



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**TOLUENİN GEÇİŞ METALLERİYLE İYİLEŞTİRİLMİŞ  
ZEOLİT DESTEKLİ KATALİZÖRLERLE OKSİTLENME  
REAKSİYONUNUN İNCELENMESİ**

**Kimya Mühendisi Zeynep ÖZÇELİK  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

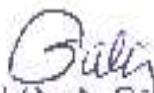
**Danışman  
Yrd. Doç.Dr. Gülin S. POZAN SOYLU**

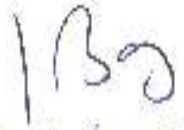
**Haziran, 2009**


**İSTANBUL**


Bu çalışma 05/06/ 2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından ~~Araya Mühendisliği~~  
Anabilim Dalı ~~Araya Mühendisliği~~ programında ~~Doktora~~ / Yüksek Lisans Tezi olarak  
kabul edilmiştir. ~~Tavere~~


Tez Jürisi

Danışman Adı (Danışman)  Doç. Dr. Gülten S. ERDAĞ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

Jüri Adı  Prof. Dr. İsmail BOZ  
Üniversite İstanbul Üniversitesi  
Fakülte Mühendislik Fakültesi

Jüri Adı  Doç. Dr. Gülten ERDAĞ  
Üniversite İstanbul Üniversitesi  
Fakülte Mühendislik Fakültesi

Jüri Adı  Prof. Dr. İsmail BOZ  
Üniversite İstanbul Üniversitesi  
Fakülte Mühendislik Fakültesi

Jüri Adı  Doç. Dr. Gülten ERDAĞ  
Üniversite İstanbul Üniversitesi  
Fakülte Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 3277 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca bilgi ve tecrübeleri ile yol gösteren, her konuda yardımcı olan ve beni destekleyen danışman hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Gülin S. POZAN SOYLU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca bilgi ve birikimlerini esirgemeyen, her konuda destek olan ve her imkanı sağlayan Sayın Prof.Dr. İsmail BOZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Beni bugünlere getirebilmeyi çok isteyen, hayatım boyunca her konuda beni destekleyen ve hep mutlu günler geçirmemi sağlayan sevgili aileme,

Altı sene boyunca herşeyimi paylaştığım, beni her konuda en iyi anlayan ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, sevincimi ve üzüntümü paylaştığım sevgili arkadaşlarım Bengi ÖZKAHRAMAN ve Özge N. ARSLANOĞLU'na,

Birlikte geçirdiğimiz keyif dolu zamanlar, paylaşımlar, bana karşı gösterdikleri anlayış, destek ve güleryüz için sevgili arkadaşlarım Nihan ÖZYURT, Pelin GAMSIZ, Zeynep GÜLSER ve adını sayamadığım diğer tüm dost ve yakınlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

**Haziran, 2009**

**Zeynep ÖZÇELİK**

# İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİL LİSTESİ .....	iv
TABLO LİSTESİ .....	vi
ÖZET .....	viii
SUMMARY.....	ix
<b>1.GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2.GENEL KISIMLAR .....</b>	<b>2</b>
2.1 UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLER .....	2
2.2 UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN EMİSYON KAYNAKLARI .....	4
2.3 İÇ ORTAM HAVASINDA BULUNAN UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLER VE İNSAN SAĞLIĞINA ETKİLERİ .....	5
2.4 UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN DAHA AZ ZARARLI BİLEŞİKLERE DÖNÜŞTÜRÜLME TEKNİKLERİ.....	7
2.4.1 Karbon Adsorpsiyonu.....	8
2.4.2 Termal Oksidasyon.....	9
2.4.2.1 <i>Rejeneratif Termal Oksitleyici</i> .....	10
2.4.2.2 <i>Rekuperatif Termal Oksitleyici</i> .....	11
2.4.3 Biyofiltrasyon .....	11
2.4.4 Kondensasyon.....	12
2.4.5 Katalitik Oksidasyon .....	13
2.5 KATALİZÖR SEÇİMİ .....	16
2.5.1 Destekli Katalizörler.....	17
2.5.2 Destek Malzemesi Olarak Zeolitler ( Klinoptilolit ).....	19
2.5.3 Zeolitlerin Katyon Seçicilikleri .....	24
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM .....</b>	<b>26</b>
3.1 MALZEME.....	26
3.2 YÖNTEM .....	27

3.2.1 Emdirme Yöntemi ile Klinoptilolit Destekli Metal Oksit Katalizörlerin Hazırlanması.....	27
3.2.2 Atomik Absorpsiyon Spektroskopi (AAS) Analizi .....	31
3.2.3 Brunauer-Emmet-Teller (BET) Yüzey Alanı Analizi .....	32
3.2.4 Termogravimetri (TG) Cihazı ile Katalizörlerin Ağırlık Kaybı Analizi .....	34
3.2.5 Fourier Transform İnfrared Spektroskopi (FT-IR) Analizi .....	35
3.2.6 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM).....	36
3.2.7 X-Işını Kırınımı (XRD) ile Katalizörlerin Yapısal Analizi .....	36
3.2.8 Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR)-Sıcaklık Programlı Oksitleme (TPO).....	37
3.2.9 Katalizörlerin Asitlik Tayini.....	38
3.2.9.1 Toplam Yüzey Asitliği Ölçümü: n-bütülamın Adsorpsiyon Metodu .....	38
3.2.9.2 FTIR-NH <sub>3</sub> ile Asidik Bölgelerin Tayini .....	38
3.2.10 Gaz Analiz Sistemindeki Kalibrasyon Çalışmaları .....	39
3.2.10.1 Kütle Akışı Kontrol Edicinin Kalibrasyonu.....	39
3.2.10.2 Gaz Kromatografisinde (GC) Kalibrasyon Gazı Analizi .....	39
3.2.10.3 Kullanılan Şırınga Pompanın Akış Kontrolü .....	43
3.2.10.4 Sıcaklık Kontrolü.....	43
3.2.10.5 Boş Reaktörün Aktivite Testi .....	43
3.2.10.6 Katalizörlerin Aktivite Testleri.....	44
<b>4. BULGULAR .....</b>	<b>46</b>
4.1 ATOMİK ABSORPSİYON (AAS) ANALİZ SONUÇLARI.....	46
4.2 BET YÜZEY ALANI ANALİZ SONUÇLARI .....	48
4.3 TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ SONUÇLARI .....	50
4.4 FOURIER TRANSFORM INFRARED SPEKTROSKOPİSİ ANALİZ SONUÇLARI..	52
4.5 TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOPİSİ (SEM) SONUÇLARI .....	54
4.6 X-IŞINI KIRINIM (XRD) ANALİZ SONUÇLARI.....	56
4.7 TEMPERATÜR PROGRAMLI, İNDİRGEME VE OKSİTLEME (TPR – TPO) ANALİZ SONUÇLARI.....	60
4.8 KATALİZÖRLERİN ASİTLİK TAYİNİ ANALİZ SONUÇLARI .....	67
4.8.1 n-bütülamın ile Toplam Asitlik Tayini Analiz Sonuçları .....	67
4.8.2 FTIR NH <sub>3</sub> ile Asidik Bölgelerin Tayini (DRIFT) Analiz Sonuçları.....	68
4.9 TOLUENİN GAZ FAZİ KATALİTİK OKSİDASYON REAKSİYON SONUÇLARI ..	69
4.9.1 Gaz Analiz Sisteminde Test Edilen Ticari Katalizörlerin Aktivite Değişimleri.....	70

4.9.2 Metal Oksit Varlığının Aktivite Değişimi Üzerindeki Etkisi .....	73
4.9.3 İyon Değişim Prosesinde Sürenin ve Sıcaklığın Aktivite Değişimi Üzerindeki Etkisi.....	74
4.9.4 İyon Değiştirici Konsantrasyonunun Aktivite Değişimi Üzerindeki Etkisi .....	78
4.9.5 Metal Oksit Yüklemesinin Katalitik Aktivite Değişimi Üzerindeki Etkisi .....	83
4.9.6 Farklı Metal Oksit İçerikli Katalizörlerin Aktivite Değişimi Üzerindeki Etkisi .....	85
4.9.7 Katalizör Deaktivasyon Çalışmaları.....	88
4.9.8 Stabilite Çalışması .....	89
4.9.9 Ticari Zeolit ve Klinoptilolit Desteğinin Aktivite Üzerindeki Etkisi .....	90
<b>5.TARTIŞMA VE SONUÇ.....</b>	<b>92</b>
<b>6. KAYNAKLAR.....</b>	<b>105</b>
<b>8. ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>112</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: Şematik karbon adsorpsiyon sistemi .....	9
Şekil 2.2: Şematik termal oksidasyon sistemi.....	10
Şekil 2.3: Şematik biofiltrasyon sistemi .....	12
Şekil 2.4: Şematik kondensasyon sistemi .....	12
Şekil 2.5: Şematik katalitik oksidasyon sistemi.....	13
Şekil 2.6: Langmuir-Hinshelwood mekanizmasına ait şematik gösterim.....	15
Şekil 2.7: Mars-van Krevelen mekanizmasına ait şematik gösterim .....	16
Şekil 2.8: Birincil yapı üniteleri ve bunların birleşmesi ile tek ve çift halkalı ikincil yapı üniteleri ve yüksek simetrik parametrelerin oluşumu .....	19
Şekil 2.9: Zeolitin boşluklu yapısının şematik gösterimi.....	20
Şekil 2.10: Şematik klinoptilolit yapısı.....	20
Şekil 3.1: Katyon değişimi sonrası katalizörün yapısında meydana gelen değişim.....	27
Şekil 3.2: Kalsinasyon sonrası katalizörün yapısında meydana gelen değişim .....	28
Şekil 3.3: Katalizörlerin hazırlanışını gösteren akış şeması .....	29
Şekil 3.4: Gaz analiz sisteminin şematik görünümü .....	40
Şekil 3.5: Karışım gazındaki CO <sub>2</sub> 'e ait kalibrasyon eğrisi .....	41
Şekil 3.6: Karışım gazındaki NO <sub>x</sub> 'e ait kalibrasyon eğrisi .....	42
Şekil 3.7: Karışım gazındaki CH <sub>4</sub> 'a ait kalibrasyon eğrisi .....	42
Şekil 3.8: Karışım gazındaki CO'e ait kalibrasyon eğrisi.....	43
Şekil 4.1: 9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT, 9,5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HCLT, 9,5Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HCLT ve 9,5CuO/HCLT katalizörlerinin kurutma sonrası TG eğrileri .....	50
Şekil 4.2: Kalsine 9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT ve aktivite testine tabi tutulmuş katalizörüne ait TG eğrileri .....	51
Şekil 4.3: Saf CLT, HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h) ve 9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT katalizörüne ait FT-IR spektrumları.....	52
Şekil 4.4: Saf Klinoptilolit'e ait SEM fotoğrafı.....	54
Şekil 4.5: 9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h) katalizörüne ait SEM fotoğrafı .....	55
Şekil 4.6: 9,5Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h) katalizörüne ait SEM fotoğrafı.....	55
Şekil 4.7: 9,5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h) katalizörüne ait SEM fotoğrafı.....	55
Şekil 4.8: Saf Klinoptilolit ve HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h) örneklerine ait XRD spektrumu .....	56
Şekil 4.9: HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h) destekli %9,5 metal oksit yüzdesine sahip katalizörlerin XRD spektrumları .....	57
Şekil 4.10: Kalsine 9,5MnO <sub>2</sub> /NaCLT (0,1M NaCL-T <sub>oda</sub> -1,5h) katalizörünün ve aktivite testi sonrası kullanılmış katalizörün TPR profili .....	60
Şekil 4.11: Farklı MnO <sub>2</sub> yüklemelerine sahip katalizörlerin TPR profilleri .....	61
Şekil 4.12: 9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT ve 9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT - Kullanılmış katalizörlerine ait TPR profili.....	62
Şekil 4.13: 9,5Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HCLT, 9,5CuO/HCLT, 9,5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HCLT katalizörlerine ait TPR profili .....	63
Şekil 4.14: 9,5MnO <sub>2</sub> /HZSM-5 ve 9,5MnO <sub>2</sub> /H-BETA katalizörlerine ait TPR profili.....	64
Şekil 4.15: Amonyak (%5 NH <sub>3</sub> /He) adsorplanmış 9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h) katalizörüne ait Lewis ve Brønsted asit sitelerinin sıcaklıkla değişimi.....	69
Şekil 4.16: 3Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve 3Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ticari katalizörlerine ait aktivite değişimi.....	71



<b>Şekil 4.17:</b> MnO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> katalizörlerine ait aktivite değişimleri.....	72
<b>Şekil 4.18:</b> HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h) ve 9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h) katalizörüne ait aktivite değişimi .....	73
<b>Şekil 4.19:</b> Oda sıcaklığında farklı sürelerde çalkalanarak elde edilmiş 9,5MnO <sub>2</sub> /NaCLT katalizörlerinin aktivite değişimleri.....	74
<b>Şekil 4.20:</b> 70°C’de 0,1M NaCl ile farklı sürelerde çalkalanarak elde edilmiş 9,5MnO <sub>2</sub> /NaCLT katalizörlerinin aktivite değişimleri.....	76
<b>Şekil 4.21:</b> 70°C’de 1M NaCl ile farklı sürelerde çalkalanarak elde edilmiş NaCLT’den hazırlanan katalizörlerin aktivite değişimleri .....	78
<b>Şekil 4.22:</b> 70°C’de 1M NH <sub>4</sub> Cl ile farklı sürelerde çalkalanarak elde edilmiş HCLT’den hazırlanan katalizörlerin aktivite değişimleri .....	80
<b>Şekil 4.23:</b> 1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ile farklı sürelerde çalkalanarak elde edilmiş HCLT’den hazırlanan katalizörlerin aktivite değişimleri .....	82
<b>Şekil 4.24:</b> Farklı % MnO <sub>2</sub> yüklemelerinde hazırlanmış katalizörlerin aktivite değişimleri .....	83
<b>Şekil 4.25:</b> HCLT’den hazırlanan %9,5 farklı metal oksit içeren katalizörlerin aktivite değişimleri.....	85
<b>Şekil 4.26:</b> HCLT’den hazırlanan %3 metal oksit içeren katalizörlerin aktivite değişimleri .....	86
<b>Şekil 4.27:</b> 9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h) katalizörüne ait stabilite değişimi .....	89
<b>Şekil 4.28:</b> 9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT, 9,5MnO <sub>2</sub> /HZSM-5 ve 9,5MnO <sub>2</sub> /H-BETA katalizörlerinin aktivite değişimi .....	90
<b>Şekil 5.1:</b> %MnO <sub>2</sub> yüklemesine karşılık katalizörlerin T <sub>50</sub> ve T <sub>90</sub> değerleri .....	103

## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo 2.1:</b> Bazı organik bileşiklerin kaynama noktaları ve buhar basınçları .....	2
<b>Tablo 2.2:</b> İç ortam havasında bulunan uçucu organik bileşiklerin kaynakları .....	5
<b>Tablo 2.3:</b> Bazı Uçucu Organik Bileşiklerin Toksikite Değerleri.....	6
<b>Tablo 2.4:</b> Bazı uçucu organik bileşiklerin alt ve üst patlama limitleri.....	8
<b>Tablo 2.5:</b> Farklı reaktanların termal ve katalitik yanma sıcaklıklarının ve bekletme sürelerinin karşılaştırılması.....	14
<b>Tablo 2.6:</b> Yaygın olarak kullanılan katalizör destek malzemeleri .....	18
<b>Tablo 2.7:</b> Çalışmalarda kullanılan klinoptilolitin kimyasal içeriği .....	23
<b>Tablo 3.1:</b> Katalizör ve katalizör hazırlama koşulları .....	30
<b>Tablo 3.2:</b> Karışım gazının % bileşenleri ve konsantrasyon değerleri .....	39
<b>Tablo 3.3:</b> Gaz kromatografisi çalışma programı .....	45
<b>Tablo 4.1:</b> Hazırlanan katalizörlerin AAS analiz sonuçları.....	47
<b>Tablo 4.2:</b> Hazırlanan katalizörlere ait BET yüzey alanları .....	48
<b>Tablo 4.3:</b> HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h) desteğine ve 9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h) katalizörüne ait BET, Langmuir yüzey alanı, mikro gözenek alan ve hacimleri .....	49
<b>Tablo 4.4:</b> HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h) destekli %9,5 metal oksit yüzdesine sahip katalizörlerin kristalit boyutları ve % kristaniliteleri.....	58
<b>Tablo 4.5:</b> 9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT ve 9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT - Kullanılmış katalizörlerine ait kristalit boyutlar.....	58
<b>Tablo 4.6:</b> Farklı iyon değiştiriciler ve farklı çalkalama süreleri kullanılarak hazırlanan %9,5 mangan oksit içeren katalizörlerinin kristalit boyutları.....	59
<b>Tablo 4.7:</b> Katalizörler ait TPR analizleriyle elde edilen H <sub>2</sub> tüketim değerleri.....	65
<b>Tablo 4.8:</b> Katalizörler ait TPR analizleriyle elde edilen O <sub>2</sub> tüketim değerleri.....	65
<b>Tablo 4.9:</b> Katalizörlere ait toplam asitlik değerleri.....	67
<b>Tablo 4.10:</b> Katalizör Hazırlama Şartları ve Katalitik Yanma Reaksiyon Koşulları.....	70
<b>Tablo 4.11:</b> Oda sıcaklığında 0,1M NaCl ile çalkalanarak elde edilmiş NaCLT'den hazırlanan katalizörlerin T <sub>50</sub> , T <sub>90</sub> , T <sub>100</sub> ve %CO <sub>2(max)</sub> -T <sub>(max)</sub> (°C) değerleri .....	75
<b>Tablo 4.12:</b> 70°C'de 0,1M NaCl ile çalkalanarak elde edilmiş NaCLT'den hazırlanan katalizörlerin T <sub>50</sub> , T <sub>90</sub> , T <sub>100</sub> ve %CO <sub>2(max)</sub> -T <sub>(max)</sub> (°C) değerleri.....	77
<b>Tablo 4.13:</b> 70°C'de 1M NaCl ile çalkalanarak elde edilmiş NaCLT'den hazırlanan katalizörlerin T <sub>50</sub> , T <sub>90</sub> , T <sub>100</sub> ve %CO <sub>2(max)</sub> -T <sub>(max)</sub> (°C) değerleri .....	79
<b>Tablo 4.14:</b> 70°C'de 1M NH <sub>4</sub> Cl ile farklı sürelerde çalkalanarak elde edilmiş HCLT'den hazırlanan katalizörlerin T <sub>50</sub> , T <sub>90</sub> , T <sub>100</sub> ve %CO <sub>2(max)</sub> -T <sub>(max)</sub> (°C) değerleri.....	81
<b>Tablo 4.15:</b> 70°C'de 1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ile farklı sürelerde çalkalanarak elde edilmiş HCLT'den hazırlanan katalizörlerin T <sub>50</sub> , T <sub>90</sub> , T <sub>100</sub> ve %CO <sub>2(max)</sub> - T <sub>(max)</sub> (°C) değerleri.....	82
<b>Tablo 4.16:</b> HCLT'den hazırlanan farklı MnO <sub>2</sub> yüzdesine sahip katalizörlerin T <sub>50</sub> , T <sub>90</sub> , T <sub>100</sub> ve %CO <sub>2(max)</sub> -T <sub>(max)</sub> (°C) değerleri.....	84
<b>Tablo 4.17:</b> HCLT'den hazırlanan farklı metal oksit içeren katalizörlerin T <sub>50</sub> , T <sub>90</sub> , T <sub>100</sub> ve %CO <sub>2(max)</sub> -T <sub>(max)</sub> (°C) değerleri .....	86

<b>Tablo 4.18:</b> 70°C’de 1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ile farklı sürelerde çalkalanarak elde edilmiş NaCLT’den hazırlanan %3 metal oksit içeren katalizörlerin T <sub>50</sub> , T <sub>90</sub> , T <sub>100</sub> , ve %CO <sub>2(max)</sub> -T <sub>(max)</sub> (°C) değerleri.....	87
<b>Tablo 4.19:</b> Katalizörlere ait 350 ve 450°C’deki aktivite ve deaktivite sonuçları.....	88
<b>Tablo 4.20:</b> 9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT, 9,5MnO <sub>2</sub> /HZSM-5 ve 9,5MnO <sub>2</sub> /H-BETA katalizörlerine ait T <sub>50</sub> , T <sub>90</sub> , T <sub>100</sub> ve %CO <sub>2(max)</sub> -T <sub>(max)</sub> (°C) değerleri .....	91

## ÖZET

### **TOLUENİN GEÇİŞ METALLERİYLE İYİLEŞTİRİLMİŞ ZEOLİT DESTEKLİ KATALİZÖRLERLE OKSİTLENME REAKSİYONUNUN İNCELENMESİ**

Bu tez projesi ile, ülkemizde doğal olarak bulunan, klinoptilolit doğal zeolitinin bazı geçiş elementleriyle yükleme işlemi sonrası katalitik yanmanın tam ve düşük sıcaklıkta olabilmesini sağlayacak bir katalizörün geliştirilmesi, sentezlenmesi ve karakterize edilmesinden sonra zararlı bir uçucu organik bileşik (UOB) olan toluenin atmosfere yayılmasının kontrol edilmesi amaçlanmaktadır.

Bu çalışmada, literatürde belirtilen ticari (FAU, ZSM-5, MOR gibi) zeolitler yerine ülkemizde bulunan Manisa-Gördes'ten temin edilen Klinoptilolit yerli zeoliti kullanılmıştır. Mn, Fe, Co, Cu vb. ucuz geçiş elementleriyle iyileştirilmiş yerli zeolit destekli katalizörlerinin daha düşük maliyet yaratacağı düşünülmektedir. Ayrıca gerçekleştirilmiş olan katalitik oksidasyonun endüstride çok yaygın olarak kullanılan termal oksidasyona göre avantajı, daha düşük sıcaklıklarda ve daha düşük kirletici konsantrasyonunda (<% 0, 1) yapıyor olmasıdır.

Sentezlenen katalizörlerin; yapılarını aydınlatmak için XRD, yüzey alanını belirlemek için BET yüzey alan analizi, % metal oksit içeriklerini belirlemek için AAS/ICP-MS, ağırlık kayıplarını ve bozunma aşamalarını belirlemek için TG, metallerin oksidasyon derecelerini belirlemek amacıyla TPR, asit sitelerin belirlenmesi için FT-IR, partikül büyüklüğünü ve şeklini belirlemek için SEM analizleri yapılmıştır. Katalizörlerin katalitik aktiviteleri, diferansiyel sabit yataklı katalitik reaktörde PID kontrol edici kullanılarak gaz kromatografisi yardımıyla belirlenmiştir.

Farklı metal oksit yüklemelerinde hazırlanmış klinoptilolit destekli katalizörlerde 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT katalizörü varlığında düşük sıcaklıklarda hazırlanacak katalizörler ile düşük sıcaklıklarda yüksek dönüşümler elde edilmiştir. Bu reaksiyonlar sonunda elde edilen %CO<sub>2</sub> dönüşümü ve T<sub>50</sub>, T<sub>90</sub> yanma sıcaklıkları ticari katalizörlerin gösterdikleri aktiviteler ile karşılaştırılmıştır.

## **SUMMARY**

### **INVESTIGATION OF CATALYTIC OXIDATION REACTIONS OF TOLUENE BY ZEOLITES DOPED WITH TRANSITION METALS**

With this project, it is aimed to improve, synthesize and characterize of an effective catalyst leading to complete conversion at low temperature for the catalytic combustion after the doping procedure of the native zeolites with some catalytic elements. The project includes that the determination of potential usage of these zeolites in the combustion reaction of hazardous volatile organic compounds (Toluene) that represent some selected groups.

In this study, native zeolites (naturally found in our country, such as Clinoptilolite) were used instead of commercial zeolites (FAU, ZSM-5, MOR etc.) explained in the literature. The cost of natural zeolite catalysts doped with transitional metals are lower than other metals catalysts. The advantage of catalytic oxidation according to thermal oxidation which is common in industry that catalytic oxidation is carried out with more low temperature and low UOB concentration (<0, 1) than thermal oxidation.

For catalytic characterization, XRD was used to determine the catalyst's structure, BET for the determination of surface area, AAS/ICP-MS for the determination of % metal oxide content, TG for the determination of thermal stability, TPR for the determination of oxidation degree of metals, FT-IR for the determination of acid sites, SEM for the determination of the particle size and structure of catalyst. Catalytic reactions were carried out in a catalytic differential fix bed reactor and temperature was controlled by PID controller and reaction products were analyzed by gas chromatography.

High conversion was expected at low temperature with the prepared different metal oxide catalysts. Catalytic activity results (%CO<sub>2</sub> conversion) and T<sub>50</sub>-T<sub>90</sub> combustion temperatures compared with commercial catalyst's activities.

## 1.GİRİŞ

Uçucu organik bileşikler (UOB) normal oda ısısında kolayca buharlaşabilen, kaynama sıcaklığı 250°C'ye kadar olan ve çoğunlukla karbon ile hidrojenden oluşan alifatik veya aromatik yapıdaki kimyasallardır. Gerek çevreye gerekse insan sağlığına zarar vermelerinden dolayı bunların atmosfere salıverilmeden önce giderilmeleri gerekmektedir. Bu nedenle UOB'lerin atmosfere yayılmasını kontrol etmek ve bertaraf etmek için bazı yöntemler geliştirilmiştir. Bunların başlıcaları; adsorpsiyon, absorpsiyon, yakma (termal veya katalitik), yoğuşturma, membran ayırma , membran absorpsiyonu ve katalitik yakmadır. Bu sistemler içerisinde katalitik yakma hem düşük sıcaklıkta çalışabilmeyi sağlanması hem de ekonomik olarak daha uygun bir sistem olduğu için tercih edilmektedir.

Sentezlenecek katalizörlerde temel amaç; basit ve ucuz nitelikte katalizör üretim metodolojisi oluşturmak ve uçucu organik bileşiklerin yanma reaksiyonunda meydana gelen tehlikeli gazların çevreye daha az tehlike oluşturması sağlamaktır. Ayrıca sentezlenen katalizörlerin, yüksek mekanik dayanım, kimyasal kararlılık, hidrofobik özellik ve en ideal durumlarda da bozunma sonrası kullanılabilir zararsız bileşiklere dönüşümü sağlayabilecek özellikte seçici ve etkin olması hedeflenmiştir.

Kullanılan destek malzemeleri yanma reaksiyonları esnasında katalitik özellikler üzerinde önemli bir role sahiptir. Yüksek termal kararlılıkları, neme karşı dayanıklılık, yüksek yüzey alanları ve por yapısı içindeki metal partiküllerini stabilize etme kabiliyetleri gibi aranan bir çok özelliği barındırmalıdır. Çalışmanın amacı, katalizör destek malzemesi ülkemizde doğal olarak bulunan, Manisa-Gördes'ten temin edilen klinoptilolit doğal zeolitinin bazı katalitik elementlerle doplama işlemi sonrası katalitik yanmanın tam ve düşük sıcaklıkta olabilmesini sağlayacak bir katalizörün geliştirilmesi, sentezlenmesi, karakterize edilmesi ve bu katalizör ile endüstriyel ve evsel faaliyetlerden kaynaklanan uçucu organik bileşiklerden biri olan ve UOB grubunu iyi temsil ettiğini düşündüğümüz toluenin atmosfere yayılmasının kontrol edilmesidir.

