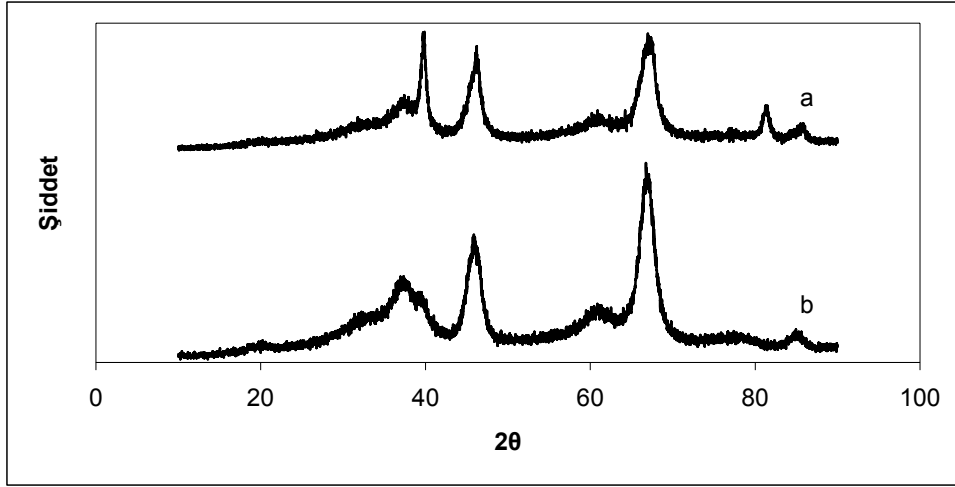
Literatür Verileri			Deneysel Veriler		
2 θ	d	I/I ₀	2 θ	d	I/I ₀
37,40	2,4026	28	37,30	2,4088	17
39,00	2,3076	14	38,97	2,3116	13
45,94	1,9738	70	45,96	1,9730	61
60,7	1,3934	14	60,7	1,3934	8
66,80	1,3993	100	66,84	1,3985	100

%2Pt/ Al_2O_3 katalizörünün de X-ışını kırınım analizleri yapılmıştır. Analiz sonucunda Al_2O_3 ’e ek olarak Pt metaline ait karakteristik pikler gözlenmiştir[17]. Çizelge 4.2’de literatür verileriyle, sentezlenen %2Pt/ Al_2O_3 katalizörüne ait bazı değerler karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.2. %2Pt/ Al_2O_3 katalizörü için literatür verileri ile deneysel verilerin karşılaştırılması

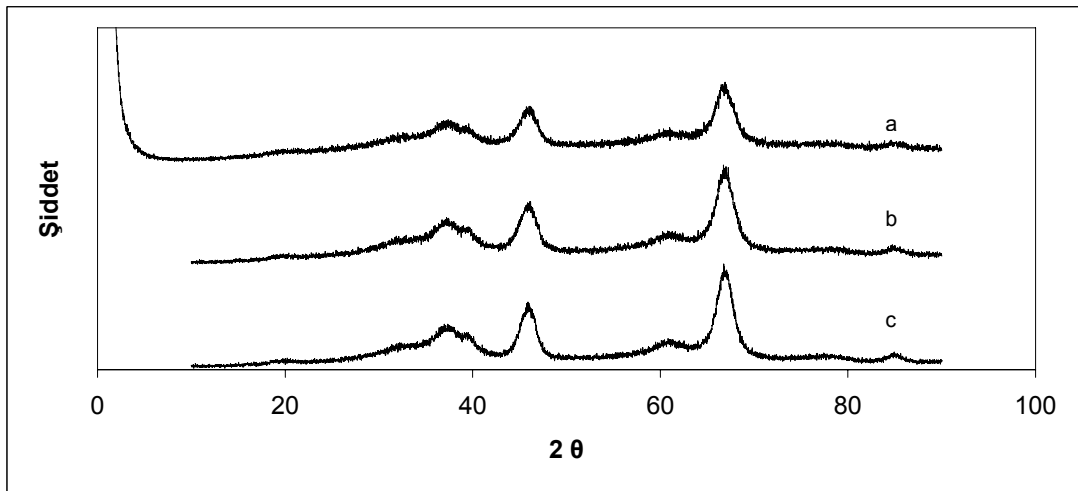
Literatür Verileri			Deneysel Veriler		
2 θ	d	I/I ₀	2 θ	d	I/I ₀
39,8	2,5049	100	39,8	2,5049	100
81,4	1,2910	27	81,3	1,2924	29
85,9	1,2332	10	85,8	1,2344	14

Şekil 4.2’de %2Pt/ Al_2O_3 katalizörü ile saf Al_2O_3 ’e ait XRD grafikleri verilmiştir. Şekil 4.2’den de görüleceği üzere %2Pt/ Al_2O_3 katalizörüne ait kırınım deseninde hem Pt’nin hem de Al_2O_3 ’ün karakteristik pikleri gözlenmiştir.



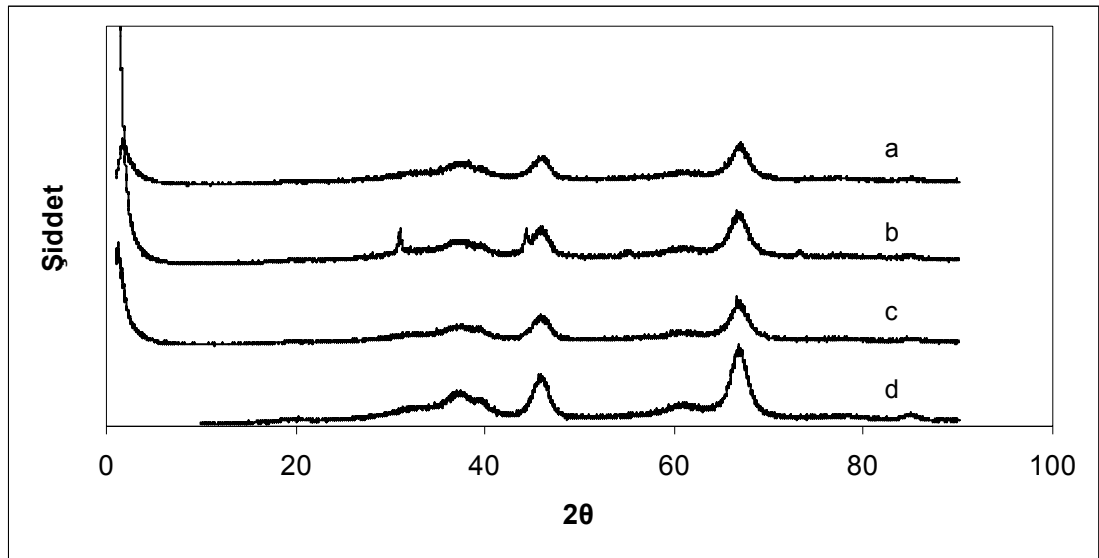
Şekil 4.2. X –ışını kırınım desenleri. a) %2Pt/Al₂O₃ katalizörüne ait kırınım deseni
b) Al₂O₃'e ait kırınım deseni

Sentezlenen %1Cu/Al₂O₃ ve %2Cu/Al₂O₃ katalizörlerine ait X-ışını kırınım desenlerinde Cu ve/veya oksitlerine ait karakteristik pikler gözlenememiştir. Ama bunun yanı sıra destek maddesi olan Al₂O₃'e ait pikler her iki katalizörde de gözlenmiştir. Şekil 4.3'te %1Cu/Al₂O₃ ve %2Cu/Al₂O₃ ile saf Al₂O₃'e ait X-ışını kırınım desenleri gösterilmiştir.



Şekil 4.3. X –ışını kırınım desenleri. a) %2Cu/Al₂O₃ katalizörüne ait kırınım deseni
b) %1Cu/Al₂O₃ katalizörüne ait kırınım deseni. c) Al₂O₃'e ait kırınım deseni

%1Ag/Al₂O₃, %2Ag/Al₂O₃, %5Ag/Al₂O₃ katalizörlerinin de X-ışını kırınım desenleri incelenmiştir. Bu katalizörlerden sadece %2Ag/Al₂O₃ katalizöründe alüminaya ait karakteristik piklerin yanısıra Ag ve/veya oksitlerine ait karakteristik pikleri gözlenmiştir[32]. %1Ag/Al₂O₃ ve %5Ag/Al₂O₃ katalizörlerine ait X-ışını kırınım desenleri ise saf Al₂O₃'e ait X-ışını kırınım deseninde görülen benzer pikleri vermiştir. Şekil 4.4'te %1Ag/Al₂O₃, %2Ag/Al₂O₃, %5Ag/Al₂O₃ katalizörleri ile saf Al₂O₃'e ait X-ışını kırınım desenleri verilmiştir.



Şekil 4.4. X –ışını kırınım desenleri. a) %5Ag/Al₂O₃ katalizörüne ait kırınım deseni
b) %2Ag/Al₂O₃ katalizörüne ait kırınım deseni. c) %1Ag/ Al₂O₃'e ait kırınım deseni d) Al₂O₃'e ait kırınım deseni

4.1.2. Katalizörlerin enerji dispersif X-ışını spektroskopisi (EDS) sonuçları

%2 Pt/Al₂O₃, %1Cu/Al₂O₃ ve %2 Ag/Al₂O₃ katalizörlerinin EDS analizleri yapılmıştır. Analiz sonucu olarak, kütlece %2 olarak beklenen Pt/Al₂O₃ katalizörü kütlece % 2,04 olarak, kütlece %1 olarak beklenen Cu/Al₂O₃ katalizörü kütlece %0,94 olarak, kütlece %2 olarak beklenen Ag/Al₂O₃ katalizörü ise kütlece %3,75 olarak belirlenmiştir. %2 Pt/Al₂O₃, %1Cu/Al₂O₃ ve %2 Ag/Al₂O₃ katalizörlerine ait EDS analiz grafikleri ve hesaplamalar EK-3'te verilmiştir. Çizelge 4.3'te sentezlenmesi planlanan % metal miktarı ile EDS analizi sonucunda elde edilen % metal miktarları verilmiştir.

Çizelge 4.3. Katalizörlerin EDS analiz sonuçlarının karşılaştırılması

Katalizör	Sentezlenmesi planlanan yüzde metal miktarı	Analiz sonucunda bulunan yüzde metal miktarı
Cu/Al ₂ O ₃	1	0,94
Pt/Al ₂ O ₃	2	2,045
Ag/Al ₂ O ₃	2	3,75

4.1.3. Katalizörlerin BET yüzey alanı sonuçları

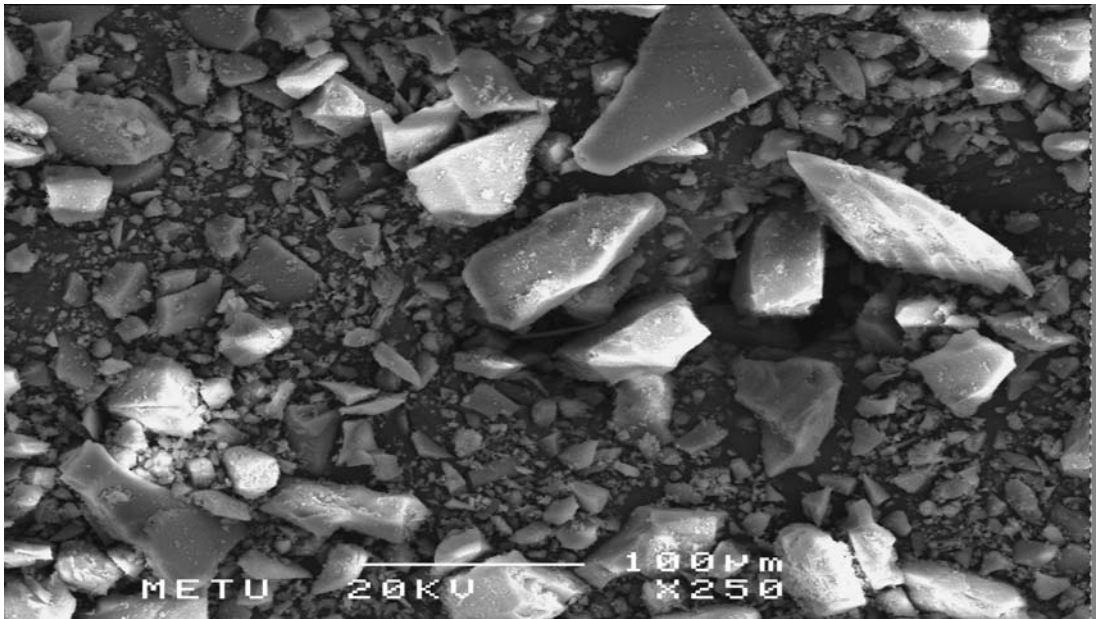
Tek nokta BET yöntemine göre Al₂O₃, %2 Pt/Al₂O₃, %1Cu/Al₂O₃, %2Cu/Al₂O₃, %1 Ag/Al₂O₃, %2 Ag/Al₂O₃ ve %5 Ag/Al₂O₃ katalizörlerinin yüzey alanları belirlenmiştir. Çizelge 4.4'te sonuçlar verilmektedir. Hiçbir metal yüklemesinin olmadığı durumda destek maddesi Al₂O₃'ün yüzey alanı 250 m²/g ile en yüksek değer olarak belirlenmiştir. Metal yüklemesi ile birlikte yüzey alanlarında azalmalar gözlenmiştir. Pt/Al₂O₃, Cu/Al₂O₃ ve Ag/Al₂O₃ katalizörlerinin yüzey alan değerleri kendi aralarında değerlendirildiğinde metal yüklemesinin artmasıyla yüzey alan değerlerinin beklenildiği gibi azaldığı gözlenmiştir.

Çizelge 4.4. Katalizörlerin tek nokta BET yöntemine göre yüzey alanları

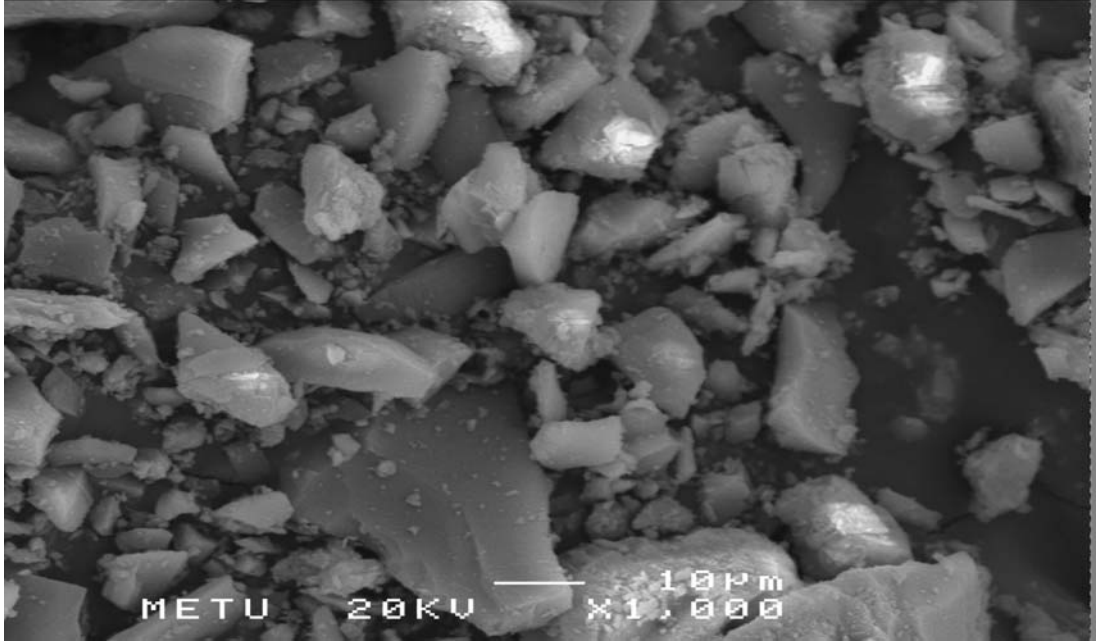
Katalizör	Yüzey alanı (m ² /g), Tek nokta
Al ₂ O ₃	250
%2 Pt/Al ₂ O ₃	240
%1Cu/Al ₂ O ₃	225
%2Cu/Al ₂ O ₃	221
%1 Ag/Al ₂ O ₃	241
%2 Ag/Al ₂ O ₃	238
%5 Ag/Al ₂ O ₃	232

4.1.4. Katalizörlerin Taramalı Elektron (SEM) Mikroskobu sonuçları

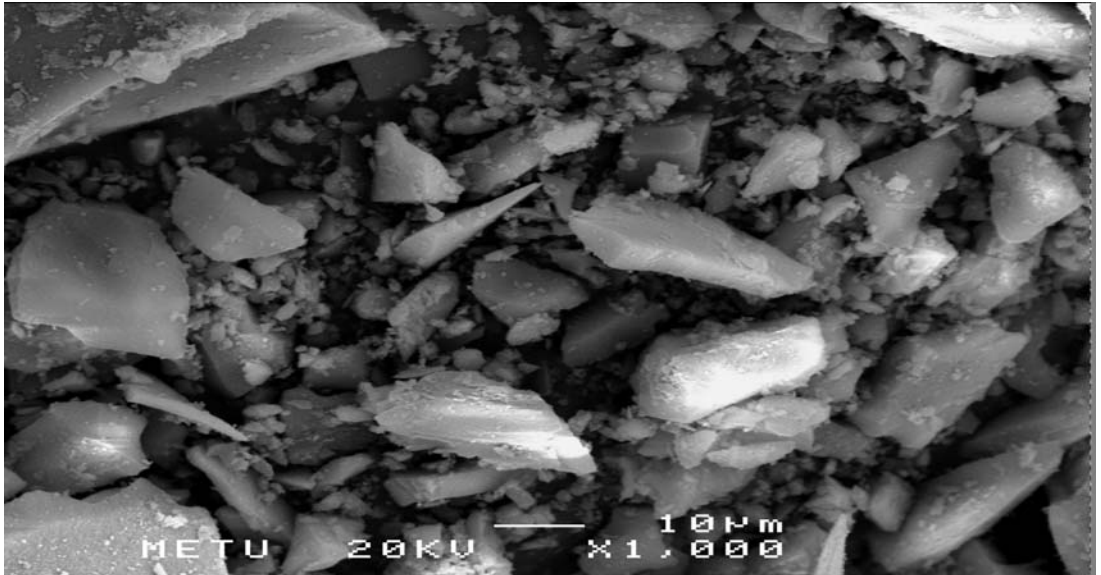
%2 Pt/Al₂O₃, %1Cu/Al₂O₃ ve %2 Ag/Al₂O₃ katalizörlerinin taramalı elektron mikroskobuyla (SEM) analizleri yapılmıştır. Resim 4.1’de %2 Pt/Al₂O₃ katalizörüne ait SEM fotoğrafı gösterilmektedir. Çekilen SEM fotoğrafları literatürdeki γ -Al₂O₃’ya ait fotoğraflarla yapısal olarak benzerlik göstermiştir [36].

Resim 4.1. %2 Pt/Al₂O₃ katalizörüne ait SEM fotoğrafı (250 büyütme)

Aynı şekilde %1Cu/Al₂O₃ ve %2 Ag/Al₂O₃ katalizörlerine ait SEM fotoğrafları resim 4.2 ve resim 4.3'te gösterilmiştir.



Resim 4.2. %1 Cu/Al₂O₃ katalizörüne ait SEM fotoğrafı (1000 büyütme)



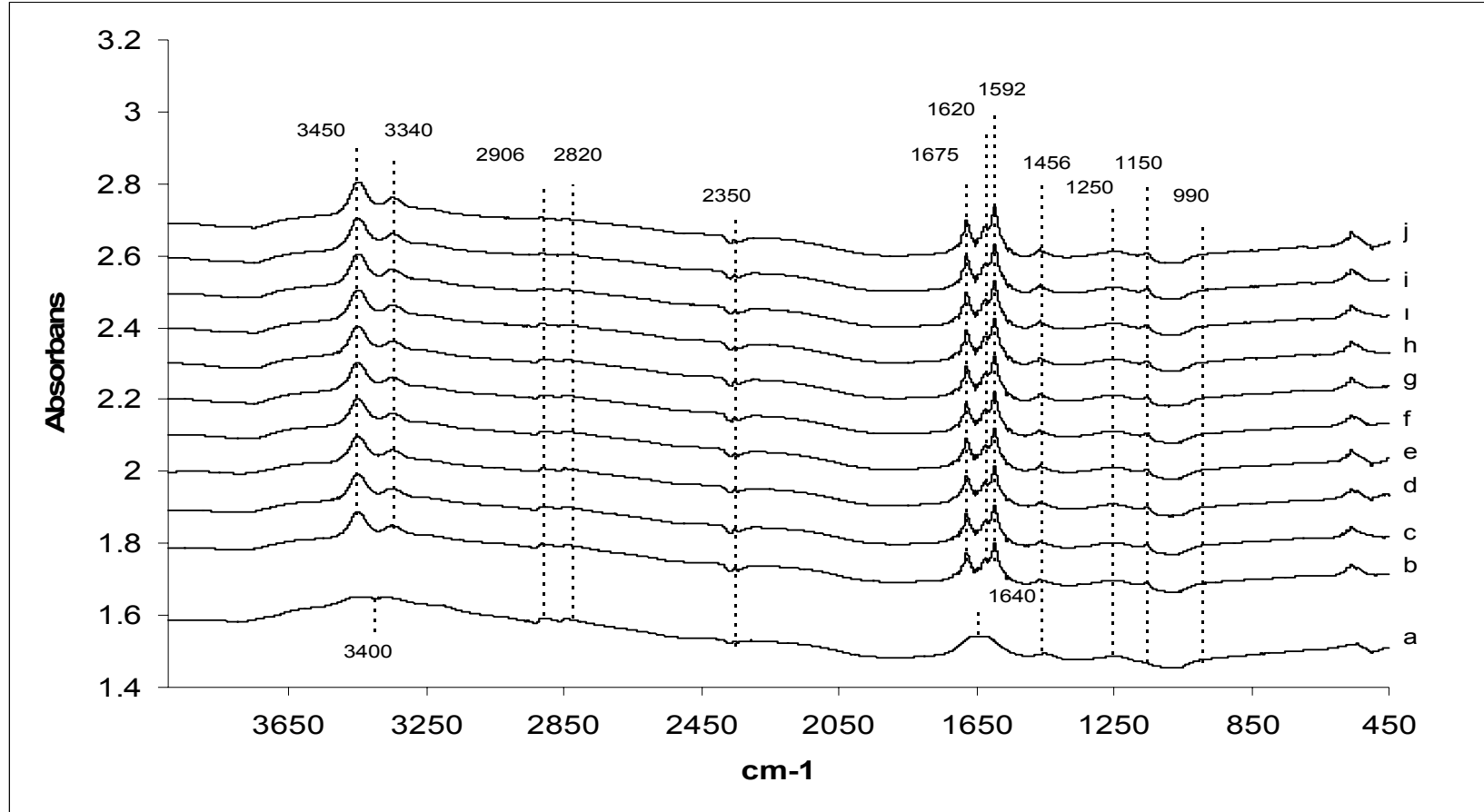
Resim 4.3. %2 Ag/Al₂O₃ katalizörüne ait SEM fotoğrafı (1000 büyütme)

4.2. Katalizör Yüzeyinde Ürenin Bozunmasının FT-IR Cihazında İncelenmesi

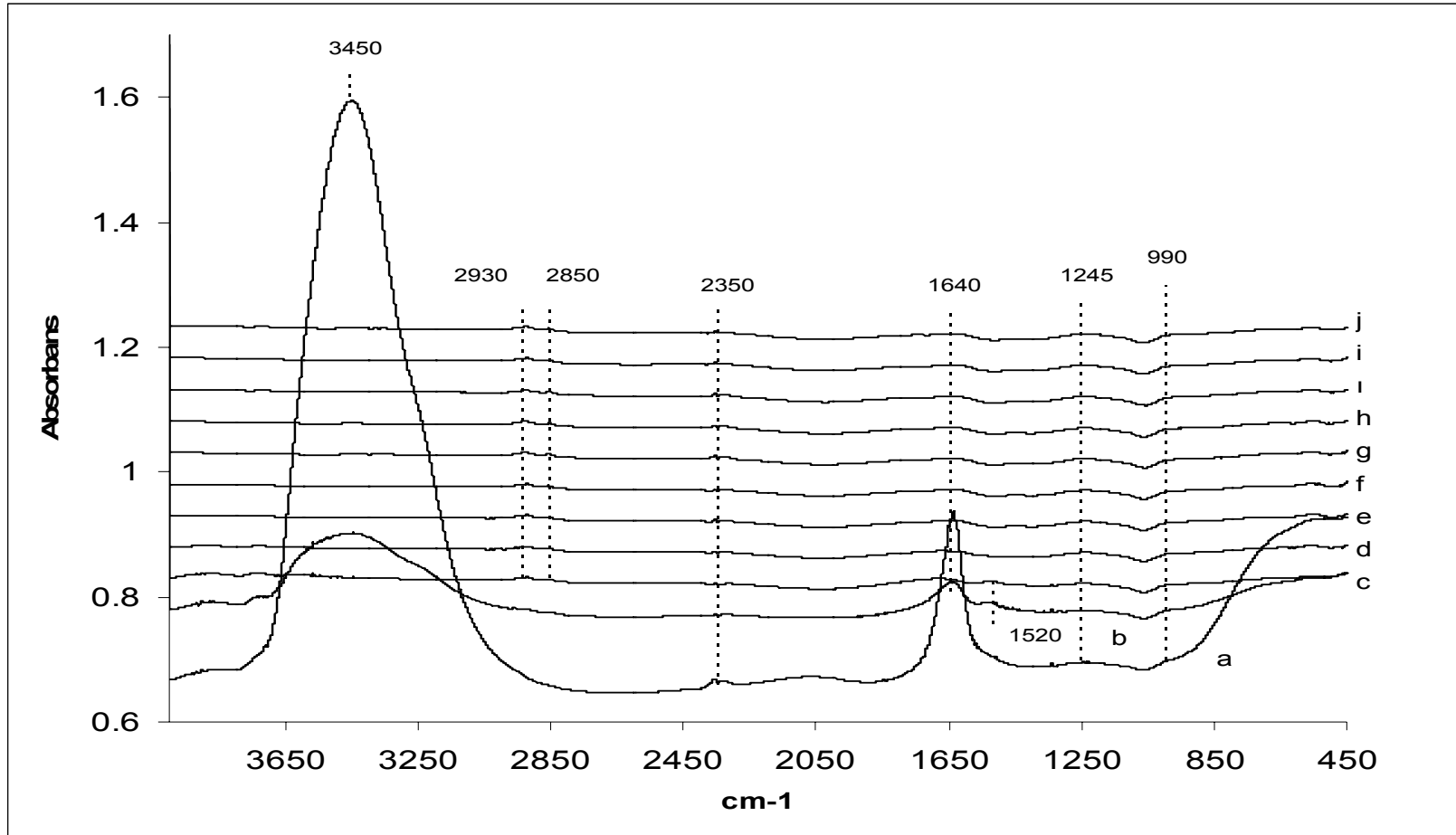
Ürenin bozunması %1Cu/Al₂O₃, %2Cu/Al₂O₃, %2 Pt/Al₂O₃, %1 Ag/Al₂O₃, %2 Ag/Al₂O₃ ve %5 Ag/Al₂O₃ katalizörleri üzerinde FT-IR cihazında 100 ml/dak helyum akış hızında, 100–400°C sıcaklık ve sıcaklık sabit tutularak 0–35 dk zaman aralığında gerçekleştirilmiştir. KBr destek maddesi ile birlikte katalizörler kullanılarak hazırlanan karışım tablet yapıldıktan sonra üzerine 0,06 mg üre içeren 5 µL çözelti damlatılmıştır. Daha sonra bu tabletler FT-IR'ın katı hücresine yerleştirilerek belirlenen deneysel şartlar altında spektrumlar alınmıştır.

Şekil 4.5'te %1Cu/Al₂O₃ katalizörünün 100°C'daki spektrumu gösterilmektedir. Başlangıç anında (0. dakika) 3400 cm⁻¹ dalga boyunda OH gerilim titreşim bandı, 2820-2906 cm⁻¹ dalga boyunda CH gerilim titreşim bandı [33] gözlenmiştir. Ayrıca ortamda 2350 cm⁻¹ dalga boyunda gaz fazı CO₂'ye ait pik gözlenmiştir. Bunun yanı sıra 1640 cm⁻¹ dalga boyunda C=O gerilme titreşimine ait pik gözlenirken, daha sonraki dakikalarda bu gerilime ait pik 1675 cm⁻¹'de gözlenmiştir [34]. 2. dakikadan itibaren 3340–3450 cm⁻¹ dalga boyunda ürenin simetrik ve asimetrik NH gerilim titreşimleri gözlenmiştir [34]. Bütün dakikalarda 1620 cm⁻¹'de üreye ait NH eğilme titreşimi, 1456 cm⁻¹ dalga boyunda adsorplanmış amonyum iyonu, 1592 cm⁻¹ dalga boyunda adsorplanmış ürenin NH₂ eğilme gerilimi [35] ile 990-1250 cm⁻¹ dalga boyları aralığında amonyak bileşenine ait pikler gözlenmiştir.