## 2.GENEL KISIMLAR

### 2.1 UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLER

Uçucu organik bileşikler normal oda ısısında dahi buharlaşabilen, kaynama sıcaklığı 250°C'ye kadar olan ve çoğunlukla karbon ile hidrojenden oluşan alifatik veya aromatik yapıdaki kimyasallardır. Bazı uçucu organik bileşiklerde karbon atomuna klor, flor, brom ve kükürt atomlarından biri veya birkaçı da bağlanmış olabilir.

Tablo 2.1: Bazı organik bileşiklerin kaynama noktaları ve buhar basınçları

Uçucu Organik Bileşik	Kaynama Noktası Sıcaklığı (°C)	Buhar Basıncı (mm Hg)
Benzen	80,1	95,2 (25°C)
Toluen	111	22 (20°C)
Kloroform	62	160 (20°C)
o-Ksilen	144	7 (20°C)
1,1,1, Trikloroetan	74,1	10 (20°C)
1,2,4-Trimetilbenzen	169	2,03 (25°C)
p-Ksilen	138	9 (20°C)
Undekan	196	0,28 (20°C)
1,3,5 Trimetilbenzen	165	1,86 (20°C)
Etilbenzen	136	10 (20°C)
Stiren	145	5 (20°C)
Karbon tetra klorür	76,8	91,3 (20°C)
Dikloro benzen	174	10 (55°C)
p-dikloro-benzen	174	10 (55°C)
Metil klorür	39,8	350 (20°C)
Etilen dibromür	131,5	11 (25°C)

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Registry). U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Service, Atlanta, GA. 1997.

Zehirli, tehlikeli ve kanserojenik özellik taşıyan bu uçucu organik bileşikler (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, HC (hidrokarbon), CO, CO<sub>2</sub>), polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve partiküller (toz, duman, metalik duman (füme), uçucu kül, mist, aerosoller), ozon (O<sub>3</sub>), PAN (peroksi asetil nitrat) ve PBN (peroksibenzol nitrat) gibi fotokimyasal oksidantlar ve diğer tam yanmayan ürünler sadece atmosfer kirliliğine değil aynı zamanda toprak ve su kirliliklerine de yol açmaktadır [1,2].

Hava kirleticilerin kaynakları, doğal kaynaklar ve antropojenik (insan faaliyetleri sonucunda meydana gelen) kaynaklar olmak üzere iki sınıfta ele alınmaktadır. Hava kirleticilerinin doğal kaynakları; volkanik patlamalar (SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, ve CH<sub>4</sub> emisyonu), orman yangınları (duman, yanmamış HC, CO, NO<sub>x</sub>, partiküler madde emisyonu (PM) ve kül), toz fırtınaları (partiküler madde emisyonu), okyanuslar ve denizler (su yüzeyinden tuz partikülleri halinde verilen aerosoller) ve bitkiler, ağaçlar (HC emisyonu) olarak gösterilebilir. Antropojenik kaynaklar ise kendi içinde sabit kaynaklar ve hareketli kaynaklar olmak üzere iki alt gruba ayrılmaktadır. Uçaklar, motorlu taşıtlar, demiryolları ve gemiler antropojenik kaynakların hareketli kaynaklar grubuna dahil olmaktadır. Termik santraller, endüstriyel prosesler (özellikle demir-çelik, çimento ve kağıt sanayi) ve katı atık yakma tesisleri gibi kirletici kaynakları ise sabit kaynaklar içerisinde. Genel olarak doğal kaynaklardan meydana gelen kirletici emisyonları, antropojenik kaynaklara göre çok daha fazla olsa da antropojenik kaynaklardan çıkan kirleticiler küçük ölçeklerde konsantre olduklarından ve atmosferden bertaraf edilmelerinde yeterli süre bulunmadığından ciddi zararlı etkileri görülmektedir.

Uçucu organik bileşikler, NO<sub>x</sub>'ler ile reaksiyona girerek ozon oluşumuna neden olmaktadır. Özellikle yoğun güneş ışığı altında UOB'ler fotokatalitik olarak ayrışır ve nitrojenin daha düşük oksitleri ile reaksiyona girerek aldehit ve nitrojenin daha yüksek oksijenli ürünlerini verirler. Daha ileri zamanlarda güneş ışınlarının sonradan ortaya çıkan etkileri nitrojenin düşük oksitlerinin bozulmasına ve ozon oluşumuna dolayısıyla ozon seviyesinin artmasına neden olur. (2.1)'de uçucu organik bileşikler azot oksitlerle güneş ışınması altında reaksiyona girerek oluşturduğu ozon denklemi görülmektedir.



İki tip ozon vardır; bunlardan biri stratosferik ozon bir diğeri ise troposferik ozondur. Stratosferik ozon, insan sağlığı için gereklidir ve insan sağlığına zararlı UV ışınlarını filtre etmektedir. Stratosferik ozona iyi ozon da diyebiliriz. İyi ozon canlı yaşamını güneşin zararlı ışınlarından korur. Atmosferdeki daha düşük miktarda ozon kötü sonuçlar doğurmaktadır. Troposferik ozon, insanların yaşadığı atmosfer tabakasında yani troposferde yer almaktadır ve stratosferik ozonun tam aksine yaz sezonunda troposfer tabakasındaki ozon seviyesinde artış olmakta, bu da insan ve bitki yaşamını



kötü yönde etkilemektedir. Troposferde bulunan UOB emisyonu, güneş ışığı ve ortam da bulunan  $\text{NO}_x$  varlığında reaksiyona girerek ozon oluşumuna neden olur. Bu proses güneş ışığı altında ve daha fazla UOB olduğu takdirde sürekli olarak devam eder. Akdeniz ülkelerinde yüksek  $\text{NO}_x$  ve oldukça yüksek doğal UOB (bitkisel) miktarı nedeniyle reaksiyon çok daha fazla gerçekleşmekte ve ozon seviyesi artmaktadır [3].

## 2.2 UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN EMİSYON KAYNAKLARI

Uçucu organik bileşikler endüstriyel ve evsel faaliyetlerden, taşıtlardan, bu maddelerin doldurulup boşaltıldığı yerlerden ve biyolojik bozunmaların olduğu ortamlardan atmosfere yayılırlar. Endüstride uçucu organik bileşikler ya üretilir ya da çözücü olarak kullanılır. Bu işlemlerin başlıcaları kimya ve petrokimya tesisleri, metal kaplama ve dekorasyon işleri, boyama, film endüstrisi, metal işleme, kauçuk ve yapıştırıcı üretimi ve kullanımı, ağaç işleme, kağıt üretme, fiber ve seramik üretme, toprak iyileştirme, kahve kavurma, yemekhaneler, fırınlar ve tüm sterilizasyon işlemleridir. Evsel faaliyetlerden başlıcaları ise sıvı veya katı temizlik malzemeleri kullanımı, boyama işlemleri, makyaj malzemeleri, sprey ve koku giderici kullanımı, yapıştırıcı kullanımı, zeminin halı veya ahşapla kaplanması, ocak ve soba yakılması, yemek pişirme işlemleri ve benzeri faaliyetlerdir. Taşıtlardan ise gerek tam yanmama sonucunda ve gerekse yakıtların doldurulması ve boşaltılması esnasında atmosfere uçucu organik bileşikler salıverilir. Bu geniş kullanım alanı, su ve havanın UOB'lerle kirlenmesine neden olan birçok kaynaktan atmosfere salıverilen UOB'ler canlıları ve atmosferi doğrudan veya dolaylı olarak olumsuz etkilemektedir. Uçucu organik bileşiklerin çoğu aynı zamanda zehirli, tahriş edici, bazıları kanserojeniktir. UOB emisyonu ile oluşan en belirgin hava kirleticileri fotokimyasal oksidantlardır; örneğin troposferde ozon ve peroksiasetil nitrat (PAN) oluşması gibi. Yapısında klor, flor, brom ve iyot bulunan UOB'ler stratosfere ulaştıklarında yapılarındaki bu maddeler güneş ışığının etkisiyle açığa çıkmakta ve serbest hale geçmektedir. Serbest halde oldukça reaktif olan bu maddeler reaksiyon vermeye meyilli olan ozon ( $\text{O}_3$ )'a saldırmakta ve onu parçalamaktadır. Bu yüzden US-EPA (Amerikan Çevre Koruma Ajansı)'nın sıraladığı 189 tehlikeli hava kirleticisininin 31 adedi UOB'dir. Dolayısıyla UOB'lerin gerek üretim ve gerekse kullanım esnasında atmosfere salıverilmemesi için gerekli önlemlerin alınması Avrupa ve Amerika'da zorunlu hale getirilmiştir.

### 2.3 İÇ ORTAM HAVASINDA BULUNAN UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLER VE İNSAN SAĞLIĞINA ETKİLERİ

Tablo 2.2’de görüldüğü üzere organik kimyasallar, boya, vernik, yapıştırıcı ve inşaat malzemelerinin yapısında bulunmaktadır. Yapılan araştırmalar sonucunda bu malzeme ve ürünlerin kullanıldığı binalarda uçucu organik karbon bileşiklerine sıkça rastlanıldığı ortaya konmuştur [4,5]. Ofis ortamlarında kullanılan yazıcılar ve fotokopi makineleri, iç ortam havası için önemli birer UOB kaynağıdır [6]. Yapılan araştırmalarda, fotokopi çekme işlemi sırasında havaya ozon gazıyla birlikte pek çok uçucu organik bileşiğin yayıldığı belirlenmiştir [7,8]. İç ortamlarda bulunan UOB’lerin önemli bir diğer kaynağı ise yoğun trafiğe sahip dış mekanlardır. Trafiğin yoğun olduğu bölgelerde bulunan evlerde ölçülen benzen konsantrasyonları ( $7,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), trafiğin az olduğu bölgelerdeki evlere göre ( $5,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) daha yüksektir [9].

Tablo 2.2: İç ortam havasında bulunan uçucu organik bileşiklerin kaynakları

Kaynaklar	Tipik Kirleticiler
Ticari Ürünler	Alifatik hidrokarbonlar(n-dekan, alkanlar, aromatik hidrokarbonlar (toluen, ksilen), halojenlenmiş hidrokarbonlar (metil klorür), alkoller, ketonlar (aseton, metil etil keton <sup>9</sup> , aldehitler(formaldehit), esterler(glikoeterler), terpener (limonen, alfa-pinen)
Boyalar	Alifatik hidrokarbonlar (n-heksan, n-heptan), aromatik hidrokarbonlar(toluen), halojenlenmiş hidrokarbonlar(metil klorür, propilen diklorür), alkoller ketonlar (metil etil keton), esterler (etil asetat), eterler(metil eter,etil eter)
Yapıştırıcı Malzemeler	Alifatik hidrokarbonlar (heksan, heptan), aromatik hidrokarbonlar, halojenlenmiş hidrokarbonlar, alkoller, aminler, ketonlar (aseton, metil etil keton), esterler (vinil asetat)
Döşeme Kumaşlar	Aromatik hidrokarbonlar (stiren, bromlanmış aromatikler), halojenlenmiş hidrokarbonlar (vinil klorür), aldehitler (formaldehit), eterler, esterler.
Yapı Malzemeleri	Alifatik hidrokarbonlar (n-dekan, n-dodekan), aromatik hidrokarbonlar(toluen, etil benzen), halojenlenmiş hidrokarbonlar (vinil klorür), aldehitler (formaldehit),esterler, eterler.

UOB konsantrasyonları yeni yapılmış binalarda daha yüksektir. Bunun sebebi UOB’lerin büyük kısmının kısa zamanda gaz haline geçmesidir. Sıcaklık ve havalandırma oranı gibi parametreler uçucu organik bileşiklerin iç ortamdaki

konsantrasyonunu etkileyen önemli faktörlerdendir. Yapı malzemelerinden kaynaklanan UOB maruziyetini en aza indirmek için iç ortam sıcaklığının 17-28°C aralığında tutulması önerilmektedir. Ayrıca havalandırma oranı arttıkça iç ortamdaki UOB konsantrasyonları düşmektedir [10].

Uçucu organik bileşikler arasında taşıdıkları sağlık riskleri nedeniyle en fazla dikkat çekenler; benzen, toluen, etilbenzen, ksilen ve stirendir [11,12]. Benzen ve toluen kanserojenik olma özellikleri ile önem taşımaktadırlar. Tablo 2.3'te bu kimyasalların toksisite değerleri özetlenmektedir:

Tablo 2.3: Bazı Uçucu Organik Bileşiklerin Toksikite Değerleri

Kimyasal	Referans Doz (mg/kg/gün)	Kanser Faktörü (mg/kg/gün) <sup>-1</sup>	US EPA Sınıflandırması	Kanser
Benzen	8,57x10 <sup>-3</sup>	2,73x10 <sup>-2</sup>	A (Kanserojen)	
Toluen	1,14 x10 <sup>-1</sup>	-	-	
Etilbenzen	2,86 x10 <sup>-1</sup>	-	-	
Ksilen	2,86 x10 <sup>-2</sup>	-	-	
Stiren	2,86 x10 <sup>-1</sup>	-	-	
Karbon Tetraklorür	7x10 <sup>-4</sup>	1,3x10 <sup>-1</sup>	B2 (Kanserojen olma olasılığı yüksek)	
Kloroform	1x10 <sup>-2</sup>	6,1x10 <sup>-3</sup>	B2 (Kanserojen olma olasılığı yüksek)	
Vinil klorür	9x10 <sup>-3</sup>	0,6	C (Kanserojen olma ihtimali var)	
Metil klorür	6x10 <sup>-2</sup>	7,5x10 <sup>-3</sup>	B2 (Kanserojen olma olasılığı yüksek)	
Etilen dibromür	-	85	B2 (Kanserojen olma olasılığı yüksek)	

US EPA. Carcinogenic effects of benzene: an update. Office of Research and Development, EPA/600/P-97001F. Washington, 1998b.

Uçucu organik bileşiklere maruziyet akut ve kronik sağlık etkileri oluşturur. Düşük dozlardaki UOB'ler, astıma ve diğer bazı solunum yolu hastalıklarına sebep olmaktadır. İsveç'te yapılan bir araştırmada 20-45 yaşları arasındaki 88 astım hastasında UOB'lere maruziyet ile nefes darlığı şikayetlerinde artış gözlenmiştir [13]. UOB'ler yüksek konsantrasyonlarda, merkezi sinir sistemi üzerinde narkotik etki yaparlar [14]. Maruziyet aynı zamanda gözlerde ve soluk borusunda tahrişe sebep olmaktadır. 8 µg/m<sup>3</sup> konsantrasyondaki 22 UOB'ten oluşan karışıma maruziyetten sonra soluk borusu

mukozaında bozulmalar görülmüştür [15]. Bazı UOB'ler ekstrem konsantrasyonlara ulaştıklarında sinir sistemine ait fonksiyonlarda bozulmalara neden olurlar [16]. Deneysel bir çalışma sonunda,  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  konsantrasyonda 22 farklı uçucu organik bileşiğe maruz kalan kişilerde uyuşukluk, baş ağrısı ve yorgunluk şikayetlerine rastlanmıştır [17]. Toluen gibi bazı UOB'ler  $188 \mu\text{g}/\text{m}^3$  seviyelerinde uyuşukluğa, baş dönmesine ve zihinsel karışıklığa sebep olurlar. Bu şikayetler, kasılmalara, komaya kadar ilerleyebilir ve  $35000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ü geçen değerlerde ölüm olayları görülür [18]. Benzen, vinil klorür, p-dikloro-benzen, kloroform, etilen dibromür, metil klorür ve karbon tetra klorürün tipik konsantrasyonları,  $1 \times 10^{-6}$  olasılığındaki kanser riskini en az 10 kat arttırmaktadır [19]. Yeni ortaya konan bir teoriye göre UOB'lerin kimyasal reaksiyonları ile oluşan ürünler, kendilerine maruziyetten daha önemli olabilirler [20]. İç ortamda bulunan UOB'lerin ozonla reaksiyona girmesi sonucunda kuvvetli tariş edici etkiye sahip kimyasalların oluştuğu bilinmektedir [21]. UOB'lerin ozonla reaksiyona girme süreleri her bir bileşik için farklıdır. Ortamda bulunan UOB ve ozon konsantrasyonu bu süreyi etkileyen önemli faktörlerdir. Eğer ozon konsantrasyonu, UOB konsantrasyonundan belirgin olarak yüksek ise, o bileşiğin yarılanma süresi sadece ozon konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. Yapılan araştırmalarda özellikle limonen, stiren, 1,1,1 trikloroetan, o-ksilen, m-p ksilen, 1,2,4 trimetil benzen ve diklorometan bileşiklerinin ozonla reaksiyona girme eğilimlerinin yüksek olduğu görülmüştür [22]. Ozonun iç ortamdaki d-limonenle etkileşiminin incelendiği bir çalışmada, reaksiyonlar sonucunda hem kararlı türlerin hem de serbest radikallerin oluştuğu ortaya konmuştur [23].

#### **2.4 UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN DAHA AZ ZARARLI BİLEŞİKLERE DÖNÜŞTÜRÜLME TEKNİKLERİ**

UOB'lerin atmosfere salıverilmeden önce giderilmeleri gerekmektedir. Dolayısıyla bu zararlı maddelerin atmosfere yayılmasını kontrol etmek ve arıtmak için bazı yöntemler geliştirilmiştir. Bunların başlıcaları, adsorpsiyon, absorpsiyon, yakma (termal veya katalitik), yoğunlaştırma, biofiltrasyon, membran absorpsiyonu ve katalitik parçalamadır. Bunların dışında, gamma ışınla bozundurma [24], ultraviole ışık ile bozundurma [25-27], ultrasonik bozunma [28], ozonlama [29] ve Fenton reaktifi esaslı prosesler [30] gibi oksidasyon reaksiyonlarıdır.

Bu metodların birbirine göre bazı avantaj ve dezavantajları vardır [31]. Kontrol metodunun seçimi, genellikle kirli gazın sıcaklığına, bileşimine, içindeki uçucu organik madde/maddelerin konsantrasyonuna, uçucu organik maddenin ekonomik değerine, kirli gazın debisine ve kontrol sisteminin kurulması için uygun yerin bulunup bulunmamasına bağlıdır [32].

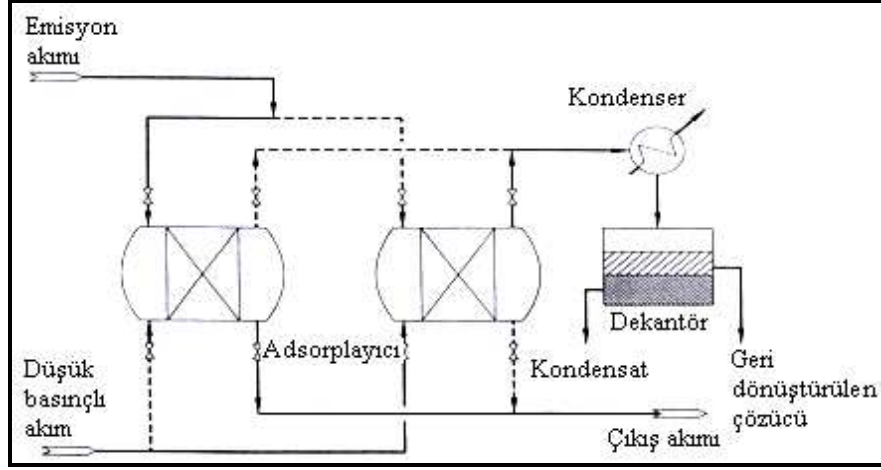
Ayrıca UOB'ler için alt patlama sınırı (lower explosive limit, LEL) ve üst patlama sınırı (upper explosive limit, UEL) şeklinde iki tanımlama vardır. Operasyonlarda bu iki sınır arasında seçilen UOB konsantrasyon değeri ile yeterli enerjiyle patlama riski ortaya çıktığından çok tehlikelidir. Örneğin termal oksidasyon parçaları üreticileri LEL değerini %25 aşan akımlar için parça üretimi yapmamaktadırlar. Bazı operasyonlarda ise üretilen karışım üst patlama sınırını aşabilmektedir. Bu durumlarda kondenzasyon, N<sub>2</sub> gazı ile seyreltme gibi yöntemler kullanılarak patlama riski ortadan kaldırılmaya çalışılmaktadır. Tablo 2.4'te bazı UOB'lerin LEL ve UEL değerleri verilmiştir.

Tablo 2.4: Bazı uçucu organik bileşiklerin alt ve üst patlama limitleri

Uçucu Organik Bileşik	%LEL	%UEL
Toluen	1,2	7,1
Ksilen	1,0	7,0
Isopropil alkol	2,0	12,7
Etilen glikol mono metil eter	1,8	14,9
Petroleum distillates	1,1	5,9
Metil etil keton	1,4	11,4
Aseton	2,5	13
Heptan	1,05	6,7
Naftalin	0,9	5,9
Stiren	1,2	7,0

#### 2.4.1 Karbon Adsorpsiyonu

Aktif karbon üzerine adsorpsiyon orta moleküler ağırlığa (örneğin 45-130 gr/mol) sahip UOB'lerin dönüşümü için uygundur. Daha küçük moleküller aktif karbon üzerine iyi adsorplanamazlar ve daha büyük moleküller rejenerasyon sırasında uzaklaşamazlar.

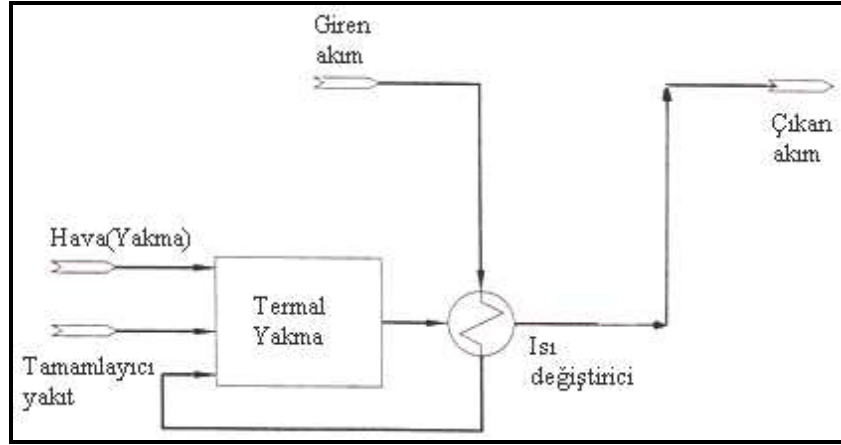


Şekil 2.1: Şematik karbon adsorpsiyon sistemi

Adsorpsiyon tekniği düşük sıcaklıklarda çok etkilidir. Bu nedenle sıcak egzost gazının soğutulması gerekmektedir. Bundan başka nem içeren beslemelerde karbonun iyi bir kapasiteye sahip olabilmesi için suyun uzaklaştırılması gerekmektedir. Karbon etkin bir adsorbent olmasının yanında bazı proseslerde alümina, zeolit ve polimerler de kullanılmaktadır.

#### 2.4.2 Termal Oksidasyon

Termal oksidasyon organik bileşiklerin yüksek sıcaklıkta yakılarak karbondioksit ve suya dönüştürülmesini sağlayan bir sistemdir. Tek dezavantajı yüksek operasyon ve bakım maliyetleri gerektirmesidir. Örneğin %90 etkinlikte bir yakma için uygulama sıcaklığının 980°C'lerde olması gerekmektedir. Bunun yanında klorlu bileşikleri yakmanın en büyük problemi yanma ürünü olarak hidroklorik asidin olmasıdır. Oluşan bu HCl asit yağmurlarına neden olduğu için atmosfere verilmemelidir. Bu nedenle sisteme bu asidi giderici ve gaz akışını temizleyici bir ek sistemin yerleştirilmesi gerekmektedir. Dolayısıyla bu da sistem maliyetinin artmasına neden olmaktadır. Ayrıca bu HCl giderme sistemi, asidin korozif özellikte olmasından dolayı sisteme ait malzemelerin de buna göre seçilmesi gerekmektedir. Bu özellik de sistemin yüksek maliyetli olmasına neden olacaktır.



Şekil 2.2: Şematik termal oksidasyon sistemi

Termal oksidasyon sistemi ile uçucu organik bileşikler 700-1000°C'lerde yakılmaktadır. Yakılması zor olan veya giriş akımında düşük konsantrasyonda bulunan bileşikleri yakmak için ise yüksek sıcaklık ile istenilen yakma ve uzaklaştırma etkinliğini elde edebilmek için yüksek alıkonma veya reaktörde kalma zamanına ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca 980°C çalışma sıcaklığında diğer bir hava kirletici olan nitrojen oksit oluşum seviyesi artmaktadır.

Termal oksidasyonda sistemin operasyon sıcaklığına ulaşması uzun zaman almakta ve bu da sistemin bu süre içerisinde durdurulmuş olması anlamına gelmektedir. Devrik kısım olarak adlandırılan sistemi bu aşamasında yılda 4400 saat harcanmakta ki bu da enerji ve proses daha başlamadan para kaybına neden olmaktadır.

#### 2.4.2.1 Rejeneratif Termal Oksitleyici

Rejeneratif sistemde 800-1000°C gibi sıcaklıklarda çalışılır. Genellikle bu sistemde seramik yapı veya diğer ısı değişim ortamları kullanılır. Birçok tasarımda bu ısı değişim ortamları dikey kolon şeklinde monte edilir. Buna göre hava akımı bu ortamdan geçerek oksitleyiciye girer. Hava akımı merkezi yanma bölgesinde bulunan yakıcı ile oksidasyon sıcaklığına ısıtılır. Daha sonra ikinci bir kolona geçer ve burada kolon sıcak hava akımından enerjiyi depolar. Kolonlar arasında bu akımın dolaşmasıyla sisteme yeni girecek giriş akımı daha önceden depolanmış olan enerjiyle ısıtılır. Sistem bu şekilde sirkülasyon halinde devam eder. Bu teori oldukça basit olup birçok uygulama içinde kullanılabilir. Rejeneratif oksitleyiciler bir, iki veya daha fazla kolon halinde tasarlanabilirler. Bu sistemin karakteristikleri ise şu şekildedir: makul yatırım/yatırım

maliyetleri, yüksek termal etkinlik, düşük operasyon maliyetleri, ortadan yükseğe yıkma etkinliği (%95–99), sistem yüzey alanı sayesinde daha yüksek radyasyon kayıpları ve proses akımında bulunan düşük konsantrasyonlu UOB'ler için en uygun sistemdir.