Şekil 4.6'da %1Cu/Al₂O₃ katalizörünün 150°C'daki spektrumu gösterilmektedir. Başlangıç anında 3450 cm⁻¹ dalga boyunda görülen OH gerilim titreşim bandına ait pik 2. dakikadan itibaren şiddetini kaybetmeye başlamış ve 4. dakikadan itibaren tamamen kaybolmuştur. Bunun yanı sıra 4. dakikadan itibaren ise 2850–2930 cm⁻¹ dalga boyunda CH gerilim titreşim bandı görülmeye başlanmış ve 35. dakikaya kadar varlığını korumuştur. Başlangıç anından itibaren 2350 cm⁻¹ dalga boyunda gaz fazı CO₂, 1640 cm⁻¹ dalga boyunda C=O gerilme titreşimi ve 990-1245 cm⁻¹ dalga boyunda ise amonyak bileşiğine ait pikler gözlenmiştir. 2-4. dakikalarda 1520 cm⁻¹ dalga boyunda görünen pikin ise melamin ve türevlerine ait pik olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.5. %1Cu/Al₂O₃ katalizörünün 100°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk h) 20.dk, ı) 25.dk, i) 30.dk, j)35. dk

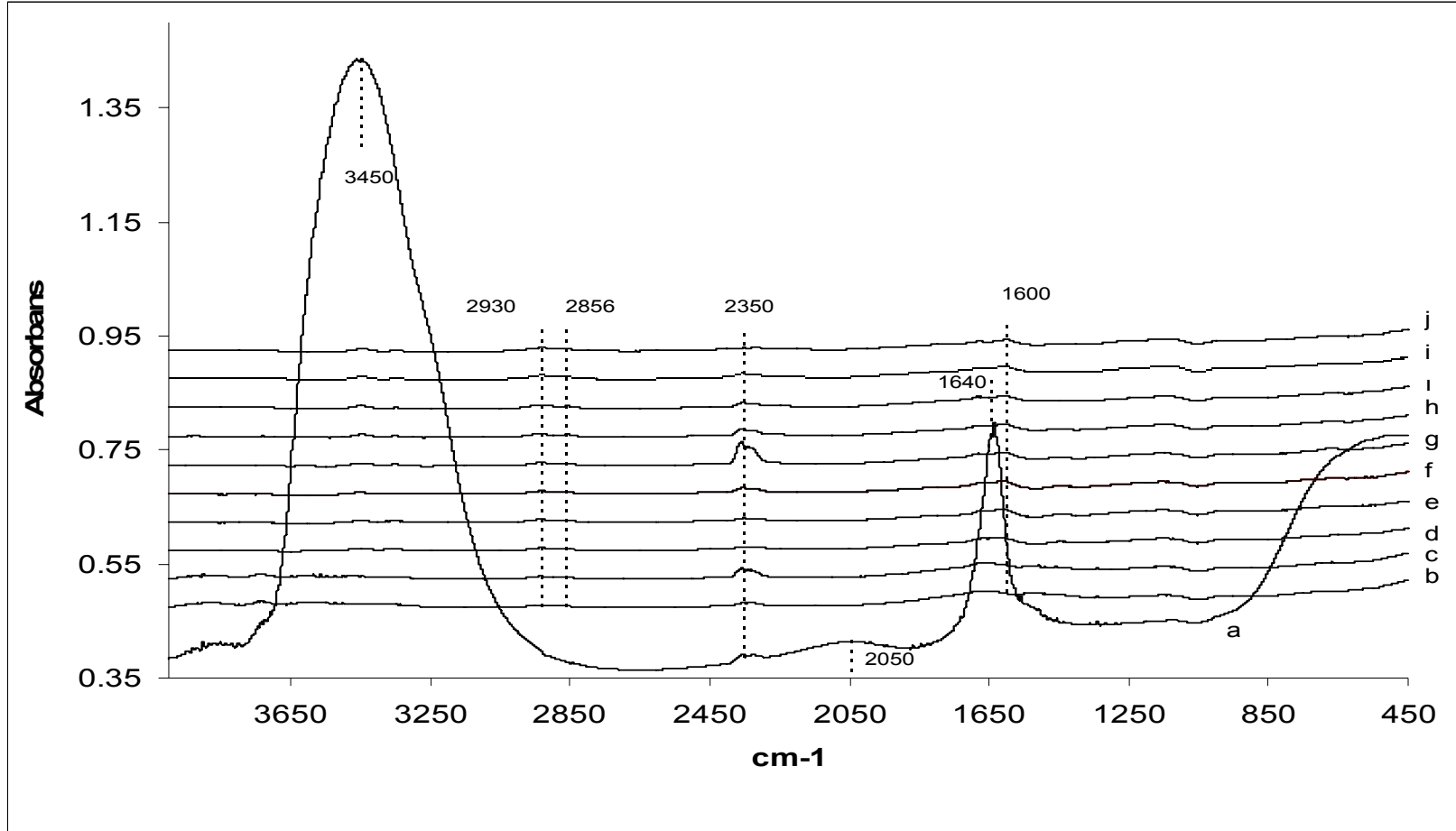


Şekil 4.6. %1Cu/Al₂O₃ katalizörünün 150°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk, h) 20.dk, i) 25.dk, j) 30.dk, k) 35.dk

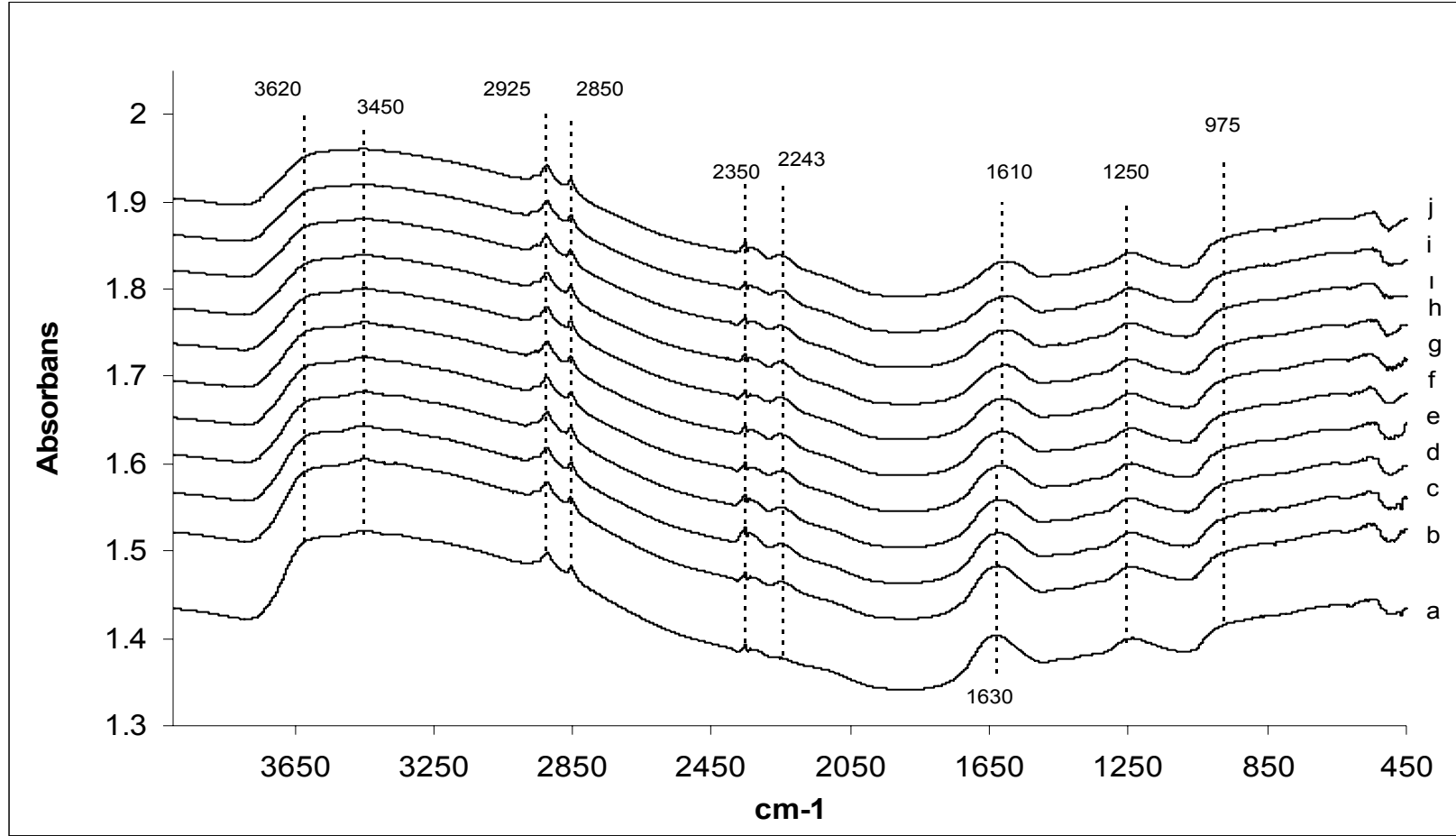
Şekil 4.7’de %1Cu/Al₂O₃ katalizörünün 200°C’deki spektrumu gösterilmektedir. Başlangıç anında 3450 cm⁻¹ dalga boyunda görülen OH gerilim titreşim bandı 2. dakikadan itibaren kaybolurken, çok şiddetli olmasa da bütün zamanlarda CH gerilim titreşim bandı (2856-2930 cm⁻¹), CO₂ (2350 cm⁻¹) pikleri gözlenmiştir. Bunun yanı sıra başlangıç anında 1640 cm⁻¹’de kuvvetli bir C=O gerilme titreşim piki gözlenmiştir. Yine başlangıç anında 2050 cm⁻¹’de hafif bir çıkıntı şeklinde görülen pikin de CO’ya ait olduğu düşünülmektedir. 2. dakikadan itibaren 1600 cm⁻¹ ‘de görülen pikin 100 °C sıcaklıkta 1592 cm⁻¹’de görülen adsorplanmış ürenin NH₂ eğilme gerilimi olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.8’de %1Cu/Al₂O₃ katalizörünün 250°C’deki spektrumu gösterilmektedir. Bu sıcaklıkta OH gerilim titreşim bandı (3620-3450 cm⁻¹), CH gerilim titreşim bandı (2850-2925 cm⁻¹), CO₂ (2350 cm⁻¹), NH eğilme titreşim piki (1610-1630 cm⁻¹), 975-1250 cm⁻¹’de amonyak piklerinin yanı sıra 2243 cm⁻¹’de izosiyanat [26] (-NCO) bileşiğine ait pik de gözlenmeye başlanmıştır.

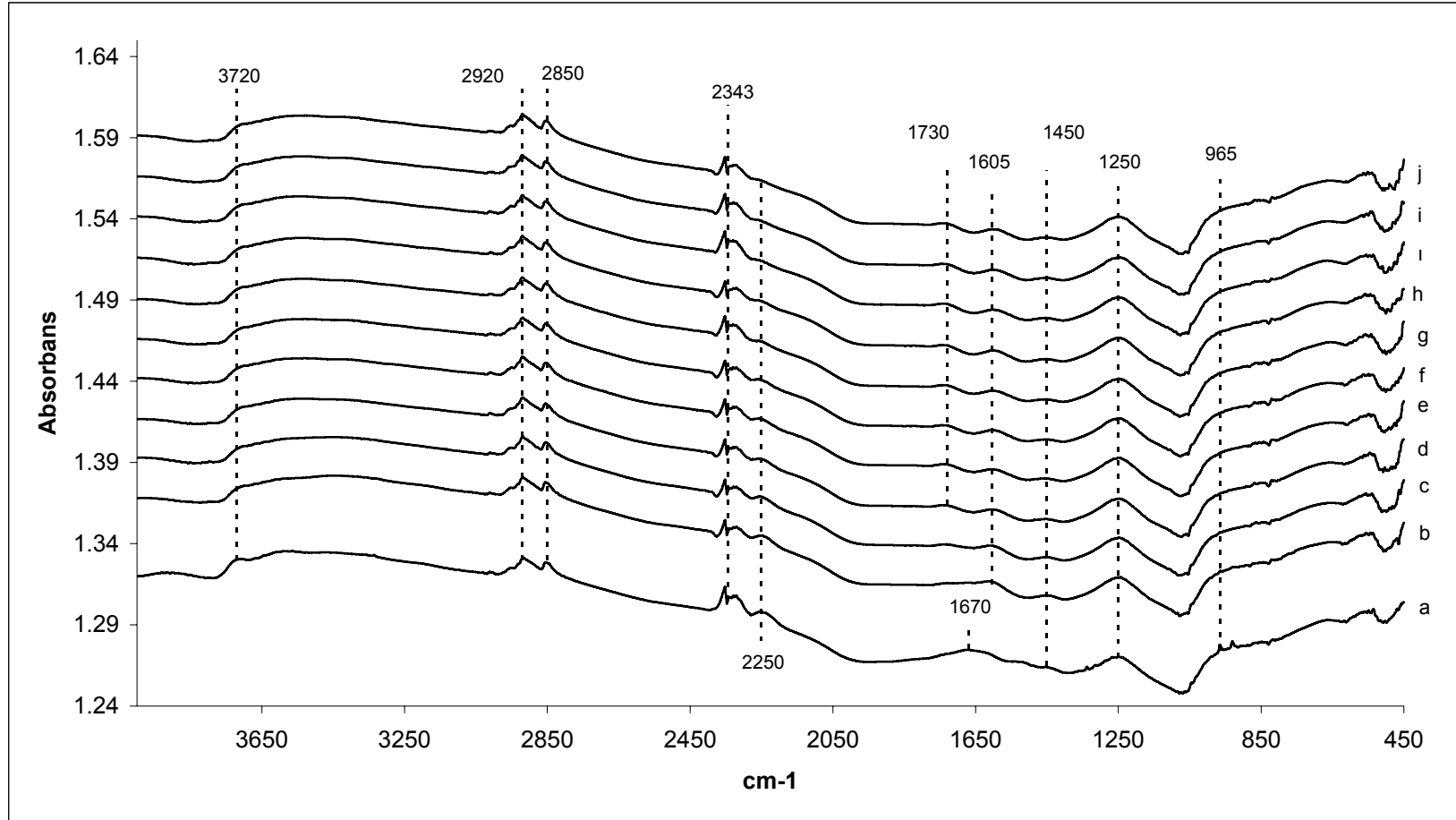
Şekil 4.9’da %1Cu/Al₂O₃ katalizörünün 300°C’deki spektrumu gösterilmektedir. Bu katalizörün 250°C’deki spektrumuna benzer olarak OH gerilim titreşim bandı (3720 cm⁻¹), CH gerilim titreşim bandı (2850-2920 cm⁻¹), CO₂ (2350 cm⁻¹) pikleri gözlenmiştir. Bunun yanı sıra 250°C’de gözlenmeye başlanan izosiyanat piki 300°C’nin başlangıç anlarında da görülmeye devam etmiştir. Zamanla şiddeti azalmasına rağmen gözlenmeye devam etmiştir. Başlangıç anında 1670 cm⁻¹ dalga boyunda görülen C=O gerilme titreşim piki daha sonraki zamanlarda 1730 cm⁻¹ dalga boyunda gözlenmiştir. 1605 cm⁻¹’de ise adsorplanmış ürenin NH₂ eğilme gerilimi gözlenmiştir. Yine 250°C’deki spektruma benzer olarak 975-1250 cm⁻¹’de amonyak pikleri ile 100°C görülen ve amonyuma ait (1450 cm⁻¹) olduğu düşünülen pik bu sıcaklıkta tekrar gözlenmiştir.



Şekil 4.7. %1Cu/Al₂O₃ katalizörünün 200°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk, h) 20.dk, i) 25.dk, i) 30.dk, j)35.dk



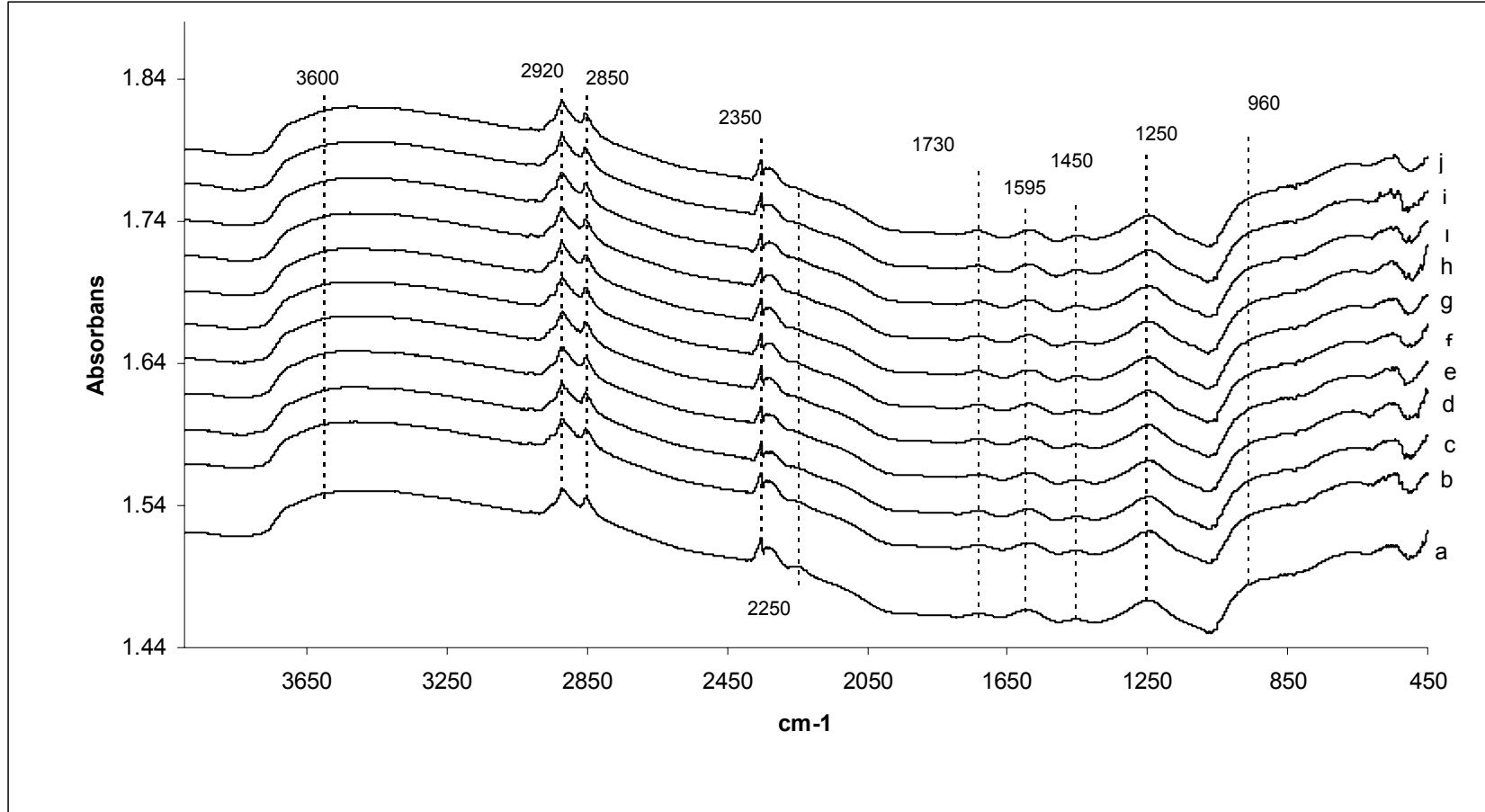
Şekil 4.8. %1Cu/Al₂O₃ katalizörünün 250°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk, h) 20.dk, ı) 25.dk, i) 30.dk, j)35.dk



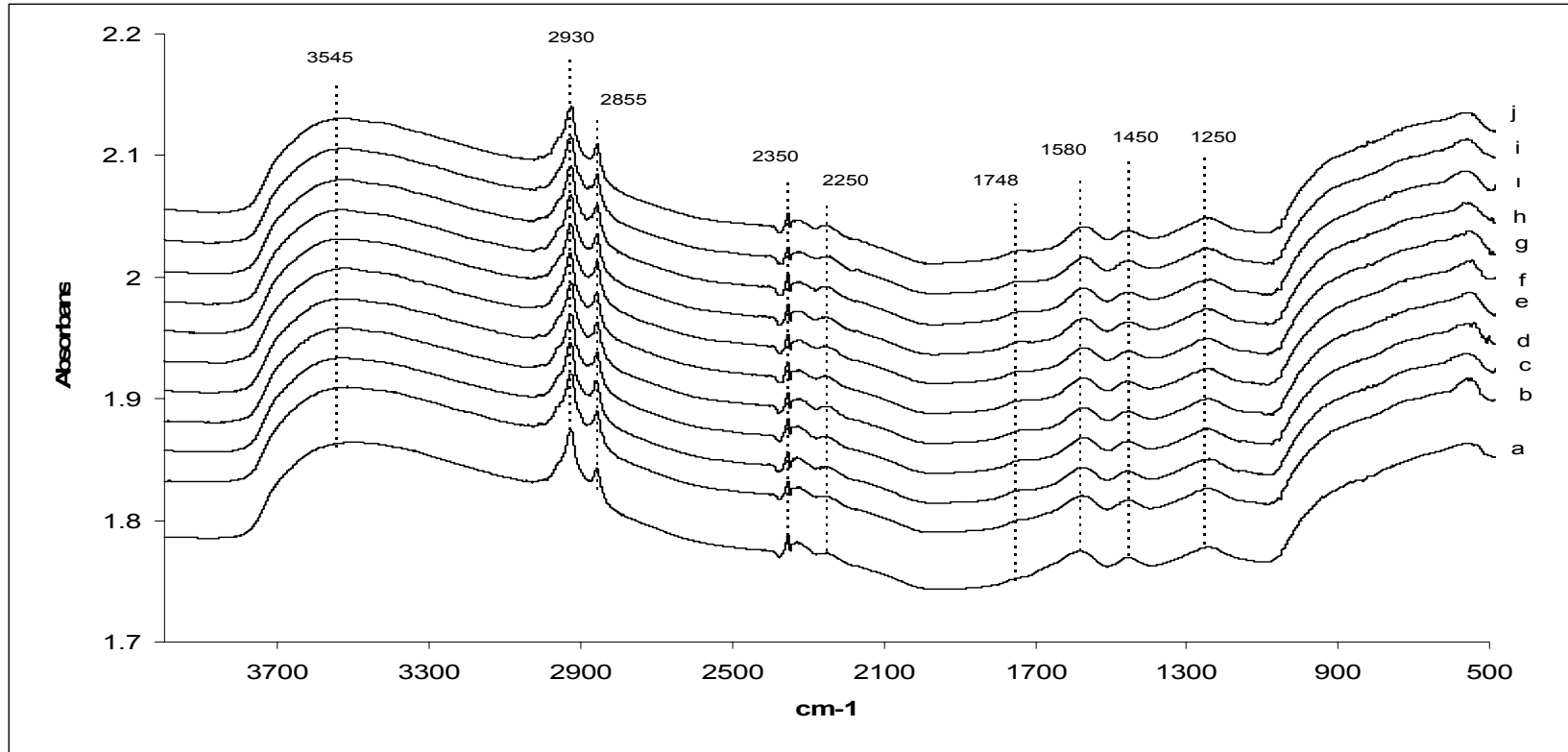
Şekil 4.9. %1Cu/Al₂O₃ katalizörünün 300°C’deki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk, h) 20.dk, ı) 25.dk, i) 30.dk, j)35.dk

Şekil 4.10'da %1Cu/Al₂O₃ katalizörünün 350°C'daki spektrumu gösterilmektedir. Bu sıcaklıkta OH gerilim titreşim bandı (3600 cm⁻¹), CH gerilim titreşim bandı (2850-2920 cm⁻¹), CO₂ (2350 cm⁻¹) pikleri gözlenmiştir. İzosiyanata ait (2250 cm⁻¹) pik şiddeti oldukça azalmasına rağmen gözlenirken, C=O gerilme titreşim piki 1730 cm⁻¹ dalga boyunda, adsorplanmış ürenin NH₂ eğilme gerilimi 1595 cm⁻¹ dalga boyunda, amonyak pikleri 960-1250 cm⁻¹ dalga boyunda ve amonyuma ait (1450 cm⁻¹) olduğu düşünülen pik bu sıcaklıkta bütün zamanlarda gözlenmiştir.

Şekil 4.11'de %1Cu/Al₂O₃ katalizörünün 400°C'daki spektrumu gösterilmektedir. Bu sıcaklıkta diğer sıcaklıklarda olduğu gibi OH gerilim titreşim bandı (3545 cm⁻¹), CH gerilim titreşim bandı (2855-2930 cm⁻¹), CO₂ (2350 cm⁻¹) pikleri gözlenmiştir. Ayrıca izosiyanata ait (2250 cm⁻¹) pik tekrardan ve bütün zamanlarda gözlenmiştir. Bunun yanı sıra C=O gerilme titreşim piki 1748 cm⁻¹ dalga boyunda, adsorplanmış ürenin NH₂ eğilme gerilimi 1580 cm⁻¹ dalga boyunda, amonyak piki 1250 cm⁻¹ dalga boyunda ve amonyuma ait (1450 cm⁻¹) olduğu düşünülen bütün zamanlarda gözlenmiştir.



Şekil 4.10. %1Cu/Al₂O₃ katalizörünün 350°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk, h) 20.dk, i) 25.dk, j) 30.dk, j)35.dk

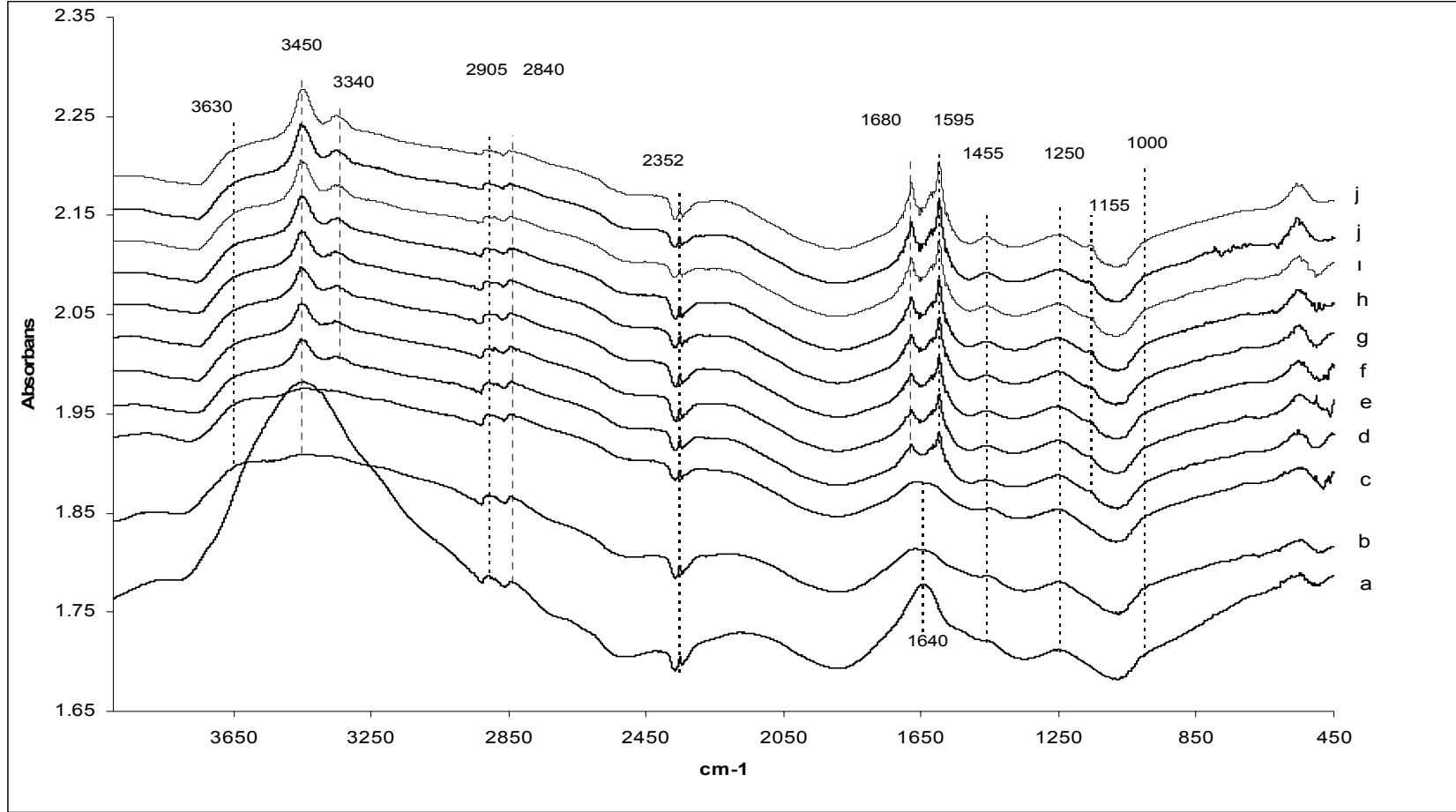


Şekil 4.11. %1Cu/Al₂O₃ katalizörünün 400°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk, h) 20.dk, i) 25.dk, j) 30.dk, k) 35.dk

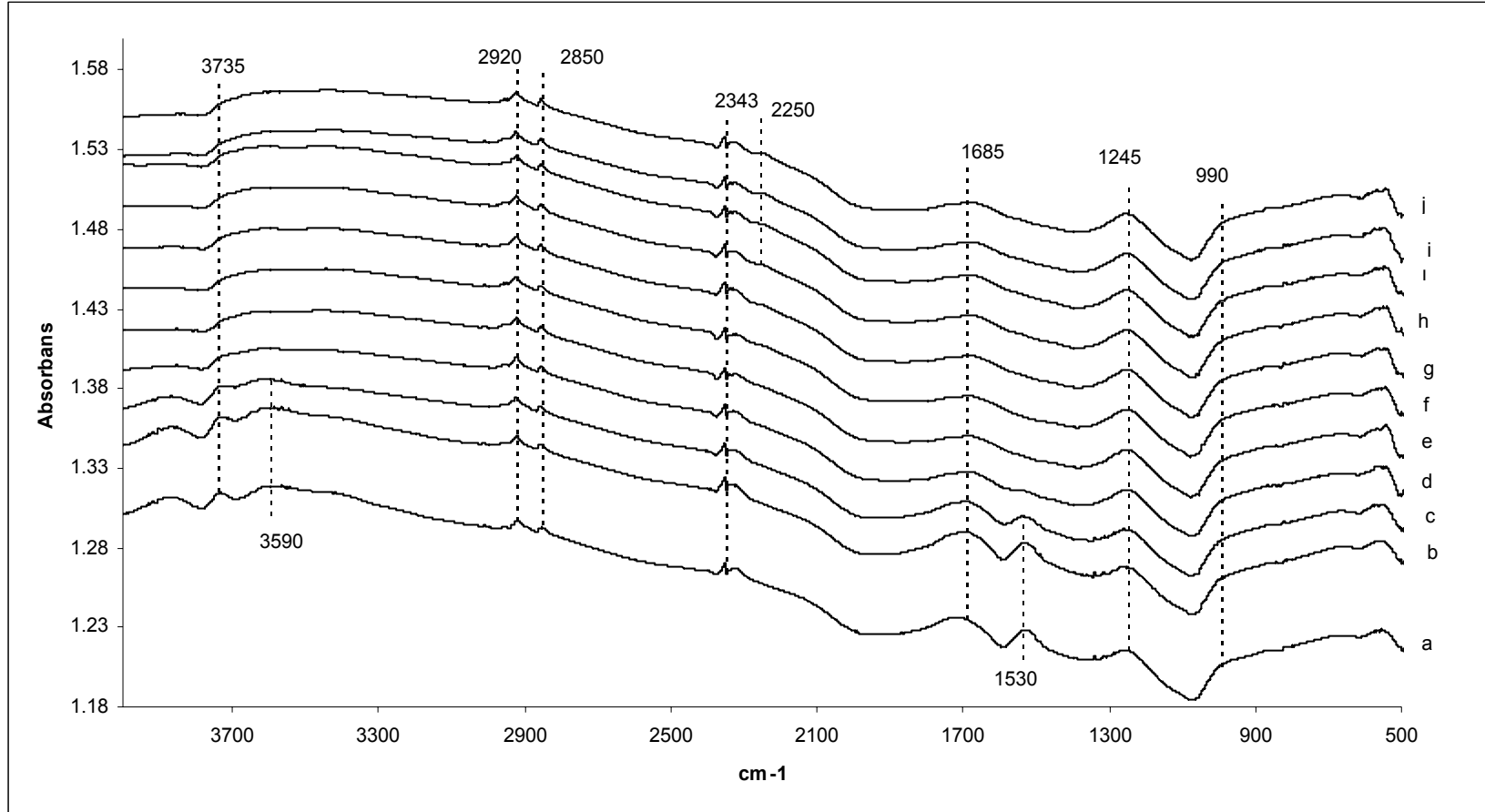
Şekil 4.12’de %2Cu/Al₂O₃ katalizörünün 100°C’deki spektrumu gösterilmektedir. Bu sıcaklıkta OH gerilim titreşim bandı 3630 cm⁻¹ dalga boyunda tüm zamanlarda gözlenirken 3450 cm⁻¹ dalga boyunda sadece ilk iki dakikada gözlenmiştir. Daha sonra 3340–3450 cm⁻¹ dalga boyunda N-H gerilimi 35. dakikaya kadar gözlenmiştir. Bunların yanı sıra CH gerilim titreşim bandı (2840–2905 cm⁻¹), deney ortamında CO₂ (2352 cm⁻¹) pikleri gözlenmiştir. Bunun yanı sıra C=O gerilme titreşim piki 1640–1680 cm⁻¹ dalga boyu aralığında, adsorplanmış ürenin NH₂ eğilme gerilimi 1595 cm⁻¹ dalga boyunda, amonyak piki 1000-1250 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ve amonyum piki (1450 cm⁻¹) gözlenmiştir.

Şekil 4.13’te %2Cu/Al₂O₃ katalizörünün 150°C’deki spektrumu gösterilmektedir. Bu sıcaklıkta iki farklı dalga boyunda OH gerilim titreşim bantları gözlenmiştir. 3590 cm⁻¹ dalga boyunda pik 4. dakikaya kadar varlığını korurken 3735 cm⁻¹ dalga boyundaki pik başlangıç anından son zamana kadar varlığını korumuştur. Bu piklerin yanı sıra CH gerilim titreşim bandı (2850–2920 cm⁻¹), CO₂ (2343 cm⁻¹) piki, C=O gerilme titreşim piki(1685 cm⁻¹), 4. dakikaya kadar 1530 cm⁻¹ dalga boyunda melamin piki 1250-990 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ise amonyak piki gözlenmiştir. Bu sıcaklığın son zamanlarından itibaren 2250 cm⁻¹ dalga boyunda izosiyanat bileşiğine ait pik gözlenmeye başlamıştır.