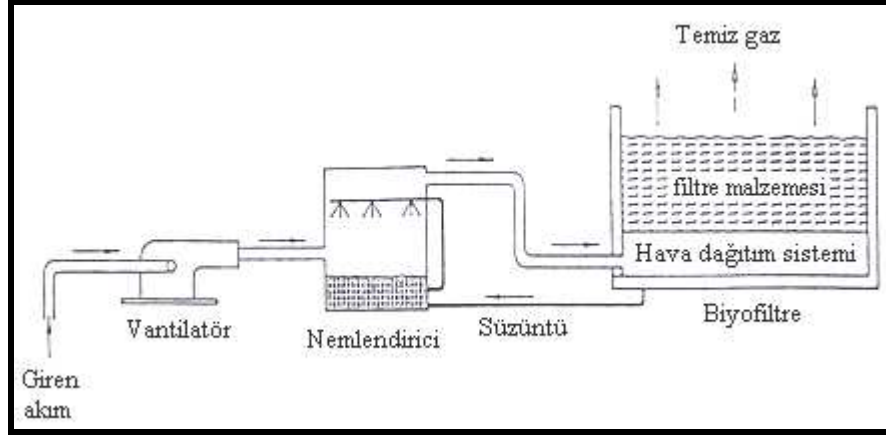
#### 2.4.2.2 Reküperatif Termal Oksitleyici

Basit bir rekuperatif oksitleyici tasarımında hava akımı yanma bölgesine girmeden önce ısı değiştiriciye girer. Bu genellikle metal boru tipi bir ısı değiştiricidir ve enerjinin geri dönüşümü maksimum %70 oranında sağlanabilmektedir. Rejeneratif sisteme göre üstünlüğü operasyon sıcaklığına daha kısa bir zamanda ulaşabilmektedir. Yanma bölgesinde gaz akımı olabildiğince yüksek sıcaklığa ısıtılarak bu sıcaklıkta uçucu organik bileşiğin parçalandığına emin oluncaya kadar tutulur. Genellikle UOB yıkımı %99 oranında gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca uygulama sıcaklığına bağlı olarak kısmi oksidasyon sonucu karbon monoksit oluşabilir. Karbon monoksit oluşumu sıcaklık artışına bağlı olarak 650°C'ye kadar artar. Bu sıcaklığın üzerindeki değerlerde CO hızla azalma eğilimindedir. 760°C dolaylarında termal oksitleyicilerden CO emisyonu oldukça azdır. Bu sistemin karakteristikleri ise şu şekildedir: ortadan yükseğe yatırım/yatırım maliyetleri, düşük solvent beslemelerinde yüksek işlem masrafı, oldukça fazla yıkım etkinliği (%99'dan fazla), düşük CO elde etmek için yüksek işlem sıcaklığı (750-800°C), özellikle 800°C'in üzerindeki işlem sıcaklıklarda NO<sub>x</sub> oluşumu, uzun ömür için bütün yapının kaliteli malzemeden yapılması gerekmektedir.

#### 2.4.3 Biyofiltrasyon

Biyofiltrasyon bir oksidasyon prosesi olup genellikle yurt dışında daha yaygın kullanılmaktadır. Bu sistemde gaz, bakteri veya diğer mikroorganizmaların desteklendiği bir biofiltre yataktan geçirilerek içerisindeki çeşitli maddelerin besin olarak bakterilerce parçalanması sağlanmaktadır. Son zamanlarda kullanılan biyofiltreler aktif karbon gibi ticari destekli bakterilerden oluşmaktadır.



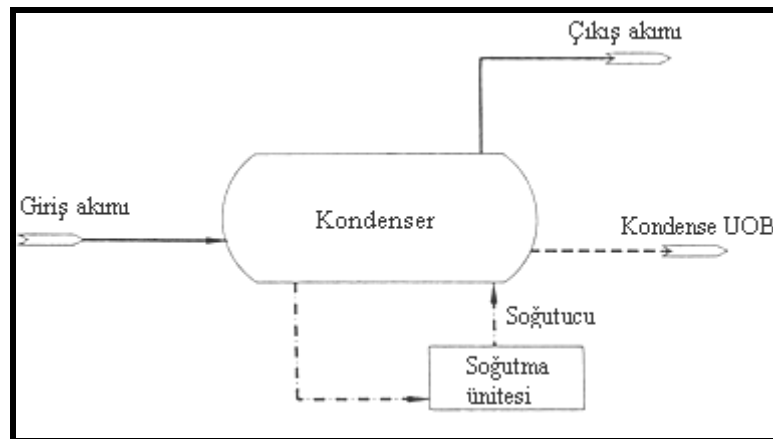


Şekil 2.3: Şematik biofiltrasyon sistemi

Bu proses düşük konsantrasyonlarda çalışmaya elverişlidir ve yüksek UOB uzaklaştırma etkinliği sağlamaktadır. Bu tür tesislerin etkinliğinde tasarım kriterleri kadar işletme koşullarının sağlanması ve devam ettirilmesi de önem kazanmaktadır. Örneğin filtre ortamının nem ve sıcaklık durumu ile gazın ortamda kalma süresi verimi önemli ölçüde etkilemektedir.

#### 2.4.4 Kondensasyon

Kondensasyon kaynama noktası  $38^{\circ}\text{C}$  üzerinde olan ve 5000 ppm üzerindeki yüksek konsantrasyonlar için etkili bir yöntemdir. Düşük kaynama noktalı UOB'ler için proses maliyetini artıran geniş soğutma ve basınç altında tutma sistemleri gerekmektedir.



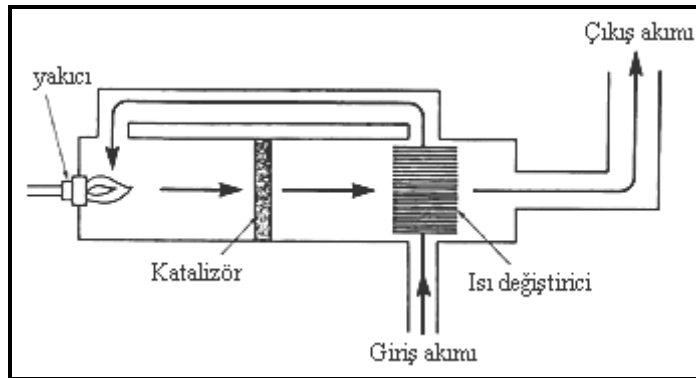
Şekil 2.4: Şematik kondensasyon sistemi

Kondensasyon sistemleriyle %25 LEL (lower explosive limit) sınırı aşılabilmektedir. Genelde bazı sistemler işleme UEL (upper explosive limit) seviyesinde başlarlar. Bu durum tehlikelidir, ancak kondensasyon proseslerinde işlemler sırasında bu konsantrasyon düşmektedir. Kondenzasyon sisteminde polimerik malzemelerinin kullanılması, ısı değiştiricinin yüzeyinin bu polimerik malzemeler tarafından kapanabilme riskinden dolayı tercih edilmemektedir.

Kondenzasyon prosesi tek çözücülü sistemler için uygun bir proses olup kondenzasyonla sıvı ürün oluşarak bu ürünün de içerdęi suyun uzaklaştırılmasıyla ürün çeşitli kimyasal maddelere ayrılabilir. Geri kazanılabilen UOB'ler sistemde yeniden kullanılabilirler ve geri kazanılan su da içerisine karışmış UOB'lerden arıtılmak için atık su arıtma sistemine gönderilebilir.

#### 2.4.5 Katalitik Oksidasyon

Katalitik oksitleyiciler, termal oksitleyicilere çok benzeyen bir şekilde çalışırlar. Aralarındaki en büyük fark, alev bölgesinden geçen gazın bir katalizör yatağından da geçmesidir. Katalizör, oksidasyon tepkimesi hızını artırarak daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesini sağlar. Böylece, daha küçük oksitleyicilerin kullanımına olanak tanınır.



Şekil 2.5: Şematik katalitik oksidasyon sistemi

Katalitik sistemlerde UOB konsantrasyonu 100-2000 ppm değerleri arasında değişmektedir. Bu sistemler düşük konsantrasyonlarda çalışmaya uygun olup termal oksidasyon sistemleri gibi yan ürünler üretebilmektedir. Örneğin sistemde halojenli ve sülfürlü bileşikler asidik bileşiklerine dönüşürler ve çıkan bu asidik gazların asit-gaz

yakalayıcıları tarafından tutulması gerekmektedir. Ayrıca katalizörlerin geri dönüşümü mümkün değil ise bunların atık olarak sistemden uzaklaştırılması gerekmektedir.

UOB oksidasyonu için kullanılan katalizörler seramik (veya metal) monolitik (balpeteği görümlü) veya seramik pellet destekli metallerdir. Uygun katalizörün seçimiyle katalizörün ömrü beş yıldan fazla olabilmektedir.

Bu teknolojinin avantajları düşük sıcaklıklarda çalışılması, bekletme süresinin düşük olması, uygun ısı değiştiricinin seçimiyle düşük yakıt kullanımı, uygulama sıcaklıkları düşük olduğu için az miktarda azot oksit oluşumu ve karbon monoksit, aldehit gibi oksidasyon ürünlerinin az miktarda oluşmasıdır. Dezavantajları ise katalitik malzemelerin sülfür, klor, silikon gibi UOB olmayan maddeler tarafından zehirlenme olasılıkları yüksek olması ve katalizör destek malzemeleri de yüksek sıcaklık ve yüksek konsantrasyon durumlarında deaktive olmasıdır.

Tablo 2.4'te farklı organik bileşiklerin termal ve katalitik oksidasyon ile yakılmasıyla elde edilen yakma sıcaklıkları ve bekletme süreleri karşılaştırılmıştır. Termal oksidasyonun katalitik oksidasyona göre 8-9 kat daha uzun bekletme sürelerine sahip olduğu görülmektedir.

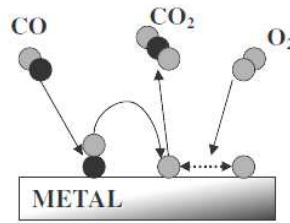
Tablo 2.5: Farklı reaktanların termal ve katalitik yanma sıcaklıklarının ve bekletme sürelerinin karşılaştırılması

%99 Yıkım Etkinliğinde Katalitik ve Termal Oksidasyon				
Kimyasal	Sıcaklık(°C)		Alı konma zamanı (Saniye)	
	Katalitik	Termal	Katalitik	Termal
Benzen	232	793	0,10	1
Karbon TER	371	776	0,13	1
MEK	315	971	0,10	1
Asetaldehit	260	982	0,17	1,5

Ayrıca metal oksit katalizörler varlığında hidrokarbonların yanması çok uzun süredir tartışılan bir konudur. Genellikle, iki farklı mekanizma bu reaksiyon için önerilmektedir. Bunlardan ilki Langmuir-Hinselwood mekanizması diğeri ise Mars-van Krevelen mekanizmasıdır ve bu reaksiyon diğeri mekanizmaya göre daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir (>500°C). Örneğin, CO'in platin üzerindeki reaksiyonu

Langmuir-Hinshelwood mekanizmasına göre sırasıyla, reaktanların gaz fazından katalizör yüzeyine adsorplanması, yüzeyde atomlarına ayrışma, reaksiyonun gerçekleşmesi ve reaksiyon ürünlerinin gaz fazına desorpsiyonu şeklinde gerçekleşmektedir.

CO'nun metal yüzeyinde oksitlenme mekanizmalarından biri olan Langmuir-Hinshelwood mekanizması ile ilgili yapılan açıklamaların şematik bir gösterimi Şekil 2.6'da görülmektedir.

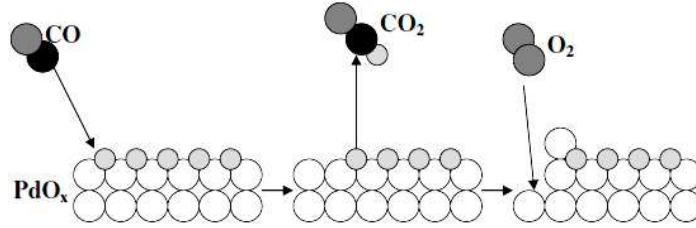


Şekil 2.6: Langmuir-Hinshelwood mekanizmasına ait şematik gösterim

Hidrokarbonların metal oksit üzerindeki oksidasyonu için önerilen diğer bir mekanizma da Mars-van Krevelen (MvK) mekanizması olup bu mekanizmanın içerdiği adımlar şu şekilde özetlenebilir. İlk olarak oksijen zengin ortamda ve yüksek sıcaklıklarda metal oksitlenir. Metal ve oksit yapısının enerji yapısına bağlı olarak, Pt'de olduğu gibi ince bir film tabakası oluşacak ya da Pd'de olduğu gibi oksidasyon metal içlerine doğru ilerleyecektir. Palladyum oksit yüzeyde oluştuğundan sonra, gaz fazından oksit yapının üzerine adsorplanan CO molekülleri oksit yapının oksijenleri ile CO<sub>2</sub> oluşturmak için reaksiyona girmektedir. Ardından oluşan CO<sub>2</sub> gaz fazına difüze olur ve CO<sub>2</sub>'nin oluşmasıyla açığa çıkan oksijen boşluğu gaz fazındaki oksijenle yeniden doldurulur.



MvK mekanizmasıyla ilgili yapılan açıklamaların şematik bir görünümü Şekil 2.7’de görülmektedir.



Şekil 2.7: Mars-van Krevelen mekanizmasına ait şematik gösterim

## 2.5 KATALİZÖR SEÇİMİ

Katalizör sentezinde ve seçiminde amaçlardan biri; basit ve ucuz nitelikte katalizör üretim metodolojisi oluşturmak ve uçucu organik bileşiklerin yanma reaksiyonunda meydana gelen tehlikeli gazların çevreye daha az tehlike oluşturmasını sağlamaktır.

Bu çalışmada kullanılacak katalizörlerin, yüksek mekanik dayanım, kimyasal kararlılık, ve en ideal durumlarda da bozunma sonrası kullanılabilir zararsız bileşiklere dönüşümü sağlayabilecek özellikte seçici ve etkin olması amaçlanmıştır.

Uçucu organik bileşiklerin atmosfere salıverilmeden önce giderilmesi konusunda bilimsel araştırma ve teknoloji geliştirme alanındaki çalışmalar sürdürülmektedir. Literatürde katalitik yanma reaksiyonu ile yapılan çalışmalar incelendiğinde reaksiyonlarda kullanılan katalizörleri beş gruba sınıflandırmak mümkündür.

1.grup; Geçiş metalleri (Ni, Cu, Co, Cr, Mn ve Fe) ve oksitlerini içermektedir. Yapılan çalışmalarda bu metallerin ve oksitlerinin düşük aktivite gösterdiği ve hemen aktivitelerini kaybettikleri anlaşılmıştır. Bu nedenle bazı çalışmalarda, geçiş elementleriyle beraber ikinci grubu oluşturan destek malzemelerinin de kullanıldığı görülmüştür. Kullanılan bu destek malzemeleri yanma reaksiyonları esnasında katalitik özellikler üzerinde önemli bir role sahiptir. Bu destek malzemelerinden örneğin zeolit oksidasyon katalizörü olup, geçiş elementlerini stabilize etme özelliğine sahiptir [33]

Geçiş elementleri özellikle zeolitlerin asitliliğini değiştirme konusunda çok etkili metallerdir. Çünkü katalizör aktivitesi yüzey asitliğine oldukça bağlıdır. Bu metallerin (Fe, Co, Mn) varlığında asitliğin ciddi bir şekilde etkilendiği anlaşılmıştır [34].

2.grup; Pt, Pd, Rh gibi pahalı metaller de tercih edilmiştir. Literatürde, katalitik yanma reaksiyonlarında kullanılan zeolitlerin, HFAU, HBEA, HMFI, HMCM22 ve ITQ2 gibi ticari katalizörler olduğu görülmektedir. Ayrıca zeolitlerle beraber kullanılan bu değerli metaller yüksek aktivite göstermekte fakat yüksek fiyatları ve sınırlı elde edebilme özelliklerinden dolayı, hem daha ucuz hem de etkili olabilecek başka katalizörlere ihtiyaç duyulmaktadır [35].

3.grup; Üçüncü gruptaki katalizörler ise alkali bileşiklerdir [36]. Oksidasyon reaksiyonlarında alkali bileşiklerin yüksek aktivite gösterdiği anlaşılmıştır. Birçok alkali bileşik kurum yanma prosesinde denenmiştir [37].

4.grup; Yanma reaksiyonlarında tercih edilen katalizörlerden lantanintler ise dördüncü grubu oluşturmaktadır.  $CeO_2$  son zamanlarda oldukça ilgi toplamıştır. Yapılan çalışmalarda  $CeO_2$  sadece bir katkı olarak değil, bir katalizör ve katalizör desteği olarak da kullanılmaktadır [38].

5.grup;  $ABO_3$  genel formülüyle bilinen perovskite tipi karışık oksitler ise son grubu oluşturmaktadır. A pozisyonunda yer alan Lantanoidler  $NO_x$  uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. B pozisyonunda Co, Mn, Cr, Cu kullanılarak hazırlanmış katalizörler yaygın olarak kullanılmıştır. Yapılan bir çalışmada,  $LaCrO_3$ ,  $LaFeO_3$  ve  $LaMnO_3$  katalizörlerinin aktiviteleri karşılaştırılmıştır [39].

### 2.5.1 Destekli Katalizörler

Destekli katalizörler heterojen katalizörler olup ekonomik olarak büyük öneme sahiptirler. Kullanım olarak pellet, toz, granül, ekstrude edilmiş veya başka bir şekilde olabilirler. Başlıca destek malzemeleri alüminyum oksit, silica jel, MgO,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ , alüminasilikatlar, zeolitler, aktif karbon ve seramik gibi gözenekli maddelerdir.

Tablo 2.6: Yaygın olarak kullanılan katalizör destek malzemeleri

Destek Malzemesi	Spesifik Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Uygulamaları
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160-250	Kraking reaksiyonları
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-10	Asetilenin seçimli hidrogenasyonu Seçimli oksidasyon (etilen oksit)
Alüminasilikatlar	180-1600	Kraking, izomerizasyon dehidrasyon reaksiyonları
Silica jel	200-800	NO <sub>x</sub> indirgeme (SCR prosesi)
TiO <sub>2</sub>	40-200	SiO <sub>2</sub> üzerine TiO <sub>2</sub> , o-ksilenin ftalik anhidrit oksidasyonu
Aktif karbon	600-1800	Metal katalizörler ile seçimli hidrogenasyon
Seramik	0,5-1	Seçimli oksidasyon (etilen oksit, benzenden maleik anhidrit, o- ksilenden ftalik anhidrit)

Destek malzemeleri yalnız başına iken katalitik aktivitesi olmayan inert maddeler olup aktif fazın bir dağıtım etkenidirler. Buna göre destek malzemelerinin reaksiyona ve reaksiyon şartlarına göre aktiviteleri önemlidir. Sıcaklık, basınç, katalizör miktarı, homojenlik, reaksiyon süresi katalizörün aktivitesini belirler. Ayrıca destek malzemeleri zayıf katalizörlerin aktivitelerini iyileştirmek için kullanılırlar ve aktif yapının stabilliğini sağlarlar.

Destek malzemelerinin başlıca görevi aktif komponentin yüzey alanını arttırmaktır. Katalitik aktivite yüzey alanının artmasıyla artmaktadır. Fakat reaksiyon hızı aynı zamanda katalizörün yüzey yapısına da bağlı olduğundan lineer bir bağıntı kurulamamaktadır. Birçok reaksiyonda aktivitenin tersine seçimlilik katalizör yüzeyi arttıkça azalır. Destek malzemeleri katalizörlerin direncini arttırırlar ve yeni aktif siteler oluşturarak katalizöre polifonksiyonel özellik kazandırılırlar.

Seçilen destek malzemesinin prosesin çalışma şartlarında kararlı olması, çözücü ve reaktanlar ile reaksiyona girmemesi gerekmektedir. Çalışılan prosese bağlı olarak destekli katalizörler düşük (%3 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %15 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) veya yüksek yüklemeli (%70 Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) olabilirler.

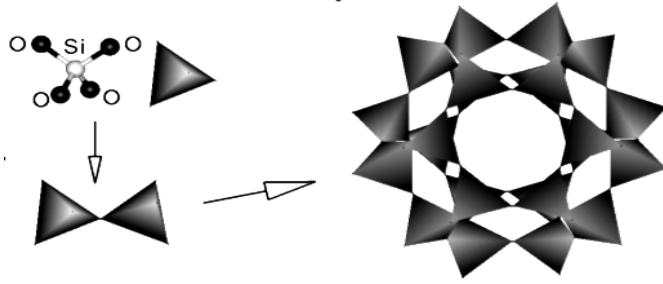
### 2.5.2 Destek Malzemesi Olarak Zeolitler ( Klinoptilolit )

Zeolit, kelime olarak "Kaynayan Taş" anlamındadır. Isıtıldığında patlayarak dağılması nedeni ile bu ismi almaktadır. Alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapıya sahip sulu alümina silikatları olup çerçeve silikatlar grubundadır. Genel yapısal formülleri;



olarak verilebilir. Burada  $M^{+}$ ,  $Na^{+}$  ya da  $K^{+}$  gibi tek değerlikli bir katyon,  $M^{++}$  ise  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Ba^{++}$  gibi iki değerli bir katyondur.  $SiO_2/Al_2O_3$  mol oranı (y/x) zeolit türüne bağlı olarak 1 ile 5 arasında değişir.

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi (birincil yapı üniteleri)  $SiO_4$  veya  $AlO_4$  tetraederleridir. Si ve Al tetraederlerinin oluşturduğu birincil yapı ünitelerinin birleşmesi ile tek ve çift halkalı ikincil yapı üniteleri ve yüksek simetrik parametreler meydana gelir. Bu polieder ve ikincil yapı ünitelerinin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi ile de mikro gözeneklere sahip zeolit iskeleti ortaya çıkar. Poliederler ve bunları birbirine bağlayan ikincil yapı üniteleri arasında yer alan bu mikrogözenekler mikropencerelerle birleşip bir, iki veya üç boyutlu boşluk sistemleri ve/veya kanalları oluşturur.

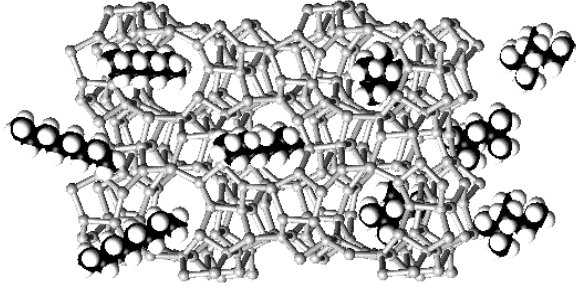


Şekil 2.8: Birincil yapı üniteleri ve bunların birleşmesi ile tek ve çift halkalı ikincil yapı üniteleri ve yüksek simetrik parametrelerin oluşumu

Silisyum iyonu +4, alüminyum iyonu +3 ve oksijen iyonu -2 değerlikli olduğundan bir silisyum iyonu kendini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak -4 değerliğini karşılar. Böylece her oksijen iyonunun -1 değerliği kalır ve başka bir silisyum iyonu ile birleşebilir. Dörtüzlülerin uzayda değişik biçimde birleşmelerinden zeolitlerin bir bal peteğine benzer gözenek ve kanalları içeren kristal yapısı oluşur. Silisyum iyonunun

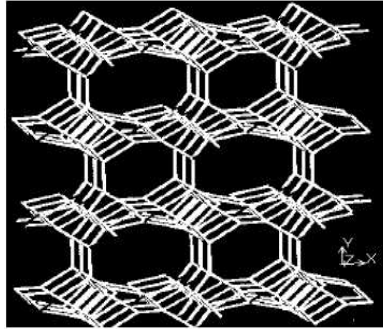


yerinde alüminyum iyonunun bulunduğu dörtyüzlülerin elektrik yükünün dengelenmesi ve kararlı bir kristal yapısı için ek bir artı yüke ihtiyaç vardır. Bu ek artı yük değiştirilebilir katyonlarca sağlanır. Katyonların kanal içinde yer değiştirebilmeleri zeolitlere moleküler elek özelliği kazandırır. Bu kanallar tetrahedrallerin birleşmesinden oluşan çok yüzeylilerin (polihedron) üç yönlü bağlanması şeklindedir.



Şekil 2.9: Zeolitin boşluklu yapısının şematik gösterimi

Doğal bir zeolit olan Klinoptilolit'in kimyasal formülü  $(Na_3K_3)[(Al_6Si_{30}O_{72}) \cdot 24 H_2O]$  monoklinik bir kristallenme göstermektedir ve kimyasal yapısı Şekil 2.10'da görüldüğü gibidir. Klinoptilolit zeoliti, birbiri ile kesişen 10 ve 8 üyeli oksijen halkasına ve gözenek açıklıkları  $4,4 \times 7,2 \text{ \AA}$  ve  $4,1 \times 4,7 \text{ \AA}$  olan tek boyutlu bir sisteme sahiptir.



Şekil 2.10: Şematik klinoptilolit yapısı

Zeolitler Brønsted ve Lewis asidi özelliği gösterirler ve alkanların parçalanması ve izomerleşmesiyle aromatik hidrokarbonların alkillenmesi gibi karbonyum iyonunun oluştuğu tepkimeler için mükemmel katalizörlerdir. Amorf silika-alümina katalizörlere göre zeolitler değişik özellikler gösterirler. Zeolitlerin kristal yapılarından gelen özelliği

$\text{SiO}_4$  ve  $\text{AlO}_4$  dörtyüzlülerinin belirli ve tekrarlanabilir bir dizilişleri olmasıdır. Asit yerlerin kuvveti ve yoğunluğu zeolitin yapısına, bileşimine ve katyon yapısına bağlıdır. Çoğu durumlarda katalitik etkinlik gösteren merkezler yapıdaki katyonların bulunduğu yerler olarak gösterilebilir. Zeolitlerin katalizör olarak etkinlikleri amorf silika-alümina katalizörlerden çok daha fazladır ve tepkimenin ürününün bileşimi birçok durumlarda değişkendir. Bunun nedeni genellikle zeolitlerin molekül eleme özelliklerinden ileri gelir. Çoğu tepkimelerde ancak zeolit pencerelerinden geçebilen moleküller katalitik etkinlik gösterebilen yerlere ulaşabilir ve dönüşüme uğrarlar ve böylece zeolitler molekül boyut ve biçimine göre seçicilik gösterirler.

Petrol sanayinde kullanılan zeolit katalizörler mordenit ve ZSM-5'tir. 1970'lerde Mobil firması tarafından bulunan ZSM-5 bugün en çok ilgi çeken katalizörler arasındadır. Silika bakımından zengin, etkin pencere boyutları yaklaşık  $5 \text{ \AA}$  olan ZSM-5 katalizörü metil alkolden bir basamakta benzin elde edilmesi gibi çok önemli bir sürecin geliştirilmesini sağlamıştır. Bu yöntemle kömürden üretilen sentez gazının metanol üretiminde kullanılması ve metanolden benzin üretilmesi, kömürden sıvı yakıt üretimi teknolojisine yeni bir boyut getirmiştir. Çeşitli tepkimelerde katalitik etkinlik gösteren diğer zeolitler arasında ofretit, ferrierit, çabazit, gmelinit, erionit ve zeolit L sayılabilir. Genel olarak doğal zeolitler katalizör olarak yapay zeolitlerle rekabet edememektedirler. Doğal zeolitlerin etkin pencere boyutlarının daha küçük olması ve adsorplama kapasitelerinin daha düşük olması bu durumun nedenleri arasında sayılabilir. Ayrıca çoğu doğal zeolitte bir safsızlık olarak bulunan demirin birçok katalitik tepkimede olumsuz etkileri olmakta ve bu durum doğal zeolitlerin katalizör olarak kullanımlarını güçleştirmektedir. Bununla birlikte doğal zeolitlerin başarıyla kullanıldığı bazı çalışmalar vardır. Macaristan'da % 65-70 oranında mordenit ve klinoptilolit içeren doğal zeolitlerden hazırlanan katalizör ksilen izomerleştirmesinde kullanılmaktadır.

Uygulama alanları itibari ile birçok sektörü ilgilendiren zeolitler, gerek bilimsel gerekse ticari uygulamalar açısından yer-bilimleri, kimya, fizik, ziraat, hayvancılık ve inşaat disiplinlerinin, hatta tıbbın ilgi alanındadır. Ancak mikrogözenekli yapısı ile toz halindeyken solunursa akciğer hastalıklarına, kansere yol açabilir. Bu nedenle kullanılırken dikkat edilmelidir. Türkiye'de de yaygın olarak bulunan zeolit, hayvancılıkta yem katkı maddesi, bitki üretiminde yetiştirme ortamı, gübre katkısı

olarak, ayrıca; toksik atıkların tutulması, atık ve kullanma suyu arıtımında geniş kullanım alanı bulmaktadır.

Yakma reaksiyonlarında katalizörün termal ve mekanik kararlılık, zehirlenmeye, madde buharlaşmasına, faz dönüşümü ve özellikle sinterlenmeye karşı direnç gibi özellikler gerek katalizörün gösterdiği aktivite ve gerekse uzun süre dayanıklılığı açısından oldukça önemlidir ve bunlar reaksiyonu etkilemektedir. Kullanılan bu destek malzemeleri yanma reaksiyonları esnasında katalitik özellikler üzerinde önemli bir role sahiptir.

Zeolitlerin iyon değiştirme konumu, asidik özelliklerini kontrol edilebilir olması, hidrofobiklik derecesi, çok farklı por yapılarına ve farklı kompozisyonlara sahip oluşu diğer bilinen destek malzemelerine ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) göre avantajlarının artmasını sağlamaktadır [40]. Yapılarındaki güçlü Brønsted asit siteleri ile zeolitlerin katalitik performansı arasında ilişki kurulmaktadır. Diğer bir taraftan zeolitlerin bazik siteleri de uçucu organik bileşiklerin bozunma reaksiyonlarında aktivite göstermektedir [41, 42].

Zeolitler katı asit katalizör olarak petrokimyasal proseslerde [43], adsorbent olarak birçok ayırma ve saflaştırma proseslerinde [44] ve hidrokarbonların oksidasyonun da kullanılmaktadır. Ancak uçucu organik bileşiklerin yanma reaksiyonlarında aktif katalizör olarak uygulanabilirlikleri daha az sayıdadır [45, 46].

Literatürde, katalitik yanma reaksiyonlarında kullanılan zeolitlerin, HFAU, HBEA, HMFI, HMCM22 ve ITQ2 gibi ticari katalizörler olduğu görülmektedir. Ayrıca zeolitlerle beraber kullanılan Pd, Pt, Rh ve Au gibi değerli metaller yüksek aktivite göstermekte fakat yüksek fiyatları ve sınırlı elde edebilme özelliklerinden dolayı, hem daha ucuz hem de etkili olabilecek başka katalizörlere ihtiyaç duyulmaktadır. Literatürde zeolitlerle beraber Pt, Pd, Rh gibi pahalı metallerin yerine bazı geçiş elementleri de tercih edilmiştir.

Bu tez çalışmasında ise Manisa-Gördes'ten temin edilen doğal klinoptilolit (CLT) kullanılmıştır. Klinoptilolit tercih edilmesinin nedeni, diğer doğal zeolitlerle karşılaştırıldığında gözenek boyutu ve Si/Al oranının daha büyük olmasıdır. Kullanılan

bu kil fildişi renginde ve kokusuzdur. Mineral içeriği; %88-95'i klinoptilolit, %3-5 feldspat, %2-5 montmorillonit, %0-2 kristobalit, %0-3 muskovit şeklindedir. Kullanılan klinoptilolit (CLT) kimyasal içeriği ise aşağıdaki Tablo 2.7'de görülmektedir.

Tablo 2.7: Çalışmalarda kullanılan klinoptilolit kimyasal içeriği

Klinoptilolit Kimyasal İçeriği (SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 5,4-6 )			
SiO <sub>2</sub>	%65-72	MgO	%0,9-1,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%10-12	Na <sub>2</sub> O	%0,3-0,65
CaO	%2,5-3,7	TiO <sub>2</sub>	%0-0,1
K <sub>2</sub> O	%2,3-3,5	MnO	%0-0,08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%0,8-1,9		

Klinoptilolit, gözenekli yapıya ve büyük yüzey alanına sahip olmasına rağmen asidik merkezlere sahip olmadığı için doğada bulunduğu şekliyle kullanıldığında kimyasal tepkimeleri aktifleyemez. Bu nedenle de tüm doğal zeolitler için olduğu gibi klinoptilolit de kristal yapısında kuvvetli aktif asidik merkezlerin oluşturulması gerekir. Bunun için birinci yol iyon değişimi, ikinci yol ise dealüminasyon işlemidir.

Zeolitlerde iyon değişimi; kararlılık, seçicilik, adsorpsiyon, katalitik aktiflik ve zeolitin iyon değişim kapasitesine bağlı olarak değişir. Zeolitin iyon değişim kapasitesi, bir gramında bulunan yer değiştirebilen katyon eşdeğeridir. Zeolitlerin iyon değişim kapasiteleri kimyasal bileşimlerine bağlıdır. Yüksek iyon değişim kapasitesi, düşük Si/Al oranlarına sahip olan zeolitlerde olur. Zeolitler iyon değişimi esnasında değişik iyonlara karşı farklı seçicilik gösterirler. Bu seçicilik zeolitin türüne göre değişir [47].

Zeolitlerde kristal yapıda kuvvetli aktif asidik merkezlerin oluşturulması için ikinci bir yol ise dealüminasyon işlemidir. Buna göre, zeolitin yapısındaki Al atomlarının bir kısmı yapıdan çıkartılır. Dealüminasyon işlemi ile yapıdaki SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı artarken zeolitin gözenek çapları bir miktar büyümüş olur. Zeolitlerden katalizör hazırlanması sırasında dealüminasyon işlemi genellikle katyon değişimi işlemlerinden önce yapılır. Ancak bazı zeolitlerde kristal yapıları çok sert olduğundan dealüminasyonun daha etkin yapılabilmesi yani kristal yapının derinlerinde bulunan alüminyum atomlarının

uzaklaştırılabilmesi için dealüminasyon işleminden önce  $\text{NH}_4^+$  katyonu ile iki kademeli bir katyon değişiminin yapılması tercih edilir.

### 2.5.3 Zeolitlerin Katyon Seçicilikleri

Zeolit gözeneklerinde bulunan katyonlar başka iyonları içeren çözeltilerle temasa gelmeleri durumunda bu iyonlarla yer değiştirebilirler. Değişmeyen kristal yapıları ve düzgün dağılmış, belli açıklıklardaki gözenekleriyle zeolitler, iyon değişiminde belli büyüklükteki katyonların gözeneklere girmesine izin vermektedir. Bu şekilde, yapılarına girecek katyonlara karşı seçici davranabilmektedirler. Gözeneğe giren iyonun hareketi ise zeolitin gözenek sisteminden etkilenmektedir. Tek boyutlu gözenek sistemine sahip zeolitlerde yer değiştiren iyonların kolay hareket edemeyecekleri açıktır. Buna karşın iki ve üç boyutlu gözenek sistemine sahip zeolitlerde, sulu çözeltilerdeki değişebilen iyonlar iyonik konumlara erişirken zeolitin kanallarındaki iyonlar birbirine bağlı kanal sistemi yardımıyla sulu faza daha kolay geçebilmektedirler.

İyon değişiminde, iyonun büyüklüğü yanı sıra iyonun şekli de önemli rol oynamaktadır. Değişebilen iyonların organik katyonlar olması durumunda, karbon zincirinde dallanma ve metil gruplarının artması iyon değişimini zorlaştıran durumlar olarak ortaya çıkmaktadır. Yapılan çalışmalarda zeolit partikül büyüklüğünün de adsorpsiyon kapasitesini etkileyen bir faktör olduğu görülmüştür. Buna göre zeolit partikül büyüklüğü azaldıkça amonyak giderimi artmıştır [48]. Ayrıca bu çalışmada zeolitin iyon değişim kapasitesinin, yarışan katyon amonyak oranının artmasıyla arttığı gözlenmiştir [49]. Yüksek Si/Al oranı, klinoptilolitin düşük yüklü katyonlara ( $\text{NH}_4^+$ ) olan (divalent katyonlar) seçiciliğini zayıflatmaktadır [50].  $\text{K}^+$  ve  $\text{Na}^+$  gibi  $\text{NH}_4^+$  ile yarışa giren katyonlar, zeolitteki iyon değişimi alanları için yarışa girerek amonyum adsorpsiyonunu düşürmektedir. Değişen iyonların farklı değerliliğe sahip olduğu durumda ise zeolitlerin seçiciliği çözeltinin derişimi azaldıkça yüksek değerlikli iyonlar lehine artmaktadır

İyon değişim yöntemi ile bir zeolitin değişik katyonlar içeren türleri hazırlanabilir. Sulu ortamda hareket edebilen katyonlar zeolitlerin içerdiği su ısıtılarak uçurulduğunda zeolit gözenek ve kanallarında belirli yerleri seçer ve sabit duruma geçebilirler. Katyonlarca seçilen bu yerler zeolitin pencerelerine yakın ise zeolitin pencere boyutu bir ölçüde daraltılmış olur. Böylece katyon değiştirilmesi ile bir zeolitin etkin pencere boyutu

değiştirilebilir. Sekiz oksijen iyonu içeren pencerelerle birleşen üç boyutlu bir gözenek sistemi olan zeolit A' da pencere çapı yaklaşık  $5A^{\circ}$ 'dur. Ancak zeolit A sodyum katyonları içerdiğinde, bu katyonların bazıları pencere yakınlarında yer alırlar ve pencereleri bir ölçüde kapatarak etkin pencere boyutunu  $4A^{\circ}$ 'a indirirler. Eğer sodyum iyonları potasyum iyonları ile yer değiştirirse, bu iyonlar sodyumdan daha büyük boyutlu olduklarından etkin pencere çapı daha da küçülerek  $3A^{\circ}$ 'a iner. Eğer bu katyonların yerini kalsiyum iyonları alırsa, bir kalsiyum iyonu değerlikçe iki sodyum ya da potasyum iyonuna eşdeğer olduğundan, pencere önünde ki katyonlar çekilir ve etkin pencere çapı  $5A^{\circ}$  olur. Böylece katyon değiştirme ile aynı zeolitin değişik pencere boyutlarında ve dolayısıyla değişik molekül eleme özellikleri olan türleri hazırlanabilir.

Zeolit gözeneklerinde bulunan katyonların türü, sayısı ve yerleri gözenek içindeki elektrik yükü dağılımını etkiler. Bu nedenle katyon değiştirme yolu ile zeolitin adsorplama özellikleri ve katalitik etkinlikleri de değiştirilebilir [51].

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1 MALZEME

Katalizör hazırlamada kullanılan kimyasal maddeler:

Kobalt nitrat heksahidrat	$\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , G.R., Merck
Demir nitrat nanohidrat	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Riedel-De Heän
Mangan nitrat tetrahidrat	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , G.R., Lachema
Bakır nitrat trihidrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , G.R., Lachema
Sodyum klorür	$\text{NaCl}$
Amonyum klorür	$\text{NH}_4\text{Cl}$
Amonyum nitrat	$\text{NH}_4\text{NO}_3$ , Merck
Toluen	Riedel-De Heän
Klinoptilolit	Rota Madencilik

Aktivite testlerinde kullanılan kimyasal malzemeler:

Azot gazı ( $\text{N}_2$ )  
 Kuru hava  
 Helyum gazı (GC)  
 Kuru hava (GC)

GC kalibrasyonunda kullanılan kimyasal malzemeler:

Azot gazı ( $\text{N}_2$ )  
 Kuru hava  
 Karışım gazı ( %1  $\text{CH}_4$ , %1  $\text{CO}$ , %5  $\text{CO}_2$ , %0,3  $\text{SO}_2$ , %0,5  $\text{N}_2\text{O}$ , %0,5  $\text{NO}_x$  (total), % 91,7  $\text{N}_2$  ), BOC Türkiye

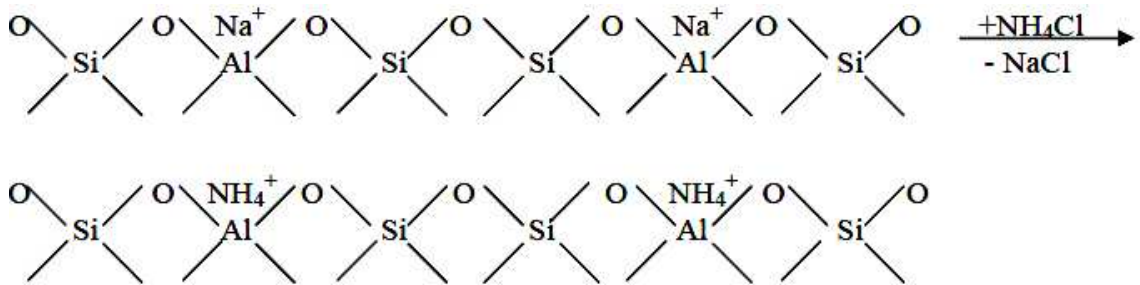
## 3.2 YÖNTEM

### 3.2.1 Emdirme Yöntemi ile Klinoptilolit Destekli Metal Oksit Katalizörlerin Hazırlanması

Manisa-Gördes'ten temin edilen doğal klinoptilolit, denemelerde sodyum ve asit formuna dönüştürülerek kullanılmıştır.

Sodyum formundaki klinoptilolit (NaCLT) hazırlanışında 0,1M NaCl çözeltisi veya 1M NaCl çözeltilerinden 50 ml alınarak alınarak 0,8 gr tartılan klinoptilolit üzerine ilave edilmiştir. Ardından su banyolu karıştırıcıda farklı sürelerde oda sıcaklığında ve 70°C'de 1,5-6-12-24-48-72 saat çalkalama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu sürenin sonunda çözeltiler siyah bantlı süzgeç kağıtlarıyla süzülerek saf su ile klorür ve safsızlıkların giderilmesi amacıyla iyice yıkanmış ve yeterli yıkama işlemi yapıldıktan sonra sodyum formundaki klinoptilolit etüvde 105°C'de yaklaşık 16 saat kurutulmuştur. Daha sonra süzgeç kağıdından alınan zeolit iyice öğütülerek 90 µm'lik eleklerden elenerek depolanmıştır.

Asit formundaki klinoptilolit (HCLT) hazırlanışında, 1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> ve 1M NH<sub>4</sub>Cl çözeltilerinden 50 ml alınarak 0,8 gr klinoptilolit üzerine ilave edilerek su banyolu çalkalayıcıda 70°C sıcaklıkta istenilen sürede (6, 12, 24, 48,72) çalkalanmışlardır. Şekil 3.1'de katyon değişiminden sonra katalizörün yapısında meydana gelen değişim görülmektedir.

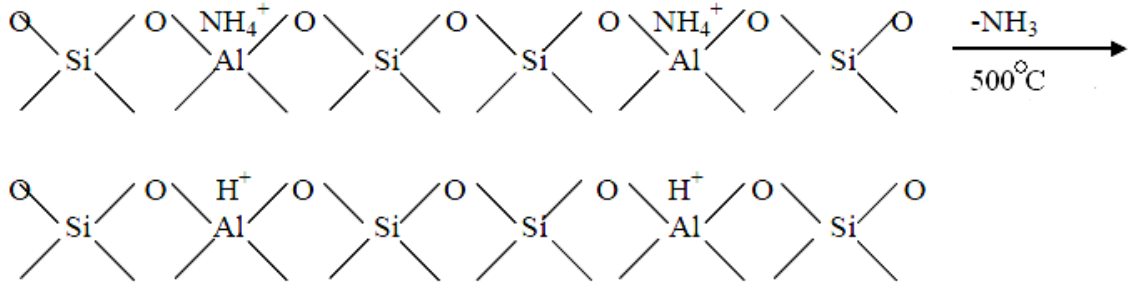


Şekil 3.1: Katyon değişimi sonrası katalizörün yapısında meydana gelen değişim

Bu sürenin sonunda çözeltiler siyah bantlı süzgeç kağıtlarıyla süzülerek saf suyla klorür ve safsızlıkların giderilmesi amacıyla iyice yıkanmıştır. Yeterli yıkama işlemi

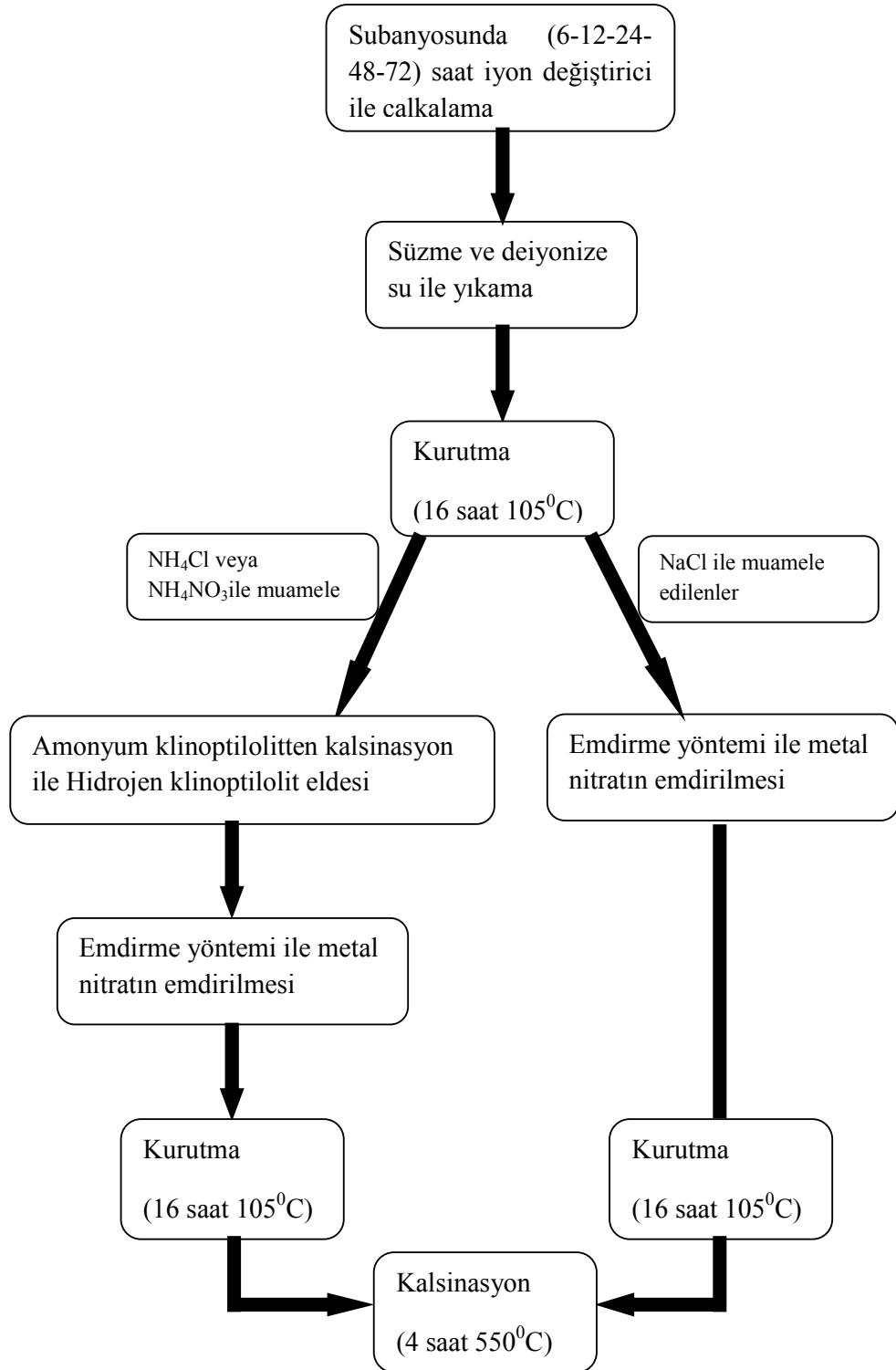


yapıldıktan sonra amonyum formundaki klinoptilolit etüvde 105°C’de yaklaşık 16 saat kurutulmuştur. Ardından 4 saat 500°C’deki kalsinasyon fırınında kalsine edilmiştir. Sonuç olarak, kalsinasyon işleminden sonra yapıda bulunan NH<sub>3</sub> çıkarak, HCLT formunda katalizör elde edilmiştir.



Şekil 3.2: Kalsinasyonsonrası katalizörün yapısında meydana gelen değişim

Katalizörlerin hazırlama akış şeması Şekil 3.3’te ve katalizörlerin hazırlama koşulları da Tablo 3.1’de görülmektedir.



Şekil 3.3: Katalizörlerin hazırlanışını gösteren akış şeması

Tablo 3.1: Katalizör ve katalizör hazırlama koşulları

Katalizör	Hazırlama Şartları
9,5MnO <sub>2</sub> / NaCLT (0,1M NaCl-Toda-1,5h)	Yıkanmış klinoptilolit ile 0,1M NaCl çözeltisini 30°C(T <sub>oda</sub> )’de su banyolu çalkalayıcıda 1,5-6-12 saat çalkalama – süzme ve deiyonize su ile yıkama – 16 saat 105°C’de kurutma – öğütme – elde edilen NaCLT üzerine Mn-nitrat çözeltisi emdirme – 16 saat 105°C’de kurutma – 4 saat 500°C’de kalsinasyon
9,5MnO <sub>2</sub> / NaCLT (0,1M NaCl-Toda-6)	
9,5MnO <sub>2</sub> / NaCLT (0,1M NaCl-Toda-12h)	
9,5MnO <sub>2</sub> / NaCLT (0,1M NaCl-70°C-6h)	Yıkanmış klinoptilolit ile 0,1M NaCl çözeltisini 70°C’de su banyolu çalkalayıcıda 6-12-24-48-72 saat çalkalama – süzme ve deiyonize su ile yıkama – 16 saat 105°C’de kurutma – öğütme – elde edilen NaCLT üzerine Mn-nitrat çözeltisi emdirme – 16 saat 105°C’de kurutma – 4 saat 500°C’de kalsinasyon
9,5MnO <sub>2</sub> / NaCLT (0,1M NaCl-70°C-12h)	
9,5MnO <sub>2</sub> / NaCLT (0,1M NaCl-70°C-24h)	
9,5MnO <sub>2</sub> / NaCLT (0,1M NaCl-70°C-48h)	
9,5MnO <sub>2</sub> / NaCLT (0,1M NaCl-70°C-72h)	
9,5MnO <sub>2</sub> / NaCLT (1M NaCl-70°C-1,5h)	
9,5MnO <sub>2</sub> / NaCLT (1M NaCl-70°C-6h)	Yıkanmış klinoptilolit ile 1M NaCl çözeltisini 70°C’de su banyolu çalkalayıcıda 6-12-24-48-72 saat çalkalama – süzme ve deiyonize su ile yıkama – 16 saat 105°C’de kurutma – öğütme – elde edilen NaCLT üzerine Mn-nitrat çözeltisi emdirme – 16 saat 105°C’de kurutma – 4 saat 500°C’de kalsinasyon
9,5MnO <sub>2</sub> / NaCLT (1M NaCl-70°C-12h)	
9,5MnO <sub>2</sub> / NaCLT (1M NaCl-70°C-24h)	
9,5MnO <sub>2</sub> / NaCLT (1M NaCl-70°C-48h)	
9,5MnO <sub>2</sub> / NaCLT (1M NaCl-70°C-72h)	
9,5MnO <sub>2</sub> / NaCLT (1M NaCl-70°C-72h)	
9,5MnO <sub>2</sub> / HCLT (1M NH <sub>4</sub> Cl-70°C-1,5h)	Yıkanmış klinoptilolit ile 1M NH <sub>4</sub> Cl çözeltisini 70°C’de subanyolu çalkalayıcıda 12-24-48-72 saat çalkalama – süzme ve deiyonize su ile yıkama – 16 saat 105°C’de kurutma – amonyum formunun asit formuna dönüşmesi için 500°C’de 4 saat kalsinasyon – elde edilen HCLT üzerine Mn-nitrat çözeltisi emdirme – 16 saat 105°C’de kurutma – 4 saat 500°C’de kalsinasyon
9,5MnO <sub>2</sub> / HCLT (1M NH <sub>4</sub> Cl-70°C-6h)	
9,5MnO <sub>2</sub> / HCLT (1M NH <sub>4</sub> Cl-70°C-12h)	
9,5MnO <sub>2</sub> / HCLT (1M NH <sub>4</sub> Cl-70°C-24h)	
9,5MnO <sub>2</sub> / HCLT (1M NH <sub>4</sub> Cl-70°C-48h)	
9,5MnO <sub>2</sub> / HCLT (1M NH <sub>4</sub> Cl-70°C-72h)	
9,5MnO <sub>2</sub> / HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-1,5h)	Yıkanmış klinoptilolit ile 1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> çözeltisini 70°C’de subanyolu çalkalayıcıda 12-24-48-72 saat çalkalama – süzme ve deiyonize su ile yıkama – 16 saat 105°C’de kurutma – amonyum formunun asit formuna dönüşmesi için 500°C’de 4 saat kalsinasyon – elde edilen HCLT üzerine Mn-nitrat çözeltisi emdirme – 16 saat 105°C’de kurutma – 4 saat 500°C’de kalsinasyon
9,5MnO <sub>2</sub> / HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-6h)	
9,5MnO <sub>2</sub> / HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-12h)	
9,5MnO <sub>2</sub> / HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-24h)	
9,5MnO <sub>2</sub> / HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h)	

9,5MnO <sub>2</sub> / HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-72h)	
9,5CuO / HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h)	Yıkamış klinoptilolit ile 1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> çözeltisini 70°C'de subanyolu çalkalayıcıda 72 saat çalkalama – süzme ve deiyonize su ile yıkama – 16 saat 105°C'de kurutma – amonyum formunun aist formuna dönüşmesi için 500°C'de 4 saat kalsinasyon – elde edilen HCLT üzerine Mn-nitrat çözeltisi emdirme – 16 saat 105°C'de kurutma – 4 saat 500°C'de kalsinasyon
9,5Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h)	
9,5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / HCLT (NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h)	
9,5MnO <sub>2</sub> / HZSM5	Amonyum ZSM-5'in 500°C'de 4 saat kalsine edilmesiyle asit formundaki HZSM-5 eldesi- elde edilen HCLT üzerine Mn-nitrat çözeltisi emdirme – 16 saat 105°C'de kurutma – 4 saat 500°C'de Kalsinasyon
9,5MnO <sub>2</sub> /H-BETA	Amonyum BETA'nın 500°C'de 4 saat kalsine edilmesiyle asit formundaki H-BETA eldesi- elde edilen HCLT üzerine Mn-nitrat çözeltisi emdirme – 16 saat 105°C'de kurutma – 4 saat 500°C'de kalsinasyon

Sentelenen katalizörlerin karakterizasyonları da yapılarak sırasıyla açıklanmıştır.