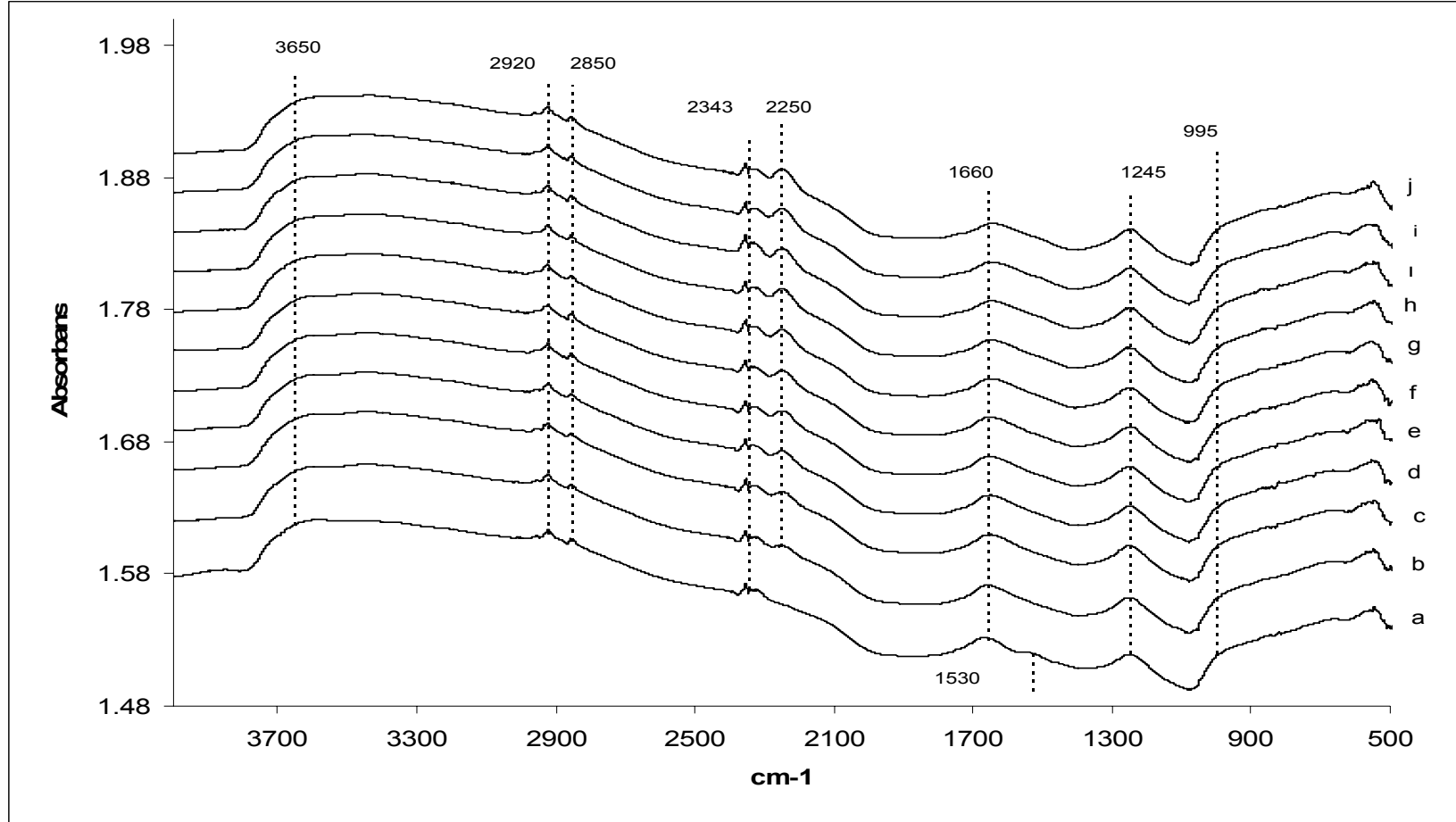
Şekil 4.14’te %2Cu/Al₂O₃ katalizörünün 200°C’deki spektrumu gösterilmektedir. Bir önceki sıcaklıkta da gözlenen OH gerilim titreşimi (3650 cm⁻¹), CH gerilim titreşim bandı (2850–2920 cm⁻¹), CO₂ (2343 cm⁻¹) piki, C=O gerilme titreşim piki (1660 cm⁻¹), başlangıç anında 1530 cm⁻¹ dalga boyunda melamin piki, 995- 1250cm⁻¹ dalga boyu aralığında ise amonyak piki gözlenmiştir. Bunların yanı sıra 2. dakikadan itibaren 2250 cm⁻¹ dalga boyunda izosiyanata ait pik gözlenmeye başlanmıştır.



Şekil 4.12. $\%2\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün 100°C 'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk, h) 20.dk, i) 25.dk, j) 30.dk, k) 35.dk



Şekil 4.13. $\%2\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün 150°C 'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk, h) 20.dk, i) 25.dk, i) 30.dk, j)35.dk



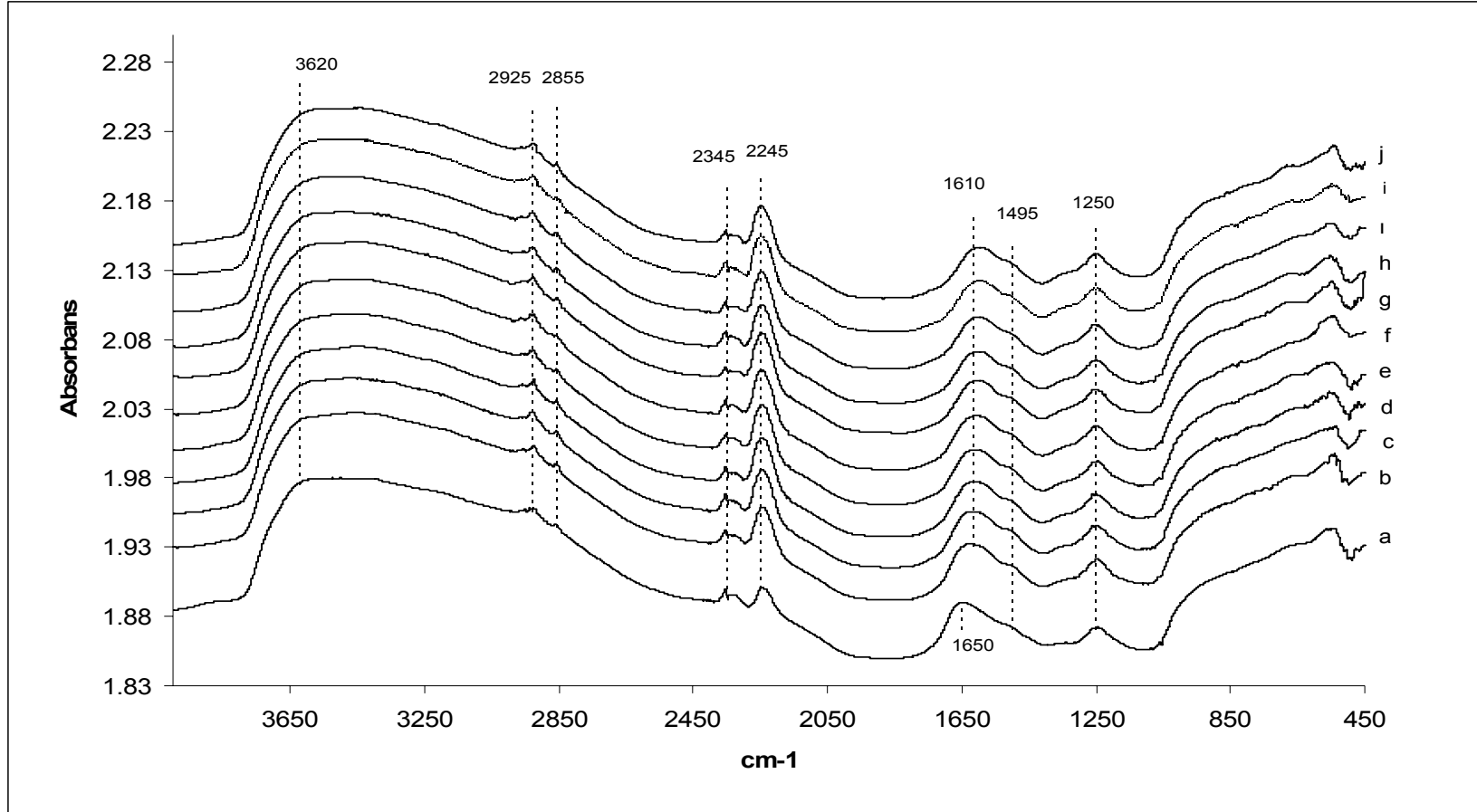
Şekil 4.14. %2Cu/Al₂O₃ katalizörünün 200°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk, h) 20.dk, i) 25.dk, j) 30.dk, j) 35.dk

Şekil 4.15'te de %2Cu/Al₂O₃ katalizörünün 250°C'daki spektrumu gösterilmektedir. 200°C'deki spektrumlardan çok farklı bir sonuç göstermemekle birlikte yine OH gerilim titreşimi (3620 cm⁻¹), CH gerilim titreşim bandı (2855–2925 cm⁻¹), CO₂ (2345 cm⁻¹) piki, sadece başlangıç anında C=O gerilme titreşim piki (1650 cm⁻¹), 2. dakikadan itibaren 1610 cm⁻¹ dalga boyunda adsorplanmış ürenin NH₂ eğilme gerilimi, 1495 cm⁻¹ dalga boyunda imin grubu (C=NH) ve 1250cm⁻¹ dalga boyu aralığında ise amonyak piki gözlenmiştir. Bunun yanı sıra izosiyanata ait pik en şiddetli değerine bu sıcaklıkta ulaşmıştır.

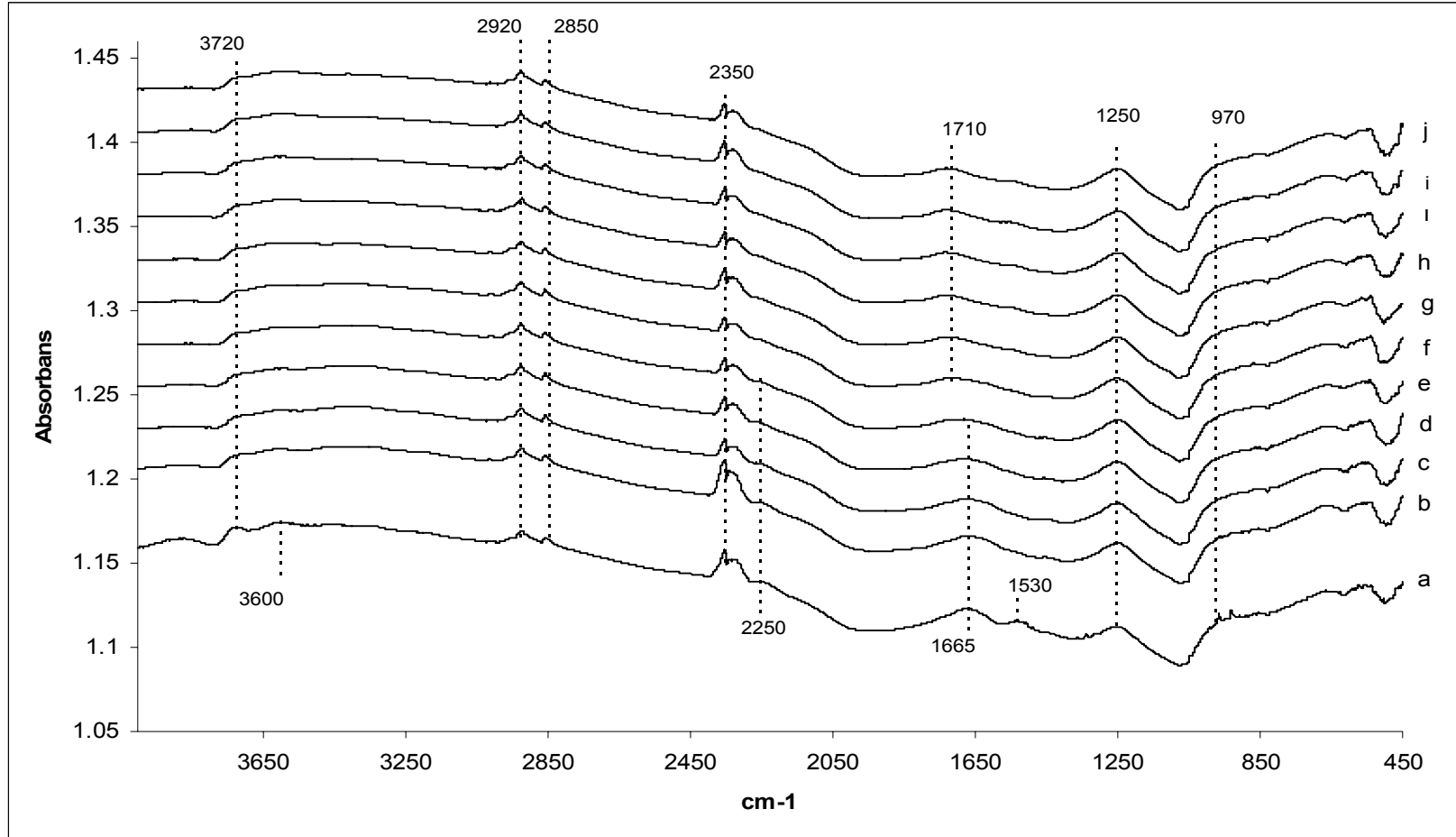
Şekil 4.16'da %2Cu/Al₂O₃ katalizörünün 300°C'daki spektrumu gösterilmektedir. OH gerilim titreşimine ait bant başlangıç anında 3600 cm⁻¹ dalga boyundayken daha sonraki zamanlarda 3720 cm⁻¹ dalga boyunda görülmüştür. Ayrıca yine bütün sıcaklıklarda görülen CH gerilim titreşim bandı (2850–2920 cm⁻¹), CO₂ (2350 cm⁻¹) piki bu sıcaklıkta da gözlenmiştir. 8. dakikaya kadar 1665 cm⁻¹dalga boyunda gözlenen C=O gerilme titreşim piki bu dakikadan sonra 1710 cm⁻¹'de görülmeye başlanmıştır. Başlangıç anında 1530 cm⁻¹ dalga boyunda melamin ve türevlerine ait bir pik ve yine 8. dakikaya kadar izosiyanat piki bu sıcaklıkta gözlenmiştir. Bunlara ek olarak 970-1250cm⁻¹ dalga boyu aralığında ise amonyak piki gözlenmiştir.

Şekil 4.17'de %2Cu/Al₂O₃ katalizörünün 350°C'daki spektrumu gösterilmektedir. Bu sıcaklıkta ve farklı zamanlarda alınan spektrumlarda da diğer sıcaklıklarda olduğu gibi OH gerilim titreşimine ait bant (3720 cm⁻¹), CH gerilim titreşim bandı (2850–2925 cm⁻¹), CO₂ (2350 cm⁻¹) piki, C=O gerilme titreşim piki (1670-1710 cm⁻¹) ve amonyak piki (970-1250cm⁻¹) gözlenmiştir. Sadece başlangıç anında çok hafif de olsa izosiyanat piki (2250 cm⁻¹) görülmüştür.

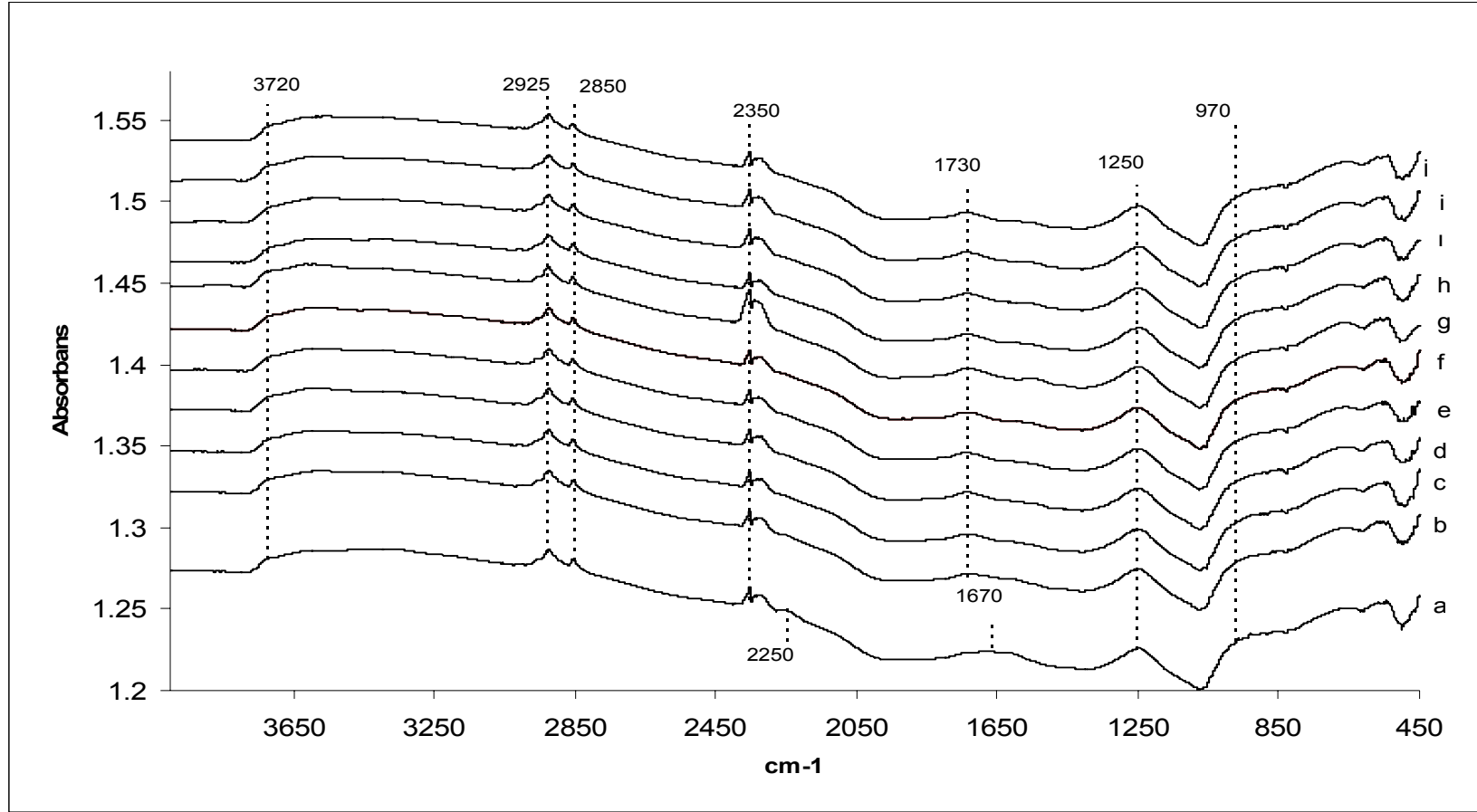
Şekil 4.18'de %2Cu/Al₂O₃ katalizörünün 400°C'daki spektrumu gösterilmektedir. Bu sıcaklıktaki OH gerilim titreşimine ait bant (3720 cm⁻¹), CH gerilim titreşim bandı (2850–2920 cm⁻¹), CO₂ (2350 cm⁻¹) piki, C=O gerilme titreşim piki (1740 cm⁻¹), melamin piki (1540 cm⁻¹) ve amonyak piki (965-1245cm⁻¹) gözlenmiştir.



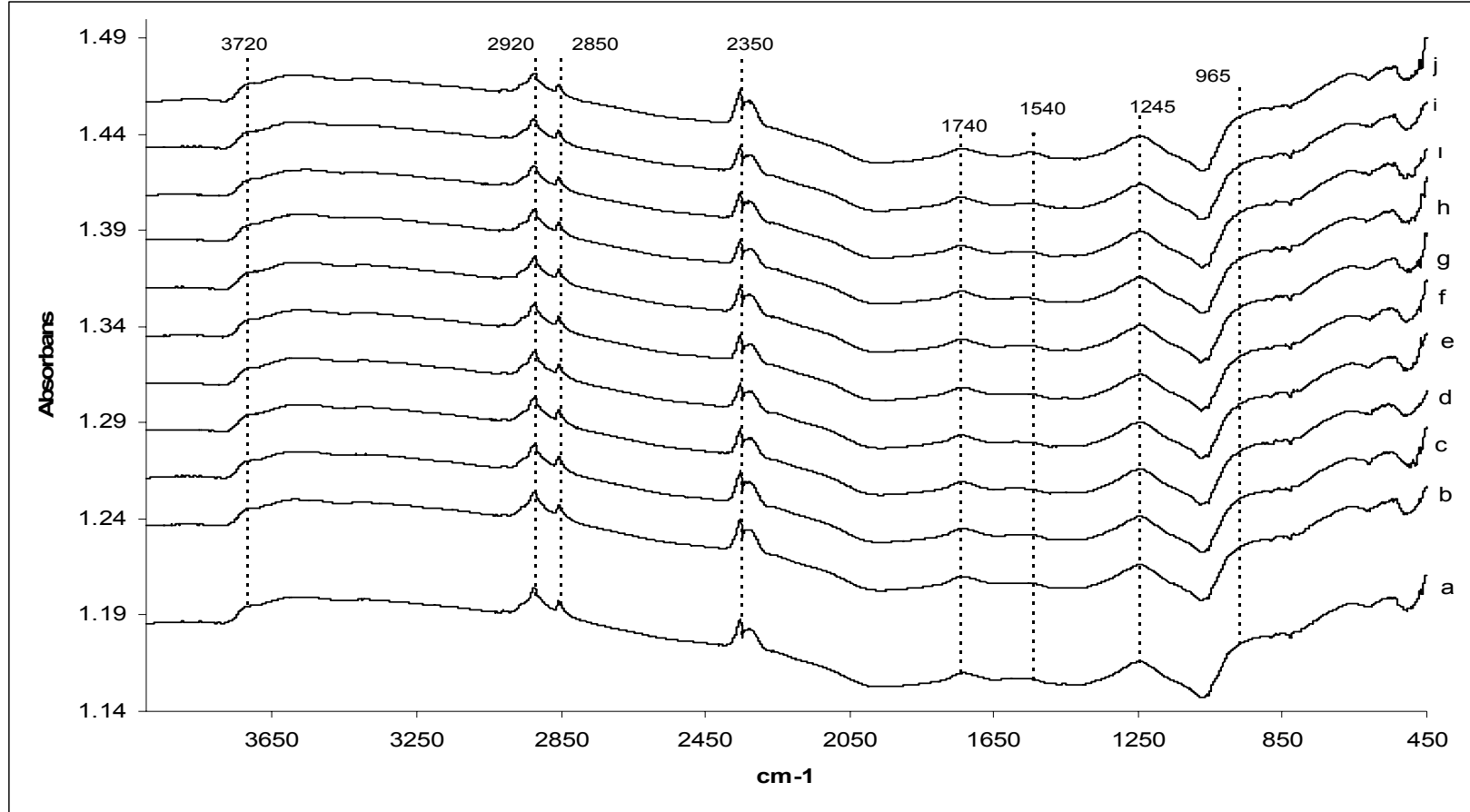
Şekil 4.15. %2Cu/Al₂O₃ katalizörünün 250°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk, h) 20.dk, i) 25.dk, i) 30.dk, j)35.dk



Şekil 4.16. %2Cu/Al₂O₃ katalizörünün 300°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk, h) 20.dk, i) 25.dk, j) 30.dk, j)35.dk



Şekil 4.17. %2Cu/Al₂O₃ katalizörünün 350°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk, h) 20.dk, i) 25.dk, j) 30.dk, k) 35.dk



Şekil 4.18. %2Cu/Al₂O₃ katalizörünün 400°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk, h) 20.dk, i) 25.dk, i) 30.dk, j)35.dk

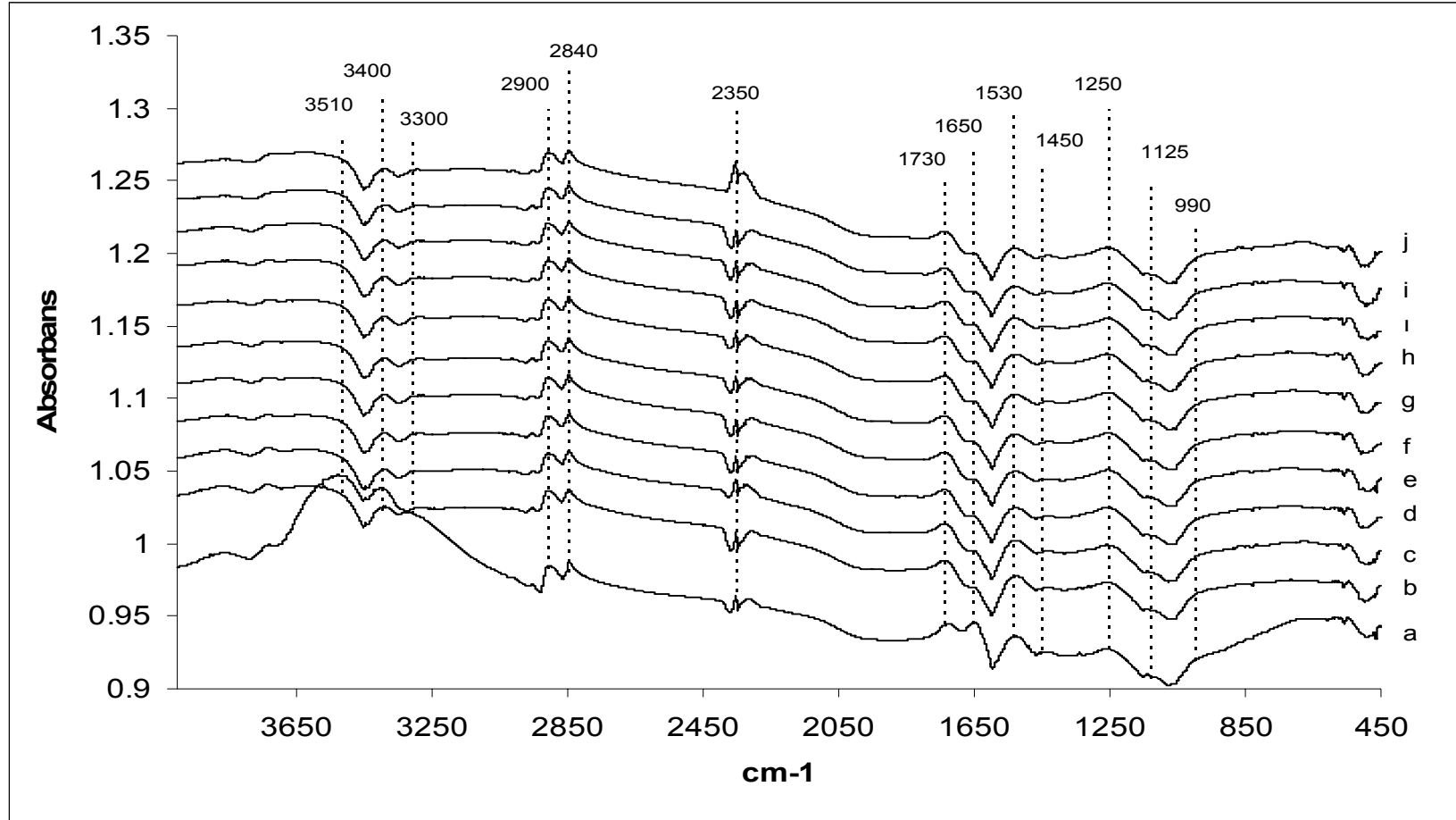
Şekil 4.19'da %2Ag/Al₂O₃ katalizörünün 100°C'daki spektrumu gösterilmektedir. 3300–3500 cm⁻¹ dalga boyu aralığında N-H gerilimine ait pikler gözlenmiştir. Bunun yanı sıra 2840–2900 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ise CH gerilme bandı, 35. dakikaya kadar ortamda var olan, bu dakikadan sonra ise pozitif hale geçen CO₂ (2350 cm⁻¹) piki görülmüştür. 1650–1730 cm⁻¹ dalga boyu aralığında C=O gerilme titreşimi, 1530 cm⁻¹ dalga boyunda melamin ve türevlerine ait pik, 1450 cm⁻¹ dalga boyunda amonyum iyonuna ait pik ve 990-1250 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ise amonyak piki tespit edilmiştir.

Şekil 4.20'de %2Ag/Al₂O₃ katalizörünün 150°C'daki spektrumu gösterilmektedir. Başlangıç anlarında 3450 cm⁻¹ dalga boyu aralığında görülen OH gerilim bandı, daha sonra 3715 cm⁻¹ dalga boyunda görülmeye başlanmıştır. Ayrıca C-H gerilme bandı her zamanki dalga boyu aralığında (2850–2925 cm⁻¹) gözlenmiştir. CO₂ (2350 cm⁻¹) pikinin yanı sıra 25. dakikadan itibaren çok hafif de olsa izosiyanat piki (2250 cm⁻¹) görülmüştür. 1635cm⁻¹ dalga boyu aralığında C=O gerilme titreşimi ve 990–1250 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ise amonyak piki tespit edilmiştir.

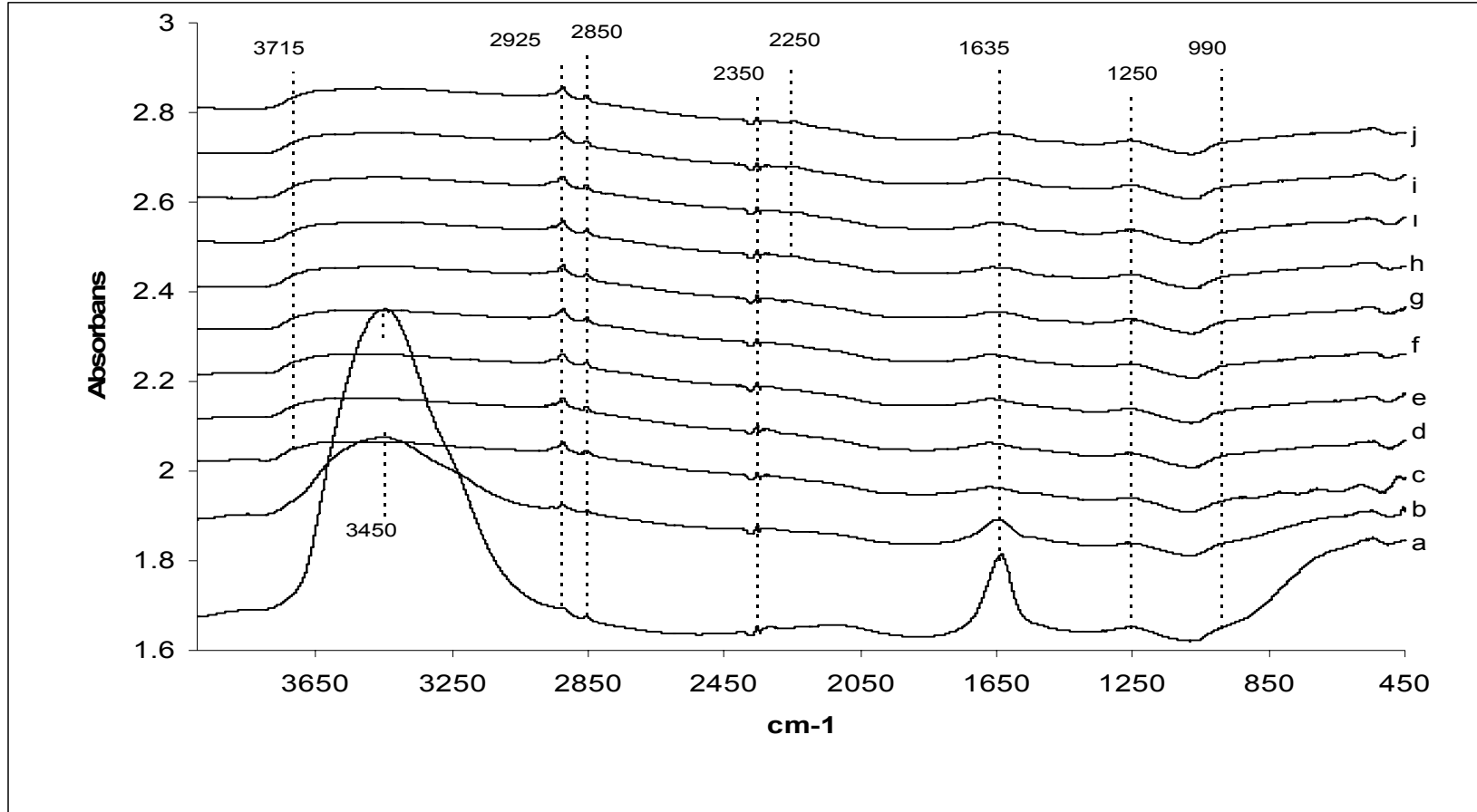
Şekil 4.21'de %2Ag/Al₂O₃ katalizörünün 200°C'daki spektrumu gösterilmektedir. 150°C'de gözlenen piklerin nerdeyse hepsi bu sıcaklıkta tekrar gözlenmiştir. 3450 cm⁻¹ dalga boyu aralığında görülen OH gerilim bandı, daha sonra 3730 cm⁻¹ dalga boyunda görülmüş, C-H gerilme bandı 2855-2925 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ve CO₂ piki 2350 cm⁻¹ dalga boyunda gözlenmiştir. Yine 8. dakikadan itibaren çok hafif de olsa izosiyanat piki (2250 cm⁻¹) görülmüştür. İlk dakikalarda 1640cm⁻¹ dalga boyu aralığında görülen C=O gerilme titreşimi, daha sonra 1660 cm⁻¹'ye kaymıştır. 990–1250 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ise amonyak piki tespit edilmiştir.

Şekil 4.22'de %2Ag/Al₂O₃ katalizörünün 250°C'daki spektrumu gösterilmektedir. Bu sıcaklıkta hem OH gerilim bandı (3650 cm⁻¹) hem de NH gerilim bandı (3330-3450 cm⁻¹) birlikte gözlenmişlerdir. C-H gerilme bandı (2855–2930 cm⁻¹), CO₂ piki (2350 cm⁻¹) ve daha kuvvetli bir şekilde izosiyanat piki (2245 cm⁻¹) gözlenmiştir. 1670cm⁻¹ dalga boyunda C=O gerilme titreşimi ile 1600cm⁻¹ dalga boyunda 4.

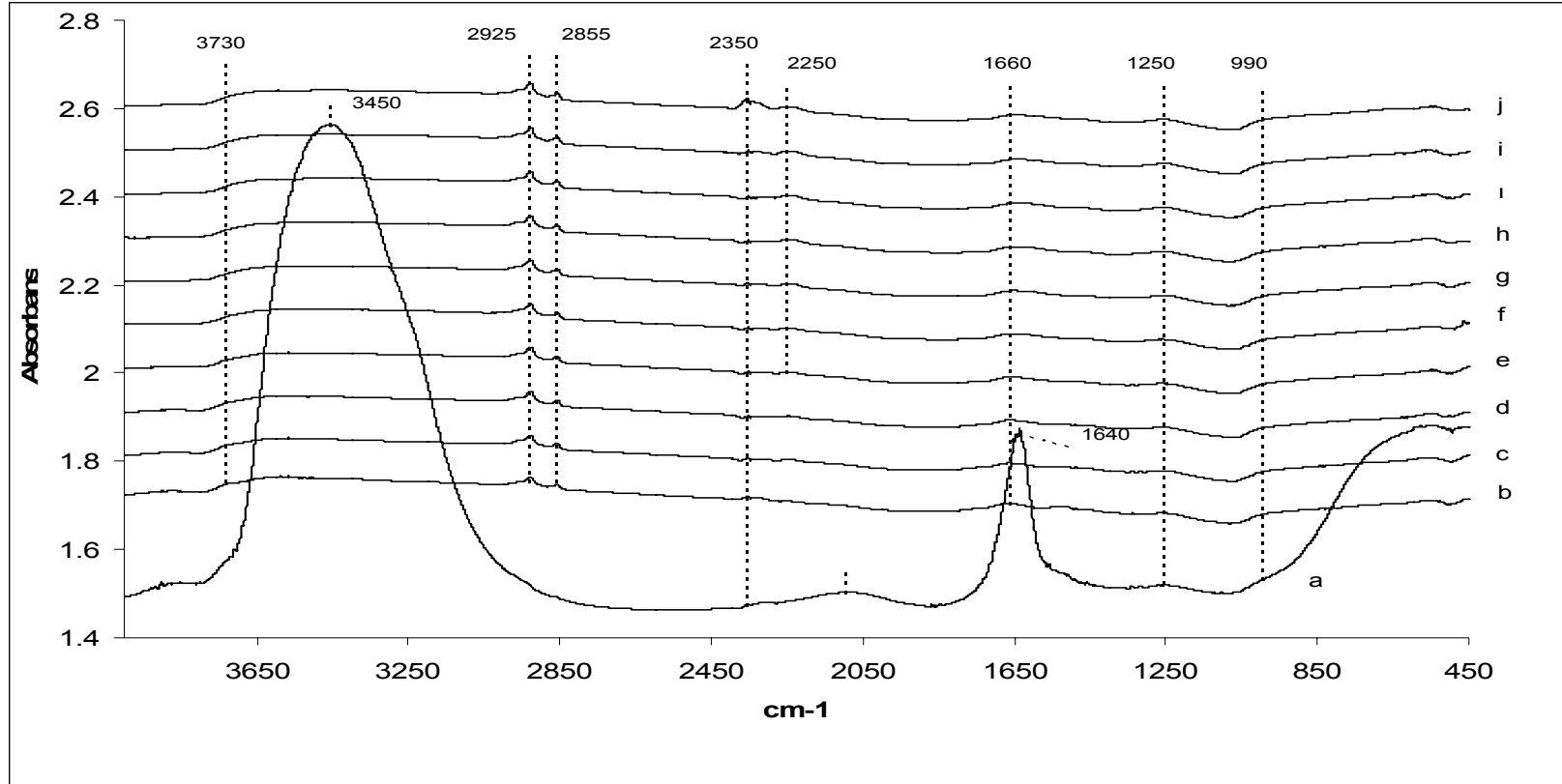
dakikadan itibaren adsorplanmış ürenin NH_2 eğilme gerilimi tespit edilmiştir. Yine $990\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında ise amonyak piki tespit edilmiştir.



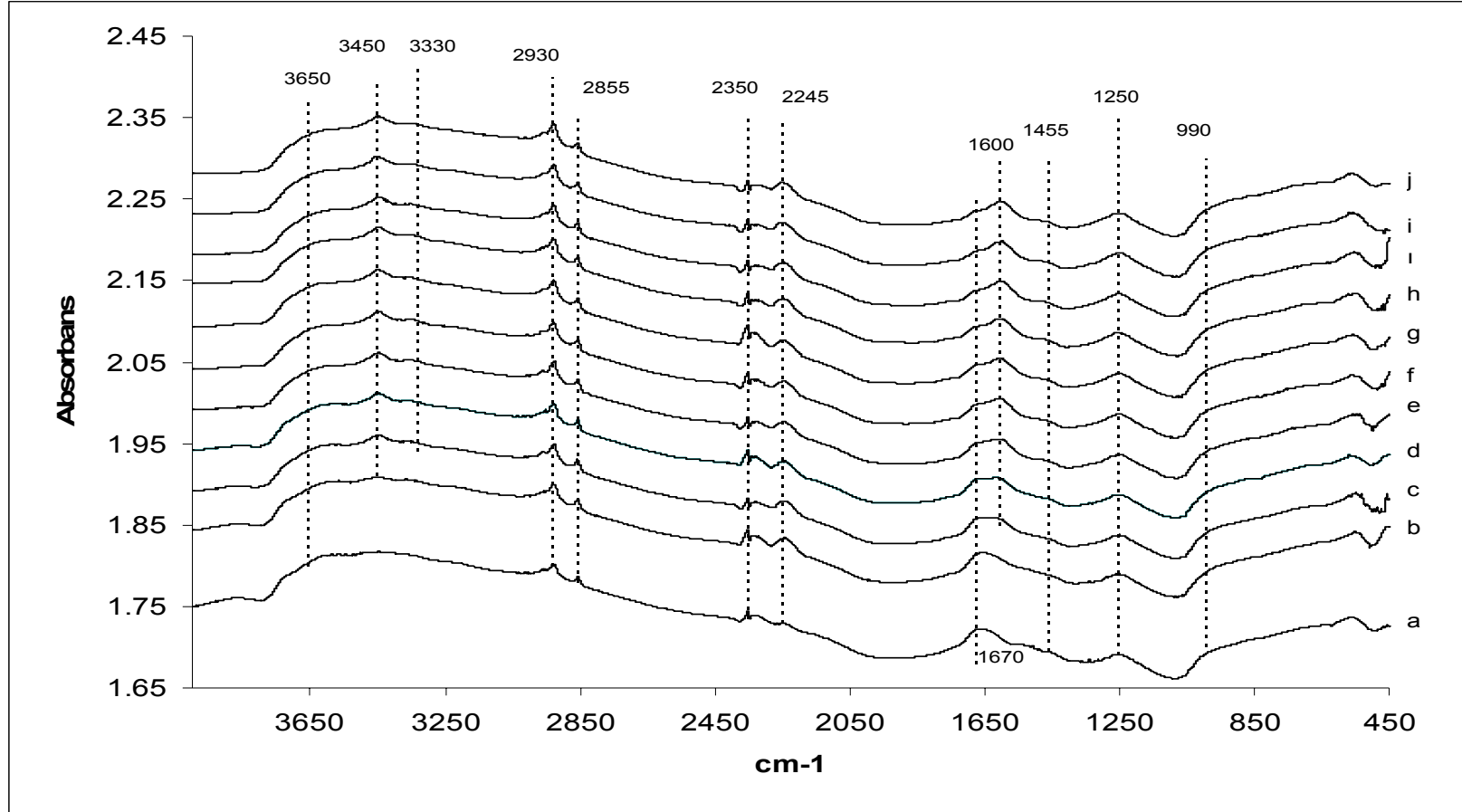
Şekil 4.19. %2Ag/Al₂O₃ katalizörünün 100°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk h) 20.dk, i) 25.dk, j) 30.dk, j) 35.dk



Şekil 4.20. $\%2\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün 150°C 'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk h) 20.dk, i) 25.dk, i) 30.dk, j)35.dk



Şekil 4.21. %2Ag/Al₂O₃ katalizörünün 200°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk h) 20.dk, i) 25.dk, i) 30.dk, j)35.dk

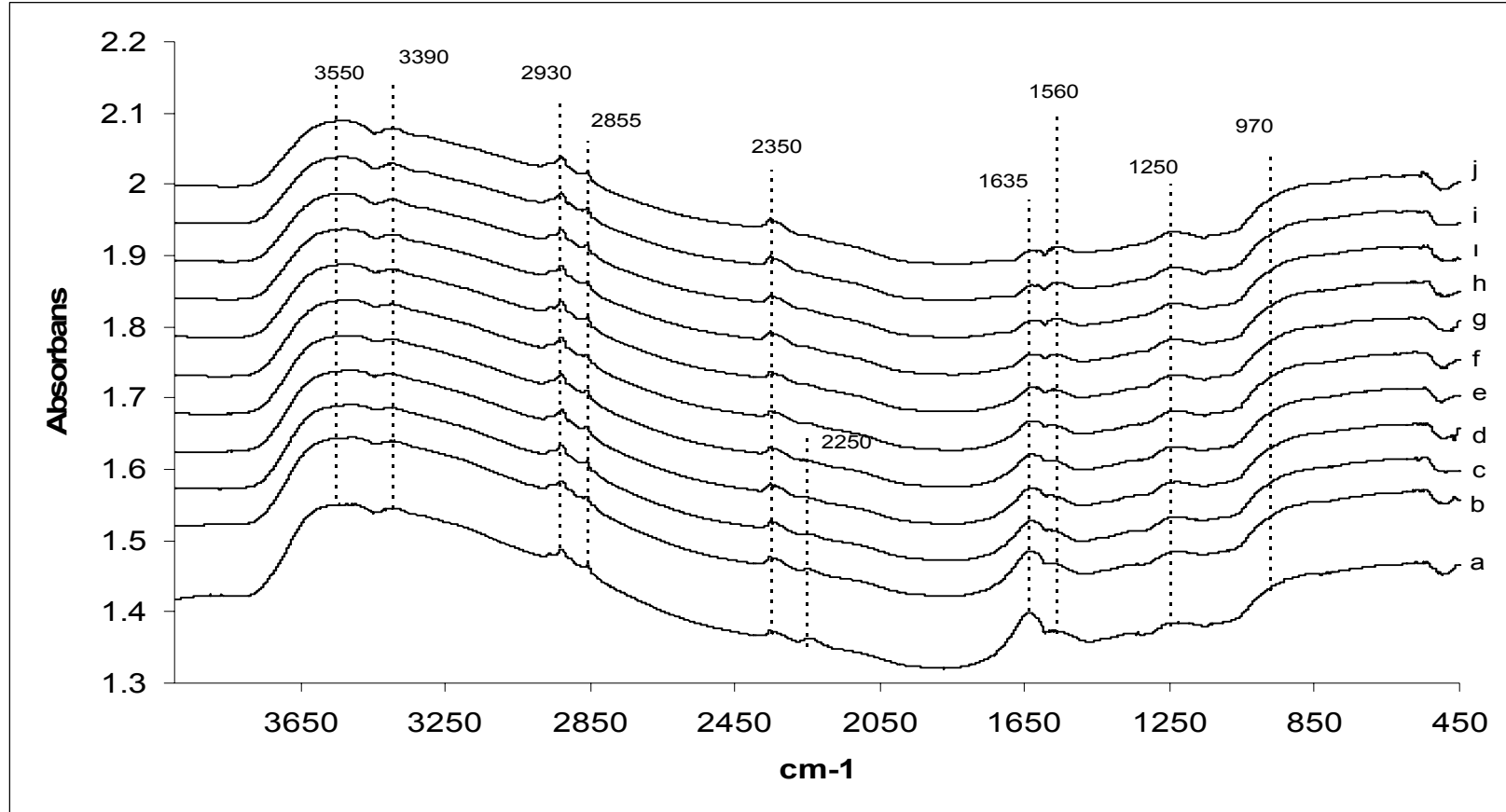


Şekil 4.22. %2Ag/Al₂O₃ katalizörünün 250°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk
h) 20.dk, i) 25.dk, i) 30.dk, j)35.dk

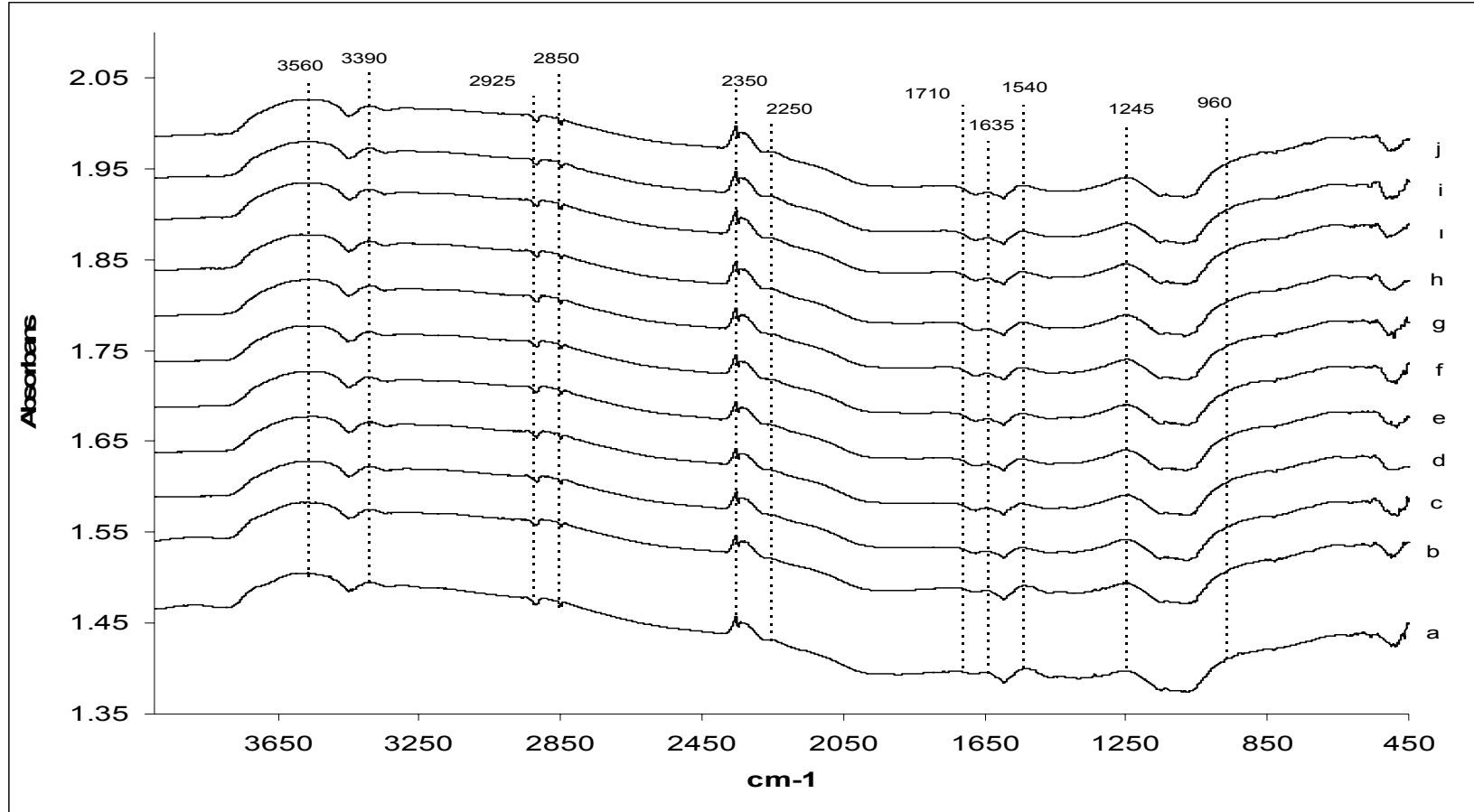
Şekil 4.23’de %2Ag/Al₂O₃ katalizörünün 300°C’deki spektrumu gösterilmektedir. Bu sıcaklıkta OH gerilim bandı (3390–3550 cm⁻¹), C-H gerilme bandı (2855–2930 cm⁻¹), CO₂ piki (2350 cm⁻¹), 1635 cm⁻¹ dalga boyunda C=O gerilme titreşimi, 1560cm⁻¹ dalga boyunda melamin ve türevleri ve 970–1250 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ise amonyak piki tespit edilmiştir. 250°C’de en şiddetli pikini veren izosiyanat bileşiği ise bu sıcaklıkta şiddetini kaybetmeye başlamış ve 10. dakikadan sonra tamamen kaybolmuştur.

Şekil 4.24’de %2Ag/Al₂O₃ katalizörünün 350°C’deki spektrumu gösterilmektedir. Bu sıcaklıkta OH gerilim bandı (3390–3560 cm⁻¹), C-H gerilme bandı (2850–2925 cm⁻¹), CO₂ piki (2350 cm⁻¹), 1635-1710 cm⁻¹ dalga boylarında C=O gerilme titreşimi, 1540cm⁻¹ dalga boyunda melamin ve türevleri ve 960–1250 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ise amonyak piki tespit edilmiştir. Ayrıca çok hafif de olsa 2250 cm⁻¹ dalga boyunda izosiyanat bileşiğinin piki gözlenmiştir.

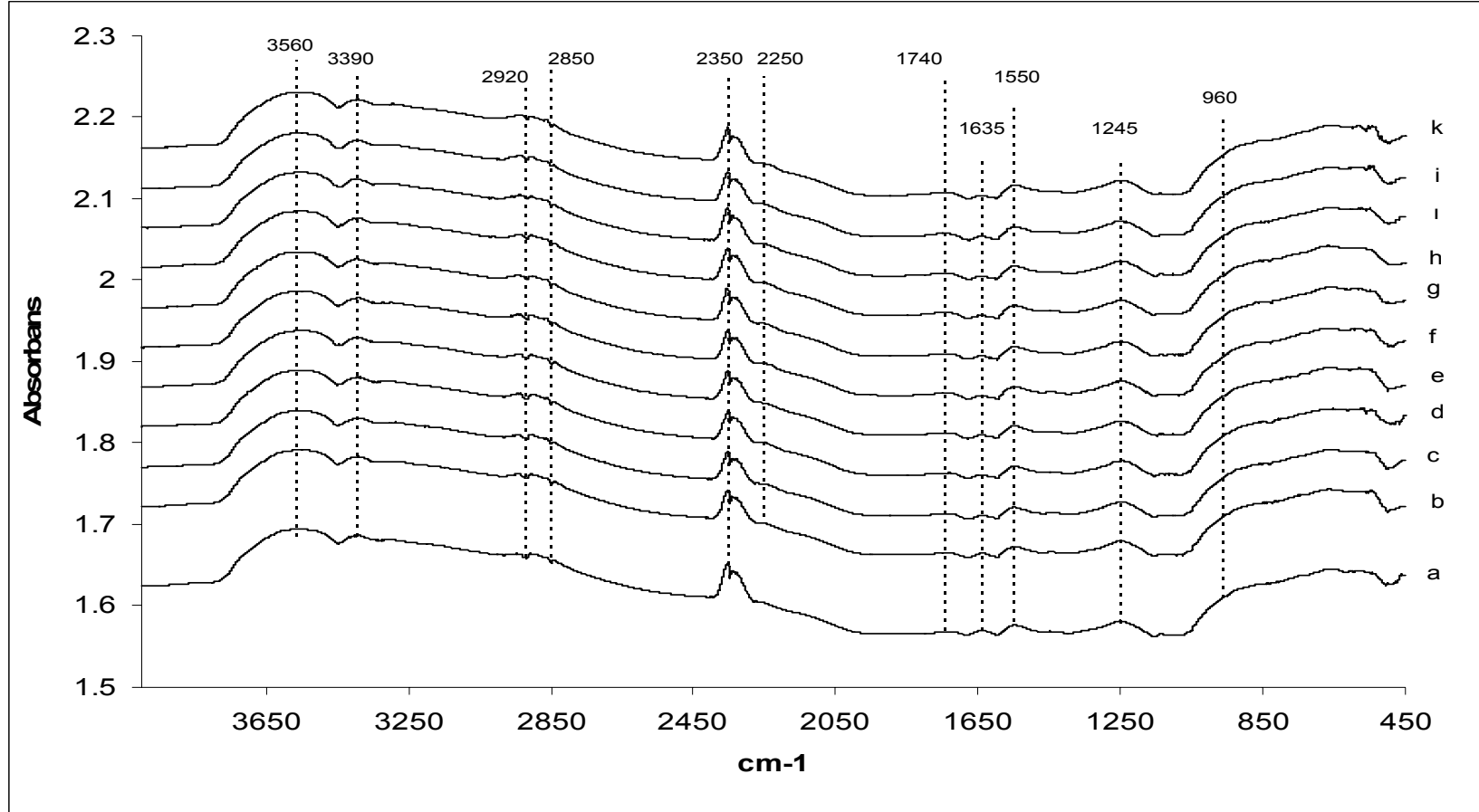
Şekil 4.25’de %2Ag/Al₂O₃ katalizörünün 400°C’deki spektrumu gösterilmektedir. Bu sıcaklıkta OH gerilim bandı (3390–3560 cm⁻¹), C-H gerilme bandı (2850–2920 cm⁻¹), CO₂ piki (2350 cm⁻¹), 1635-1740 cm⁻¹ dalga boylarında C=O gerilme titreşimi, 1550cm⁻¹ dalga boyunda melamin ve türevleri ve 960–1245 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ise amonyak piki tespit edilmiştir. Bu piklere ek olarak 2250 cm⁻¹ ‘de çok hafif de olsa izosiyanat piki yeniden gözlenmeye başlanmıştır.



Şekil 4.23. $\%2\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün 300°C 'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk, h) 20.dk, i) 25.dk, j) 30.dk, k) 35.dk



Şekil 4.24. %2Ag/Al₂O₃ katalizörünün 350°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk
h) 20.dk, i) 25.dk, i) 30.dk, j)35.dk

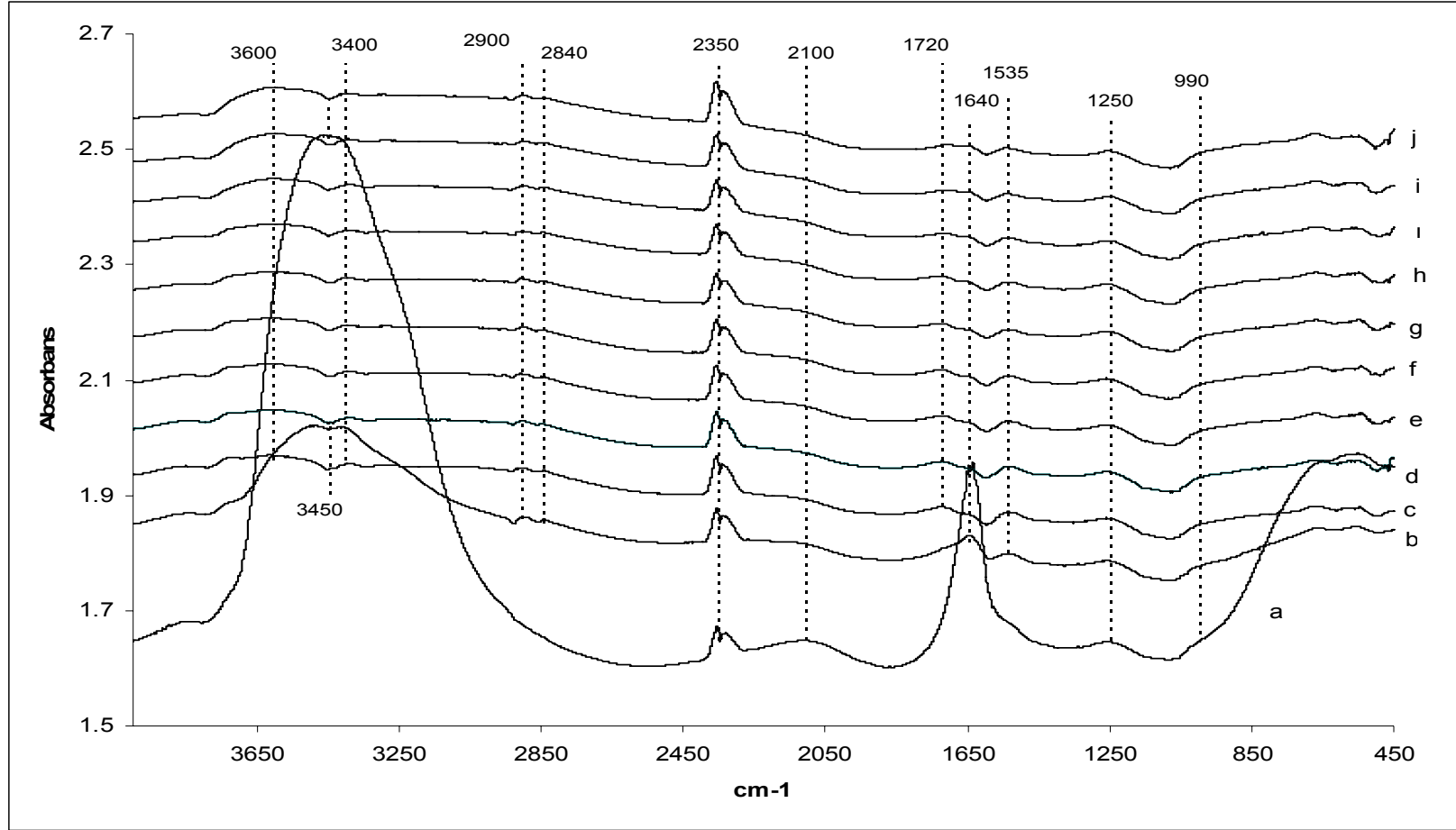


Şekil 4.25. $\%2\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün 400°C 'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk
h) 20.dk, i) 25.dk, i) 30.dk, j)35.dk

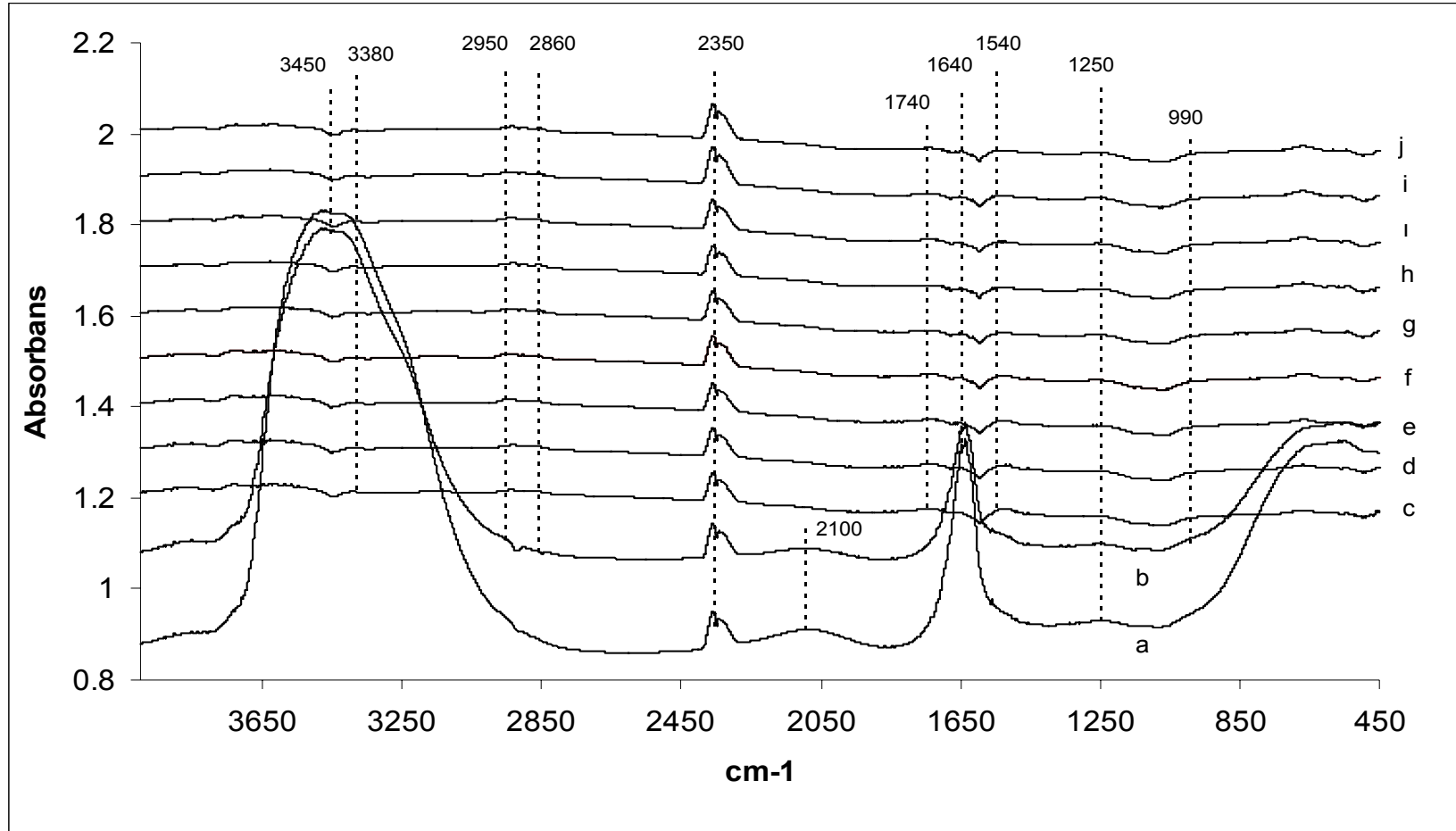
Şekil 4.26'da %1Ag/Al₂O₃ katalizörünün 100°C'daki spektrumu gösterilmektedir. Bu sıcaklıkta OH gerilim bandı 3400–3600 cm⁻¹ arasındaki dalga boylarında gözlenmiştir. Bunun yanı sıra C-H gerilme bandı çok hafif de olsa tespit edilmiştir (2840–2900 cm⁻¹). CO₂ piki (2350 cm⁻¹), 1640-1720 cm⁻¹ dalga boylarında C=O gerilme titreşimi, 2. dakikadan itibaren 1535cm⁻¹ dalga boyunda melamin ve türevleri ve 960–1245 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ise amonyak piki tespit edilmiştir. Bu piklere ek olarak 2100 cm⁻¹ dalga boyunda başlangıç anında daha kuvvetli olup zamanla etkisini kaybeden bir pik daha tespit edilmiştir. Bu pikin siyanid (-CN) bileşiğine ait olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.27'de %1Ag/Al₂O₃ katalizörünün 150°C'daki spektrumu gösterilmektedir. İlk iki dakikalık zaman diliminde 3450 cm⁻¹ dalga boyunda görülen pikin OH gerilim bandına, 3380 cm⁻¹ dalga boyunda gözlenen pikin ise NH gerilim bandına ait olduğu düşünülmektedir. C-H gerilme bandı yine çok hafif de olsa tespit edilmiştir (2860–2950 cm⁻¹). CO₂ piki (2350 cm⁻¹), 1640-1740 cm⁻¹ dalga boylarında C=O gerilme titreşimi, 4. dakikadan itibaren 1535cm⁻¹ dalga boyunda melamin ve türevleri ve 990–1250 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ise amonyak piki tespit edilmiştir. Siyanid (-CN) bileşiğine ait olduğu düşünülen 2100 cm⁻¹'deki pik bu sıcaklıkta sadece başlangıç zamanlarında kaydedilmiştir.