### 3.2.2 Atomik Absorpsiyon Spektroskopi (AAS) Analizi

Bir elementin atom halde buhar fazında kendine özgü belirli dalga boylarında radyasyon absorblamasına atomik soğurma veya absorpsiyon denir. Atomik soğurma bir elementin atomlarının iyonlaşmamış, uyarılmamış ve serbest halde buldukları zaman belirli dalga boylarındaki ışığı soğurabilmeleri esasına dayanır. Belli elementin atomları sadece kendine özgü dalga boylarına ilişkin ışığı soğurabilir. Bu soğurma elementin konsantrasyonu ile dar bir aralıkta doğru orantılıdır.

AAS tekniğinde analiz edilen element, uygun bir alevle ya da elektrotermal yoldan atom buharına dönüştürülür ve bu elementi katod içeren oyuk katot lambası (OKL) gibi çizgisel bir ışın kaynağından çıkan belirli dalga boylarındaki radyasyon, atom buharı tarafından absorblanır. Absorpsiyon sonrası bir monokromatörden geçirilen ışık, intensitesi (şiddeti) zayıflamış olarak detektöre ulaşır. Böylece absorpsiyon ölçülerek madde konsantrasyonuna geçilir.

AAS analizi katalizör içerisinde bulunan metallerin nicel analiz için yapılmaktadır. 5 mg örnek 10 ml HCl ile asitlendirilerek asit tamamen uçana kadar ısıtma yapılır. Bu işlem iki kez tekrarlandıktan sonra, asitlendirilmiş örneğin çözeltisi hazırlanır. Hangi metalin analizi yapılacak ise cihaza o metalin oyuk katot lambası takılır. Standartlar hazırlanarak metalin absorpsiyon yaptığı dalga boyunda okuma yapılarak standart eğrisi

hazırlanır. Hazırlanan katalizörlerin metal içerikleri Varian Spectra 220 Fast Sequential marka AAS cihazda ölçülmüştür.

### 3.2.3 Brunauer-Emmett-Teller (BET) Yüzey Alanı Analizi

Katalizör yüzey alanlarının ölçülmesi için kullanılan standart yöntem, katının yüzeyi üzerine bir gazın fiziksel olarak adsorplanması esasına dayanır. Genellikle 1 atm basınç altında, normal kaynama noktasında (-195,8°C) dengede adsorplanan azot miktarı ölçülür. Bu metod Brunauer-Emmett-Teller tarafından geliştirilmiştir. Gözlemlenen hacimler standart sıcaklık ve basınçta (0°C ve 1 atm) cm<sup>3</sup> cinsine dönüştürülür ve mm basınç değerlerine karşılık adsorplanan gaz hacmi grafiği elde edilir. Brunauer ve Emmett bu çalışmayı silika üzerinde gerçekleştirmiş ve çeşitli gazların silika üzerinde adsorpsiyon izotermelerini elde etmiştir. Adsorpsiyon izoterminden yola çıkılarak katı katalizörün yüzey alanını hesaplamak için BET metodu, Langmuir izotermine ait denklemi çok tabakalı adsorpsiyona (multilayer adsorption) uyarlayarak genişletmiştir. Bu denklemin geliştirilmesi kısaca anlatılmıştır.

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{KV_m} + \frac{p}{V_m} \quad (3.3)$$

(3.3) Denklemi Langmuir izotermine doğrusal bir formda düzenlenmiş halidir. Bu denklemde p, gazın kısmi basıncı; K, adsorpsiyon denge sabiti; V, katı yüzey üzerine adsorplanan gaz hacmi değerlerini göstermektedir. V<sub>m</sub> değeri, katı yüzey üzerinde bütün aktif sitelerin kaplandığı düşünüldüğünde gerçekleşen adsorplanmış hacmi yani gazın tek moleküler tabakaya (monomolecular layer) tamamen adsorplanmasıyla oluşan hacmi vermektedir. Brunauer, Emmett ve Teller bu denklemi çok tabakalı adsorpsiyon için uyarlamış ve sonuçta (3.4) denklemine ulaşmışlardır.

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c - 1)}{c V_m p_0} \quad (3.4)$$

(3.4) Denkleminde p<sub>0</sub> doyumluk basıncını göstermektedir ve C belli bir sıcaklık ve gaz-katı sistemi için sabit bir sayıdır. (3.4) denkleminde göre p/V(p<sub>0</sub>-p) ve p/p<sub>0</sub> arasında çizilen grafik lineer bir doğru olacaktır. x koordinatı p/p<sub>0</sub>, y koordinatı p/V(p<sub>0</sub> - p) olan

bu doğrunun y eksenini kesim noktası ve eğimi ile  $V_m$ 'nin elde edilebileceği iki denklem ortaya çıkmaktadır. Doğrunun y eksenini kesim noktasını veren denklem (3.5) denklemiyle ve doğrunun eğimini veren denklem (3.6) denklemiyle gösterilmiştir.

$$I = \frac{1}{V_m c} \quad (p/p_0 = 0 \text{ iken}) \quad (3.5)$$

$$s = \frac{c - 1}{V_m c} \quad (3.6)$$

(3.5) ve (3.6) denklemlerinin  $V_m$ , yani tek moleküler tabakaya adsorplanan gaz hacmi değeri için ortak çözülmesiyle (3.7) denklemi ortaya çıkmaktadır.

$$V_m = \frac{1}{c + s} \quad (3.7)$$

$V_m$  değeri, katı yüzey üzerine adsorplanan molekül sayısına kolayca dönüştürülebilir. Katı malzemenin yüzey alanını belirlemek için adsorplanan bir tane molekülün yüzeyde kapladığı alan için bir değer seçilmesi gereklidir. Adsorplanan bir tane molekülün yüzeyde kapladığı alan (3.8) denkleminde ile gösterilmiştir. Yüzeyde adsorplanan toplam molekül sayısı ile bir tane molekülün yüzeyde kapladığı alan çarpıldığında katının toplam yüzey alanı elde edilmiş olur.

$$S_g = \left[ \frac{V_m N_0}{V} \right] \alpha \quad (3.8)$$

(3.8) Denkleminde  $N_0$ , Avogadro sayısını,  $6,02 \times 10^{23}$  molekül/mol ve  $V$ ,  $V_m$ 'nin ölçüldüğü şartlarda gazın mol başına hacmini göstermektedir.  $V_m$ 'nin standart sıcaklık ve basınçta kaydedilmesiyle  $V=22,4 \text{ cm}^3/\text{g mol}$  alınmaktadır. (3.8) denkleminde parantez içinde gösterilen ifade adsorplanan molekül sayısını vermektedir.  $S_g$  değeri

katının gramı başına yüzey alanıdır, ve Sorptometre cihazında katı malzemenin yüzey alanı bu analiz teorisine dayanarak elde edilmektedir. Emmett ve Brunauer, moleküller iki boyutlu ise değerinin yüzey üzerindeki molekülün izdüşüm alanı olduğunu önermişlerdir. Adsorplanan molekülün küresel olduğu düşünülürse bu değer daha büyük olacaktır ve yüzey üzerindeki izdüşüm alanı dairesel olacaktır. (3.9) denklemi önerilen  $\alpha$  değerini ifade etmektedir.

$$\alpha = 1,09 \left[ \frac{M}{N_o \rho} \right]^{2/3} \quad (3.9)$$

Bu denklemde M, adsorplanan moleküllerin molekül ağırlığı ve adsorplanan moleküllerin yoğunluğunu göstermektedir. Parantez içinde gösterilen ifade adsorplanan bir molekülün hacmini göstermektedir. Yoğunluk olarak, adsorpsiyon deneyinin temperaturünde saf likidin yoğunluğu alınır. Örnek olarak N<sub>2</sub> için -195,8°C'de  $\rho_0 = 0,808 \text{ g/cm}^3$  alınır ve bir molekülün kapladığı alan olarak (3.9) denkleminden  $16,2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  değeri bulunur. Bu sonuç (3.8) denklemine yerine konulduğunda adsorban katı malzemenin gram başına yüzey alanı (3.10) denklemiyle elde edilir.

$$S_g = 4,35 \times 10^4 V_m \quad \text{cm}^2/\text{g} \quad (3.10)$$

Hazırlanan katalizörlerin BET yüzey alanı analizi Costech Instruments Sorptometer 1042 markalı cihazında sıvı azot adsorpsiyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümlere başlamadan önce örnekler 200°C'de 4 saat boyunca kurutularak yapılarındaki nemin tamamen uzaklaşması sağlanmıştır.

### 3.2.4 Termogravimetri (TG) Cihazı ile Katalizörlerin Ağırlık Kaybı Analizi

Termogravimetri, kontrollü bir atmosferde sıcaklık değişimlerine maruz bırakılan numunelerdeki ağırlık değişimlerini ölçmek için kullanılan bir analiz yöntemidir. Sentezlenen katalizörlerdeki ağırlık kayıpları termogravimetri yöntemi ile sıcaklığın fonksiyonu olarak gözlemlenmiştir. Ayrıca bu yöntem ile korozyon, piriloz, adsorpsiyon/desorpsiyon, çözücü kaybı, oksidasyon/redüksiyon, hidrasyon/dehidrasyon, dekompozisyon gibi özellikler ölçülebilmektedir.

Analizler Shimadzu marka Shimadzu TGA-60WS termogravimetri cihazı ile yapılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin TG analizi 50 ml/dak akış hızıyla hava atmosferinde, 10°C/dak ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir. Bütün örneklerden yaklaşık 15 mg kullanılarak 50 ml/dak hava akışı altında sıcaklık 30°C'den 1000°C yükseltilmiştir. Bozunma basamakları ve ağırlık kayıpları TG/DTG eğrileriyle gösterilmiştir.

### 3.2.5 Fourier Transform İnfrared Spektroskopi (FT-IR) Analizi

IR Bölgesi elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikrodalga bölgesi arasında yer alır. Bu bölge 4000-450  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu arasındadır. Optik izomerler dışında bütün bileşiklerin IR spektrumu birbirinden farklıdır. IR spektrumu kullanımı bağların ispatı için önem taşır. Bilinmeyen maddenin IR spektrumunu değerlendirirken absorpsiyon bantlarından yapıdaki fonksiyonlu grupların varlığına veya yokluğuna karar vermek gerekir.

IR Spektrometresi ışın kaynağı, monokromatör, dedektör olmak üzere başlıca üç kısımdan oluşur. Kaynaktan çıkan ışının yarısı örnekten, diğer yarısı referanstan geçer. Monokromatörden geçen ışın dalga boylarına ayrılıp dedektör üzerine düşer ve elektrik sinyaline çevrilir. Genelde katı numunelerin ölçümünde referans madde olarak IR bölgesi ışınlarını abroplamayan KBr kullanılır.

IR Bölgesi ışınlarının enerjisi, moleküldeki bağları bozmaya yetmez, elektronik uyarma yapmaz; fakat atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini artırır. IR spektrumunda görülen absorpsiyon banları bu titreşme hareketlerinin parmak izi niteliğindedir.

Analizler Thermo Nicolet 380 markalı IR spektrometre cihazı ile yapılmıştır. Üretilen katalizörlerin analizinde ağırlıkça %1'lik kısmı toz katalizör örneği, %99'lik kısmı KBr olacak şekilde karıştırılıp öğütülmüştür. Bu karışım 10 ton'luk basınç ile preslenerek tabletler hazırlanmıştır. Cihazın analiz şartları tarama noktası değeri 200, çözünürlüğü 4  $\text{cm}^{-1}$  olarak ayarlandıktan sonra ölçümler alınmıştır ve katalizör örneklerinin IR spektrumları elde edilmiştir.



### 3.2.6 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

Katalizörlere ait görüntüler, uyarma gerilimi 1-30 kV ve 25-300.000 büyütme kapasitesine sahip olan JEOL 5600 model Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) elde edilmiştir.

### 3.2.7 X-Işını Kırınımı (XRD) ile Katalizörlerin Yapısal Analizi

X-ışınları kırınımı, katı numunelerdeki mevcut kristal fazlarının yapısını bozmadan belirlenmesinde kullanılan nicel bir yöntemdir. Tanımlama, bilinmeyen numunedan elde edilen kırınım diyagramının daha önceden belirlenmiş kırınım diyagramı ile sistematik karşılaştırılması sonucu elde edilir.

X-ışınları elektromagnetik dalga spektrumunun  $0,1-70 \text{ \AA}$  arasındaki dalga boylarını kapsarlar ve atomun yüksek enerjili foton veya hızlı elektronlarla uyarılması sonucu atomdan uzaklaştırılan bir elektronun iç yörüngede bıraktığı boşluğun dış yörüngelerdeki elektronlarca doldurulması sürecinde açığa çıkan enerjiden oluşur.

Düzenek bir goniometre merkezine yerleştirilmiş kristal bir paralel X-ışınları demetlerini sağlayan kollimatörlerden oluşur. Sabit jeneratör voltajı ile oluşan X-ışını örnek üzerine düşürülür. Kristal üzerine gelen X-ışınları Bragg Yasasına uyarak dalga boylarına göre farklı fakat belirli açılarla yansır. Bir kristalin kırınım dokusu, belirli Bragg açılarından yansıyan X-ışınlarının oluşturduğu tepeleri içerir. Her tepe için yansıyan X-ışını şiddeti ve yansıdığı Bragg açısı ( $2\theta$ ), kırınım dokusunu belirleyen bir dizi veri oluştururlar. Kırınım dokusunun elde edilmesinde kullanılan X-ışınının dalga boyu bilindiğinden tepelerin bulunduğu Bragg açıları, Bragg Yasası ( $2d\sin\theta=n\lambda$ ) uyarınca düzlemler arası uzaklık olan  $d$  değerine dönüştürülür ve böylece kullanılan düzeneğe bağlı değerler olmaktan çıkarılmış olurlar. Ayrıca her  $2\theta$  ya da  $d$  değerindeki X-ışını yansıma şiddeti, kırınım dokusundaki en yüksek yansıma şiddetine [ $I_1$ ] oranlanırlar. Bu işlemden sonra kırınım verisi,  $d$  ve  $I/I_1$  çiftlerinden oluşan bir dizi oluşturulur. Bu dizi, her kristal için parmak izi niteliğindedir. Goniometreyi döndürerek belirli yansıma açısı ayarlanınca istenilen dalga boyundaki X-ışını ölçüm sistemine dönüştürülür. Çok kristalli maddelerde bu açı ve kırınım pikleri arasında yapılan kayıtlar her madde için karakteristik olan model oluşturur. Elde edilen bu diyagramlardan pik pozisyonlarına göre hangi fazların mevcut olabileceği, pik

yüksekliklerinden fazların derişim, pik genişliklerinden de kristal boyutu hesaplanabilir. Genellikle büyük kristal yapılar diyagramlardan keskin ve yüksek pikler verirken kristal yapısı küçüldükçe piklerin genişlikleri artar.

Numunelere ait XRD yapı analizleri, 1,5405Å dalgı boyuna sahip Rigaku D/Max-2200 Difraktometre cihazı ile yapılmıştır. Ölçümler 2°/dak tarama hızı ile 2θ= 10°'den 90°'ye kadar olan aralıkta alınmıştır. Kristalit Boyutları 100'lük saçınım piki kullanılarak Debye-Scherrer denklemi (3.11) ile hesaplanmıştır.

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{(\beta \cos \theta)} \quad (3.11)$$

k = 0,8-1,39 ( 0,9 kullanılarak hesap yapılmıştır.)

λ = ışımının dalga boyu λCu=1,54056 Å

θ = maksimum kırınımın pozisyonu

β = radyan cinsinden maksimum yarı pik genişliği değeri (FWHM: full width at half maximum)

Hazırlanan katalizörlerin kristalit boyutları hesaplanırken (3.11) denkleminde maksimum yarı pik genişliği değeri (β) yerine; Peak-fit programında katalizörlerin kırınım diyagramlarının "Gauss+Lorentz Amplitude" uygulaması kullanılarak r<sup>2</sup>=0,998 doğruluk değeriyle yeniden çizilen 100'lük pikten hesaplanan FWHM değeri radyan birimine dönüştürölüp kullanılmıştır. FWHM değeri kristalit boyutuyla ters orantılıdır. Yüksek FWHM değeri için küçük kristalit boyutu, düşük FWHM değeri için büyük kristalit boyutu ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla XRD diyagramında keskin pikler büyük kristalit boyutunu göstermektedir.

### 3.2.8 Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR) - Sıcaklık Programlı Oksitlenme (TPO)

Sıcaklık programlı indirgeme ölçümleri (TPR), metal oksidin indirgenmesini gözlelemek amacıyla yapılmaktadır. Denemeler, Quantochrome ChemBET 3000 akış tipi bir cihazda önde silindirik bir fırını olan, programlanabilen bir kontrol edici ile sıcaklık kontrolünün yapıldığı bir sistemde gerçekleştirilmiştir. Örnekler (yaklaşık 60 mg elenmiş numune) denemeden önce vakum altında 2 saat kurutulmuştur. Denemeler

600°C'ye kadar 10°C/dak ısıtma hızı ile 70 ml/dak hidrojen akış hızında %10 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (BOS, %99,99 saflıkta) gaz karışımı kullanılarak yapılmıştır.

Sıcaklık programlı oksitlenme denemeleri yine aynı şekilde Quantachrome ChemBET 3000 akış tipi cihazla yapılmıştır. TPR analizi sonrasında indirgenmiş örnek, sıcaklık 10°C/dak ısıtma hızı ile 600°C'ye yükselirken 70 ml/dak %5 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ile muamele edilmiştir. 600°C'ye ulaştıktan sonra sistem oda sıcaklığına soğutulmuştur.

### 3.2.9 Katalizörlerin Asitlik Tayini

#### 3.2.9.1 Toplam Yüzey Asitliği Ölçümü: *n*-bütilamin Adsorpsiyon Metodu

Amin adsorpsiyon metodu, toz katalizörlerin asitliğini belirlemek için kullanılan en bilinen tekniktir [52,53]. İlk olarak amin adsorpsiyonunda katalizörler, bir desikatörde *n*-bütilamin buharına maruz bırakılmıştır. Daha sonra *n*-bütilamin adsorblanmış katalizörler TG-60WS termogravimetrik analiz cihazında 10°C/dak ısıtma hızında, 30 ml/dak hava akışında 1000°C'ye kadar ısıtılmıştır. Analiz sonrası TG eğrilerinden DTG eğrileri elde edilmiş ve her bir bozunma basamağı için katalizörün asit sitelerinden desorbe olmuş bazın kütle değişimi hesaplanmıştır. Bu sonuçla, birim katalizör başına mol/mmol cinsinden *n*-bütilamin değeri zayıf, orta ve güçlü asit siteler şeklinde açıklanmıştır. Bu bozunma aşamalarında fiziksel olarak adsorblanmış su ve *n*-bütilaminin uzaklaşmasının ardından *n*-bütilaminin disasiasyonu ve dekompozisyonu gerçekleşmektedir [54]. (3.12) denkleminde zeolit yüzeyindeki reaksiyonlara ait mekanizma görülmektedir [55].



#### 3.2.9.2 FTIR-NH<sub>3</sub> ile Asidik Bölgelerin Tayini

Amonyak adsorplanmış katalizörlerin FT-IR Diffuse reflektans spektrumları KBr camlı, sıcaklık kontrollü ve sirkülatörlü su banyolu DTGS detektörlü Nicolet 380 spectrometer cihazı ile yapılmıştır. Spektrumlar 4000-1000 cm<sup>-1</sup> aralığında, 4 cm<sup>-1</sup> çözünürlükte ve 200 tarama sonucunda ölçülmüş ve OMMIC software kullanılarak analizleri yapılmıştır. İlk olarak %50 KBr-%50 örnek olacak şekilde homojen bir numune karışımı hazırlanmış ve bu karışım cihazın numune haznesine yerleştirilmiştir. Amonyak adsorpsiyonundan önce, örnek 1 saat boyunca 500°C'de N<sub>2</sub> gazı ile muamele edilerek örneğin nem ve safsızlıkların uzaklaşması sağlanmıştır. Daha sonra sıcaklık 100°C'ye

düşürülmüş ve örnek 30 dakika boyunca 100°C’de %5 NH<sub>3</sub>/He akışı ile muamele edilerek amonyağın adsorplanması sağlanmıştır. Ardından örnek 100°C’de 30 dakika boyunca N<sub>2</sub> akımı ile muamele edilerek fizisorp olmuş amonyağın uzaklaştırılması sağlanmıştır. Sıcaklık kontrol edici ile 17°C’ye ayarlı soğutma sirkülatörü kullanılarak sıcaklık kademeli bir şekilde 500°C’ye çıkarılarak artan sıcaklıkla belirlenen sıcaklık değerlerinde spektrumlar alınmıştır.

### 3.2.10 Gaz Analiz Sistemindeki Kalibrasyon Çalışmaları

Aşağıdaki şekilde görülen gaz analiz sisteminde aktivite testleri yapılmadan önce kalibrasyon çalışmaları yapılmıştır.

#### 3.2.10.1 Kütle Akışı Kontrol Edicinin Kalibrasyonu

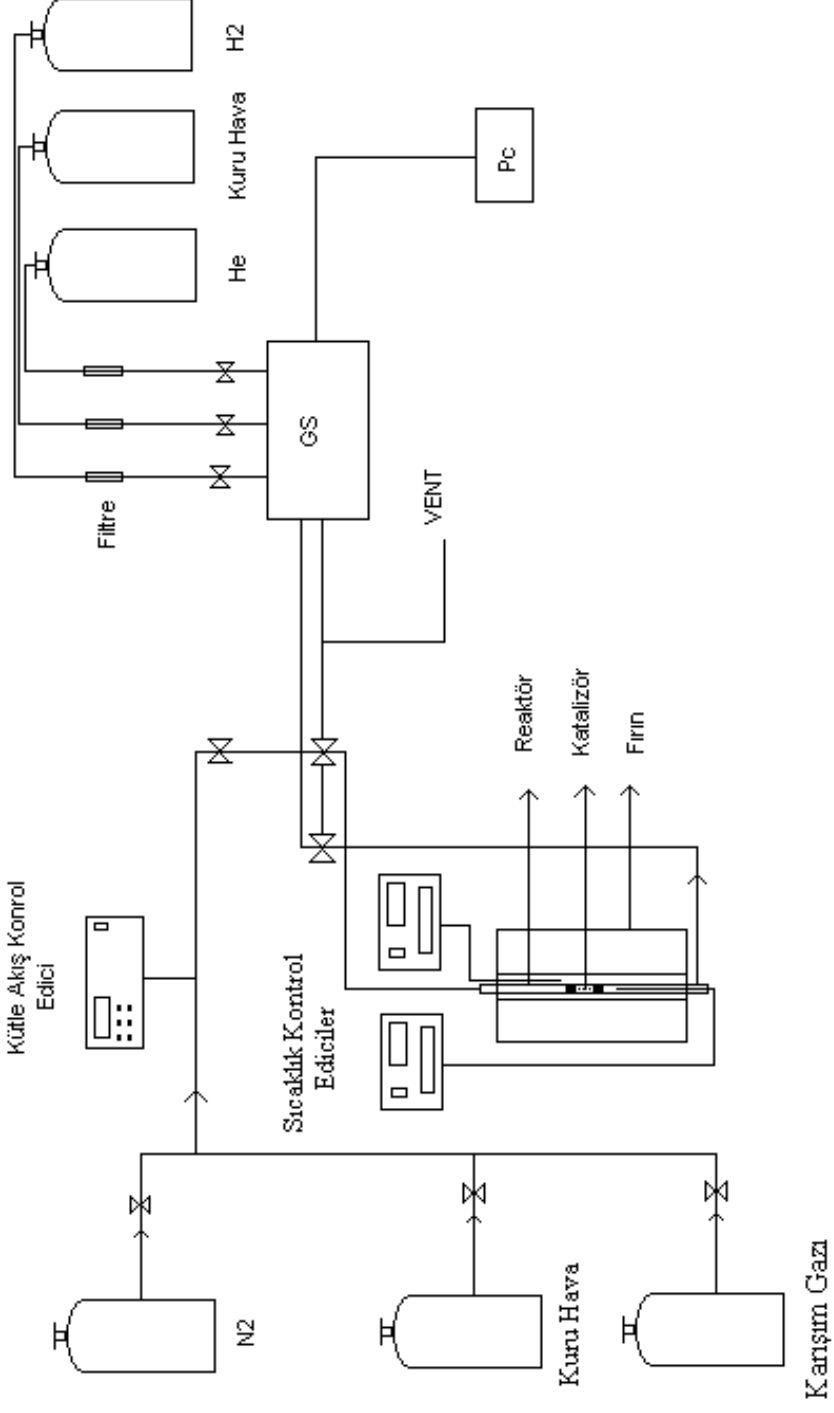
Sistemdeki kütle akış hızı kontrol edicinin kontrol edilmesi için kuru hava, yüksek saflıktaki azot gibi gazlar belli akış hızlarında sisteme gönderilmişlerdir. Buna göre sistemden geçip GC’den çıkan gaz uygun boru (hortum) sistemiyle dereceli büretten geçirilmiştir. Akış hızını gözlemlemek için ise bir miktar köpük bütetin içine gönderilerek bunun belli hacimdeki ilerleme zamanları kaydedilmiş ve bu değerle de akış hızlarına geçilmiştir. Bu deneme farklı akış hızları için yapılarak kontrol edicinin kalibrasyonu yapılmıştır.

#### 3.2.10.2 Gaz Kromatografisinde (GC) Kalibrasyon Gazı Analizi

Sisteme kalibrasyon gazı, belli oranlarda yüksek saflıkta azot gazı ile seyreltilerek gönderilmiş ve GC’ de gaz karışımını oluşturan bileşenler tanımlanmıştır. Karışım gazının % içeriği ve konsantrasyon değerleri (ppm) Tablo 3.2’de verilmiştir.

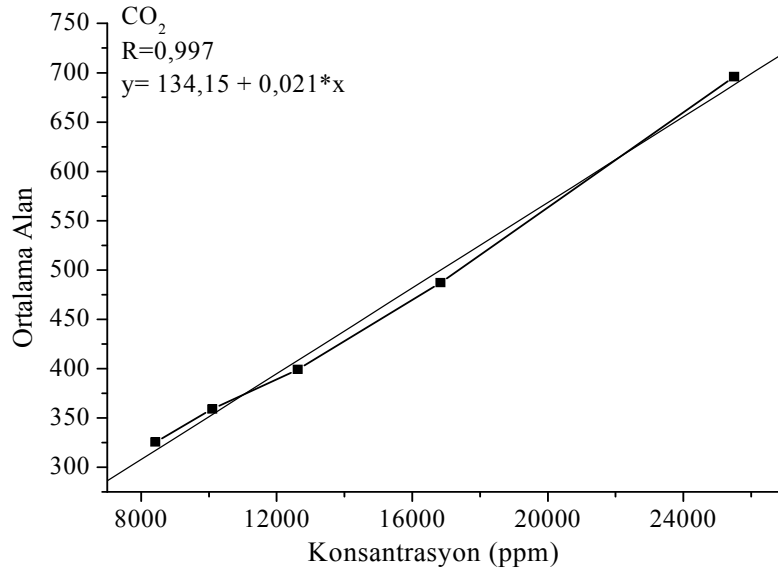
Tablo 3.2: Karışım gazının % bileşenleri ve konsantrasyon değerleri

Karışım Gazı Bileşenleri	% Miktarlar	Konsantrasyon Değerleri (ppm)
N <sub>2</sub>	91,7	917000
CO <sub>2</sub>	5,05	50500
CH <sub>4</sub>	1,04	10400
CO	1,04	10400
N <sub>2</sub> O	0,484	4840
NO <sub>x</sub>	0,485	4850
SO <sub>2</sub>	0,2963	2963

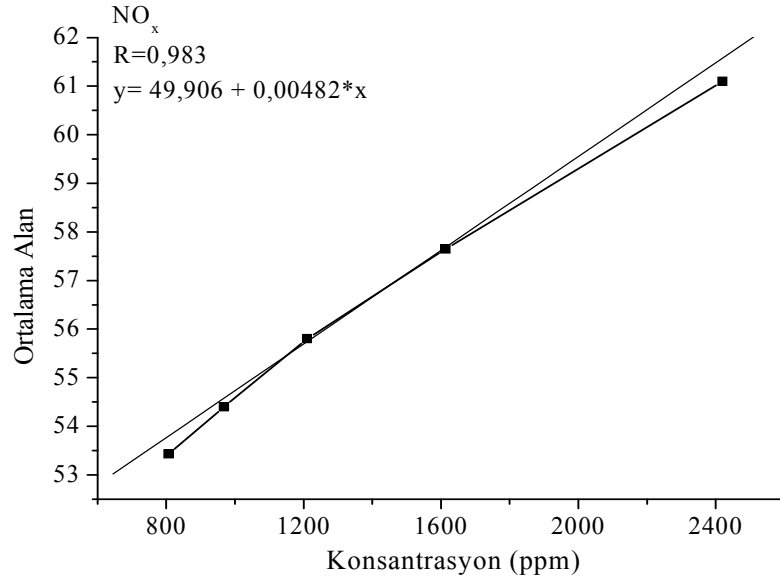


Şekil 3.4: Gaz analiz sisteminin şematik görünümü

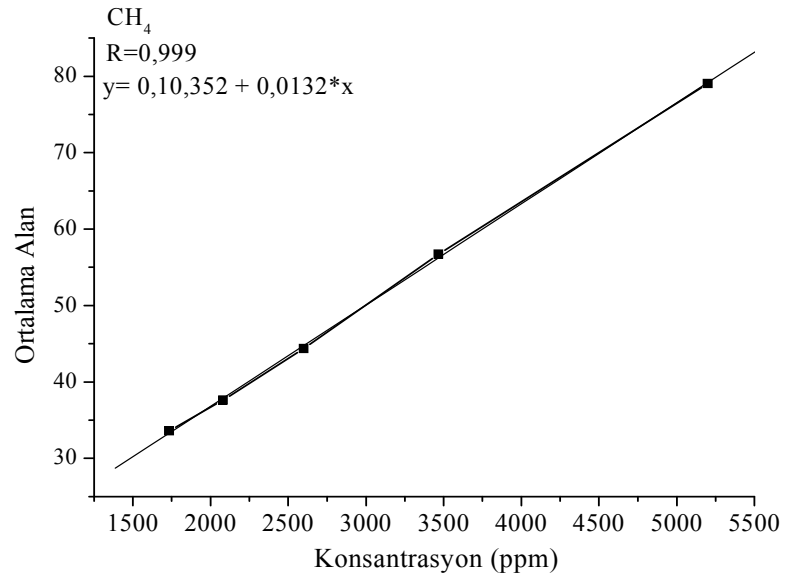
Kalibrasyon gazının seyreltilmesi azot ile yapılmıştır ve her bir seyreltme oranından 3 farklı değer gönderilerek elde edilen sonuçların ortalamaları alınmıştır. Buna göre GC analizlerinden elde edilen ortalama pik alanları ve konsantrasyon arasında grafik çizilerek CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CH<sub>4</sub> ve CO için konsantrasyon denklemleri türetilmiştir. Gaz karışımındaki bileşenlerin kalibrasyon eğrileri Şekil 3.5, Şekil 3.6, Şekil 3.7 ve Şekil 3.8’de verilmiştir.



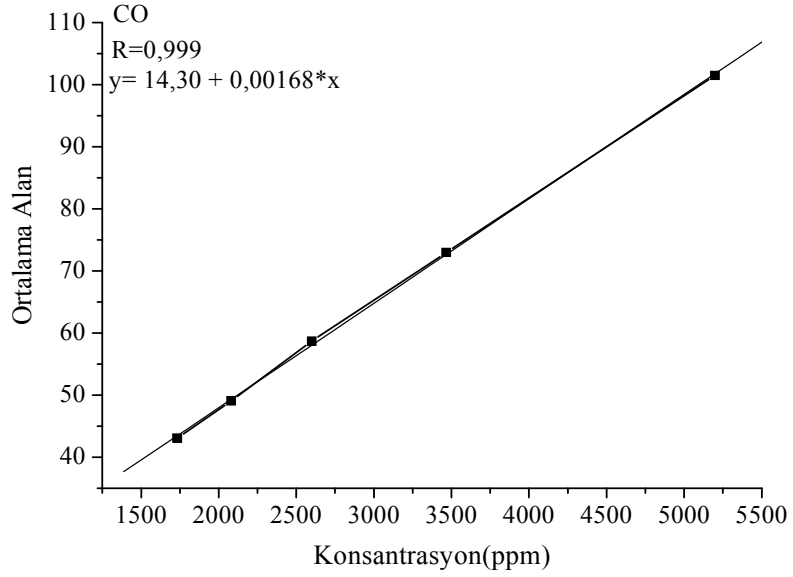
Şekil 3.5: Karışım gazındaki CO<sub>2</sub>'e ait kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.6: Karışım gazındaki NO<sub>x</sub>'e ait kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.7: Karışım gazındaki CH<sub>4</sub>'a ait kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.8: Karışım gazındaki CO' e ait kalibrasyon eğrisi

### 3.2.10.3 Kullanılan Şırınga Pompanın Akış Kontrolü

Katalitik reaksiyonlarda reaktöre reaktan beslemesi şırınga pompa vasıtasıyla yapılmıştır. Pompanın akış hızı ve şırınganın hacmi aktivite çalışmalarına göre belirlenmiştir. Aktivite testlerinde kullanılmadan önce pompanın akış kontrolü yapılmıştır. Şırınga tamamen (10 µl) kullanılan reaktan ile doldurulup pompanın ayar bölümünden kullanılacak reaktan akış hızı (9,8 µl/h) girilmiştir. Belli zamanlarda pompanın gönderdiği miktar ile akış hızları kaydedilmiş ve pompanın akış hızının doğru olduğu görülmüştür.

### 3.2.10.4 Sıcaklık Kontrolü

Sistemde iki adet sıcaklık kontrol edici bulunmaktadır. Bunlardan biri reaktörün içinde olup reaksiyon ortamının sıcaklığını ölçmektedir. Diğeri ise reaktörün etrafına bulunan dış ısıtıcı resistansın sıcaklığını ölçmektedir. Aynı şekilde aktivite testlerine başlamadan önce bu kontrol edicilerin sıcaklık kontrolleri yapılmıştır.

### 3.2.10.5 Boş Reaktörün Aktivite Testi

Çalışmaya başlamadan önce reaktörün içi, kirlilikleri gidermek amacıyla alkolle temizliği yapılmıştır. Ardından katalizör içermeyen kuartz ve cam yününden oluşan katalizör yatağı reaktörün tam ortasına gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Reaksiyonda



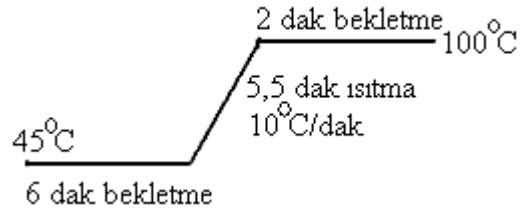
kullanılacak akış hızında (35 ml/dak) kuru hava gönderilerek 20 dakika sonra oda sıcaklığında peş peşe iki ölçüm alınmıştır. Daha sonra sıcaklık sırasıyla 150°C, 250°C, 350°C, 450°C ve 550°C'ye arttırılarak sıcaklıklar kararlı hale geldikleri andan itibaren 20 dakika sonra gaz analiz ölçümleri alınmıştır. GC sonuçlarında O<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub>'den başka gaz tanımlanmamıştır. Bunun haricinde 550°C'de sisteme kuru hava ile birlikte uygun akış hızındaki toluen de gönderilerek 20 dakika sonra ölçüm alınmış ancak GC sonuçlarında herhangi bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Bu verilere göre reaktörün herhangi bir aktivite vermediğine karar verilmiştir.

#### *3.2.10.6 Katalizörlerin Aktivite Testleri*

Katalizörlerin aktivite testleri çalışmalarında 0,15 gr katalizör kullanılmış olup GHSV 15000 saat<sup>-1</sup> olacak şekilde çalışılmıştır. Buna göre tartılan katalizör, 1 gr kuartz ile iyice karıştırılmış ve ardından cam yünü ile desteklenerek reaktörün tam ortasına gelecek şekilde reaktörün içine yerleştirilmiştir. Katalizör 10 ml/dak N<sub>2</sub> akışı altında 1 saat boyunca 550°C'de bekletilmiştir. Bekletme sonunda yüksek saflıktaki azot gazı kapatılarak sistem oda sıcaklığına soğutulmuştur. Oda sıcaklığından itibaren toluen (9,8 µl/saat) ve kuru hava (35 ml/dak) sisteme gönderilerek 150-550°C aralığında olmak üzere farklı sıcaklıklarda ölçümler alınmıştır. Ürünler nicel olarak bir gaz kromatografinde analiz edilmiştir.

Katalitik yanma sonucu ürünler gaz analiz sisteminin çıkışında bulunan GC sistemine gönderilerek online olarak ürünlerin analizi yapılmıştır. Kullanılan online gaz kromatografisi (HP 6890) cihazında ürünlerin analiz programı şu şekildedir:

Tablo 3.3: Gaz kromatografisi çalışma programı

Dedektör	TCD
T <sub>dedektör</sub> (°C)	200
T <sub>fırın</sub>	 <p>45°C 6 dak bekletme 5,5 dak ısıtma 10°C/dak 2 dak bekletme 100°C</p>
Yanma Gazı	Kuru hava (3,5 bar)
Taşıyıcı gaz	Helyum (5 ml/dak)
Ayırma Kolonu	Plot Q (30 m x 0,536 mm x 40 µm) Moleküler Sieve (30 m x 0,536 mm x 50 µm)
Numune miktarı	100 mikrolitre autosampling vana ile
Split oranı	13,1 : 1

## 4. BULGULAR

### 4.1 ATOMİK ABSORPSİYON (AAS) ANALİZ SONUÇLARI

Hazırlanan katalizörlerin, % metal oksit miktarlarının belirlemek amacıyla Atomik Absorpsiyon ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen katalizörlerdeki % metal oksit içerikleri yapıda olması gereken gerçek değerler ile karşılaştırıldığında, miktarların birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Değerler arasındaki ufak farklar, gerek ölçüm gerekse de çözelti hazırlama hassasiyetinden kaynaklanmaktadır. Elde edilen analiz sonuçları, metal çözeltilerinin zeolit yapısına iyi derecede katıldığını ve yapıdaki iyon değişiminin yüksek olduğunu göstermektedir. Tablo 4.1'de katalizörlere ait AAS sonuçları görülmektedir.

Emdirme yöntemiyle hazırlanmış katalizörlerin dereceli tüplerde yoğunlukları (bulk density) bulunmuştur. Bunun için yoğunluğuna bakılacak olan katalizörden 1 gr tartılarak, dereceli tüpe koyulup hacimleri ölçülmüştür. Ardından yoğunluk formülü olan kütle/hacimden ( $d=m/V$ ) her bir ana kütle (bulk) katalizörün yoğunlukları bulunmuştur.

Tablo 4.1: Hazırlanan katalizörlerin AAS analiz sonuçları

Katalizör	Yoğunluk (gr/ml)	Metal Oksit İçeriği (%)
9,5Mn/NaCLT (0,1M NaCl-70°C-48h)	0,725	9,41MnO <sub>2</sub>
9,5Mn/NaCLT (1M NaCl-70°C-48h)	0,757	9,40 MnO <sub>2</sub>
9,5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h)	0,526	9,40 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
9,5Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h)	0,599	9,45 Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
3MnO <sub>2</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h)	0,597	2,79 MnO <sub>2</sub>
5MnO <sub>2</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h)	0,751	4,88 MnO <sub>2</sub>
9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h)	0,761	9,46 MnO <sub>2</sub>
9,5CuO/HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h)	0,692	9,46 CuO
9,5MnO <sub>2</sub> /H-BETA	0,288	9,42 MnO <sub>2</sub>
9,5MnO <sub>2</sub> /HZSM-5	0,573	9,45 MnO <sub>2</sub>

## 4.2 BET YÜZEY ALANI ANALİZ SONUÇLARI

Hazırlanan katalizörlerin Sorptometre cihazında N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemi ile belirlenen BET yüzey alanı değerleri Tablo 4.2’de verilmiştir. Farklı başlangıç tuzlarıyla emdirme yöntemi kullanılarak %9,5 metal oksit içeriği olacak şekilde hazırlanmış ve farklı MnO<sub>2</sub>’e sahip olacak şekilde hazırlanmış katalizörlerin yüzey alanlarına bakıldığında MnO<sub>2</sub>’nin katalizör yapısındaki yüzdesi azaldıkça yüzey alanının arttığı görülmüştür. Yani fazla metal oksit yüklemesi kilin gözeneklerinin kapanması nedeniyle yüzey alanında azalmaya neden olmuştur.

Tablo 4.2: Hazırlanan katalizörlere ait BET yüzey alanları

Katalizör	BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /gr)
HCLT	226
3MnO <sub>2</sub> /HCLT	158
5MnO <sub>2</sub> /HCLT	107
9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT	55
12MnO <sub>2</sub> /HCLT	43
20MnO <sub>2</sub> /HCLT	33
9,5CuO/HCLT	63
9,5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HCLT	258
9,5Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HCLT	182
9,5MnO <sub>2</sub> /HZSM-5	154
9,5MnO <sub>2</sub> /H-BETA	388

HCLT (1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-70°C-48h) destek malzemesi kullanılarak emdirme yöntemiyle hazırlanmış aynı metal oksit yüzdesine sahip katalizörlerin yüzey alanlarının sıralaması ise: 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT (55 m<sup>2</sup>/gr) < 9,5CuO/HCLT (63 m<sup>2</sup>/gr) < 9,5Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HCLT (182 m<sup>2</sup>/gr) < 9,5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HCLT (258 m<sup>2</sup>/gr) şeklindedir. Elde edilen sonuçlara göre 9,5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HCLT katalizörünün yüksek yüzey alanına sahip olması, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’in diğer katalizörlerdeki metal oksitlere göre HCLT (1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-70°C-48h) destek malzemesi yüzeyine daha iyi dağılmasından kaynaklandığına işaret etmektedir. Ayrıca MnO<sub>2</sub> katalizörleri için metal oksit yüklemesi arttıkça yüzey alanının azaldığı görülmüştür.

Ancak, katalitik aktivite üzerinde yüksek toplam yüzey alanından çok yüzeydeki aktif merkez sayısının daha önemli olduğu bilinmektedir. 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT (1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-70°C-48h) katalizörü en düşük yüzey alanına sahip olmasına rağmen diğer katalizörlere göre toluenin yanma reaksiyonunda yüksek CO<sub>2</sub> ve düşük yanma sıcaklığı elde edilmesi HCLT yüzeyindeki aktif merkezlerin daha etkin olduğunu göstermektedir [56].

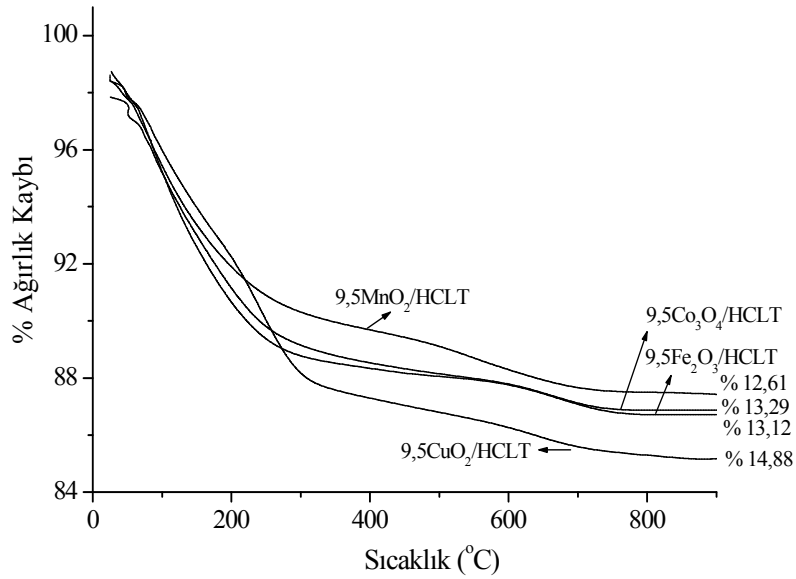
N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi zeolitin mikro gözeneklilik özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılmıştır [57]. Örneklerin gözeneklilik özellikleri Tablo 4.3'te verilmiştir. Asit formundaki klinoptilolite manganın emdirilmesi, mikro gözenek yapısında büyük değişikliklere neden olmuştur. Elde edilen sonuçlara göre 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT (1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-70°C-48h) katalizöründe, metal içeriği olmayan HCLT formuna göre mikro gözenek alanı ve hacminin azaldığı görülmüştür. Bu etki, zeolitin gözenek ve kanalları içindeki fazla sayıda alüminyum türlerinin iskelet yapısından (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yapısına dönüşüm) ve metal oksidin varlığından kaynaklanmaktadır. Bunun sonunda, mikro-porlar azalırken daha geniş porlarda bir artma meydana gelmektedir. Bu değişim, dehidroksilasyon nedeniyle zeolitin iskeletinden alüminyumun uzaklaşması (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yapısına dönüşüm) ve Si-O-Al bağlarının hidrolizi sonucu meydana gelmektedir.

Tablo 4.3: HCLT (1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-70°C-48h) desteğine ve 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT (1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-70°C-48h) katalizörüne ait BET, Langmuir yüzey alanı, mikro gözenek alan ve hacimleri

Katalizör	BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /gr)	Langmuir Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /gr)	Mikrogözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /gr)	Mikrogözenek alanı (m <sup>2</sup> /gr)
9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT	54,63	72,74	4,04	11,45
HCLT	225,83	298,75	107,29	270,12

### 4.3 TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ SONUÇLARI

Termogravimetri analizleri kurutulmuş katalizörlerin bozunma aşamalarını, ağırlık kayıplarının ve kalsinasyon sıcaklığını belirlemek amacıyla yapılmıştır. HCLT (1M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -70°C-48h) destek malzemesine emdirme yöntemiyle hazırlanmış 9,5 $\text{MnO}_2$ /HCLT, 9,5 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /HCLT, 9,5 $\text{Co}_3\text{O}_4$ /HCLT, 9,5 $\text{CuO}$ /HCLT katalizörlerinin kurutma sonrası TG eğrileri Şekil 4.1’de görülmektedir.



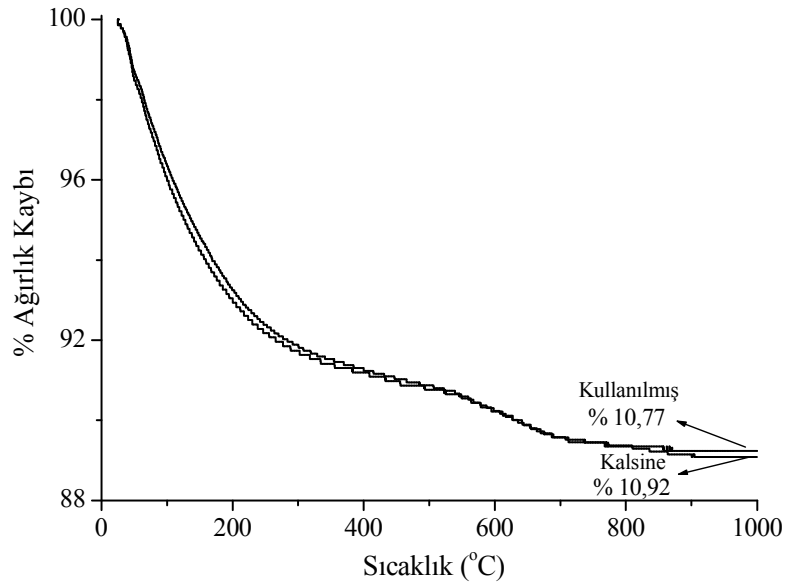
Şekil 4.1: 9,5 $\text{MnO}_2$ /HCLT, 9,5 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /HCLT, 9,5 $\text{Co}_3\text{O}_4$ /HCLT ve 9,5 $\text{CuO}$ /HCLT katalizörlerinin kurutma sonrası TG eğrileri

Katalizörlere ait TG eğrileri incelendiğinde toplam ağırlık kaybı değişiminin, 9,5 $\text{MnO}_2$ /HCLT<9,5 $\text{Co}_3\text{O}_4$ /HCLT<9,5 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /HCLT<9,5 $\text{CuO}$ /HCLT sırasında olduğu görülmüştür. Kurutma işlemi sonrası katalizörlerde yapılan ısıl bozunmalarda; yapıdaki nem, kristal suyu ve metal nitratın nitratları uzaklaşmıştır. Ağırlık kayıpları 750°C’ye kadar devam etmiştir. Genellikle 500°C’ye kadar ağırlık kayıpları gerçekleştiği ve bu değerden sonra çok az miktarda ağırlık kayıpları gerçekleştiği için kalsinasyon sıcaklığı 500°C olarak seçilmiştir.

Farklı mangan oksit yüklemelerinde hazırlanmış katalizörlerde, katalizörün içerdiği metal oksit oranı arttıkça ağırlık kaybının da arttığı görülmüştür. Bunun nedeni, metal

oksit yüzdesini arttırmak için destek malzemesine emdirilen mangan nitrat miktarının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Katalizör yapısındaki kok oluşumunu belirlemek amacıyla, en iyi aktivite sonucunu veren  $9,5\text{MnO}_2/\text{HCLT}$  ( $1\text{M NH}_4\text{NO}_3$ - $70^\circ\text{C}$ - $48\text{h}$ ) katalizörünün taze ve aktivite testi sonrası (kullanılmış) örneklerinin termal bozunma eğrileri elde edilmiş ve Şekil 4.2’de ağırlık değişimleri verilmiştir.



Şekil 4.2: Kalsine  $9,5\text{MnO}_2/\text{HCLT}$  ve aktivite testine tabi tutulmuş katalizörüne ait TG eğrileri

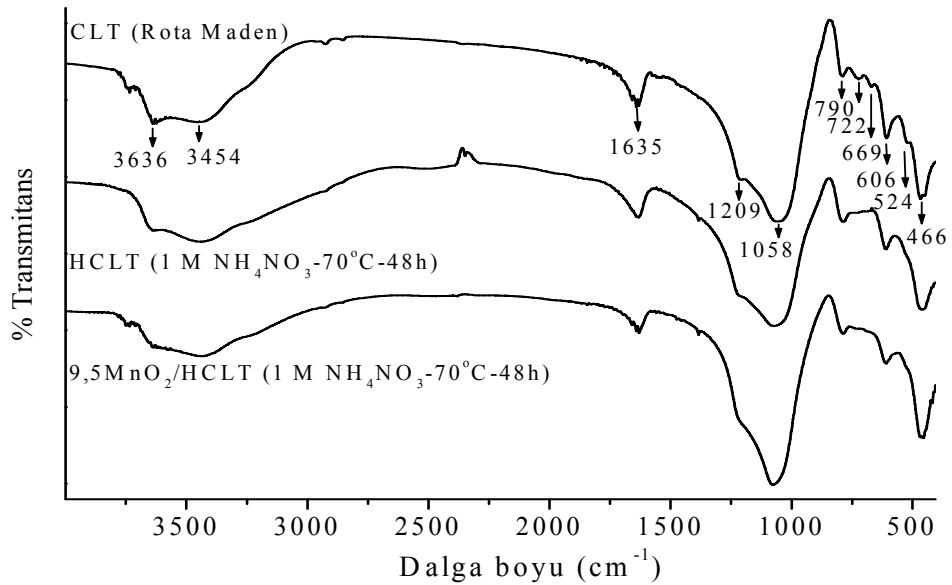
Elde edilen veriler incelendiğinde kalsinasyon sonrası ve reaksiyonda kullanılmış (aktivite sonrası) katalizörün ağırlık kayıplarının birbirine çok yakın değerde olduğu görülmüştür. Bu sonuç, yanma reaksiyonu sonrası katalizörde kok oluşumunun (%0,15) yok denecek kadar az gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca aktiviteleri karşılaştırmak amacıyla, ticari zeolitlerle hazırlanmış  $9,5\text{MnO}_2/\text{H-BETA}$  ve  $9,5\text{MnO}_2/\text{HZSM-5}$  katalizörlerindeki kok oluşumları TG bozunma eğrilerinden hesaplanmıştır.  $9,5\text{MnO}_2/\text{H-BETA}$  katalizörü için %2,31,  $9,5\text{MnO}_2/\text{HZSM-5}$  katalizörü için ise %1,33 oranında kok oluşumu görülmüştür.



Asit sitelerin sayısı katalizörün oksidasyon reaksiyonundaki koklaşma davranışını etkileyen önemli bir faktördür. BETA ve ZSM-5 gibi zeolitler, daha asidik olduklarından dolayı yüzeylerinde kok kaplanması olabilmektedir. Bu da aktivite açısından olumsuz sonuç yaratmaktadır. BETA zeolit lineer porlara sahiptir ve bu porlar karbon kaplanması ile hızlıca tıkanabilmektedir.  $9,5\text{MnO}_2/\text{H-BETA}$  katalizöründe güçlü asit sitelerin varlığı kraking ve deaktivasyon reaksiyonlarını hızlandırmaktadır ve böylece yüksek kok miktarı elde edilmektedir. Diğer taraftan ZSM-5'in düşük kok özelliğine sahip olması, ZSM-5' in spesifik yapısı ve küçük por büyüklüğü nedeniyle porlar içerisinde geniş çatlamış moleküllerin birikimine izin vermez. Böylece porlarda karbon birikimi engellenmiş olur.