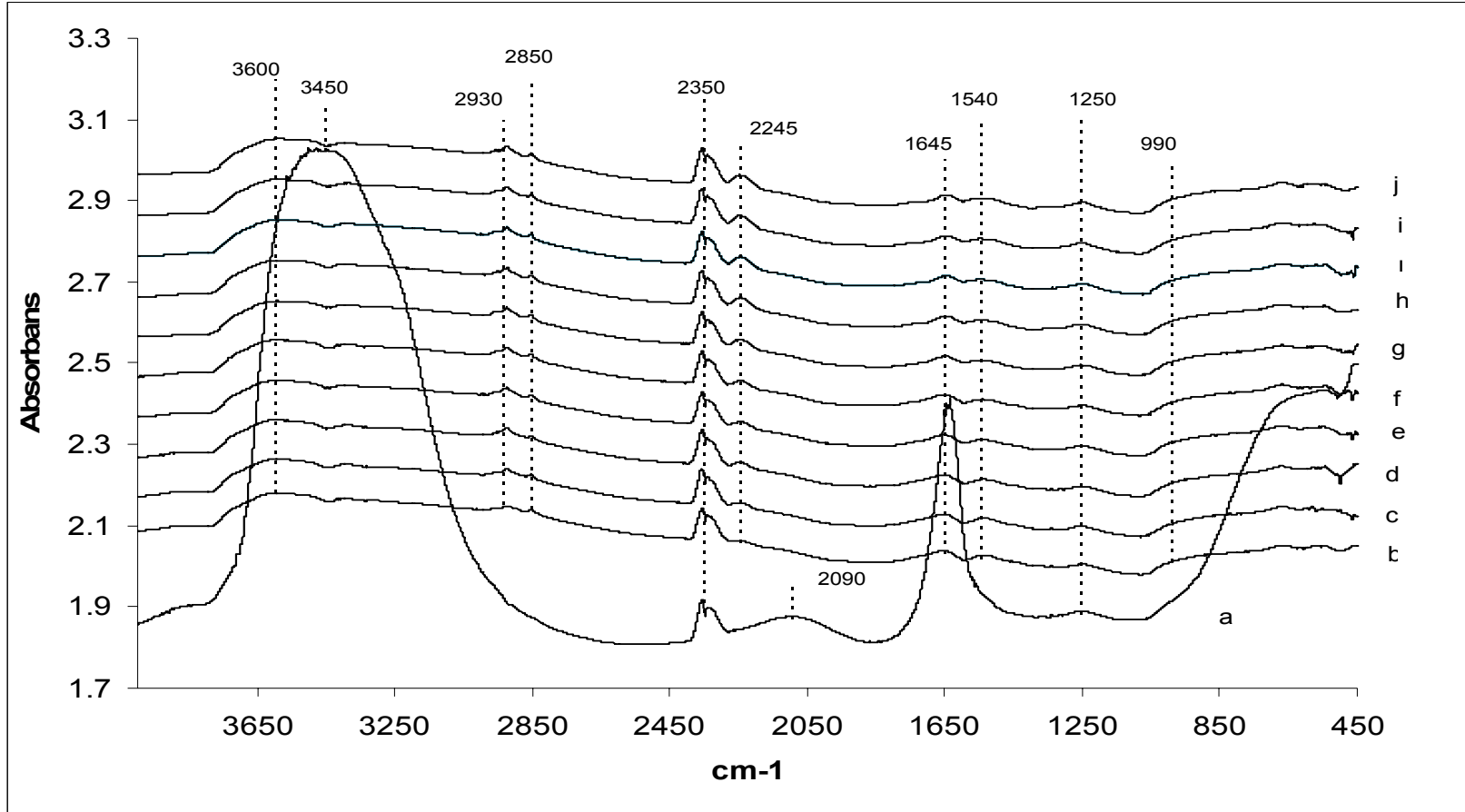
Şekil 4.28'de %1Ag/Al₂O₃ katalizörünün 200°C'daki spektrumu gösterilmektedir. Başlangıç anında 3450 cm⁻¹ dalga boyunda olmak üzere 3600 cm⁻¹ dalga boyunda OH gerilim bandına ait pikler gözlenmiştir. 100 ve 150°C sıcaklardakilerine nazaran daha belirgin olmak üzere 2850–2930 cm⁻¹ dalga boylarında CH gerilme bandı ile CO₂ piki (2350 cm⁻¹), 1640 cm⁻¹ dalga boylunda C=O gerilme titreşimi, 2. dakikadan itibaren 1540 cm⁻¹ dalga boyunda melamin ve türevleri ve 990–1250 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ise amonyak piki tespit edilmiştir. Bunların yanı sıra siyanid (-CN) bileşiğine ait olduğu düşünülen 2100 cm⁻¹'deki pik sadece ilk anda tespit edilmiştir. Diğer sıcaklıklara nazaran gözlenen piklerdeki en önemli değişiklik 2245 cm⁻¹ dalga boylarındaki izosiyanat piki olmuştur.



Şekil 4.26. %1Ag/Al₂O₃ katalizörünün 100°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk h) 20.dk, i) 25.dk, j) 30.dk, j) 35.dk



Şekil 4.27. %1Ag/Al₂O₃ katalizörünün 150°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk h) 20.dk, i) 25.dk, i) 30.dk, j)35.dk



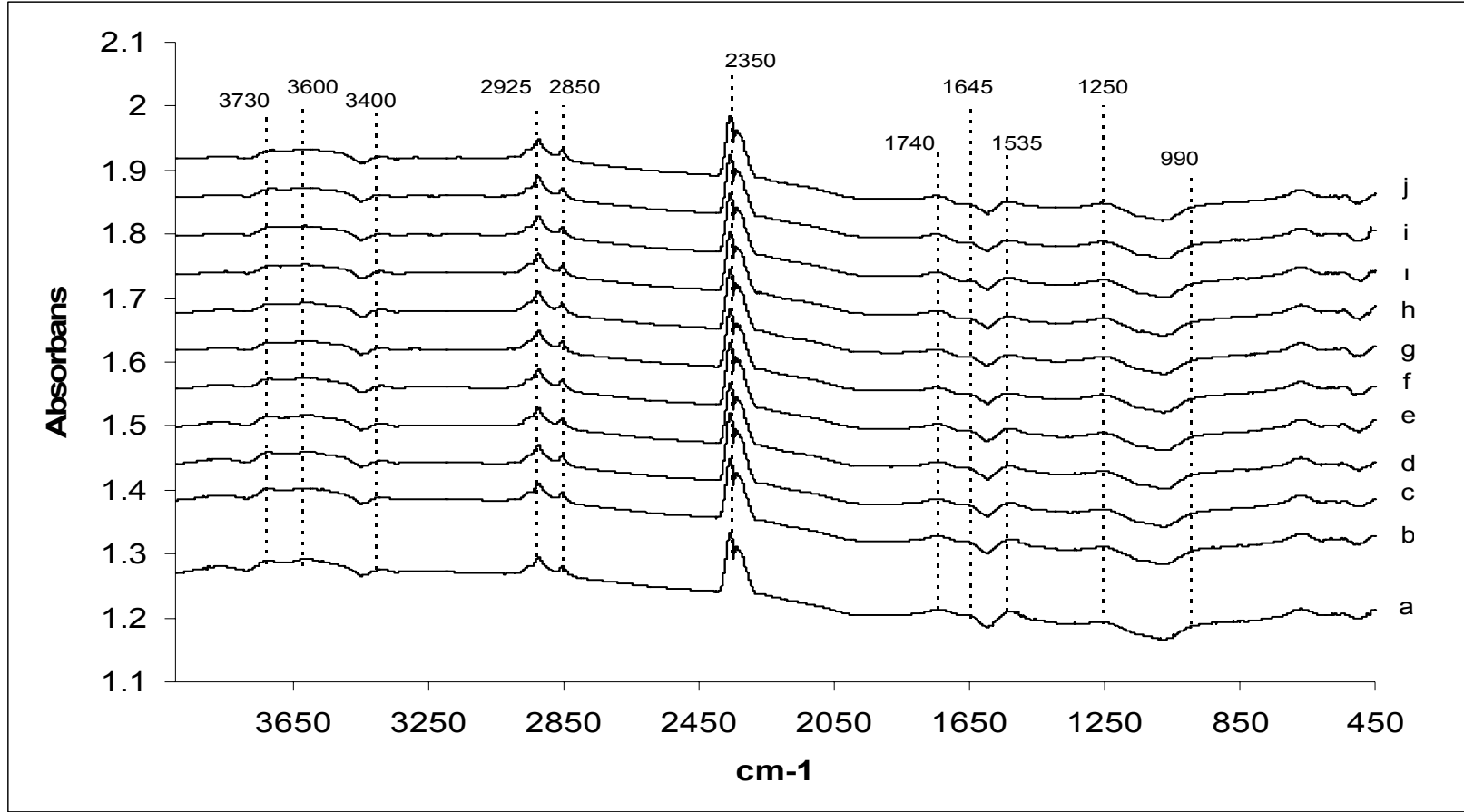
Şekil 4.28. %1Ag/Al₂O₃ katalizörünün 200°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk h) 20.dk, ı) 25.dk, i) 30.dk, j)35.dk

Şekil 4.29’da %1Ag/Al₂O₃ katalizörünün 250°C’deki spektrumu gösterilmektedir. Bir önceki sıcaklığa göre gözlenen piklerde çok fazla bir değişiklik gözlenmemiştir. 200°C’ye göre şiddeti azalmasına rağmen 3400-3700 cm⁻¹ dalga boyu aralığında OH gerilim bandına ait pikler gözlenmiştir. Bunun yanı sıra 2850–2925 cm⁻¹ dalga boylarında CH gerilme bandı ile CO₂ piki (2350 cm⁻¹), 1645-1740 cm⁻¹ dalga boylarında C=O gerilme titreşimi, 1535 cm⁻¹ dalga boyunda melamin ve türevleri ve 990–1250 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ise amonyak piki tespit edilmiştir. Bu sıcaklıkta kaydedilen en önemli değişiklik bir önceki sıcaklıkta var olan izosiyanat pikinin tamamen kaybolmasıdır.

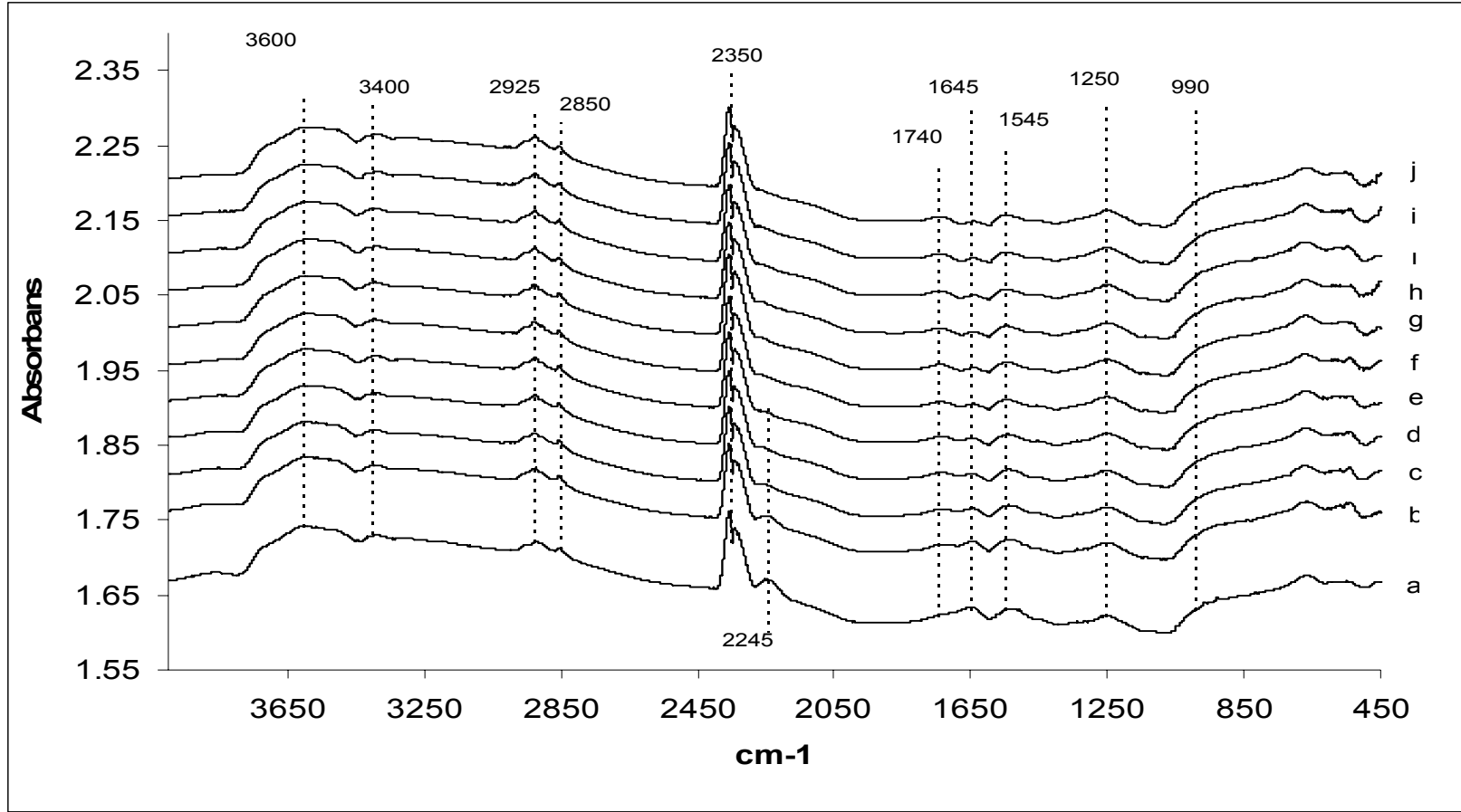
Şekil 4.30’da %1Ag/Al₂O₃ katalizörünün 300°C’deki spektrumu gösterilmektedir. 3400–3600 cm⁻¹ dalga boyu aralığında OH gerilim bandına ait, 2850–2925 cm⁻¹ dalga boylarında CH gerilme bandına ait pikler gözlenmiştir. CO₂ piki (2350 cm⁻¹), 1645-1740 cm⁻¹ dalga boylarında C=O gerilme titreşimi, 1545 cm⁻¹ dalga boyunda melamin ve türevleri ve 990–1250 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ise amonyak piki tespit edilmiştir. Bu sıcaklığın başlangıç anlarında 2245 cm⁻¹ dalga boyunda izosiyanat piki tekrardan gözlenmiştir.

Şekil 4.31’de %1Ag/Al₂O₃ katalizörünün 350°C’deki spektrumu gösterilmektedir. 300 °C’ye göre çok fazla bir değişiklik gözlenmemiştir. Sadece 3600 cm⁻¹ dalga boyu aralığında OH gerilim bandı gözlenmiştir. 2855–2930 cm⁻¹ dalga boylarında CH gerilme bandına ait pikler, CO₂ piki (2350 cm⁻¹), 1755 cm⁻¹ dalga boyunda C=O gerilme titreşimi, 1590 cm⁻¹ dalga boyunda adsorplanmış ürenin NH₂ eğilme gerilimi ve 990–1250 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ise amonyak piki tespit edilmiştir.

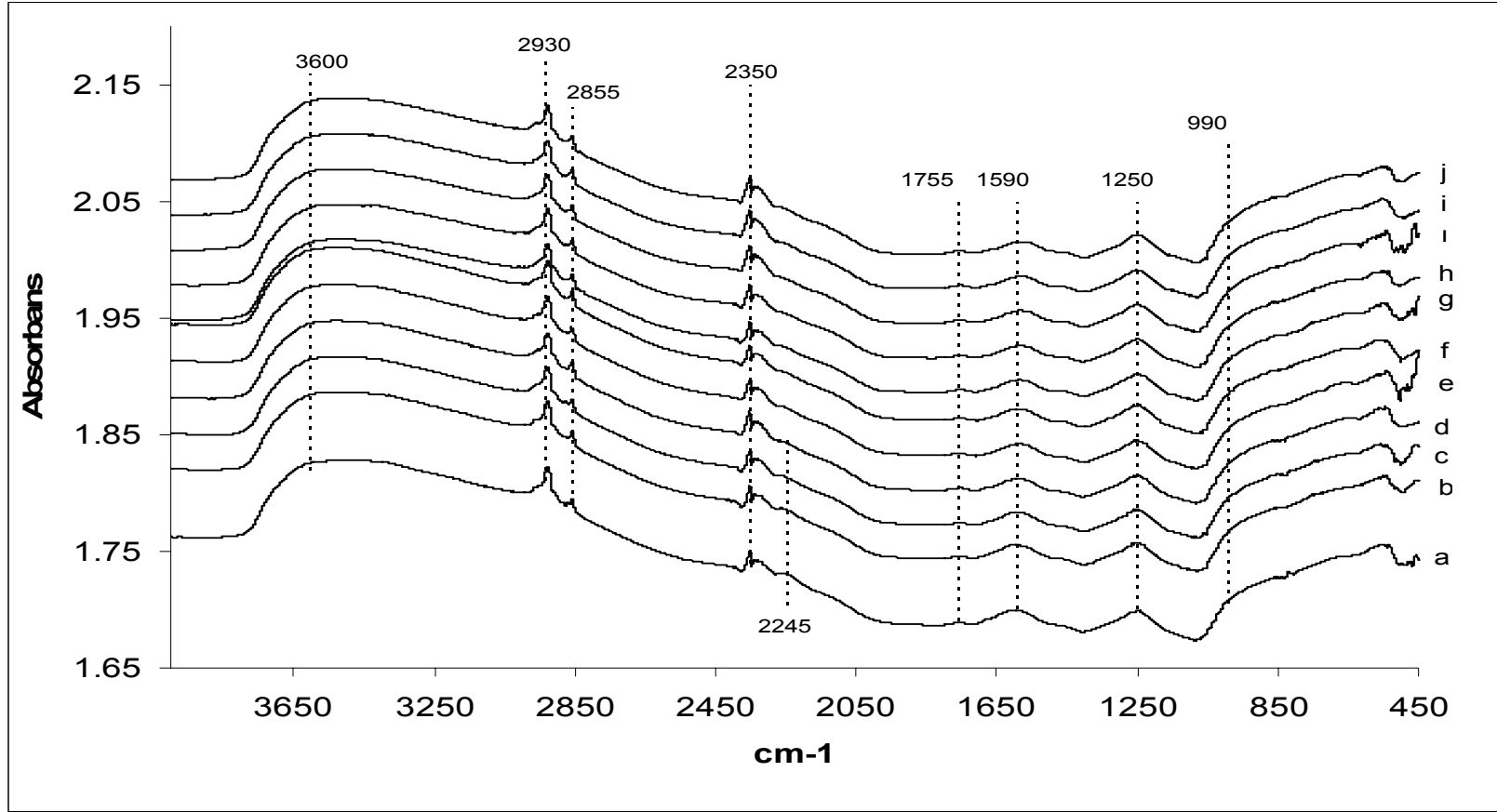
Şekil 4.32’de %1Ag/Al₂O₃ katalizörünün 400°C’deki spektrumu gösterilmektedir. 3730 cm⁻¹ dalga boyunda az da olsa OH gerilim bandı gözlenmiştir. 2860–2930 cm⁻¹ dalga boylarında CH gerilme bandına ait pikler, CO₂ piki (2350 cm⁻¹), 1755 cm⁻¹ dalga boyunda C=O gerilme titreşimi, 1545 cm⁻¹ dalga boyunda melamin ve türevlerine ait pik ve 990–1250 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ise amonyak piki tespit edilmiştir.



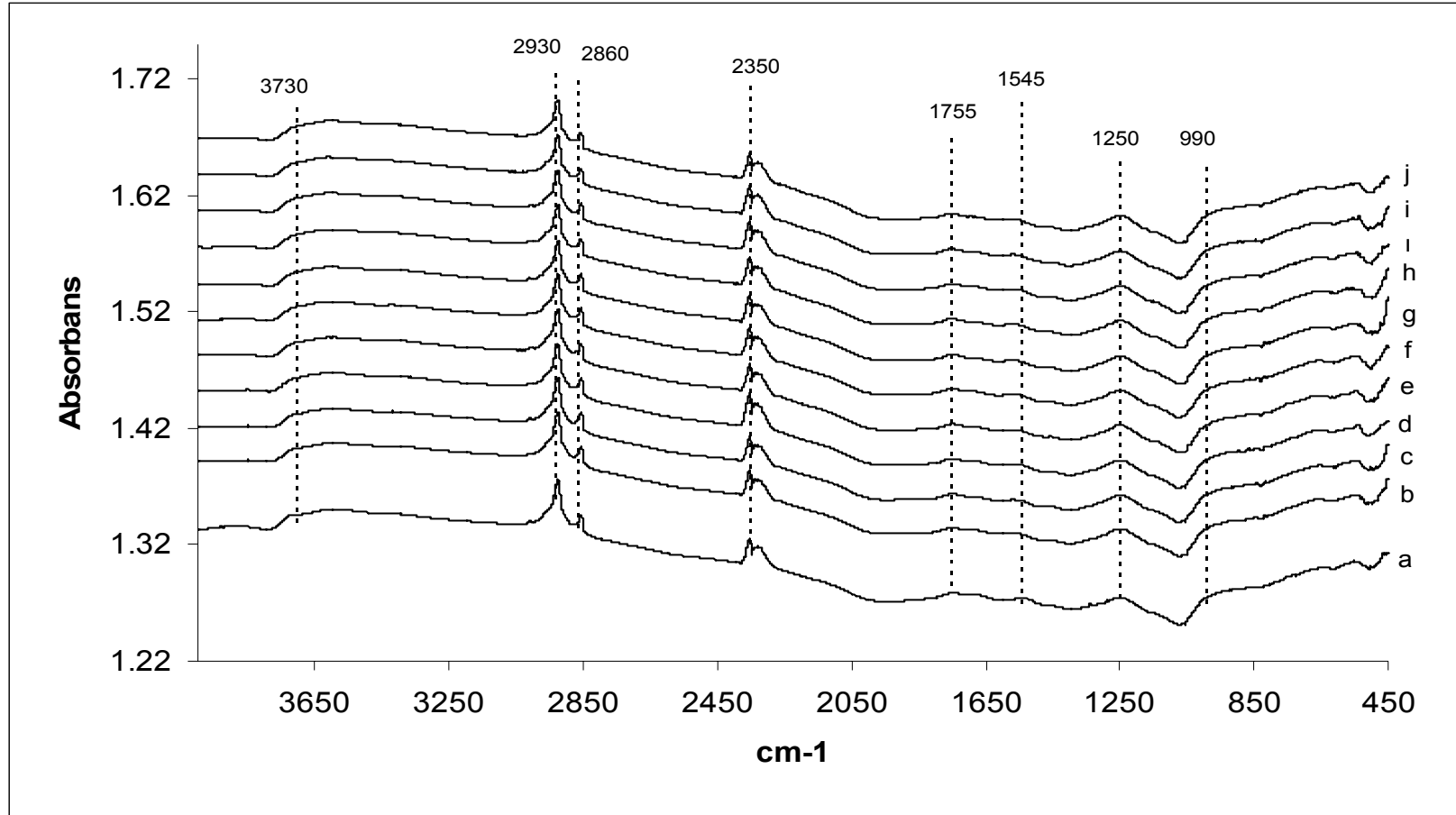
Şekil 4.29. %1Ag/Al₂O₃ katalizörünün 250°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk
h) 20.dk, i) 25.dk, i) 30.dk, j)35.dk



Şekil 4.30. %1Ag/Al₂O₃ katalizörünün 300°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk h) 20.dk, i) 25.dk, i) 30.dk, j) 35.dk



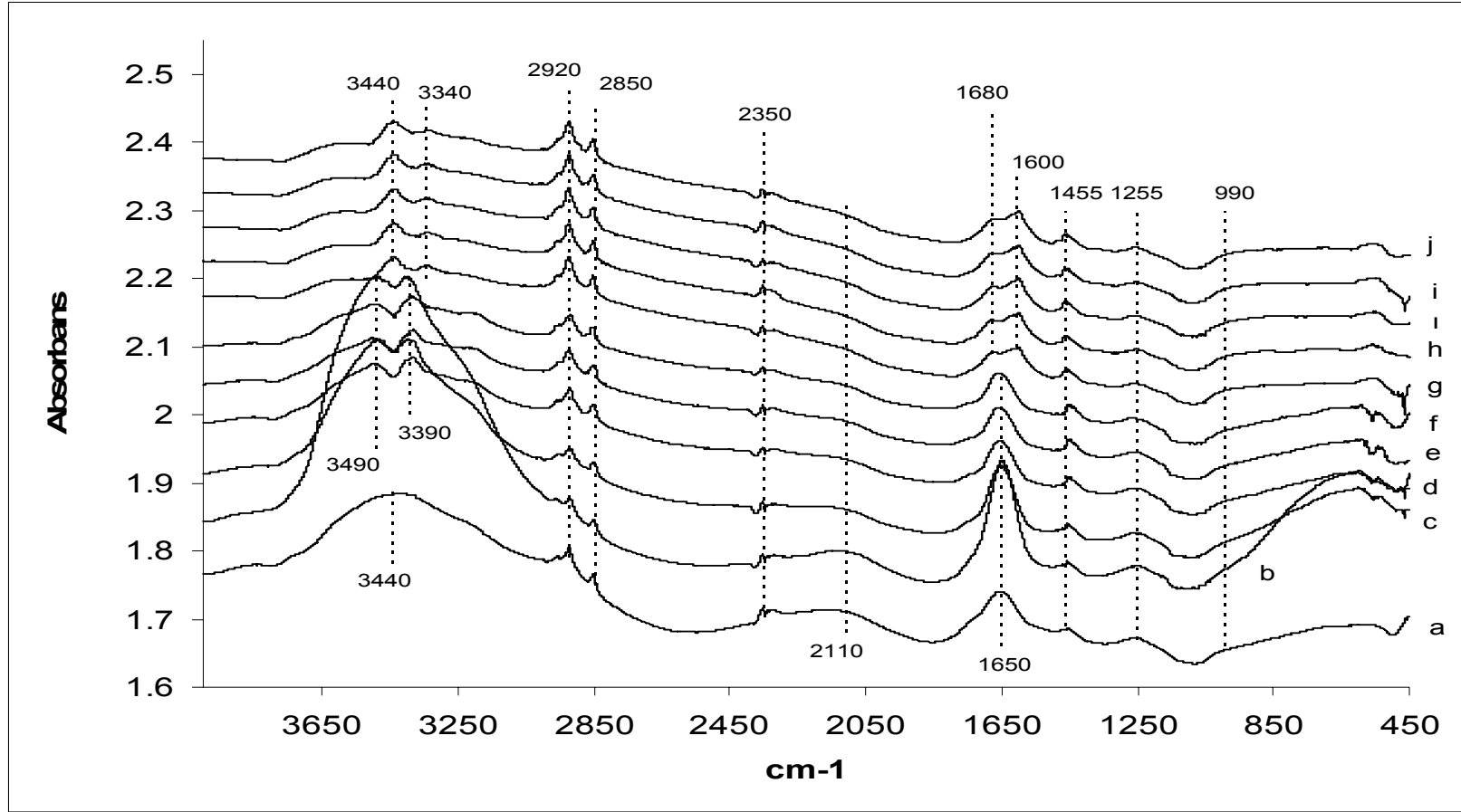
Şekil 4.31. %1Ag/Al₂O₃ katalizörünün 350°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk, h) 20.dk, i) 25.dk, j) 30.dk, k) 35.dk



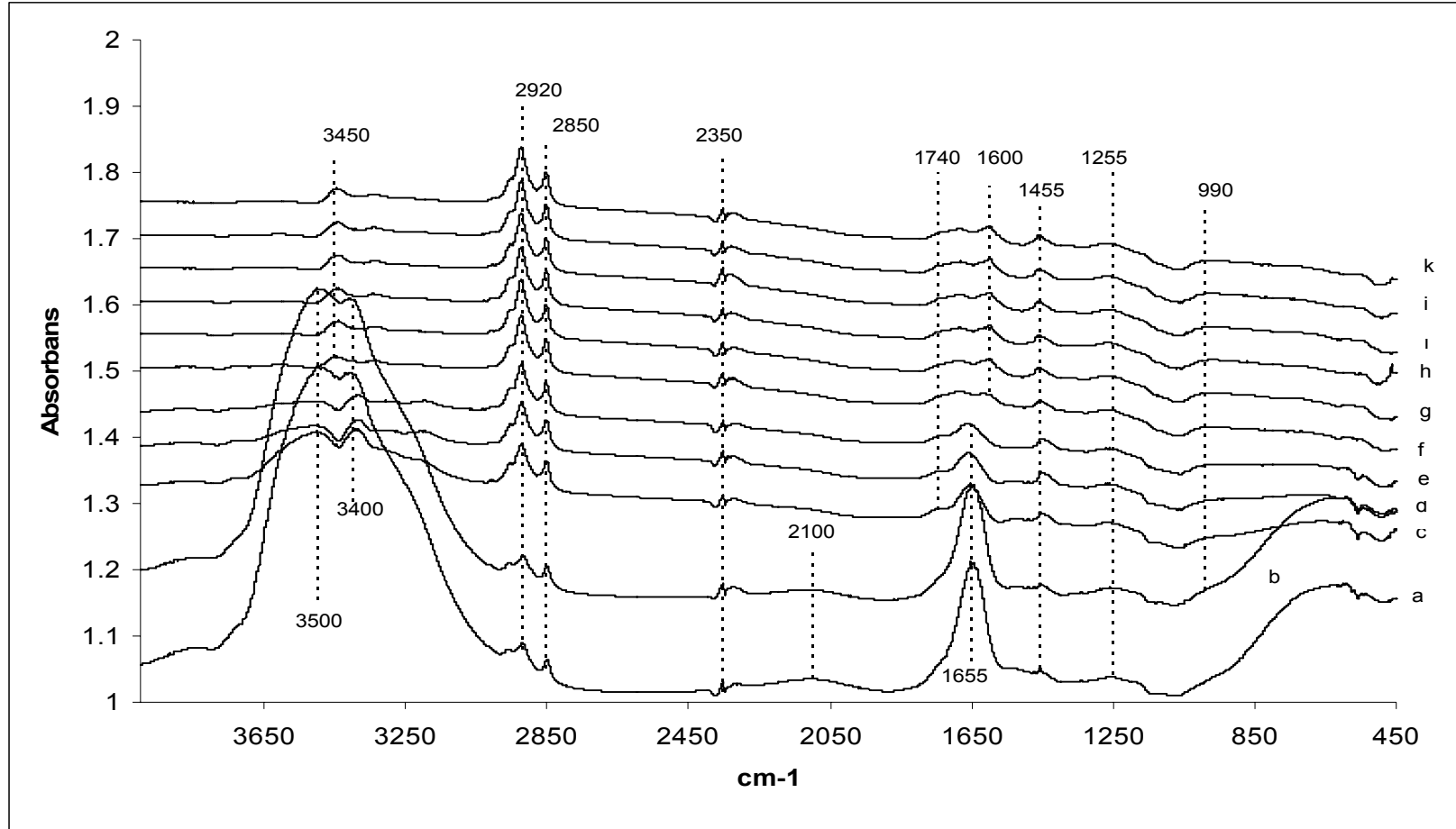
Şekil 4.32. %1Ag/Al₂O₃ katalizörünün 400°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk h) 20.dk, ı) 25.dk, i) 30.dk, j)35.dk

Şekil 4.33’de %5Ag/Al₂O₃ katalizörünün 100°C’deki spektrumu gösterilmektedir. Başlangıç anında 3440 cm⁻¹ dalga boyunda OH gerilim bandı gözlenmiştir. 2. dakikadan itibaren bu bant kaybolarak yerini 10. dakikaya kadar 3390-3490 cm⁻¹ dalga boyları arasındaki NH gerilim bandına bırakmıştır. 10. dakikadan sonra bu bant 3340-3440 cm⁻¹ dalga boyu aralığına kaymış ve 35. dakikaya kadar varlığını korumuştur. Deney başlangıç zamanı ile bitiş zamanı (0-35.dk) boyunca 2850-2920 cm⁻¹ dalga boylarında CH gerilme bandına ait pikler ile CO₂ piki (2350 cm⁻¹) tespit edilmiştir. 10. dakikaya kadar 1650 cm⁻¹ dalga boyunda görülen C=O gerilme titreşimi bu dakikadan sonra 1680 cm⁻¹ dalga boyuna kaymıştır. 15. dakikadan itibaren 1600 cm⁻¹ dalga boyunda adsorplanmış ürenin NH₂ eğilme gerilimi gözlenmiştir. 1455 cm⁻¹ dalga boyunda amonyum iyonuna ait ve 990-1250 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ise amonyak bileşiğini ait pik tespit edilmiştir. Ayrıca 2110 cm⁻¹ dalga boyunda başlangıçta belirgin olarak gözüken ama zamanla şiddetini kaybeden bir pik daha tespit edilmiştir. Bu pikin ise siyanat (-CN) bileşiğine ait olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.34’de %5Ag/Al₂O₃ katalizörünün 150°C’deki spektrumu gösterilmektedir. 3400-3500 cm⁻¹ dalga boyları arasındaki NH gerilim bandı bu sıcaklıkta da tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra 100°C’de olduğu gibi 2850-2920 cm⁻¹ dalga boylarında CH gerilme bandına ait pikler ile CO₂ piki (2350 cm⁻¹) tespit edilmiştir. Yine 100°C’de bütün zamanlarda gözlenen ve siyanat (-CN) bileşiğine ait olduğu düşünülen 2100 cm⁻¹ dalga boyunda pik bu sıcaklıkta ilk iki dakika dışında gözlenmemiştir. C=O gerilme titreşimi 1655-1740 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ve yine adsorplanmış ürenin NH₂ eğilme gerilimi 1600 cm⁻¹ dalga boyunda gözlenmiştir. Amonyum (1455 cm⁻¹) ve amonyak bileşiğini ait pikler (990-1250 cm⁻¹)de bu sıcaklıkta gözlenmiştir.