#### 4.4 FOURIER TRANSFORM INFRARED SPEKTROSKOPİSİ ANALİZ SONUÇLARI

İşlem görmemiş klinoptilolitin ( $90\ \mu\text{m}$ ), amonyum nitratla  $70^\circ\text{C}$ 'deki su banyosunda 48 saat çalkalanmasıyla elde edilen HCLT ( $1\text{M NH}_4\text{NO}_3\text{-}70^\circ\text{C-}48\text{h}$ ) ve bu HCLT'den hazırlanan  $9,5\text{MnO}_2/\text{HCLT}$  örnekleri KBr ile belirlenen oranlarda karıştırılarak pelletler hazırlanmış ve  $4000\text{-}400\ \text{cm}^{-1}$  aralığında infrared spektrumları alınmıştır.



Şekil 4.3: Saf CLT, HCLT ( $1\text{M NH}_4\text{NO}_3\text{-}70^\circ\text{C-}48\text{h}$ ) ve  $9,5\text{MnO}_2/\text{HCLT}$  katalizörüne ait FT-IR spektrumları

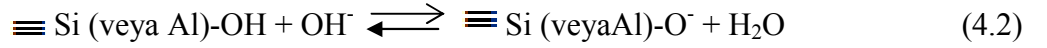
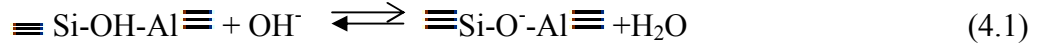
Şekil 4.3'te görülen spektrumlarında, 3454 ve 3636  $\text{cm}^{-1}$  pikleri suyun simetrik ve asimetric titreşimlerini göstermektedir. Saf klinoptilolitin spektrumunda 1058  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda görülen pik Si-O gerilmesine aittir. Aynı spektrumdaki 606 ve 1209  $\text{cm}^{-1}$  pikleri ise sırasıyla serbest haldeki  $\text{TO}_4$  (T=Al veya Si) yapılarındaki O-T-O bağlarının ve T-O asimetric gerilme titreşimlerini göstermektedir [58]. 790  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik O-T-O simetric gerilmesini gösterirken 466 ve 669  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki pikler ise  $\text{TO}_4$  yapısı içerisindeki bağ titreşimlerini ve serbest  $\text{TO}_4$  tetrahedral gruplarının simetric titreşimlerini göstermektedir. Son olarak 524  $\text{cm}^{-1}$  ve 722  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki pikler, 669  $\text{cm}^{-1}$ 'de olduğu gibi serbest  $\text{TO}_4$  simetric gerilmesiyle ilgili piklerdir [59].

Klinoptilolit yapısına mangan oksidin de girmesiyle elde edilen 9,5 $\text{MnO}_2$ /HCLT (1M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -70°C-48h) katalizörü için ise, 669  $\text{cm}^{-1}$  ve 722  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki piklerin şiddetlerinin azaldığı, yine bu piklerin 709  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pike katılmış olduğu, 466  $\text{cm}^{-1}$  ve 790  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki piklerin ise daha düşük frekansa doğru kaymalar gerçekleştirdiği görülmüştür. FT-IR spektrumları yeni bir  $\text{MnO}_2$  kristalin fazının varlığını veya Mn-klinoptilolit kovalent bağının oluştuğunu göstermezken, oluşan yeni yapının klinoptilolitin temel yapısını koruduğunu göstermektedirler. Yani  $\text{MnO}_2$  içeren sistemde yapının iç kanallarında ve dış yüzeyinde metalin varlığı pseudo-lattice titreşimleri olarak adlandırılan bölgedeki (700-500  $\text{cm}^{-1}$ ) değişimlerle belirlenebilmektedir. Mangan emdirilerek elde edilen katalizörde, yapıdaki manganın varlığından dolayı yapısal titreşimlerin çok az gerçekleştirilebilmesi veya gerçekleştirilememesinden dolayı bu bölgedeki piklerde sadece kaymalar değil aynı zamanda piklerin şiddetlerinde azalmalar hatta kaybolmalar gözlemlenmiştir [60].

3700-3000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyları arasında yapısal OH titreşimlerini gösteren piklerde farkedilebilir değişiklikler olmuştur. Genellikle, 3450-3640  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarındaki pikler OH gruplarının ve iskelet yapıda farklı oksijen atomlarına bağlı hidrojen atomlarının yerleşmesini göstermektedir. Bu bandın yeni sistemde değişmesi, yeni sistemde klinoptilolitin aktif sitelerinin değişmesinden dolayı O-H bantlarının daha az titreşim yapabildiğini göstermektedir [61].

$\equiv\text{Al-OH-Si}\equiv$  yüzey grubu ile birlikte  $\equiv\text{Si-OH}$  ve  $\equiv\text{Al-OH}$  grupları zeolitinin aktif sitelerine aittir. Bu gruplar iyon değişimi reaksiyonları ve hidrojen eklenmesi veya

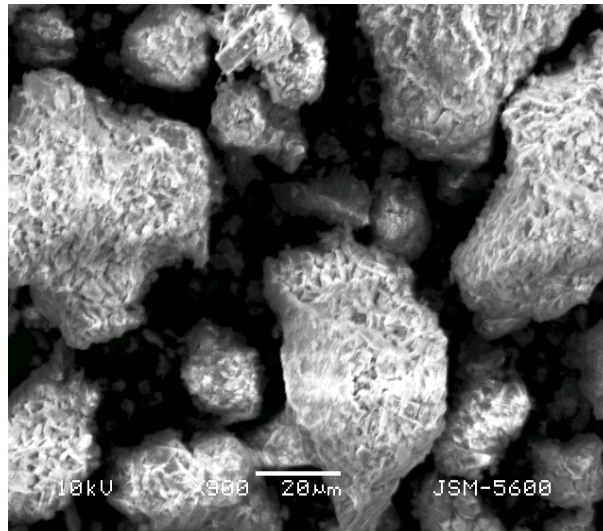
çıkarılmasıyla olan yüzey yapılanmaları ile ilgili gruplardır [62]. Mn-klinoptilolit sentezinde yüzey grupları hidrojenlerini kaybederler ve negatif olarak yüklenirler ve  $Mn^{+2}$  iyonları bu negative yüklü sitelere katılırlar [63].



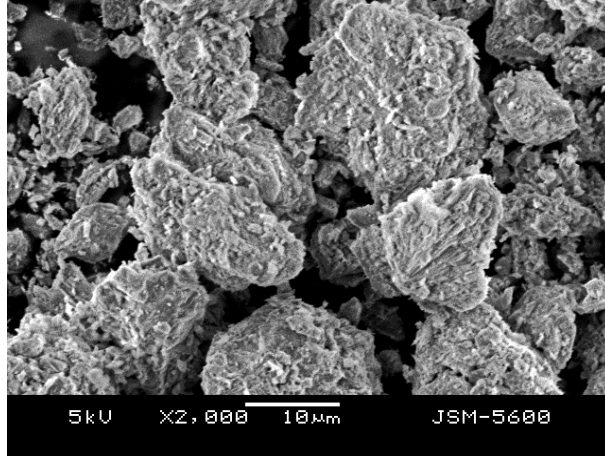
#### 4.5 TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOPİSİ (SEM) SONUÇLARI

Saf kilin 1M  $NH_4NO_3$  ile muamele edilmesi sonucunda elde edilen asit formundaki (HCLT) destek malzemesinden hazırlanan 9,5 $MnO_2$ /HCLT, 9,5 $Co_3O_4$ /HCLT ve 9,5 $Fe_2O_3$ /HCLT katalizörlerinin kalsinasyon sonrası çekilen SEM fotoğrafları Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7' de görülmektedir.

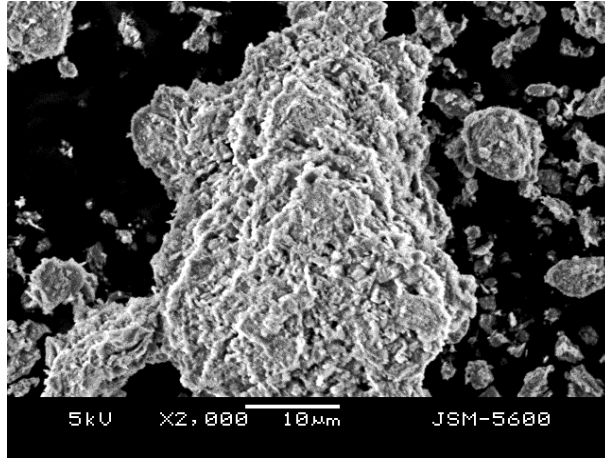
Katalizörlerinin SEM resimleri incelendiğinde zeolit desteği üzerinde homojen bir dağılım görülmüştür. EDS analizleri sonrası yapıdaki metal miktarının AAS sonuçları ile uyum içinde olduğu anlaşılmıştır.



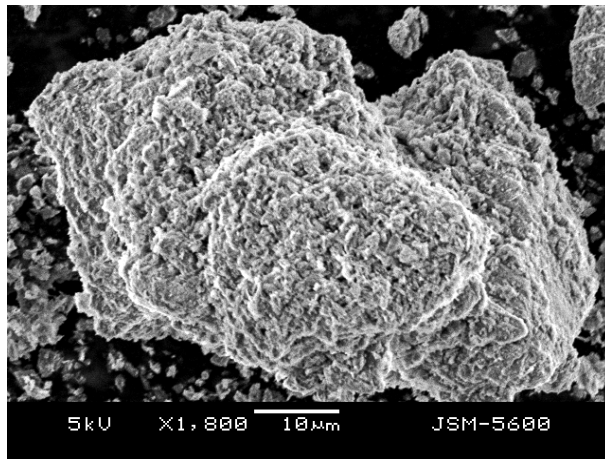
Şekil 4.4: Saf Klinoptilolit'e ait SEM fotoğrafı



Şekil 4.5: 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT (1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-70°C-48h) katalizörüne ait SEM fotoğrafı



Şekil 4.6: 9,5Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HCLT (1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-70°C-48h) katalizörüne ait SEM fotoğrafı



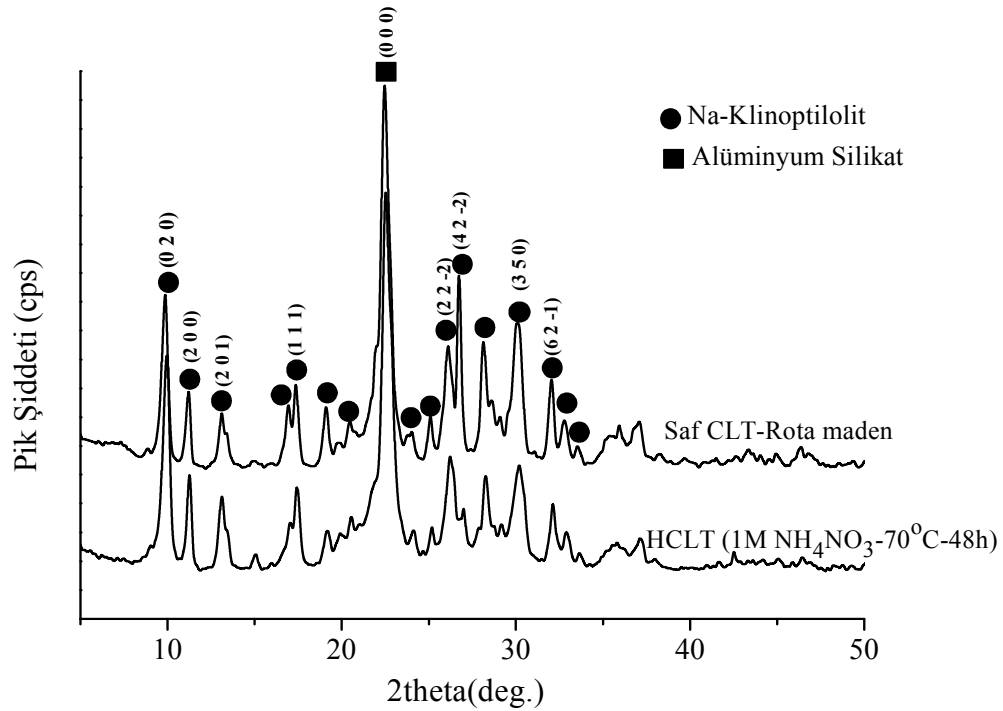
Şekil 4.7: 9,5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HCLT (1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-70°C-48h) katalizörüne ait SEM fotoğrafı

Katalizörlerin SEM resimleri incelendiğinde 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT katalizöründe kil yüzeyindeki taneciklerin ufak ve homojen bir dağılım içerisinde olduğu görülmüştür. Bu sonuç, yüzeydeki MnO<sub>2</sub>'nin klinoptilolit ile etkileşiminin iyi derecede olduğunu göstermektedir. Diğer katalizörlere ait SEM resimlerinde ise taneciklerin kümelenmiş bir şekilde büyüdüğü, irili ufaklı görünüme sahip olup homojen bir dağılım gerçekleştirmediği görülmüştür.

#### 4.6 X-IŞINI KIRINIM (XRD) ANALİZ SONUÇLARI

Emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin kristal yapılarının tayinleri ve katalizör içerisinde bulunan fazların tespit edilmesi X-Işını Kırınımı ile yapılmıştır.

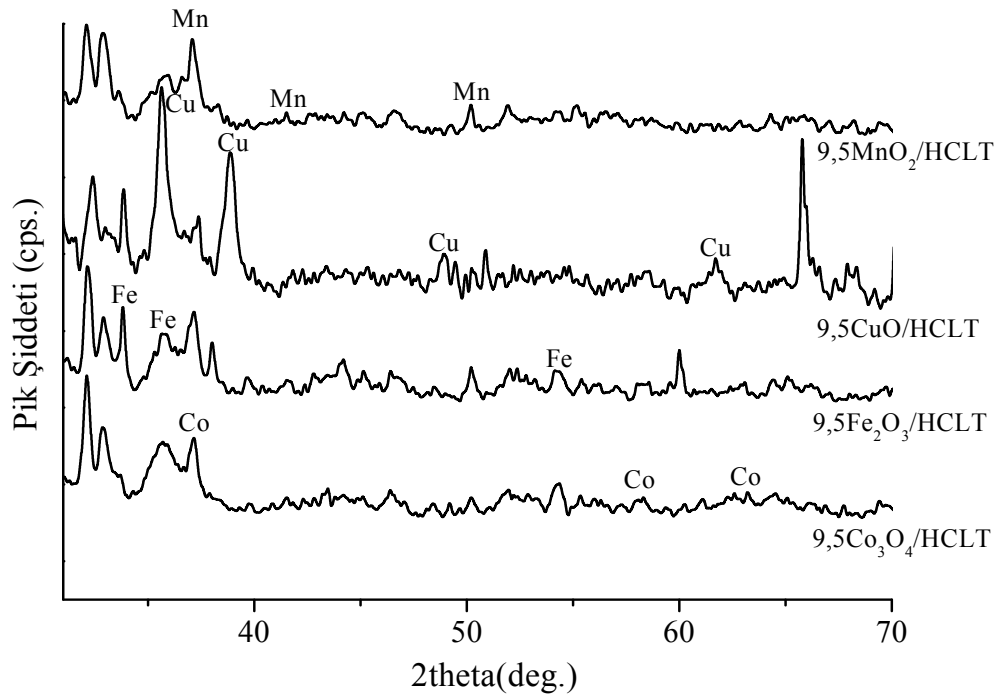
X-ray difraktometrede spektrumu alınan klinoptilolit kristalin yapıya sahip olduğu ve klinoptilolit XRD piklerinin 83-1260 JCPDS klinoptilolit kartıyla uyumlu olduğu görülmüştür. Buna ek olarak örneğin %88-95'i (ağırlıkça) klinoptilolit içerikli olup karakteristik pikleri Şekil 4.8'de görülmektedir.



Şekil 4.8: Saf Klinoptilolit ve HCLT (1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-70°C-48h) örneklerine ait XRD spektrumu

Elde edilen spektrumlardan saf klinoptilolitin (CLT) ve bu kilin 1M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ile muamele edilmesi sonucunda elde edilen asit formundaki kile (HCLT) ait karakteristik pikler karşılaştırıldığında, piklerin sadece şiddetlerinde bir miktar değişimlerin gerçekleştiği gözlenmiş olup  $2\theta$  değerlerinde herhangi bir kayma görülmemiştir [64].

HCLT (1M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -70°C-48h) destekli, aynı metal oksit yüzdeli fakat farklı metal oksit içeren katalizörlerin XRD spektrumları Şekil 4.9'da görülmektedir. Bütün XRD analiz sonuçları incelendiğinde, zeolit yapısının dışında, ortorombik  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (JCPDS 33-0664), kübik  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (JCPDS 42-1467), tetragonal  $\text{MnO}_2$  (JCPDS 44-0141),  $\text{CuO}$  (JCPDS 48-1584) yapılarının varlığı da tespit edilmiştir.



Şekil 4.9: HCLT (1M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -70°C-48h) destekli %9,5 metal oksit yüzdesine sahip katalizörlerin XRD spektrumları

Katalizörlerin kristalit fazları ve kristalit boyutları Tablo 4.4'te görülmektedir. Buna göre aynı metal oksit yüzdeli, fakat farklı metal oksit içeren katalizörlerin kristalit boyutları karşılaştırıldığında  $9,5\text{MnO}_2/\text{HCLT} > 9,5\text{CuO}/\text{HCLT} > 9,5\text{Co}_3\text{O}_4/\text{HCLT} > 9,5\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{HCLT}$  sırasında olduğu görülmüştür.

Tablo 4.4: HCLT (1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-70°C-48h) destekli %9,5 metal oksit yüzdesine sahip katalizörlerin kristalit boyutları ve % kristaliniteleri

Katalizör	Kristalit Boyutu (nm)	Kristalinite (%)
3MnO <sub>2</sub> /HCLT	34,92	90,18
5MnO <sub>2</sub> /HCLT	40,28	90,32
9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT	74,18	93,86
12MnO <sub>2</sub> /HCLT	75,25	94,43
20MnO <sub>2</sub> /HCLT	76,27	94,91
9,5CuO/HCLT	73,89	91,47
9,5Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HCLT	37,27	92,41
9,5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HCLT	36,92	90,18
9,5MnO <sub>2</sub> /HZSM-5	37,27	90,54
9,5MnO <sub>2</sub> /H-Beta	71,27	92,49

Aynı destekli farklı MnO<sub>2</sub> yüzdesine sahip katalizörlerin kristalit boyutlarının karşılaştırılması da 20MnO<sub>2</sub>/HCLT>12MnO<sub>2</sub>/HCLT>9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT>5MnO<sub>2</sub>/HCLT >3MnO<sub>2</sub>/HCLT şeklindedir. Bu sonuçlardan metal oksit yüklemesi arttıkça katalizörün kristalit boyutunun arttığı görülmüştür. Ayrıca katalizörlerin % kristaliniteleri de hesaplanmış ve hepsinin %90 değerinden fazla kristaliniteye sahip olduğu görülmüştür.

Taze (kalsine) 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT ve reaksiyonda kullanılmış 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT katalizörlerinin de XRD spektrumları alınmıştır. Tablo 4.5 incelendiğinde, kalsine olmuş katalizör ve reaksiyon sonrası kullanılmış katalizörün kristalit boyutlarında bir değişim olmadığı yani katalizörün oksit yapısını koruduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 4.5: 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT ve 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT-Kullanılmış katalizörlerine ait kristalit boyutlar

Katalizör	Kristalit Boyutu (nm)
9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h)	74,18
9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT-Kullanılmış (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h)	74,08

1M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  iyon değiştiricisi ile farklı sürelerde çalkalanarak hazırlanmış katalizörlerin ve  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile  $\text{NaCl}$  iyon değiştiricileri ile 48 saat çalkalanarak hazırlanmış katalizörlerin kristalit boyutları Tablo 4.6’da görölmektedir.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  iyon değiştiricisi ile hazırlanmış katalizörlerin kristalit boyutları incelendiğinde  $\text{MnO}_2$ ’nin kristalit boyutunun çalkalama süresinin artmasıyla yükseldiği görölmüştür. Bunun yanında farklı iyon değiştiriciler ile 48 saat çalkalanarak hazırlanmış katalizörlerin kristalit boyutları karşılaştırıldığında,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ile muamele edilerek hazırlanmış katalizörün  $\text{MnO}_2$  kristalit boyutunun diğer iyon değiştiricilerle ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$ ) hazırlanmış katalizörlerin kristalit boyutlarına göre kristalit boyutlarının daha büyük olduğu görölmüştür.

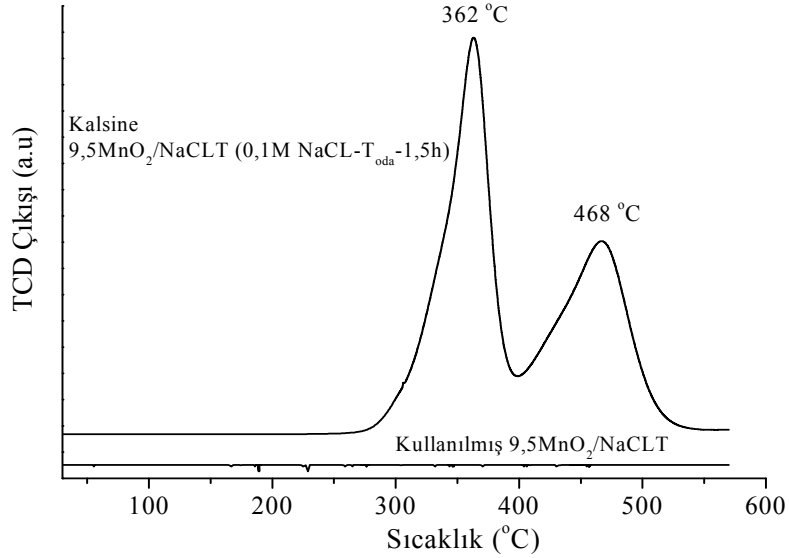
Tablo 4.6: Farklı iyon değiştiriciler ve farklı çalkalama süreleri kullanılarak hazırlanan %9,5 mangan oksit içeren katalizörlerinin kristalit boyutları

Katalizör	XRD Fazı	Kristalit Boyutu (nm)
9,5 $\text{MnO}_2$ /HCLT (1M $\text{NaCl}$ -70°C-48h)	$\text{MnO}_2$	18,59
9,5 $\text{MnO}_2$ /HCLT (1M $\text{NH}_4\text{Cl}$ -70°C-48h)	$\text{MnO}_2$	37,27
9,5 $\text{MnO}_2$ /HCLT (1M $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -70°C-1,5h)	$\text{MnO}_2$	11,13
9,5 $\text{MnO}_2$ /HCLT (1M $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -70°C-6h)	$\text{MnO}_2$	17,29
9,5 $\text{MnO}_2$ /HCLT (1M $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -70°C-12h)	$\text{MnO}_2$	20,17
9,5 $\text{MnO}_2$ /HCLT (1M $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -70°C-24h)	$\text{MnO}_2$	25,58
9,5 $\text{MnO}_2$ /HCLT (1M $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -70°C-48h)	$\text{MnO}_2$	74,12
9,5 $\text{MnO}_2$ /HCLT (1M $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -70°C-72h)	$\text{MnO}_2$	74,05



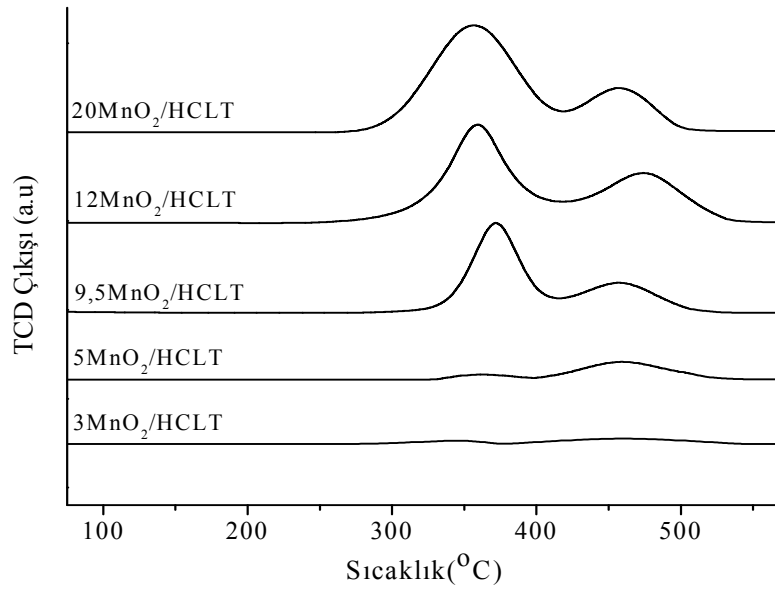
#### 4.7 TEMPERATÜR PROGRAMLI , İNDİRGEME VE OKSİTLEME (TPR – TPO) ANALİZ SONUÇLARI

Taze (kalsine)  $9,5\text{MnO}_2/\text{NaCLT}$  ( $0,1\text{M NaCL-T}_{\text{oda}}-1,5\text{h}$ ) katalizörünün ve aktivite testi sonrası kullanılmış katalizörün TPR analiz sonuçları Şekil 4.10’da görülmektedir.



Şekil 4.10: Kalsine  $9,5\text{MnO}_2/\text{NaCLT}$  ( $0,1\text{M NaCL-T}_{\text{oda}}-1,5\text{h}$ ) katalizörünün ve aktivite testi sonrası kullanılmış katalizörün TPR profili

Elde edilen TPR profilinde,  $362^\circ\text{C}$  ve  $468^\circ\text{C}$  sıcaklıklarında  $9,5\text{MnO}_2/\text{NaCLT}$  ( $0,1\text{M NaCl-T}_{\text{oda}}-1,5\text{h}$ ) katalizörüne ait iki indirgenme basamağı gözlenmiş olup indirgenme  $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$  şeklinde gerçekleşmiştir [65-67]. Aktivite testine tabi tutulmuş (kullanılmış) aynı katalizörün TPR profilinde ise herhangi bir indirgenme piki görülmemiştir. Yani katalizörün oksit yapı içermeyerek yanma reaksiyonu sırasında metal yapıya indirgendiği anlaşılmıştır. Bu durumun, metal oksit ve killerin birbirleriyle oluşturduğu etkileşimin iyi olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4.11’de farklı mangan oksit yüzdesine sahip HCLT ( $1\text{M NH}_4\text{NO}_3-70^\circ\text{C}-48\text{h}$ ) destekli katalizörlerin TPR analiz sonuçları görülmektedir.



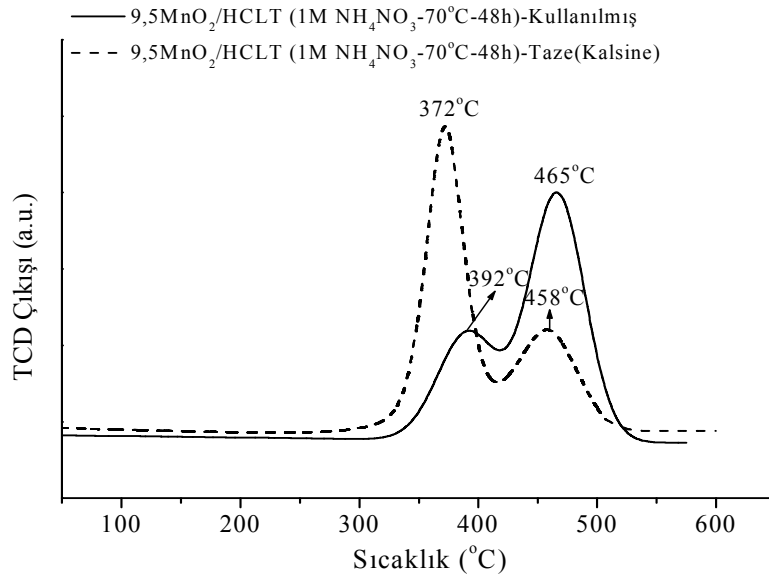
Şekil 4.11: Farklı MnO<sub>2</sub> yüklemelerine sahip katalizörlerin TPR profilleri

Katalizörlerin indirgenme davranışlarının metal oksit yüklemelerine göre değiştiği Şekil 4.11'deki TPR profillerinden görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre MnO<sub>2</sub> yüzdesi arttıkça indirgenme pik alanlarında artma gözlemlenmiş olup alanlardaki bu artış katalizöre ait aktif fazın da artmış olduğunu göstermektedir. Aynı durum, MnO<sub>2</sub> yüklemesinin %3,9'dan %18,2'ye yükseltilmesi sonucunda da gözlemlenmiştir [68]. 3MnO<sub>2</sub>/HCLT, 5MnO<sub>2</sub>/HCLT, 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT, 12MnO<sub>2</sub>/HCLT ve 20MnO<sub>2</sub>/HCLT katalizörlerinin TRR profilinde iki basamakta indirgenme piki görülmüştür. 20MnO<sub>2</sub>/HCLT katalizöründe 356 ve 459°C'lerde, 12MnO<sub>2</sub>/HCLT katalizöründe 359 ve 475°C'lerde, 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT katalizörün de 370 ve 458°C'lerde, 5MnO<sub>2</sub>/HCLT katalizöründe ise 366 ve 459°C'lerde maksimum indirgenme sıcaklıkları elde edilmiştir.

3MnO<sub>2</sub>/HCLT katalizörünün TPR profilinde ise diğer katalizörlerin keskin piklerine nazaran 360 ve 460°C'lerde geniş iki pik görülmektedir. Bu farklılık, MnO<sub>2</sub>'nin kil yüzeyine oldukça dağılmış kümeler halinde bulunmasından ya da izole olmuş mangan iyonlarıyla kil arasında güçlü bir etkileşimin olmasından kaynaklanmaktadır. Kil yüzeyine 9,5MnO<sub>2</sub> yüklemesinden sonra, 12MnO<sub>2</sub>/HCLT ve 20MnO<sub>2</sub>/HCLT katalizörlerinde ilk

maksimum indirgenme sıcaklıklarının biraz daha düşük sıcaklıklara kaydığı görülmüştür. Bu durum ise, bu katalizörlerde kil yüzeyinin yoğun bir şekilde metal oksit ile kaplanması sonucu, destek malzemesiyle  $MnO_2$  arasındaki etkileşimin zayıf olduğunu açıklanmaktadır.

Ayrıca reaksiyonda kullanılmış  $9,5MnO_2/HCLT$  katalizörünün metal oksit içeriğini incelemek amacıyla TPR analizi yapılmıştır. Taze (kalsine) ve reaksiyonda kullanılmış katalizöre ait TPR analiz sonuçları Şekil 4.12’de görülmektedir.

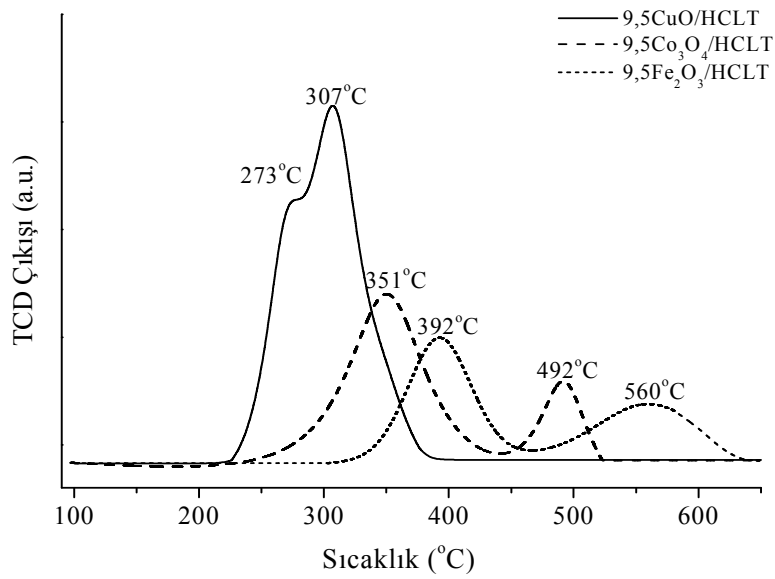


Şekil 4.12:  $9,5MnO_2/HCLT$  ve  $9,5MnO_2/HCLT$ -Kullanılmış katalizörlerine ait TPR profili

TPR analizlerinde, reaksiyonda kullanılmış  $9,5MnO_2/HCLT$  katalizörü 392°C ve 465°C’lerde, taze  $9,5MnO_2/HCLT$  katalizörü ise 372°C ve 458°C’lerde olmak üzere iki indirgenme basamağı vermiştir. Kullanılmış katalizörün indirgenme sıcaklık değerleri taze  $9,5MnO_2/HCLT$  katalizörünün indirgenme sıcaklık değerlerine göre artış göstermiştir. Buna ilaveten, TPR profillerinden indirgenme aşamalarındaki  $H_2$  tüketim miktarlarının değişmesine rağmen katalizörün yapısında halen  $MnO_2$  ve  $Mn_2O_3$  yapılarının korunduğu görülmüştür. Ancak taze ve kullanılmış katalizördeki bu  $H_2$  tüketim değişimi, toluenin katalitik aktivitesi sırasında meydana gelen redoks reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Buna göre iki katalizör karşılaştırıldığında

kullanılmış katalizörde ilk aşamada oksit yapının Toluenle reaksiyon sonrası azaldığı, ikinci aşamada ise meydana gelen bu boşluğun oksijen transferi ile tekrardan doldurulduğu düşünülmektedir. Kullanılmış  $9,5\text{MnO}_2/\text{NaCLT}$  ( $0,1\text{M NaCl}-70^\circ\text{C}-1,5\text{h}$ ) katalizörünün oksit yapı içermediği yani indirgenmediği görülmüşken, kullanılmış  $9,5\text{MnO}_2/\text{HCLT}$  ( $1\text{M NH}_4\text{NO}_3-70^\circ\text{C}-48\text{h}$ ) katalizöründe ise reaksiyon esnasında katalizörün indirgenmediği anlaşılmıştır. Sonuç olarak, bu katalizörün halen aktivitesini koruduğu ve kil-metal oksit etkileşiminin diğer katalizöre göre daha iyi olduğu söylenebilir.

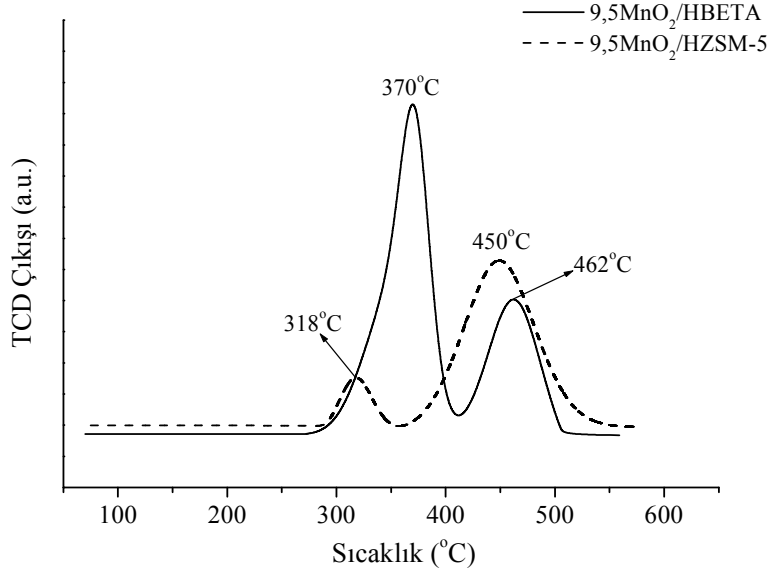
Şekil 4.13'te ise yine aynı destekli  $9,5\text{CuO}/\text{HCLT}$ ,  $9,5\text{Co}_3\text{O}_4/\text{HCLT}$  ve  $9,5\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{HCLT}$  katalizörlerine ait TPR profilleri görülmektedir.



Şekil 4.13:  $9,5\text{Co}_3\text{O}_4/\text{HCLT}$ ,  $9,5\text{CuO}/\text{HCLT}$ ,  $9,5\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{HCLT}$  katalizörlerine ait TPR profili

Elde edilen sonuçlara göre  $9,5\text{CuO}/\text{HCLT}$  katalizörü  $273$  ve  $307^\circ\text{C}$ 'lerde sırasıyla  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+}$  ve  $\text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}^0$  şeklinde indirgenme basamakları göstermektedir [69,70].  $9,5\text{Co}_3\text{O}_4/\text{HCLT}$  katalizörünün TPR profilinde de  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  ve  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$  şeklinde iki indirgenme basamağı görülmekte olup indirgenme sıcaklıkları sırasıyla  $351$  ve  $492^\circ\text{C}$ 'dir [71].

9,5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HCLT katalizörünün TPR profilinde de Fe<sup>3+</sup>→Fe<sup>2+</sup> ve Fe<sup>2+</sup>→Fe<sup>0</sup> şeklinde iki indirgenme basamağı görülmekte olup indirgenme sıcaklıkları sırasıyla 392 ve 560°C'dir [72-74].



Şekil 4.14: 9,5MnO<sub>2</sub>/HZSM-5 ve 9,5MnO<sub>2</sub>/H-BETA katalizörlerine ait TPR profili

Şekil 4.14'te görülen TPR analizlerinde 9,5MnO<sub>2</sub>/H-BETA katalizörü için 370°C ve 462°C'de, 9,5MnO<sub>2</sub>/HZSM-5 katalizörü için ise 318 ve 450°C'lerde olmak üzere iki adımda indirgenme basamağı elde edilmiştir. HCLT (1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-70°C-48h) destek malzemesi ile hazırlanmış 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT katalizörü ise 372°C ve 458°C'lerde olmak üzere iki indirgenme basamağı vermiştir. Elde edilen bu sonuçlar 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT katalizörünün TPR profili ile karşılaştırıldığında, 9,5MnO<sub>2</sub>/HZSM-5 katalizörünün daha düşük sıcaklıklarda indirgenme basamağı verdiği görülmüştür. İndirgenme sıcaklığının azalması, MnO<sub>2</sub> ve destek malzemesi arasındaki ilişkinin zayıf olduğunu göstermektedir. Ancak elde edilen H<sub>2</sub> tüketim değerlerine bakıldığında 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT katalizörünün en yüksek H<sub>2</sub> tüketim değeri verdiğini yani bu katalizörün aktif fazının diğer katalizörlerden daha fazla olduğunu göstermektedir [75]. Katalizörlere ait H<sub>2</sub> tüketim değerlerinin aktivite sonuçları ile uyumlu olup harcanan H<sub>2</sub> değerleri Tablo 4.7'de görülmektedir.

Tablo 4.7: Katalizörler ait TPR analizleriyle elde edilen H<sub>2</sub> tüketim değerleri

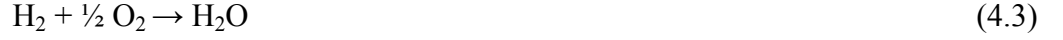
Katalizör	Ölçülen mmolH <sub>2</sub> /gr <sub>kat</sub> Tüketimi
20MnO <sub>2</sub> /HCLT	0,562
12MnO <sub>2</sub> /HCLT	0,478
9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT	0,407
5MnO <sub>2</sub> /HCLT	0,059
3MnO <sub>2</sub> /HCLT	0,033
9,5CuO <sub>2</sub> /HCLT	0,365
9,5Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HCLT	0,270
9,5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HCLT	0,246
9,5MnO <sub>2</sub> /H-BETA	0,265
9,5MnO <sub>2</sub> /HZSM-5	0,154

TPR denemelerini takiben oda sıcaklığına soğutulan tüm katalizörler, tekrar oksitlenme özelliklerinin incelenmesi amacıyla oksitlenme denemelerine (TPO) tabi tutulmuştur. Buna göre katalizörlerin indirgenme sıcaklık değerlerinde oksitlenme piklerini verdiği görülmüş olup tüm eğri altında kalan tüm alandan katalizörün gram miktarları başına oksijen tüketim değerlerine geçilmiştir. Tablo 4.8’de katalizörlere ait O<sub>2</sub> tüketim değerleri verilmiştir.

Tablo 4.8: Katalizörler ait TPR analizleriyle elde edilen O<sub>2</sub> tüketim değerleri

Katalizör	Teorik mmolO <sub>2</sub> /gr <sub>kat</sub> Tüketimi	Ölçülen mmolO <sub>2</sub> /gr <sub>kat</sub> Tüketimi
9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT	0,203	0,191
9,5CuO <sub>2</sub> /HCLT	0,182	0,154
9,5Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HCLT	0,135	0,111
9,5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HCLT	0,123	0,090
9,5MnO <sub>2</sub> /H-BETA	0,132	0,117
9,5MnO <sub>2</sub> /HZSM-5	0,077	0,053

İndirgenen katalizörlerin tam oksitlenmeleri halinde harcayacakları O<sub>2</sub> değeri,



(4.3) denkleminde görülen stokiyometrik orana göre H<sub>2</sub> (mmol) tüketim miktarının 1/2 oranında olmalıdır. Mars-van Krevelen mekanizmasına göre indirgenme-oksitlenme reaksiyonlarında metal oksit sahip olduğu oksijeni toluenin oksidasyon reaksiyonunda kullanırken oluşan oksijen boşluğu ortamda bulunan oksijen ile doldurulmaktadır. Dolayısıyla metal oksit ve ortam arasında sürekli bir oksijen yer değişimi veya göçü gerçekleşmektedir. Katalizörlerin O<sub>2</sub> tüketim değerlerine bakıldığında indirgenmiş 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT (1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-70°C-48h) katalizörünün harcaması gereken teorik 0,203 mmolO<sub>2</sub>/gr<sub>kat</sub> değerine çok yakın bir değer olan 0,191 mmolO<sub>2</sub>/gr<sub>kat</sub> O<sub>2</sub> tüketim değerini gerçekleştirmiş olduğu yani 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT katalizörünün oksijen göçünü en iyi şekilde yapabildiği görülmüştür. Bunun yanında hem 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT'nin hem de diğer katalizörlerinin TPR analizlerindeki H<sub>2</sub> tüketim değerlerinin ve TPO denemelerindeki O<sub>2</sub> tüketim değerlerinin aktivite sonuçları ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

## 4.8 KATALİZÖRLERİN ASİTLİK TAYİNİ ANALİZ SONUÇLARI

### 4.8.1 n-bütülinin ile Toplam Asitlik Tayini Analiz Sonuçları

DTG desorpsiyon eğrileri bir takım katalizörler için uygulanmıştır. n-bütülininle muamele edilmiş katalizörlerin ağırlık kayıpları göz önüne alınarak adsorplanan n-bütülinin miktarı hesaplanmıştır. Tablo 4.9’da görüldüğü gibi katalizörlerin asitliğine bağlı olarak üç desorpsiyon adımı görülmüştür.

Tablo 4.9: Katalizörlere ait toplam asitlik değerleri

Katalizör	Zayıf Asit Siteler		Orta ve Güçlü Asit Siteler		$\delta_{\text{toplam}}$ (mmol/g <sub>kat</sub> )
	$\Delta T$ (°C)	$\delta$ (mmol/g <sub>kat</sub> )	$\Delta T$ (°C)	$\delta$ (mmol/g <sub>kat</sub> )	
3MnO <sub>2</sub> /HCLT	56-245	0,642	300-801	0,592	1,234
5MnO <sub>2</sub> /HCLT	65-258	0,855	258-792	0,653	1,508
9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT	70-202	0,978	202-868	0,958	1,936
12MnO <sub>2</sub> /HCLT	54-286	0,719	286-761	1,006	1,725
20MnO <sub>2</sub> /HCLT	76-244	0,221	244-750	0,871	1,092
9,5CuO/HCLT	83-240	0,954	240-864	0,873	1,827
9,5MnO <sub>2</sub> /HZSM-5	33-269	1,015	269-718	1,261	2,276
9,5MnO <sub>2</sub> /H-BETA	57-232	1,147	232-627	1,531	2,678
9,5Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HCLT	33-245	0,936	245-801	0,812	1,748
9,5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HCLT	42-269	0,917	269-819	0,631	1,548

117°C’den önce fiziksel olarak adsorplanmış suyun ve n-bütülinin desorpsiyonu, 300°C’lerde n-bütülinin ayrışması sonucu katalizörün orta kuvvetli asit sitelerinin oluşumu ve 483–979°C’lerde n-bütülinin kuvvetli asit sitelerine ayrışması görülmüştür. Bütün katalizörler zayıf, orta ve kuvvetli asit sitelerine sahiptir. Tablo 4.9’da HCLT (1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-70°C-48h) destek malzemesi ve ticari zeolitlerle hazırlanmış katalizörlerin toplam asitlikleri değerleri görülmektedir. Buna göre toplam asitlik kuvvetleri 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT>9,5CuO/HCLT >9,5Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HCLT>9,5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HCLT ve 9,5MnO<sub>2</sub>/H-BETA>9,5MnO<sub>2</sub>/HZSM5 >9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT sırasında değişmektedir.

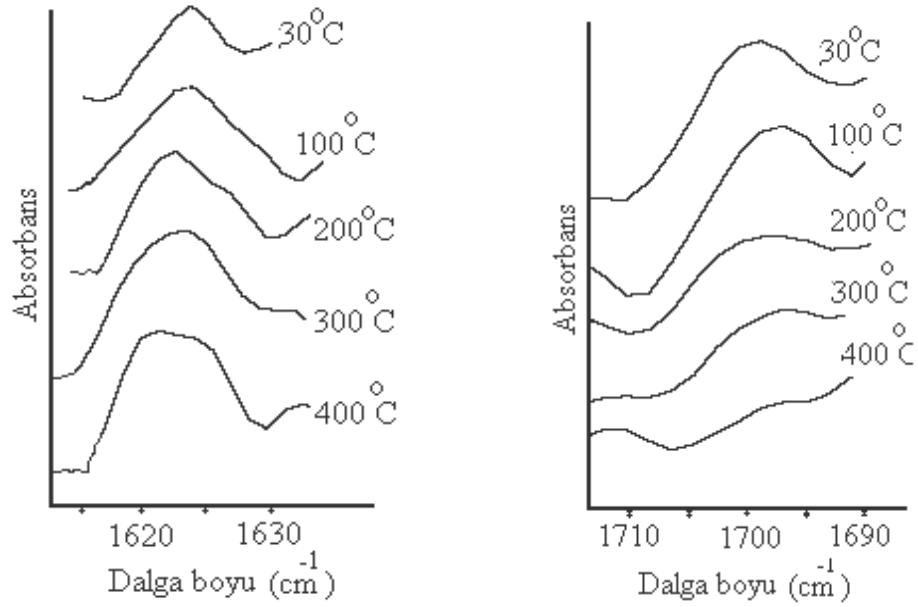
Yüzey asitliği, asidik karaktere sahip katalizörlerin aktivitesinde önemli rol oynamaktadır. Çünkü hidrokarbonların oksidasyon reaksiyonları, moleküllerin bu asidik



sitelere adsorplanması ve asidik site ile hidrokarbon arasında gerçekleşen hidrojen transferi vasıtasıyla başlamaktadır. Toplam asitlik analiz sonuçlarına göre,  $MnO_2$  yüklemesine bağlı olarak toplam asitliğin değiştiği görülmüştür.  $MnO_2$  yüklemesinin %3'ten %9,5'a artmasıyla toplam asitliğin de lineer olarak arttığı görülmüştür. Diğer taraftan,  $MnO_2$  yüklemesi % 9,5'tan % 12'ye çıkarıldığı zaman orta ve güçlü asit sitelerin toplamında çok az bir artma görülürken, zayıf asit sitelerde bir azalma kaydedilmiştir. Zayıf asit sitedeki bu azalma, aktivite sonuçlarında 9,5 $MnO_2$ /HCLT katalizörüne göre 12 $MnO_2$ /HCLT katalizöründe görülen aktivite azalması ile uyum içersindedir.  $MnO_2$ 'nin aşırısının yüklenmesi durumunda (%9,5'tan %20'ye) hem orta ve güçlü asit sitelerin toplamında bir azalma hem de zayıf asit sitelerde oldukça yüksek oranda bir azalma kaydedilmiştir.  $MnO_2$ 'in aşırısının kullanılmasıyla daha büyük mangan oksit taneciklerinin oluşumu nedeniyle kilin asit sitelerinin tıkanması nedeniyle asidik sitelerde bir azalma olmuştur. Bu sonuca ilaveten, ayrıca  $MnO_2$ 'nin kil yüzeyindeki geniş kümeler oluşturmaya eğilimli olması da toluenin yanma reaksiyonunda oldukça düşük  $CO_2$  dönüşümlerinin elde edilmesine neden olmuştur.

#### 4.8.2 FTIR $NH_3$ ile Asidik Bölgelerin Tayini (DRIFT) Analiz Sonuçları

9,5 $MnO_2$ /HCLT (1M  $NH_4NO_3$ -70°C-48h) katalizörünün amonyakla muamelesinin ardından DRIFT analizleri sonucunda elde edilen Lewis ve Brønsted asit sitelerinin sıcaklıkla değişimini gösteren spektrumlar Şekil 4.15'te görülmektedir. Örneğin 30 dakika boyunca %5  $NH_3$ /He ile muamele edilmesinin ardından 30 dakika boyunca 100 °C'de  $N_2$  akımı altında fiziksel olarak olarak adsorplanmış amonyağın uzaklaştırılması sağlanmıştır. 1632 ve 1705  $cm^{-1}$  dalga boyundaki pikler sırasıyla Lewis asit sitesine bağlanmış amonyağın N-H bağı ve Brønsted asit sitesine kemisorplanmış  $NH_4^+$  iyonunu göstermektedir [76].



Şekil 4.15: Amonyak (%5 NH<sub>3</sub>/He) adsorplanmış 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT (1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-70°C-48h) katalizörüne ait Lewis ve Brønsted asit sitelerinin sıcaklıkla değişimi

Buna göre 1630 cm<sup>-1</sup> dalga boyunda görülen Lewis asit sitelerinin sıcaklıkla arttığı 1705 cm<sup>-1</sup> dalga boyunda görülen Brønsted asit sitelerinin ise sıcaklıkla azaldığı görülmüştür. Bu sonuç NH<sub>3</sub> moleküllerinin desorbe olduğunu ve bazı NH<sub>4</sub><sup>+</sup> moleküllerinin katalizöre bağlanmış amonyaka dönüştüğünü göstermektedir. Eğri altındaki alanlar karşılaştırıldığında Lewis asit sitelerinin Brønsted asit sitelerinden daha fazla olduğu görülmektedir.

#### 4.9 TOLUENİN GAZ FAZI KATALİTİK OKSİDASYON REAKSİYON SONUÇLARI

Bu çalışmada, Toluenin katalitik oksidasyonu incelenmiştir. Reaktan olarak Toluen'in seçilmesinin nedeni, endüstriyel ve otomotiv emisyonlarında çok yer almasıdır. Bunun yanında Toluen fotokatalitik reaksiyona girerek ozon oluşumuna neden olan bir kimyasal olup küçük kinetik çapa sahip olması sebebiyle zeolitler tarafından şekil seçimliliğine uğramamaktadır. Test edilen bütün katalizörlerin "Light off Curve" olarak adlandırılan sıcaklığa karşı dönüşüm eğrileri oluşturulmuştur. Katalizörlerin birbirine göre karşılaştırılmaları ise %50 (T<sub>50</sub>) ve %90 (T<sub>90</sub>) CO<sub>2</sub> dönüşümlerin elde edildiği sıcaklıklara göre yapılmıştır. Katalizörün düşük sıcaklıkta yüksek dönüşüm vermesi bu katalizörün diğerlerine göre üstünlüğünü göstermektedir.

Toluenin sentezlenen katalizörler varlığında CO<sub>2</sub> ve suya kadar oksitlenme reaksiyonu denklem (4.4) eşitliğinde görülmektedir.



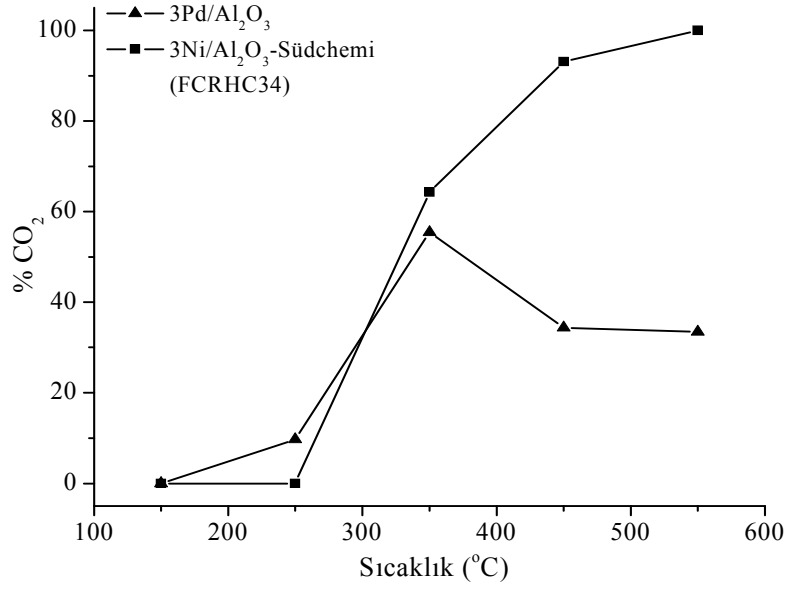
#### 4.9.1 Gaz Analiz Sisteminde Test Edilen Ticari Katalizörlerin Aktivite Değişimleri

Gaz analiz sisteminde hazırlanan katalizörler test edilmeden önce ticari katalizörlerin toluenin katalitik aktivitesindeki etkileri incelenmiştir. Tablo 4.10'da test edilen ticari katalizöre ve bazı metal oksitlere ait reaksiyon koşulları görülmektedir.

Tablo 4.10: Katalizör Hazırlama Şartları ve Katalitik Yanma Reaksiyon Koşulları