Şekil 4.33. %5Ag/Al₂O₃ katalizörünün 100°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk, h) 20.dk, i) 25.dk, i) 30.dk, j)35.dk

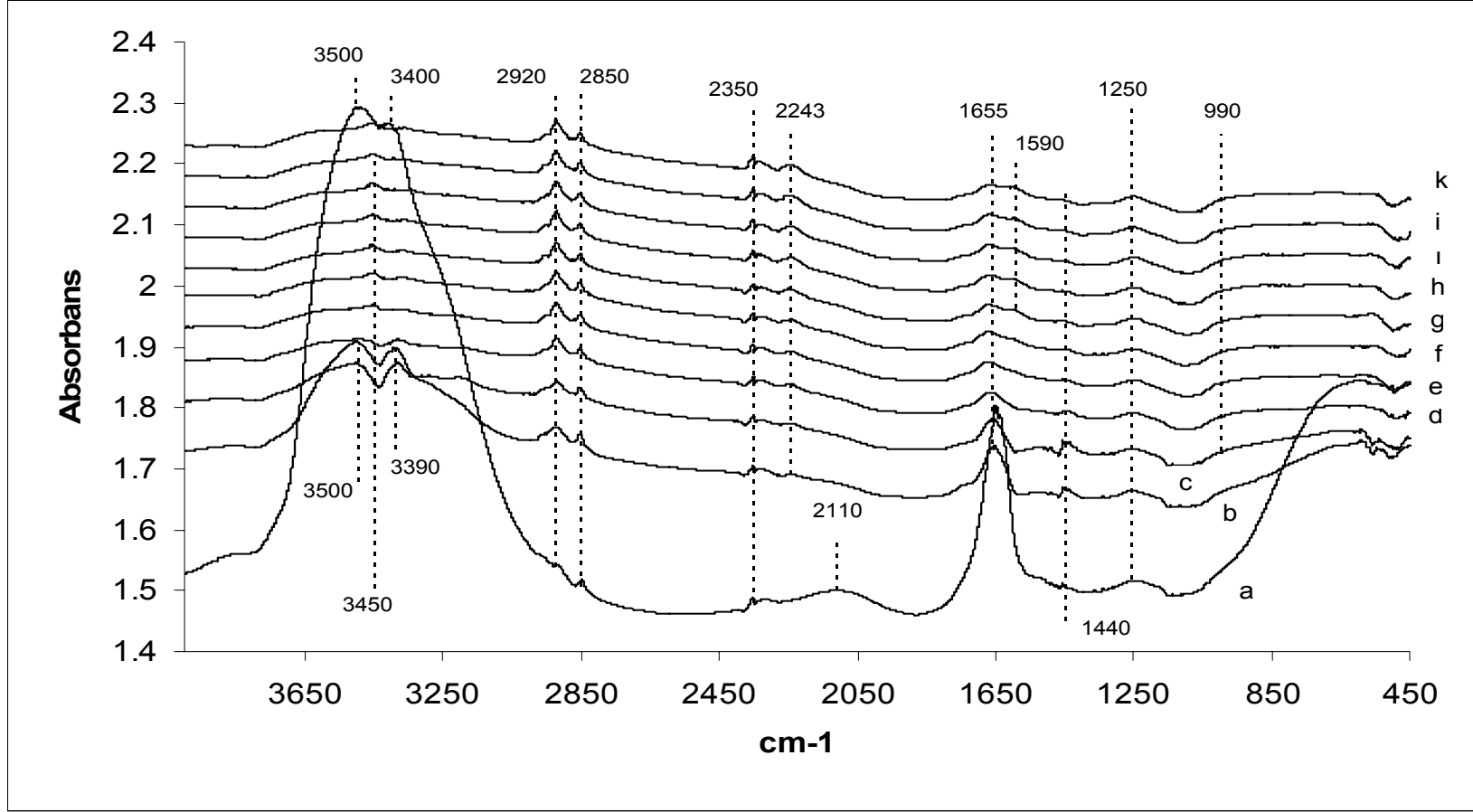


Şekil 4.34. %5Ag/Al₂O₃ katalizörünün 150°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk
h) 20.dk, ı) 25.dk, i) 30.dk, j)35.dk

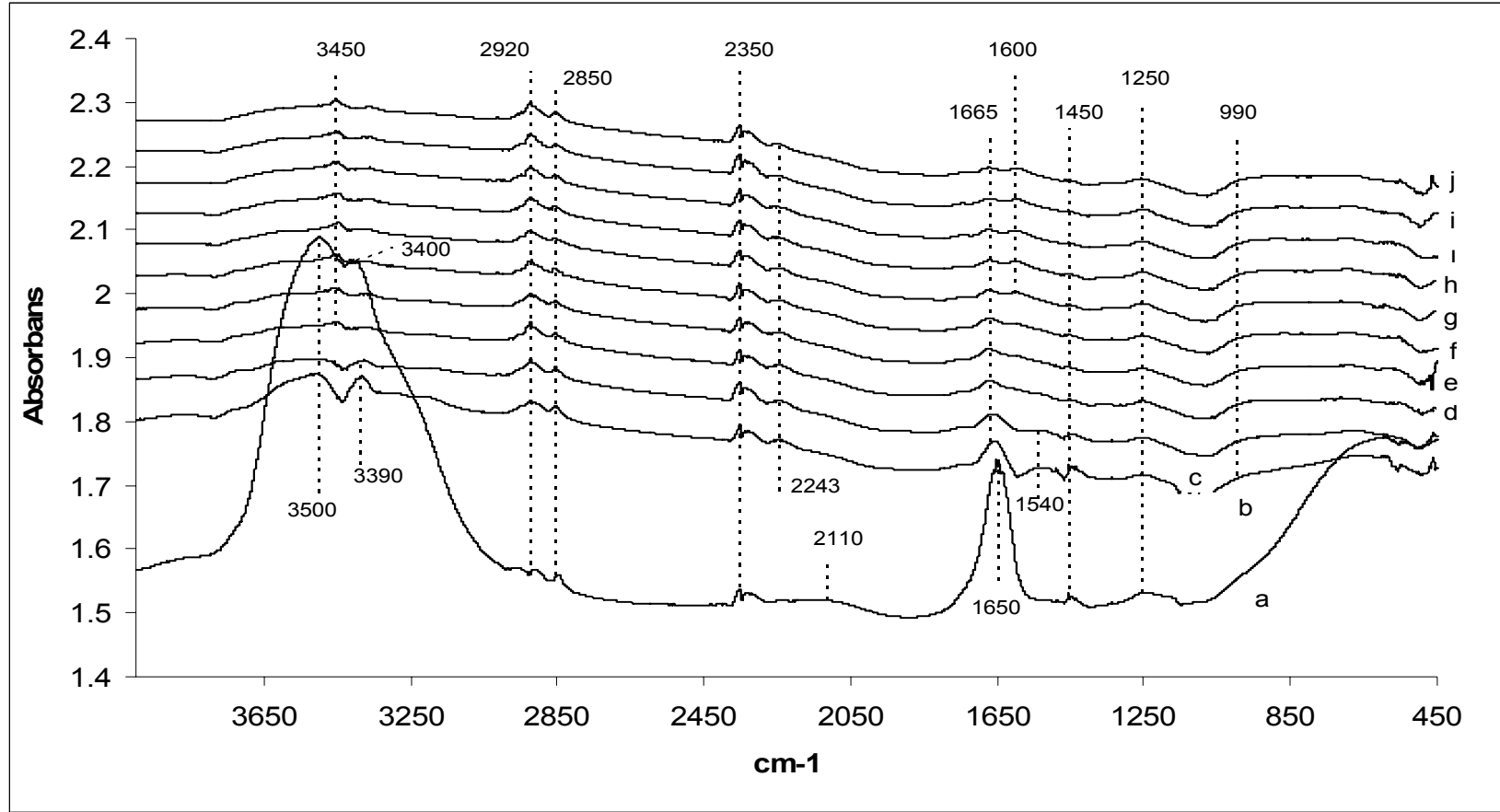
Şekil 4.35’de %5Ag/Al₂O₃ katalizörünün 200°C’deki spektrumu gösterilmektedir. 150°C’deki sonuçlardan çok farklı sonuçlar elde edilmemiştir. Başlangıç zamanlarında kuvvetli bir şekilde 3400–3500 cm⁻¹ dalga boyları arasında gözlenen NH gerilim bandı daha sonra şiddetini kaybedip 3450 cm⁻¹ dalga boyunda gözlenmeye başlanmıştır. 2850–2920 cm⁻¹ dalga boylarında CH gerilme bandına ait pikler ile CO₂ piki (2350 cm⁻¹) tespit edilmiştir. 200°C’de gözlenen en önemli değişiklik 2. dakikadan itibaren görülen ve zamanla şiddetini artıran 2243 cm⁻¹ dalga boyundaki izosiyanat bileşiği olmuştur. Başlangıç anında siyanat (-CN) bileşiğine ait olduğu düşünülen 2110 cm⁻¹ dalga boyundaki pik gözlenmiştir. C=O gerilme titreşimi 1655cm⁻¹ dalga boyunda ve yine adsorplanmış ürenin NH₂ eğilme gerilimi 1590 cm⁻¹ dalga boyunda 15. dakikadan itibaren gözlenmeye başlanmıştır. Amonyum (1455 cm⁻¹) ve amonyak bileşiğini ait pikler (990–1250 cm⁻¹)de bu sıcaklıkta gözlenmiştir.

Şekil 4.36’da %5Ag/Al₂O₃ katalizörünün 250°C’deki spektrumu gösterilmektedir. 200°C’deki spektrumla neredeyse aynı pikler tespit edilmiştir. Sadece 2 ve 4. dakikalarda 1540 cm⁻¹ dalga boyunda melamin ve türevlerine ait olduğu düşünülen bir pik görülmüştür. C=O gerilme titreşimine ait pik ilk dakikadan (1650cm⁻¹) sonra 15 cm⁻¹ kayarak 1665 cm⁻¹ dalga boyunda gözlenmiştir. Diğer pikler varlıklarını korumuşlardır.

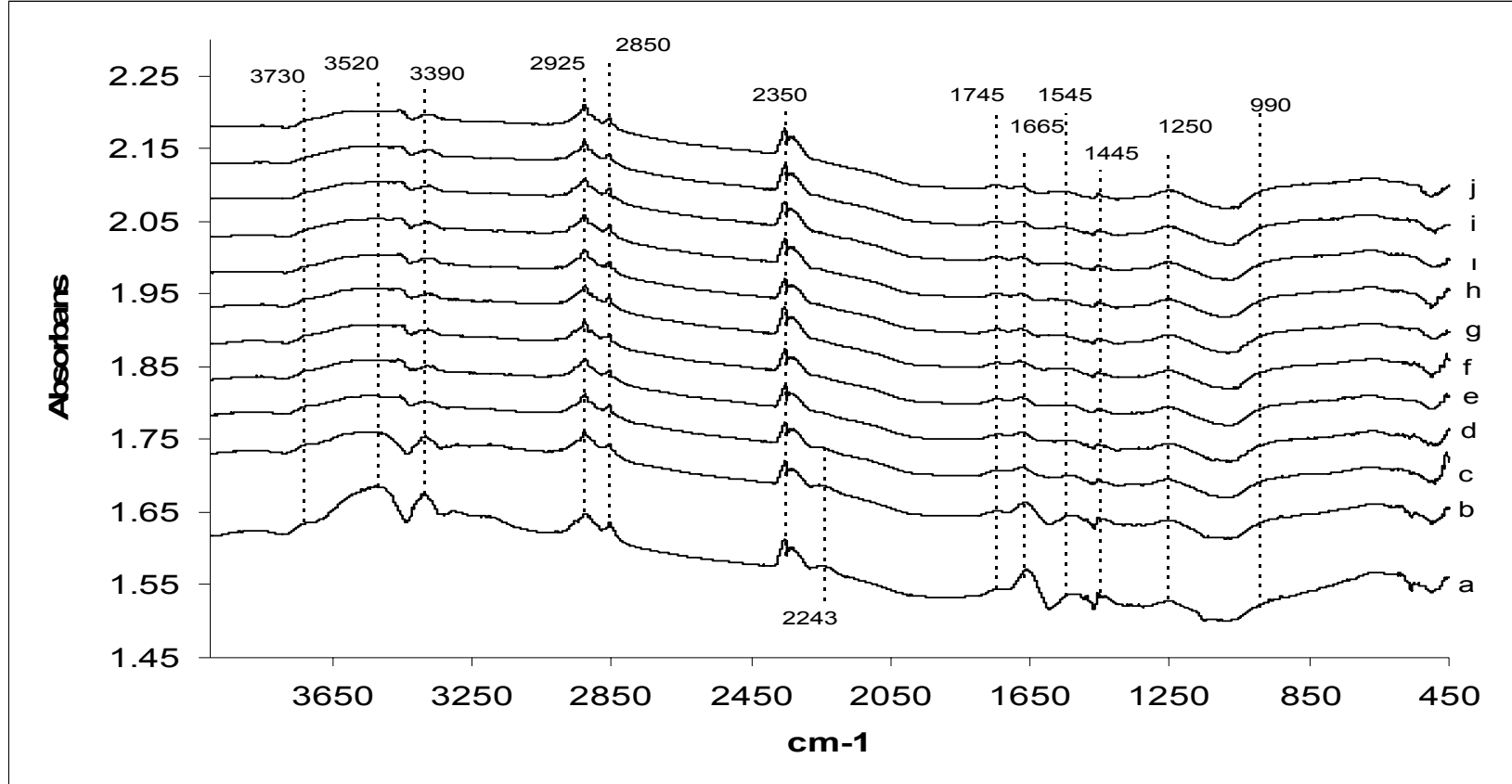
Şekil 4.37’de %5Ag/Al₂O₃ katalizörünün 300°C’deki spektrumu gösterilmektedir. 3730 cm⁻¹ dalga boyunda hafif de olsa OH gerilim bandı, 3390-3520 cm⁻¹ dalga boyunda NH gerilim bandı, 2850–2920 cm⁻¹ dalga boylarında CH gerilme bandı ile CO₂ piki (2350 cm⁻¹) tespit edilmiştir. 1665–1745 cm⁻¹ dalga boyları arasında C=O gerilme titreşimine ait piklerle, 1545 cm⁻¹ dalga boyunda melamin ve türevlerine ait olan pikler gözlenmeye devam etmişlerdir. Amonyum (1445 cm⁻¹) ve amonyak bileşiğini ait pikler (990–1250 cm⁻¹) bu sıcaklıkta da gözlenmiştir. 200°C’de görünmeye başlayan izosiyanat bileşiğine ait pik (2243 cm⁻¹) bu sıcaklıkta yavaş yavaş kaybolmaya başlamıştır.



Şekil 4.35. %5Ag/Al₂O₃ katalizörünün 200°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk, h) 20.dk, i) 25.dk, i) 30.dk, j)35.dk



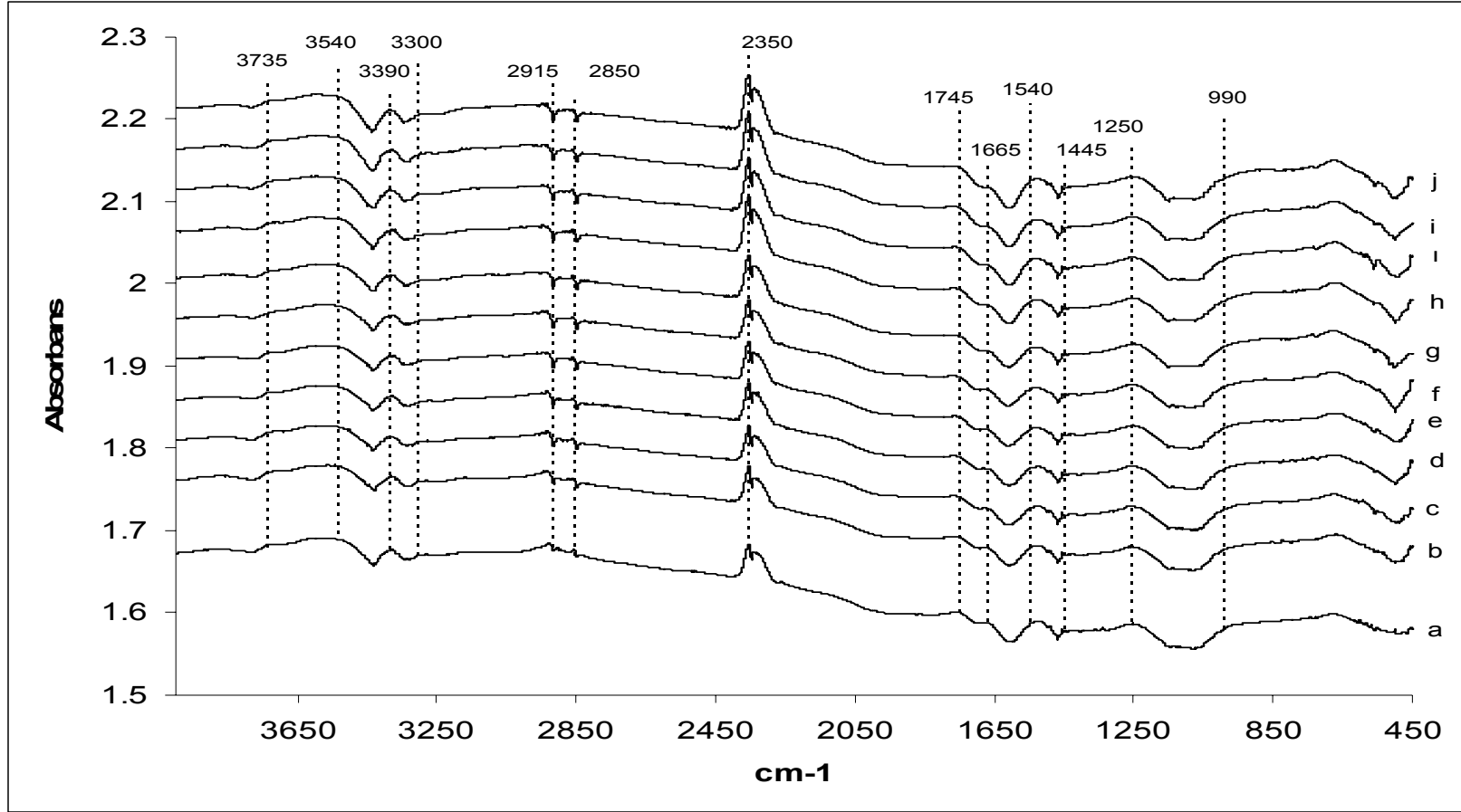
Şekil 4.36. %5Ag/Al₂O₃ katalizörünün 250°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk h) 20.dk, i) 25.dk, i) 30.dk, j)35.dk



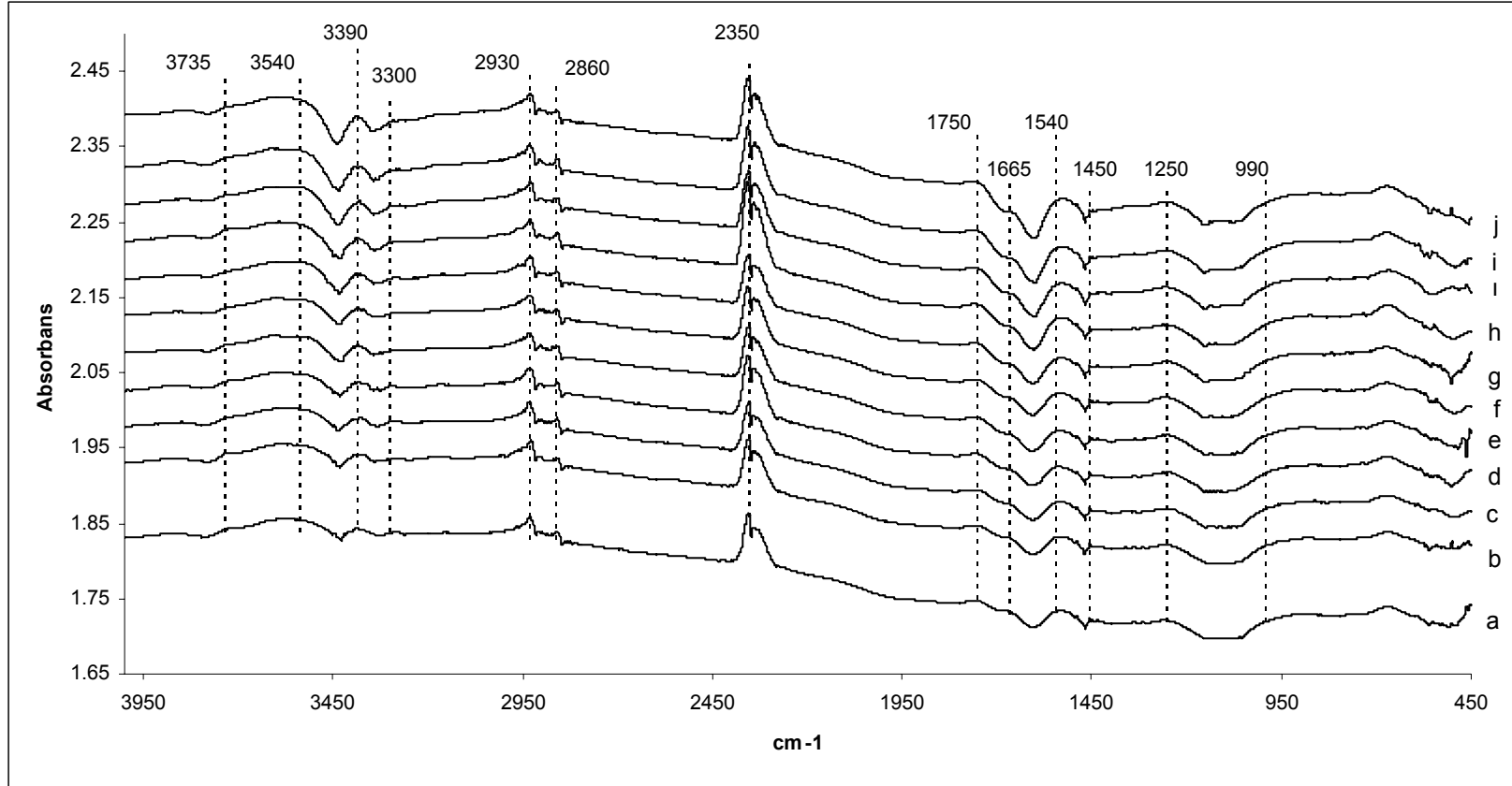
Şekil 4.37. %5Ag/Al₂O₃ katalizörünün 300°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk h) 20.dk, i) 25.dk, j) 30.dk, k) 35.dk

Şekil 4.38’de %5Ag/Al₂O₃ katalizörünün 350°C’deki spektrumu gösterilmektedir. 300°C’de olduğu gibi 3730 cm⁻¹ dalga boyunda hafif de olsa OH gerilim bandı, 3300-3520 cm⁻¹ dalga boyunda NH gerilim bandı, ortamda 2850–2920 cm⁻¹ dalga boylarında CH gerilme bandı ile CO₂ piki (2350 cm⁻¹) tespit edilmiştir. 1665–1745 cm⁻¹ dalga boyları arasında C=O gerilme titreşimine ait piklerle, 1540 cm⁻¹ dalga boyunda melamin ve türevlerine ait olan pikler gözlenmeye devam etmişlerdir. Amonyum (1445 cm⁻¹) ve amonyak bileşiğini ait pikler (990–1250 cm⁻¹) bu sıcaklıkta da gözlenmiştir.

Şekil 4.39’da %5Ag/Al₂O₃ katalizörünün 400°C’deki spektrumu gösterilmektedir. 350°C’de gözlenen piklerden hiçbir farkı olmaksızın 3735 cm⁻¹ dalga boyunda hafif de olsa OH gerilim bandı, 3300-3540 cm⁻¹ dalga boyunda NH gerilim bandı, 2860–2930 cm⁻¹ dalga boylarında CH gerilme bandı ile CO₂ piki (2350 cm⁻¹) tespit edilmiştir. 1665–1750 cm⁻¹ dalga boyları arasında C=O gerilme titreşimine ait piklerle, 1540 cm⁻¹ dalga boyunda melamin ve türevlerine ait olan piki, amonyum (1450 cm⁻¹) ve amonyak bileşiğini ait pikler (990–1250 cm⁻¹) gözlenmiştir.



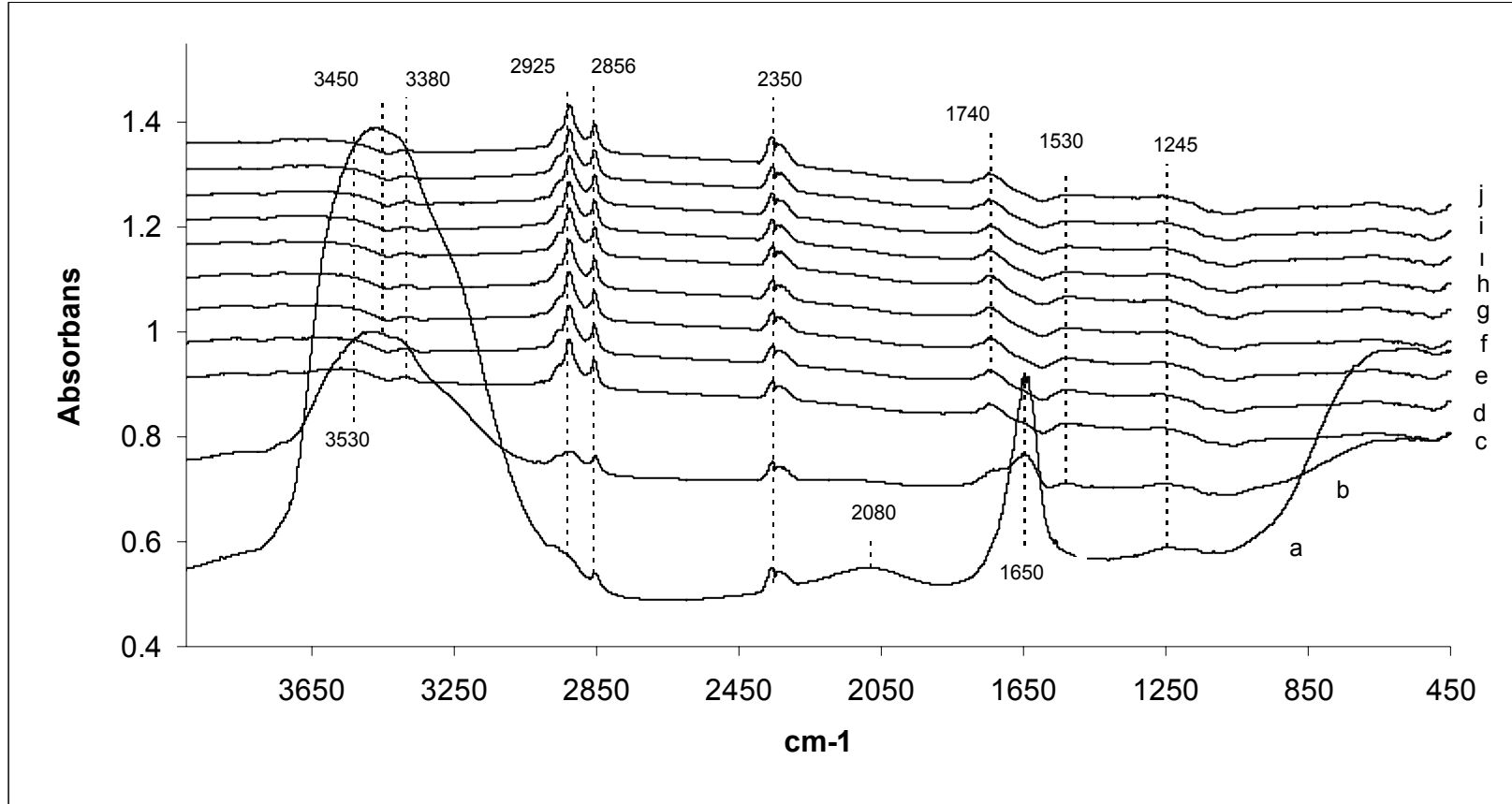
Şekil 4.38. %5Ag/Al₂O₃ katalizörünün 350°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk
h) 20.dk, i) 25.dk, i) 30.dk, j)35.dk



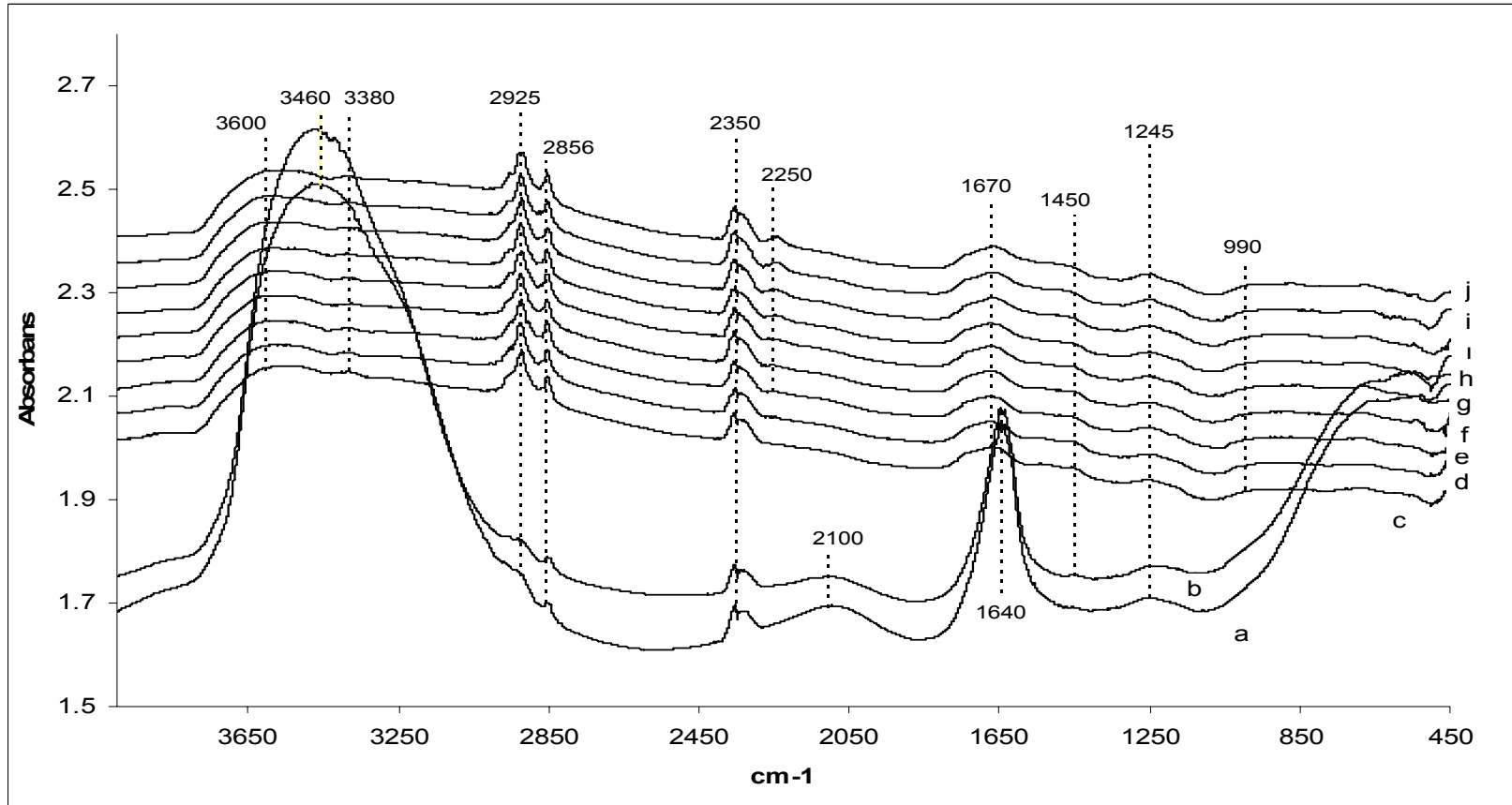
Şekil 4.39. %5Ag/Al₂O₃ katalizörünün 400°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk h) 20.dk, i) 25.dk, i) 30.dk, j)35.dk

Şekil 4.40’da %2 Pt/Al₂O₃ katalizörünün 100°C’deki spektrumu gösterilmektedir. İlk dakikalarda 3450 cm⁻¹ dalga boyunda şiddetli bir şekilde kendisini gösteren OH gerilim bandı daha sonraki zamanlarda kaybolmuş ve 3380-3530 cm⁻¹ dalga boyunda NH gerilim bandı görülmeye başlanmıştır. 2856–2925 cm⁻¹ dalga boylarında başlangıç anından itibaren belirgin bir CH gerilme bandı ile CO₂ piki (2350 cm⁻¹) tespit edilmiştir. Sadece başlangıç halinde hafif bir çıkıntı olarak 2080 cm⁻¹ dalga boyunda siyanat (-CN) bileşiğine ait olduğu düşünülen bir pik tespit edilmiştir. Yine başlangıç anlarında 1650 cm⁻¹ dalga boyunda kuvvetli bir şekilde kendini gösteren C=O gerilme titreşimine ait pik daha sonra 1740 cm⁻¹ dalga boyunda görülmeye başlanmıştır. 2. dakikadan itibaren 1530 cm⁻¹ dalga boyunda melamin ve türevlerine ait olan pik ile amonyak bileşiğini ait pik (1250 cm⁻¹) diğer tespit edilen pikler olmuşlardır.

Şekil 4.41’de %2 Pt/Al₂O₃ katalizörünün 150°C’deki spektrumu gösterilmektedir. İlk dakikalarda 3460 cm⁻¹ dalga boyunda şiddetli bir şekilde kendisini gösteren OH gerilim bandı daha sonraki zamanlarda 3600-3380 cm⁻¹ dalga boyunda tespit edilmiştir. Yine 2856–2925 cm⁻¹ dalga boylarında başlangıç anından itibaren belirgin bir CH gerilme bandı ile CO₂ piki (2350 cm⁻¹) tespit edilmiştir. Siyanat (-CN) bileşiğine ait olduğu düşünülen pik 2100 cm⁻¹ dalga boyunda ilk iki dakikalık zaman dilimi içerisinde tespit edilmiştir. 8. dakikadan itibaren 2250 cm⁻¹ dalga boyunda zamanla şiddetini artıran izosiyanata ait pik görülmüştür. 100°C’deki gibi 1640 cm⁻¹ dalga boyunda kuvvetli bir şekilde kendini gösteren C=O gerilme titreşimine ait pik daha sonra 1670 cm⁻¹ dalga boyunda görülmeye başlanmıştır. Amonyum (1450 cm⁻¹) ve amonyak pikleri de (990-1245 cm⁻¹) bu sıcaklıkta gözlenmiştir.



Şekil 4.40. %2Pt/Al₂O₃ katalizörünün 100°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk
h) 20.dk, i) 25.dk, i) 30.dk, j)35.dk

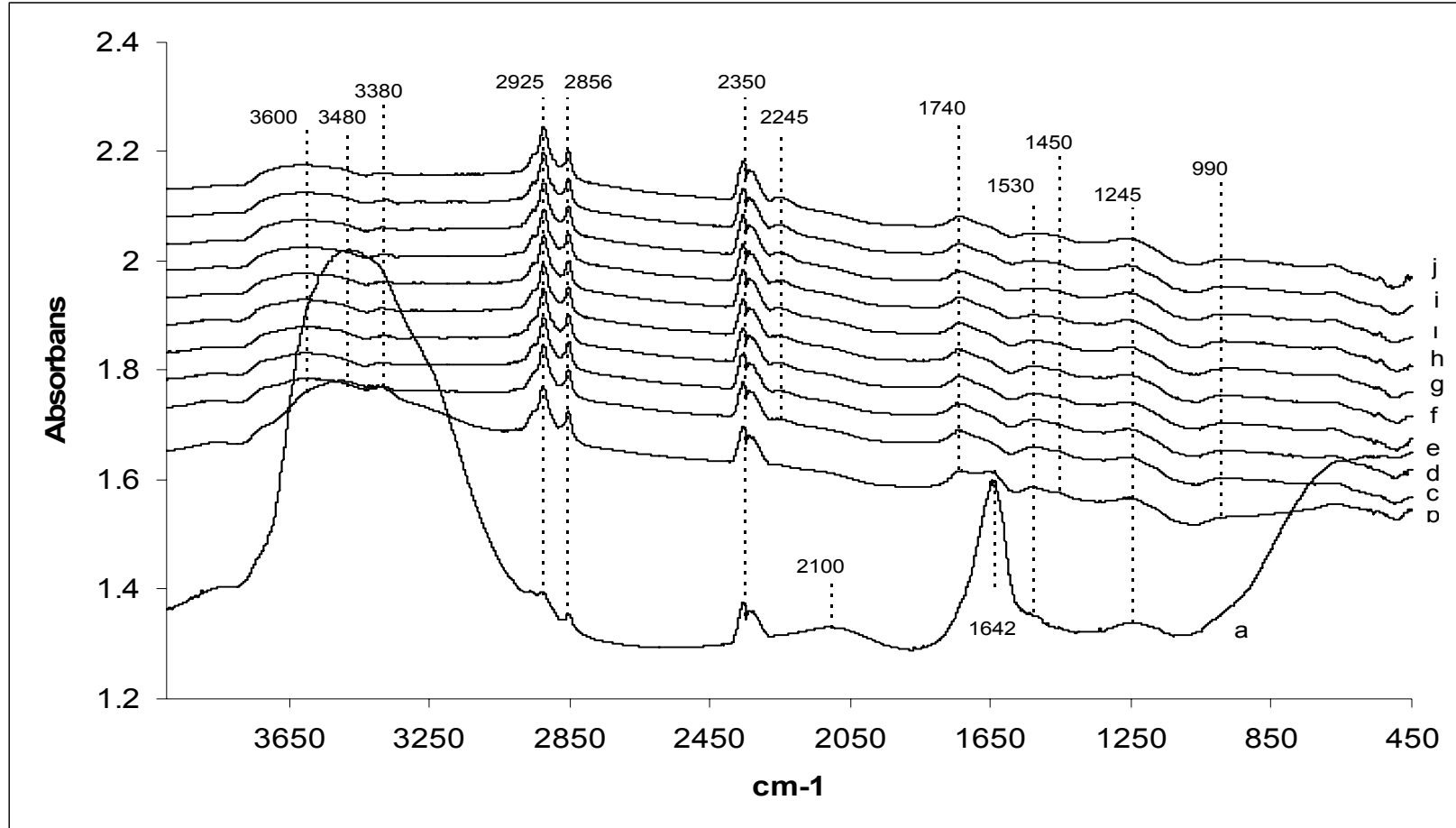


Şekil 4.41. $\%2\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün 150°C 'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk, h) 20.dk, ı) 25.dk, i) 30.dk, j)35.dk

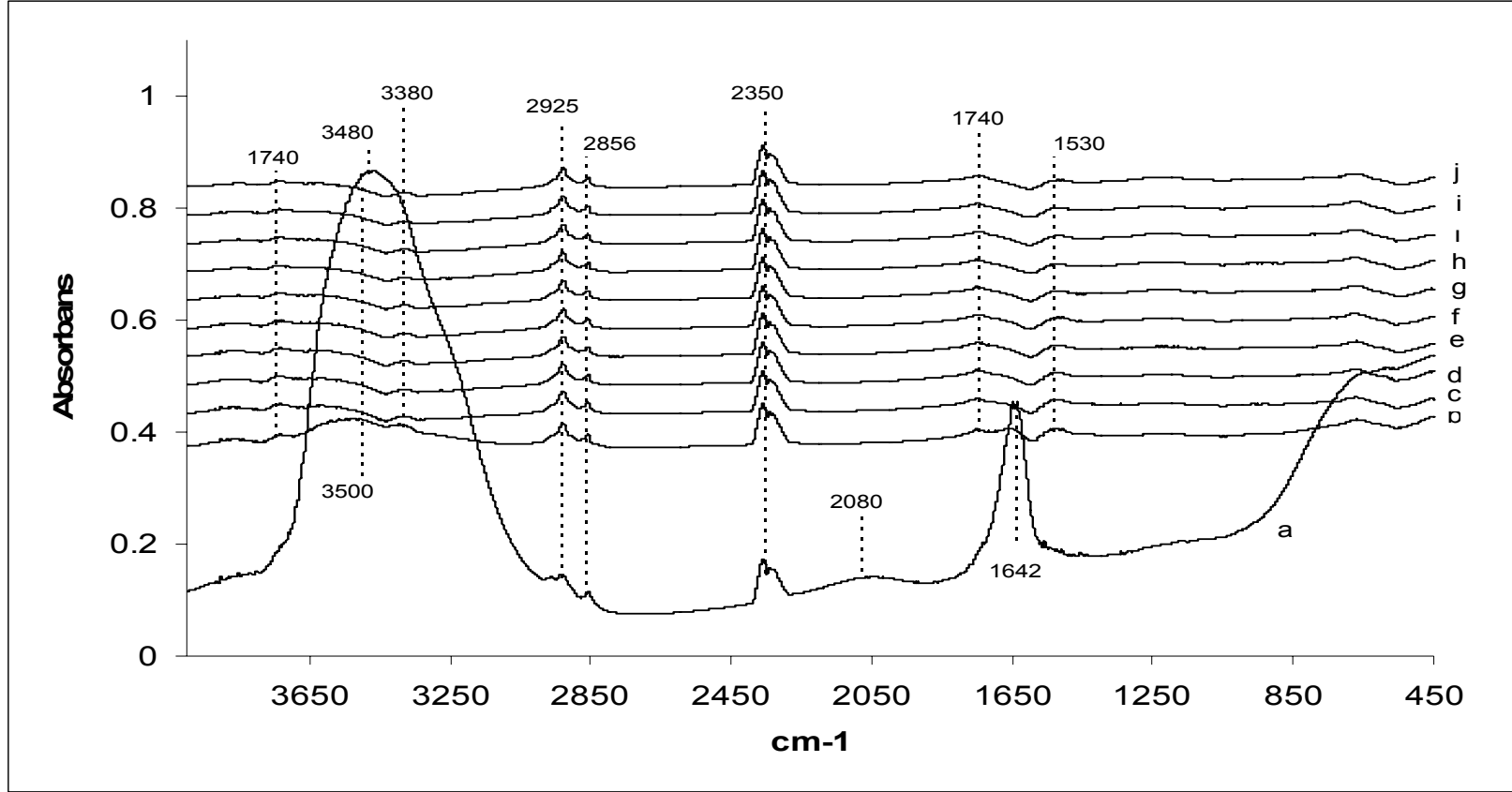
Şekil 4.42’de %2 Pt/Al₂O₃ katalizörünün 200°C’deki spektrumu gösterilmektedir. 150°C’deki spektrumla nerdeyse aynı sonuçlar elde edilmiştir. Sadece 1530 cm⁻¹ dalga boyunda melamin ve türevlerine ait pik gözlenmeye başlamış ve C=O gerilme titreşimine ait bant 1642 cm⁻¹ dalga boyundan sonra 1740 cm⁻¹ dalga boyunda görülmüştür.

Şekil 4.43’de %2 Pt/Al₂O₃ katalizörünün 250°C’deki spektrumu gösterilmektedir. Başlangıç anında 3480 cm⁻¹ dalga boyunda kuvvetli bir OH gerilim bandı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra bütün zamanlarda 3740 cm⁻¹ dalga boyunda yine bir OH gerilim bandı kaydedilmiştir. 2. dakikadan itibaren 3380–3500 cm⁻¹ dalga boyu aralığında NH gerilim bandı tespit edilmiştir. CH gerilim bandı ve CO₂ piki her zaman olduğu gibi bütün zamanlarda ve 2856–2925 ve 2350 cm⁻¹ dalga boylarında görülmüşlerdir. Bir önceki sıcaklıkta görülen izosiyanat piki bu sıcaklıkta görülmemiş ancak yine sadece başlangıç anında olmak üzere 2080 cm⁻¹ dalga boyunda siyanat bileşiğine ait pik tespit edilmiştir. 1642–1740 cm⁻¹ dalga boylarında yine C=O gerilme titreşimi ve 1530 cm⁻¹ dalga boyunda ise melamin ve türevlerine ait pik gözlenmiştir.

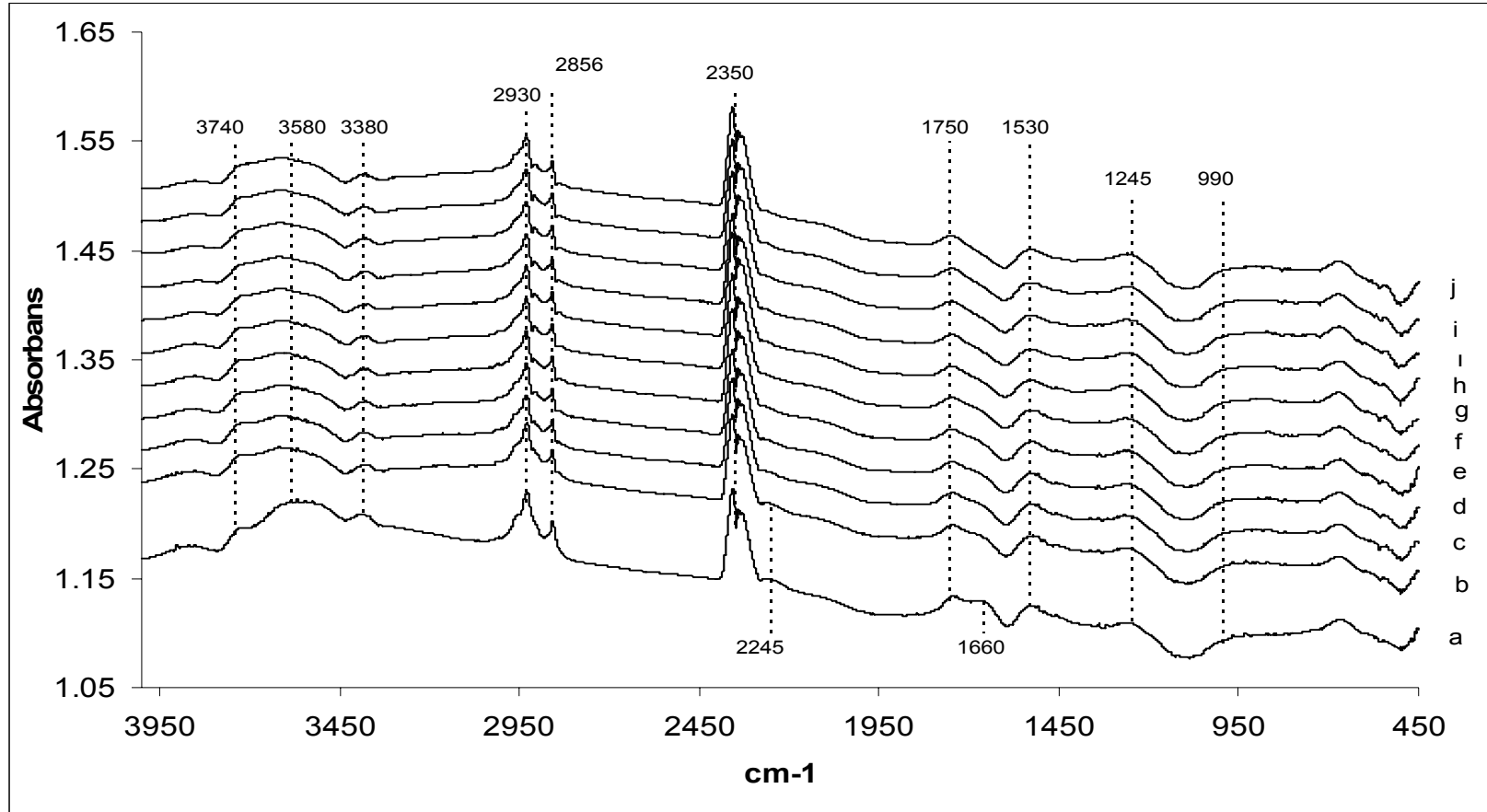
Şekil 4.44’de %2 Pt/Al₂O₃ katalizörünün 300°C’deki spektrumu gösterilmektedir. 3740 cm⁻¹ dalga boyunda bir OH gerilim bandı ve 3380–3580 cm⁻¹ dalga boyu aralığında NH gerilim bandı tespit edilmiştir. CH gerilim bandı ve CO₂ piki her ve 2856–2930 ve 2350 cm⁻¹ dalga boylarında görülmüşlerdir. Bir önceki sıcaklıkta gözlenmeye izosiyanat piki bu sıcaklıkta sadece ilk iki dakikada 2245 cm⁻¹ dalga boyunda görülmüştür. 1660–1750 cm⁻¹ dalga boylarında yine C=O gerilme titreşimi ve 1530 cm⁻¹ dalga boyunda ise melamin ve türevlerine ait pik gözlenmiştir. 990-1245 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ise amonyak bileşiğine ait pikler gözlenmiştir.



Şekil 4.42. %2Pt/Al₂O₃ katalizörünün 200°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk, h) 20.dk, ı) 25.dk, i) 30.dk, j)35.dk



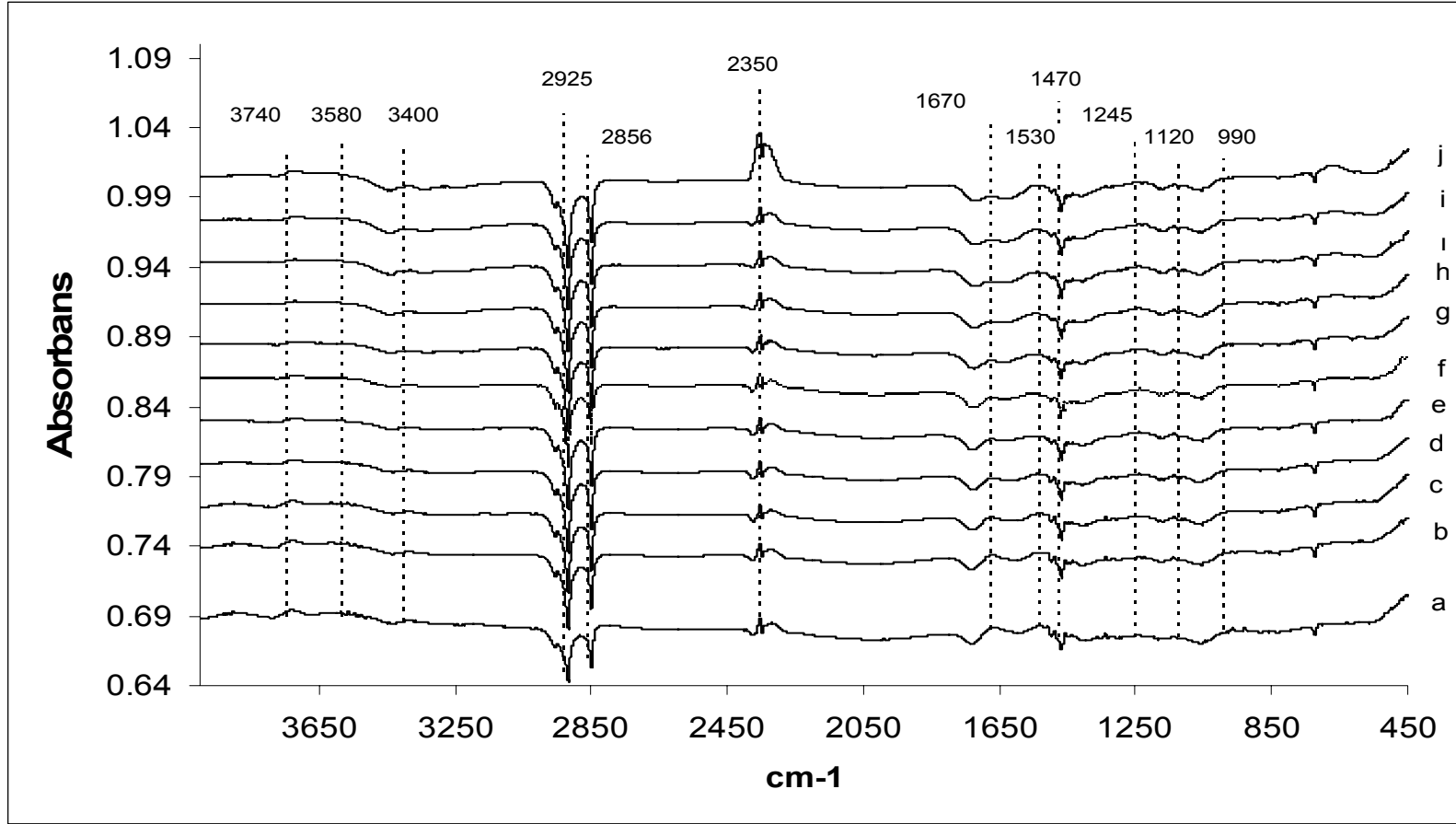
Şekil 4.43. %2Pt/Al₂O₃ katalizörünün 250°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk h) 20.dk, ı) 25.dk, i) 30.dk, j)35.dk



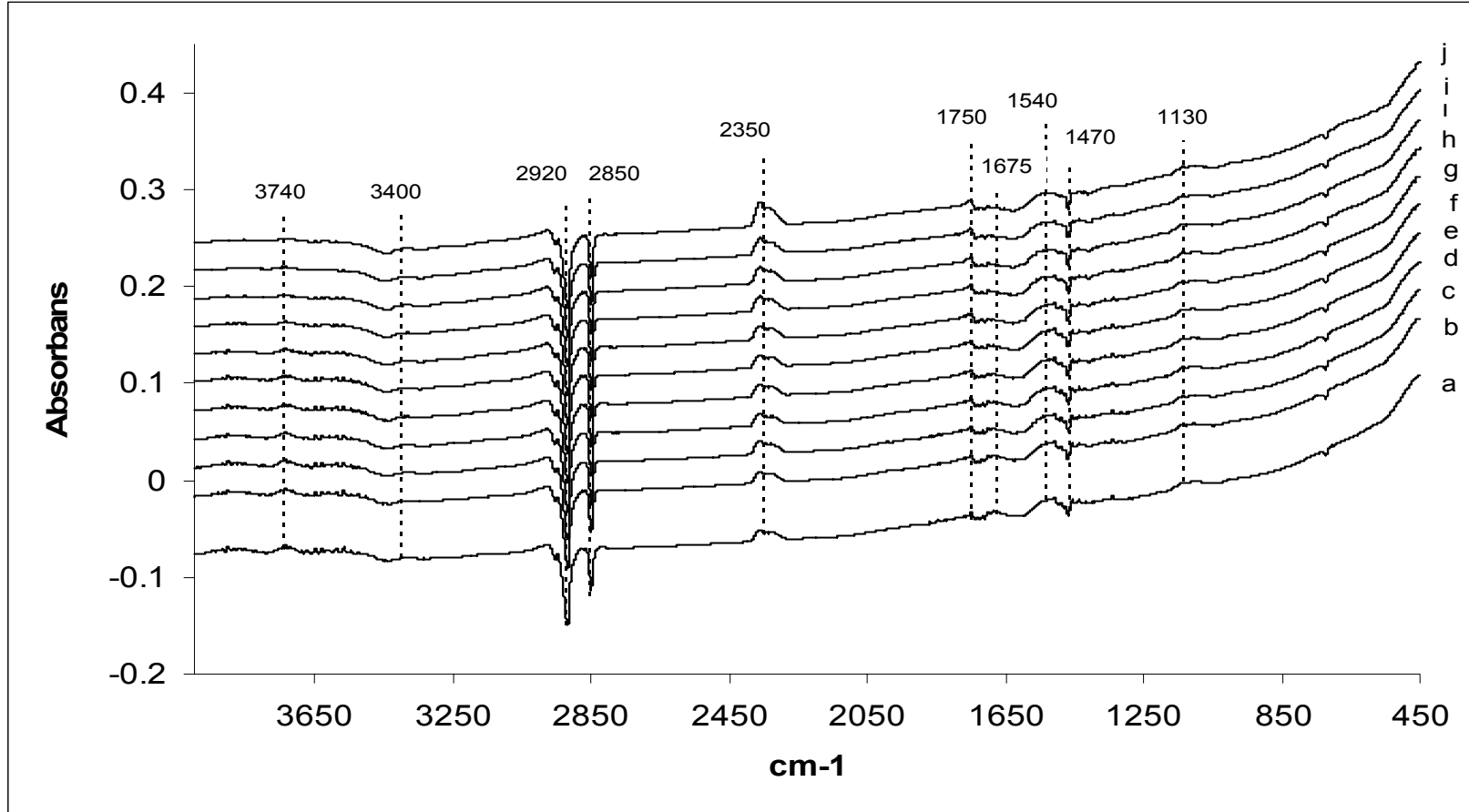
Şekil 4.44. %2Pt/Al₂O₃ katalizörünün 300°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk h) 20.dk, i) 25.dk, i) 30.dk, j)35.dk

Şekil 4.45'te %2 Pt/Al₂O₃ katalizörünün 350°C'daki spektrumu gösterilmektedir. 3740 cm⁻¹ dalga boyunda bir OH gerilim bandı ve 3400–3580 cm⁻¹ dalga boyu aralığında NH gerilim bandı tespit edilmiştir. Ortamda CH gerilim bandı 2856–2935 cm⁻¹ dalga boylarında tespit edilmiştir. CO₂ piki 2350 cm⁻¹ dalga boyunda görülürken, 1670–1770 cm⁻¹ dalga boylarında C=O gerilme titreşimi, ortamda 1530 cm⁻¹ dalga boyunda melamin ve türevlerine ait pik, 1470 cm⁻¹ dalga boyunda amonyum iyonuna ait ve 990-1245 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ise amonyak bileşiğine ait pikler gözlenmiştir.

Şekil 4.46'da %2 Pt/Al₂O₃ katalizörünün 400°C'daki spektrumu gösterilmektedir. Şiddetleri oldukça azalmış olan 3740 cm⁻¹ dalga boyunda bir OH gerilim bandı ve 3400cm⁻¹ dalga boyu aralığında NH gerilim bandı tespit edilmiştir. Ortamda CH gerilim bandı 2850–2920 cm⁻¹ dalga boylarında tespit edilmiştir. CO₂ piki 2350 cm⁻¹ dalga boyunda görülürken, 1675–1750 cm⁻¹ dalga boylarında C=O gerilme titreşimi, 1540 cm⁻¹ dalga boyunda melamin ve türevlerine ait pik, ortamda 1470 cm⁻¹ dalga boyunda amonyum iyonuna ait ve 1130 cm⁻¹ dalga boyunda ise amonyak bileşiğine ait pikler gözlenmiştir.



Şekil 4.45. $\%2\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün 350°C 'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk, h) 20.dk, i) 25.dk, i) 30.dk, j) 35.dk



Şekil 4.46. %2Pt/Al₂O₃ katalizörünün 400°C'daki FTIR spektrumu. a) 0.dk, b) 2.dk, c) 4.dk, d) 6.dk, e) 8 dk, f) 10.dk, g) 15.dk h) 20.dk, ı) 25.dk, i) 30.dk, j)35.dk

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada dizel araç egzoz gazlarından NO_x gazlarının çevreye zararsız N_2 gazına indirgemekte verimli sonuçlar gösteren katalizörlerden $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörleri üzerinde, yine NO_x indirgenmesinde etkin indirgen maddelerden olan ürenin bozunması, 100–400°C sıcaklık aralığında ve sabit sıcaklıkta değişik zaman aralığında (0–35 dk) incelenerek bozunma bileşikleri belirlenmeye çalışılmıştır.

%1 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizöründe 100°C’da OH, NH, ve CH titreşim bantlarının yanı sıra CO_2 , C=O gerilme titreşimi, üreye ait NH gerilme titreşimi, adsorplanmış ürenin NH_2 eğilme gerilimi, adsorplanmış amonyum iyonu ve amonyak pikleri kaydedilmiştir. 100°C sıcaklıkta alınan spektrumda çok fazla sayıda pik gözlenmiştir. 150 ve 200°C’da 100°C’da gözlenen bileşiklerden bazıları kaybolurken bazılarının şiddetleri azalmıştır. 150°C’da az da olsa gözlenen amonyak piki, 200°C’da tamamen kaybolmuştur. 250°C’den itibaren amonyak ve izosiyanat bileşiklerine ait pikler tekrar gözlenmeye başlanmıştır. İzosiyanat (-NCO) pikinin şiddeti 300 ve 350°C sıcaklarda azalmış olsa da 400°C’da ve daha belirgin bir şekilde gözlenmeye başlamıştır. Ayrıca amonyak piki 250°C’den itibaren gözlenmeye başlamış, pikin şiddeti giderek artarak 350°C’da en şiddetli pikini vermiştir. Bunların yanı sıra amonyum piki de 300°C’den itibaren tekrar gözlenmeye başlamış ve 400°C’da en şiddetli pikini vermiştir.

NO indirgenmesinde ürenin bozunma ve hidroliz ürünleri olan amonyak ve izosiyanik asitin (HNCO) rol aldığı düşünülürse %1 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü üzerinde 350-400°C sıcaklık aralığında NO dönüşümünün yüksek olması beklenmelidir. Literatürde %1 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [11] katalizörü üzerinde NO’nun üreye seçici katalitik indirgenmesinde maksimum NO dönüşümü 350-400°C sıcaklık aralığında tespit edilmesi deneysel sonucun literatürü desteklediğini göstermektedir.

%2 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizöründe 100°C’da OH, NH, CH, C=O gerilme bantlarının yanı sıra CO_2 , ürenin NH_2 eğilme gerilimi, amonyum ve amonyak bileşiklerine ait pikler

de gözlenmiştir. 150°C’da OH bandı önemli ölçüde azalırken NH gerilme bandı ise kaybolmuştur. Bunun yanı sıra başlangıç anında melamin piki, 20. dakikada itibaren izosiyanat piki gözlenmeye başlamıştır. 200°C’da melamin pikinin kaybolduğu zamanda izosiyanat piki şiddetini biraz daha artırarak kendisini göstermiştir. 250°C’da izosiyanat bileşiği en şiddetli piklerini verirken melamin piki gözlenmemiştir. 300°C’da izosiyanat pikinin şiddeti azalmış ve 10. dakikadan itibaren kaybolmuştur. Melamin pikinin kaybolduğu zamandan sonra izosiyanat pikinin görünmeye başlaması, 150°C’da ortamda az da olsa izosiyanat bileşiğinin bulunduğunu ve amonyakla birleşerek melamini oluşturduğunu düşündürmüştür. Oluşan amonyak ve izosiyanat piklerinin şiddeti göz önüne alındığında %2 Cu/Al₂O₃ katalizöründe üreyle NO’nun seçici katalitik indirgenmesi çalışıldığında en yüksek dönüşümün 200–300°C sıcaklık arasında elde edileceği düşünülmüştür.

%1 Ag/Al₂O₃ katalizöründe 100°C’da OH gerilme bandının yanı sıra çok az da olsa CH gerilme bandı, CO₂, C=O gerilme titreşimi, melamin ve amonyak pikleri tespit edilmiştir. Zamanla şiddetini kaybetse de siyanat piki de gözlenmiştir. 200°C’dan itibaren izosiyanat piki gözlenmeye başlamıştır. İzosiyanat piki görünmeye başladığı andan itibaren melamin pikinin şiddetinde azalma gözlenmiştir. 250°C’da izosiyanat piki hiçbir şekilde gözlenmezken 300 ve 350°C’da sıcaklıklarda çok az da olsa görülmüştür. Amonyak 150°C ve izosiyanatın en belirgin olduğu 200°C’da çok az şiddette pik vermiştir.

%2 Ag/Al₂O₃ katalizöründe başlangıç sıcaklığında (100°C) NH ve CH gerilme bandı, C=O gerilme titreşim bandı, melamin, CO₂, amonyum ve amonyak pikleri gözlenmiştir. 150°C’nin 20. dakikasından başlayarak çok az da olsa izosiyanat piki gözlenmeye başlamıştır. 250°C’da hem izosiyanat hem de amonyak piklerinin şiddeti artmış, hatta izosiyanat en şiddetli piklerini vermiştir. 250°C’de melamin pikinin gözlenmemesi izosiyanat ve amonyak piklerinin şiddetli olmasını açıklayabilir. 300°C’dan itibaren izosiyanat piki şiddetini kaybederken, melamin piki tekrar gözlenmeye başlamıştır. 350 ve 400°C sıcaklıklarda çok az da olsa izosiyanat piki görülmüştür. Literatürde %2 Ag/Al₂O₃ [16] katalizörü en yüksek NO dönüşümünü 350–400 °C sıcaklık aralığında göstermiştir. Elde edilen deneysel sonuçlarda bu

sıcaklık aralığında hem izosiyanat hem de amonyak bileşiğinin görülmesiyle literatürü desteklediğini ortaya koymuştur [16].

%5 Ag/Al₂O₃ katalizöründe 100°C sıcaklıkta oldukça fazla bileşiğin piki gözlenmiştir. OH, NH, CH, C=O gerilme bantlarının yanı sıra CO₂, adsorplanmış ürenin NH₂ eğilme gerilimi, amonyum, amonyak ve siyanat bileşiklerinin pikleri görülmüştür. 200°C'dan itibaren izosiyanat bileşiğinin piki gözlenmeye başlanmış ve 300°C sıcaklıktan sonra da hiç görülmemiştir. 300°C'dan sonra melamin bileşiğine ait piklerin şiddetli bir şekilde görülmesi ve 400°C'a kadar devam etmesi bu katalizörün NO indirgenmesinde maksimum dönüşümü 200–300°C arasında vereceğini düşündürmüştür.

%2 Pt/Al₂O₃ katalizöründe 100°C sıcaklıkta OH, NH ve CH gerilme bantlarının yanı sıra, CO₂, melamin, C=O gerilmesine ait pikler ile amonyak pikleri gözlenmiştir. Başlangıç anında siyanat (-CN) pikinin gözlenmesi, kısmen de olsa ürenin bozunma ve hidrolizinin başladığını düşündürmüştür. 150 ve 200°C'da siyanat ve amonyak piklerinin yanı sıra izosiyanat ve çok az da olsa amonyum iyonlarının varlığı bozunma ve hidrolizin bu sıcaklıkta arttığını göstermiştir. Literatürde %2 Pt/Al₂O₃ katalizörünün kullanıldığı [19] NO'nun üreyle seçici katalitik indirgenme reaksiyonunda maksimum NO dönüşümünün 150–200°C sıcaklık aralığında olması varılan sonucu desteklemektedir. 300°C'ye kadar belirli zamanlarda amonyak, amonyum, siyanat ve izosiyanat pikleri tespit edilmiştir. 300°C'den sonra bu piklerden siyanat ve izosiyanat kaybolurken, amonyak ve amonyum bileşiklerine ait piklerin şiddeti oldukça azalmıştır. OH, NH, CH, melamin, CO₂, C=O gerilim bandı pikleri ise görülmeye devam etmişlerdir. Literatürde yüksek sıcaklıklarda NO dönüşümünün oldukça azaldığı kaydedilmiştir. Yapılan deneylerde gözlenen bileşikler göz önüne alındığında sonuç literatürle paralellik göstermektedir [19]. Çünkü sıcaklık artışı hem NO'yu indirgeyebilecek hem de hidrolizi sonucu oluşturduğu amonyak bileşiğinin NO'yu indirgeyebileceği madde olan izosiyanatın tamamen kaybolmasına, amonyak bileşiğinin ise oldukça azalmasına sebep olmuştur. Sıcaklık artışı ile melamin bileşiğinin şiddetinin az da olsa artması ortamda var

olabilecek izosiyanat ve amonyak türlerinin melamin oluşturmak için harcandığını düşündürmüştür.

Deneysel çalışmalar sonucunda ürenin çalışılan katalizörler üzerinde birçok bileşiğe bozunduğunu göstermiştir. Bu bileşiklerden izosiyanat ve amonyak'ın NO dönüşümünü artırıcı, melamin bileşiğinin ise ortamda bulunan amonyak ve izosiyanat reaksiyonundan meydana geldiği için azaltıcı rol oynadığını düşündürmüştür. Aynı deneysel şartlar altında destek maddesi potasyum bromürün de (EK-4) spektrumları alınmıştır. Çalışılan katalizörlerde 1250cm^{-1} dalga boyunda gözlenen amonyak pikinin KBr üzerinde gözlenememesinin katalizörün ürenin bozunması üzerine etkisini göstermektedir. Ürenin bozunması NO_x indirgenmesinde kullanılması planlanan katalizörler üzerinde önceden incelenerek, bu katalizör üzerinde hangi sıcaklıklarda maksimum NO_x dönüşümüne ulaşılabileceği bozunma bileşikleri göz önüne alınarak belirlenebilir.

Yapılan bu çalışmaya bazı öneriler getirilebilir. Deneysel çalışmayı ürenin beslenme şekli değiştirilerek gerçekleştirmek mümkündür. Üre çözeltisi içeren bir şişeden taşıyıcı gaz (He olabilir) yardımıyla üre katalizör tabletine taşınabilir ve bu şekilde katalizör yüzeyinde bozunma bileşikleri tespit edilebilir. Bunun yanı sıra tablet hazırlama esnasında kullanılan KBr'nin yerine Al_2O_3 ile hazırlanan katalizör tabletleri üzerinde bozunma olayı incelenebilir. Ayrıca NO_x indirgemede iyi sonuçlar veren değişik katalizörler üzerinde de ürenin bozunma bileşikleri belirlenebilir. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda inert ortam (He) yerine bileşimi bilinen sentetik egzoz gazı hazırlanarak ürenin katalizör yüzeyinde vereceği ürünler analiz edilebilir. Ayrıca ürenin çalışılan katalizörler üzerinde bozunma işlemi için bir bozunma mekanizması da geliştirilebilir.

KAYNAKLAR

1. Iwamoto, M., Hamada, H., "Removal of nitrogen monoxide from exhaust gases through novel catalytic processes", *Catal. Today*, 10 (1): 57–71, (1991).
2. Hamada, H., Kintaichi, Y., Sasaki, M., and Ito, T., Tabata, M., "Transition metal-promoted silica and alumina catalysts for the selective reduction of nitrogen monoxide with propane", *Appl. Catal.*, 75: L1-L8, (1991)
3. Burch, R., Millington, P. J. and Walker, A. P., "Mechanism of the selective reduction of nitrogen monoxide on platinum-based catalysts in the presence of excess oxygen", *Appl. Catal. B: Environ.*, 4: 65-94, (1994).
4. Miyadera, T., "Alumina-supported silver catalysts for the selective reduction of nitric oxide with propene and oxygen-containing organic compounds", *Appl. Catal. B: Environ.*, 2: 199-205, (1993).
5. Bethke, K.A., and Kung, H. H., "Supported Ag catalysts for the lean Reduction of NO with C₃H₆", *J. Catal.*, 172: 93-102, (1997).
6. Ueda, A., Oshima, T., and Haruta, M., "Reduction of nitrogen monoxide with propene in the presence of oxygen and moisture over gold supported on metal oxides", *Appl. Catal. B: Environ.*, 12: 81-93, (1997).
7. Kramlich, J.C and Linak, W.P. "Nitrous oxide behavior in the atmosphere, and in combustion and industrial systems", *Prog. Energy. Combust Sci.*, 20:149–202, (1994).
8. Van Kooten, W.E.J, Krijnsen, H.C, Van Den Bleek, C.M, Calis, H.P.A, "Deactivation of zeolite catalysts used for NO_x removal", *Applied Catalysis B: Environ.*, 25: 125–135, (2000).
9. Long, R.Q., Yang, R.T, "Characterization of Fe-ZSM5 catalyst for selective catalytic reduction nitric oxide by ammonia", *Journal of Catalysis*, 194: 80-90, (2000).
10. Richter, M., Trunschke, A., Bentrup, U., Brzezinka, K., Schreier, E., Schneider M. , Pohl, M. , Fricke, R. "Selective catalytic reduction of NO by ammonia over egg-shell MnO_x/NaY composite catalysts", *Journal of Catalysis*, 206:98-113,(2002)
11. Seker, E. , Yasyerli, N. , Gulari, E. , Lambert, C. , Hammerle, R.H , "NO reduction by urea under lean conditions over single sol-gel Cu/Alumina catalyst", *Journal of Catalysis*, 208: 15–20, (2002).

12. Müezzinoğlu, A., “Hava Kirliliği ve Kontrol Esasları”, 2. baskı, **Dokuz Eylül Yayınları**, İzmir, 7-27, 277-305, (2004).
13. Hava Kirliliği Kaynakları Ve Kontrolü, **Marmara Araştırma Merkezi Kimya Mühendisliği Araştırma Bölümü**, Gebze-Kocaeli, 1-4, (1993).
14. Krishna, M., “Air Pollution and Control”, 1st Ed., **Kaushal Co.**, 24-28, India,(1995).
15. Erdik, E., “Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler”, 3.baskı, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, **Gazi Kitabevi**, Ankara, 82-94, (1993).
16. Seker, E., Cavataio, J., Gulari,E. ,Lorpongpaiboon, P., Osuwan,S.,”Nitric oxide reduction by propene over silver/alumina and silver-gold/ alumina catalysts: Effect of preparation methods”, **Applied Catalysis A: General**,183:121-134,(1999).
17. Seker, E., Gulari, E., “ Activity and N₂ selectivity of sol-gel prepared Pt/Alumina catalysts for selective NO_x reduction”, **Journal of Catalysis**, 194: 4-13, (2000).
18. Bhattacharyya, S., Randip, K.D , “Catalytic reduction of NO_x in gasoline exhaust over Cu and Ni exchanged X-zeolite catalysts”, **Enery Conversion And Management**, 42: 2019-2027, (2001).
19. Seker,E. , Yasyerli , N. , Gulari, E. , Lambert , C. , Hammerle , R.H , “NO_x reduction by urea under lean conditions over single sol-gel Pt/Alumina catalyst” , **Applied Catalysis B: Environmental**, 37:27-35, (2002).
20. Seker,E. ,Gulari, E. , Lambert , C. , Hammerle , R.H , Leerat, J., Osuwan, S., “NO reduction by urea under lean conditions over alumina supported catalysts”, **Applied Catalysis A: General** ,232: 203-217, (2002).
21. Seker, E., Gulari, E., “Single step sol-gel made gold on alumina catalyst for selective reduction of NO_x under oxidizing condition: effect of gold precursor and reaction conditions”, **Applied Catalysis A: General** 226, 183-192, (2002).
22. Zhang, C., He, H., Shuai, S., Wang, J., “Catalytic performance of Ag/Al₂O₃-C₂H₅OH-Cu/Al₂O₃ system for the removal of NO_x from diesel engine exhaust”, **Environmental Pollution**,147: 415-421, (2007).
23. Inomata, H., Shimokawabe, M., Masahiko, A. “An Ir/WO₃ catalyts for selective reduction of NO with CO in the presence Of O₂ and/or SO₂”, **Applied Catalysis A: General**, 332: 146-152, (2007).

24. Kang, M., Park, E.D., Kim, J.M., Yie, J.E. "Manganese oxide catalysts for NO_x reduction with NH₃ at low temperatures", *Applied Catalysis A: General*, 327: 261-269, (2007).
25. Sullivan, J.A., Doherty, J.A., "NH₃ and urea in the selective catalytic reduction of NO_x over oxide-supported copper catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 55: 185-194, (2005).
26. Shimizu, K., Satsuma, A., "Hydrogen assisted urea-SCR and NH₃-SCR with silver-alumina as highly active and SO₂- tolerant de-NO_x catalysis", *Applied Catalysis B: Environmental*, 77: 202-205, (2007).
27. Bezerra, A., Eduardo, L., Francisco, C." In situ vibrational study of the initial step during urea electrochemical oxidation", *J. Phys. Chem. B*, 101: 6443–6449, (1997)
28. Bamwenda, G.R., Ogata, A., Obichi, A., Oi, J., Mizuno, K., Skryzpek, J., "Selective reduction of nitric oxide with propene over platinum-group based catalysts: studies of surface species and catalytic activity", *Applied Catalysis B: Environmental*, 6: 311-323, (1995).
29. Dümpeleman, R., Cant, N.W., Trimm, D.L., "Formation of isocyanic acid during the reaction mixtures of NO, CO, H₂ over supported platinum catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 6: 291-296, (1995).
30. Captain, D., Amiridis, M., "In situ FTIR studies of the selective catalytic reduction of NO by C₃H₆ over Pt/Al₂O₃", *Journal of Catalysis*, 184: 377-389, (1999).
31. Captain, D., Amiridis, M., "NO reduction by propylene over Pt/SiO₂: An in situ FTIR study", *Journal of Catalysis*, 194: 222-232, (2000).
32. Park, P.W., Boyer, C.L., "Effect of SO₂ on the activity of Ag/γ-Al₂O₃ catalysts for NO_x reduction in lean conditions", *Applied Catalysis B: Environmental*, 59: 27-34, (2005).
33. Chen, L.F., Gonzalez, G., Wang, J.A., Norena, L.E., Toledo, A., Castillo, S., Pineda, M.M., "Surfactant control synthesis of Pd/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ catalyst for NO reduction by CO with excess oxygen", *Applied Surface Science*, 243: 319-328, (2005).
34. Li, Q., Zhao, N., Wei, W., Sun, Y., "Catalytic performance of metal oxide for the synthesis of propylene carbonate from urea and 1,2 propanediol", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 270: 44-49, (2007).

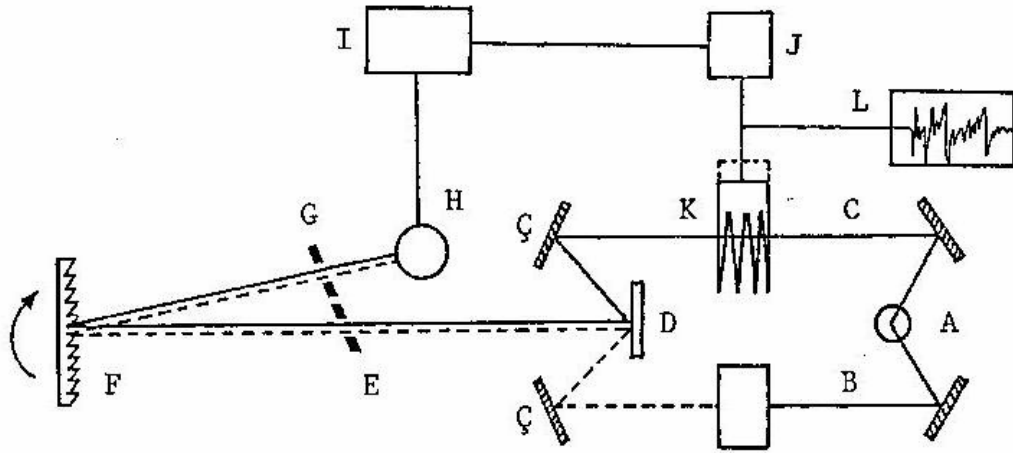
35. Li, G., Jones, C.A, Grassian, V.H, Larsen, S.C., “Selective catalytic reduction of NO₂ with urea in nanocrystalline NaY zeolite”, *Journal of Catalysis*, 234:401-413,(2005).
36. Chuanli, M., Yanlong, C., Weichun, Y., Wei, S., Chunming, W., “Supercritical preparation of hexagonal γ -Al₂O₃ nanosheets and its electrocatalytic properties”, *Journal of Colloid and Interface Sci.*, 317: 148-154, (2007)

EKLER

EK-1 Çift ışma demetli ve optik sıfırlayarak kaydedici kırmızı ötesi spektrometresinin elemanları ve çalışma prensibi

Şekil1’de görüldüğü gibi ışma kaynağı (A) dan çıkan ışma aynalar tarafından yansıtılarak iki demete ayrılır. Demetlerden biri örnek (B) den geçirilir, diğeri referans (C) olarak kullanılır (veya biri örnek çözeltisi hücresinden, diğeri çözücü hücresinden geçirilir) ve sırasıyla örneğe gelen ışma demeti ve referans ışma demeti olarak adlandırılır. Bu tür çift ışma demetli bir spektrometrede her dalga boyunda iki ışma demetinin şiddeti arasındaki fark ölçülür. İki ışma demeti, yansıtıcı aynalar (Ç) yardımıyla demet bir döner (saniyede 10–25 kere) ayna (D) üzerine düşürülür; ayna, örneğe gelen ışma demetini ve referans ışma demetini bir yarık (E) yardımıyla monokromatör kırınım ızgarası (F) üzerine alternatif olarak düşürür ve tekrar bir yarık yardımıyla, ışma demeti, detektör (H) üzerine yansıtılır. Detektöre gelen ışma frekansı, kırınım ızgarası döndürülerek seçilir ve ekstra frekanslı ışınlar süzülerek atılır. Örnek belli bir frekansta soğurma yaptığı zaman, detektöre alternatif olarak şiddetli bir (referans) ışma demeti ve zayıf bir (örnekten gelen) ışma demeti gelir; ışma demetlerinin şiddetleri arasındaki fark, genliği bu farkla orantılı olan bir alternatif sinyal oluşturur ve böylece detektörden amplifikatöre (I) doğru akan alternatif bir akım elde edilir. Örnek soğurma yapmazsa ışma demetlerinin şiddetleri aynı olacağından detektörün alacağı bir sinyal de olmayacaktır. Yani bir doğru akım elde edilecek ve amplifikatörde yükseltilemeyecektir. Örnek soğurma yaparsa yükseltilmiş denge dışı sinyali alan amplifikatör, bir servomotor (J) yardımıyla referans ışma demetinin yolu üzerinde bulunan bir optik attenüatör ü (K) yukarı-aşağı harekete geçirir, böylece iki ışma demeti arasındaki fark ve dolayısıyla denge dışı sinyal de sıfıra indirilir. Attenüatör, kaydedicinin (L) kalemine bağlanarak, attenüatörün referans ışma demetinin üzerindeki hareketine bağlı olarak spektrumda soğurma pikleri (bantları) kaydedilir. Soğurma sonucu, yani örneğe gelen ışma demetinin şiddetinin azaltılmasını sağlar ve kalemde aşağıya inerek soğurmayı kaydeder.

EK-1 (Devam) Çift ışıma demetli ve optik sıfırlayarak kaydedici kırmızı ötesi spektrometresinin elemanları ve çalışma prensibi



Şekil 1.1.Çift ışıma demetli ve optik sıfırlayarak kaydedici kırmızı ötesi spektrometresi. A: Işıma kaynağı, B: Örnek, C: Referans, Ç: Yansıtıcı aynalar, D: Döner ayna, E: Yarık, F: Kırınım Izgarası, G: Yarık, H: Detektör, I: Amplifikatör, J: Servomotor, K: Attenüatör, L: Kaydedici

EK-2 Katalizörlerin BET yüzey alanı analizi

İlk olarak cihazın kalibrasyon işlemi yapılır. Bu işlem için cihaz 1 ml havanın yüzey alan değeri olan $2,84 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine kalibre edilmeye çalışılır. Kalibrasyon işlemi gerçekleştirildikten sonra belirli miktarda alınan numune etüvde kurutulur. Kurutma işlemi gerçekleştirildikten sonra numune kabına yerleştirilir. Numune cihazın “outgas” kısmına ısıtıcı ceket içerisine gözeneklerinin boşalması amacıyla yerleştirilir ve istenilen sıcaklık cihazın üzerinden ayarlanır. Sıvı azot kabı doldurularak cihaza takılır. Numune “outgas” kısmından çıkarılarak ölçümün yapılacağı “sample” kısmına takılır. “sample” haznesine takma- çıkarma işlemi sırasında bir miktar hava girişi olacağından alet ölçüm yapar. Bu işlem bittikten sonra “threshold” düğmesi söner ve “signal” 0.002’ye eşit olur. Tekrar “reset” düğmesine basılır “surface area” değeri sıfıra ayarlanır. “bath” düğmesi “up”a getirilir ve bırakılır. Sıvı azot kabı asansör yardımıyla tekrar yukarıya çıkar ve numune kabın içerisine daldırılır. Bu esnada sistemden geçen $\%30\text{N}_2 + \%70\text{He}$ içeren gaz karışımı numune üzerine adsorbe olur. Bu esnada gaz akış hızının sıfır olduğu rotametreden gözlemlenir. İşlem tamamlandığında sıvı azot kabı kendiliğinden aşağıya iner. Bu esnada, adsorplanan gaz desorplandığından dolayı gaz akış hızı artar. “Surface area” hanesinden numunenin yüzey alanı değeri m^2 olarak okunur. Alınan bu değer numune ağırlığına bölünerek m^2/g olarak yüzey alanı bulunur.

EK-2 (Devam) Katalizörlerin BET yüzey alanı analizi



Resim 2.1. Tek nokta BET yüzey alanının belirlendiği Quantachrome Monosorb Sorptometre cihazı

EK-3 Sentezlenen katalizörlere ait hesaplamalar ve EDS grafikleri

- a) %1Cu/Al₂O₃ katalizörü: EDS analiz sonucunda katalizör yapısında Al metal ağırlığı kütlece % 96,54, Cu metal ağırlığı ise kütlece %3,46 olarak tespit edilmiştir.

Al metalinin molekül ağırlığı, $M_{Al} = 27 \text{ g/mol}$

Al₂O₃ metalinin molekül ağırlığı, $M_{Al_2O_3} = 102 \text{ g/mol}$

Yapıda bulunan Al metalini destek maddesi olan Al₂O₃ cinsinden ifade etmek gerekirse;

$$96,54gAl * \frac{102gAl_2O_3 / mol}{27gAl / mol} = 364,707gAl_2O_3$$

Cu metal ağırlığı da bu ifadeye ilave edilip toplama oranlanırsa sentezlenen katalizördeki yüzde metal miktarı belirlenmiş olur.

$$Toplam = 364,707 + 3,46 = 368,167$$

$$\%Cu = \frac{3,46}{368,167} * 100 = \%0,94$$

- b) %2Pt/Al₂O₃ katalizörü: EDS analiz sonucunda katalizör yapısında Al metal ağırlığı kütlece % 92,69, Pt metal ağırlığı ise kütlece %7,31 olarak tespit edilmiştir.

Al metalinin molekül ağırlığı, $M_{Al} = 27 \text{ g/mol}$

Al₂O₃ metalinin molekül ağırlığı, $M_{Al_2O_3} = 102 \text{ g/mol}$

Yapıda bulunan Al metalini destek maddesi olan Al₂O₃ cinsinden ifade etmek gerekirse;

$$92,69gAl * \frac{102gAl_2O_3 / mol}{27gAl / mol} = 350,162gAl_2O_3$$

$$Toplam = 350,162 + 7,31 = 357,472$$

$$\%Pt = \frac{7,31}{357,472} * 100 = \%2,045$$

EK-3 (Devam) Sentezlenen katalizörlere ait hesaplamalar ve EDS grafikleri

- c) %2Ag/Al₂O₃ katalizörü: EDS analiz sonucunda katalizör yapısında Al metal ağırlığı kütlece % 87,59, Ag metal ağırlığı ise kütlece %12,41 olarak tespit edilmiştir.

Al metalinin molekül ağırlığı, M_{Al} = 27 g/mol

Al₂O₃ metalinin molekül ağırlığı, M_{Al₂O₃} = 102 g/mol

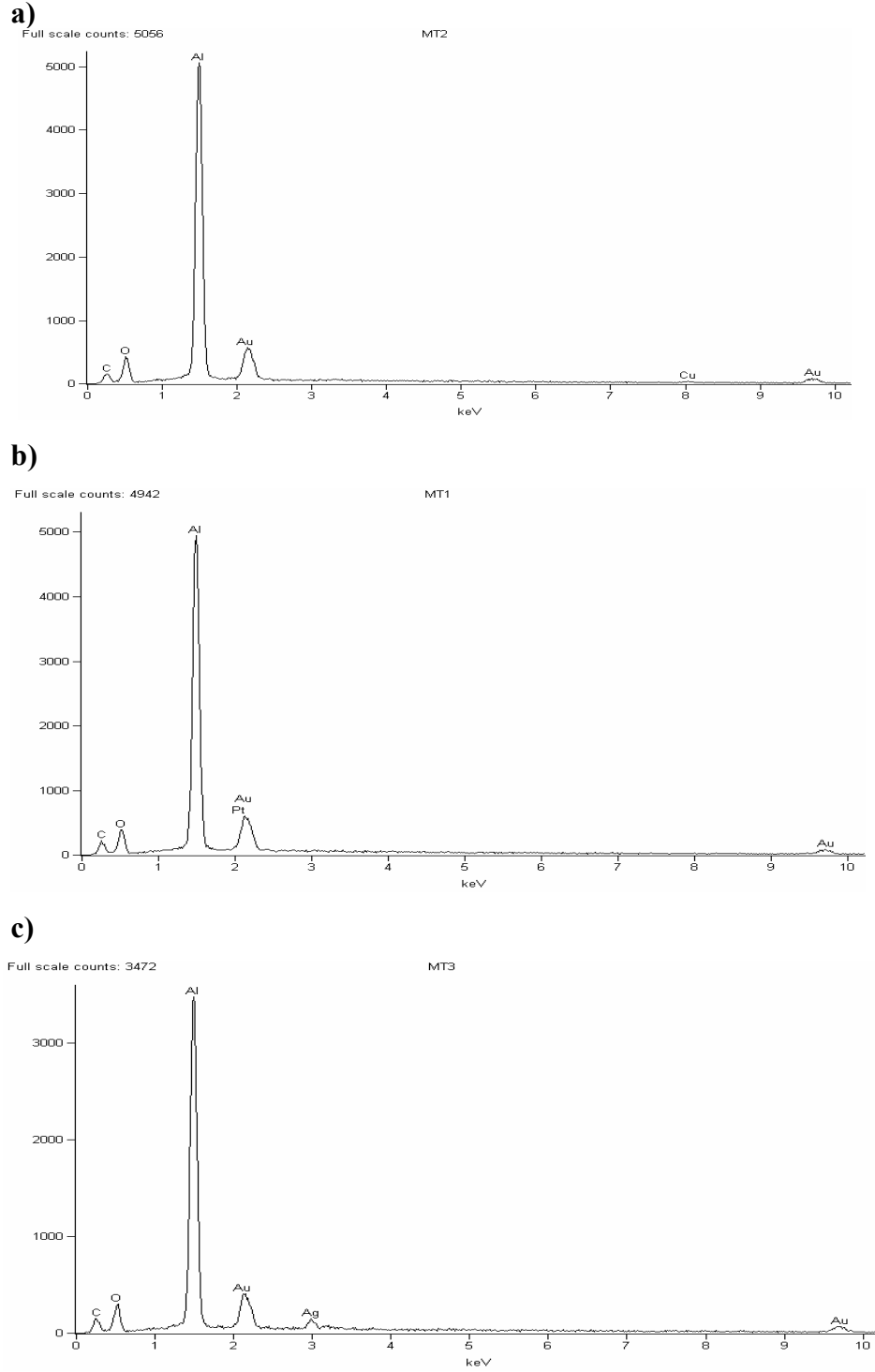
Yapıda bulunan Al metalini destek maddesi olan Al₂O₃ cinsinden ifade etmek gerekirse;

$$87,59gAl * \frac{102gAl_2O_3 / mol}{27gAl / mol} = 330,896gAl_2O_3$$

$$Toplam = 330,896 + 12,41 = 343,306$$

$$\%Ag = \frac{12,41}{330,896} * 100 = \%3,75$$

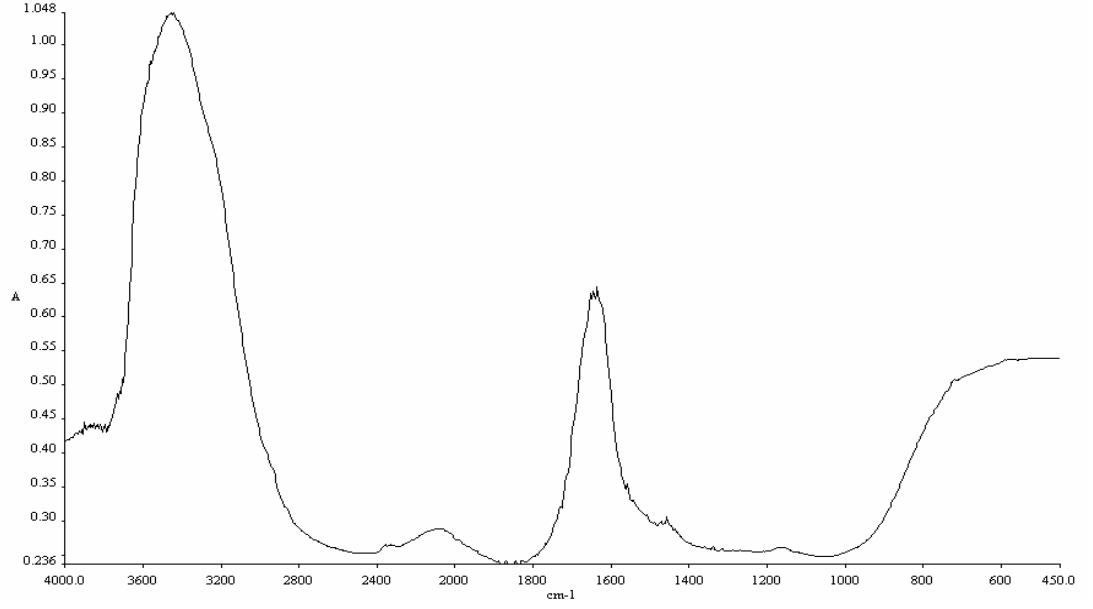
EK-3 (Devam) Sentezlenen katalizörlere ait hesaplamalar ve EDS grafikleri



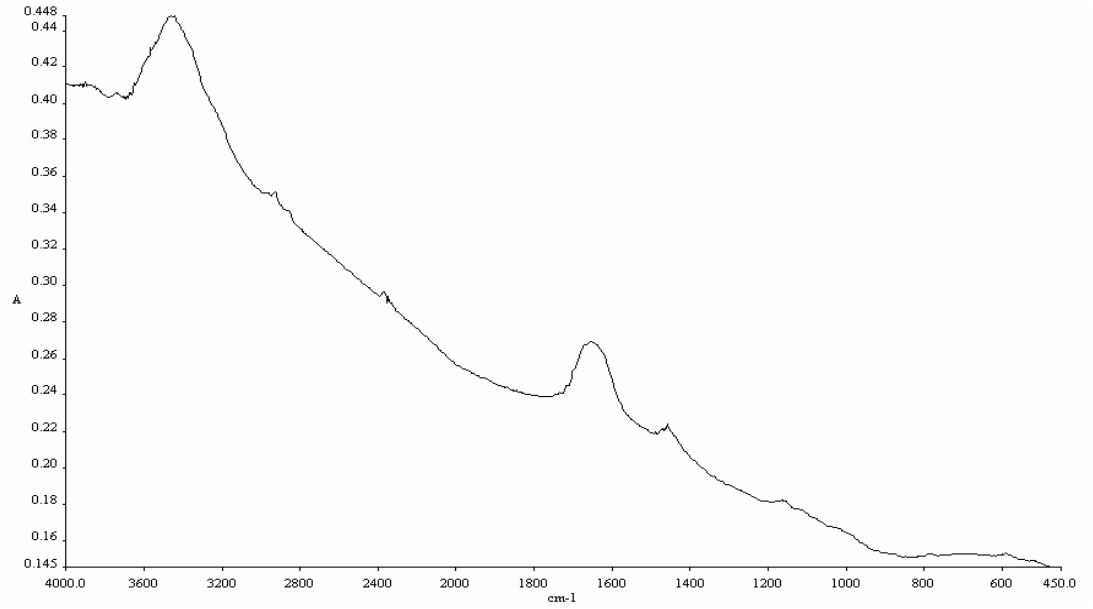
Şekil3.1.Katalizörlere ait EDS grafikleri a) %1Cu/Al₂O₃ katalizörü, b) %2Pt/Al₂O₃ katalizörü, c) %2Ag/Al₂O₃ katalizörü

EK-4 Potasyum Bromüre (KBr) ait FTIR spektrumları

a)



b)



Şekil 4.1. KBr'ye ait FTIR spektrumları

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : Taşdemir, H. Mehmet
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 20.07.1982 Kayseri
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (312) 231 74 00
 Faks : 0 (312) 230 84 34
 e-mail : mtasdemir@gazi.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Müh. Böl.	2005
Lise	Bodrum Lisesi	1996

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2005–2008	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce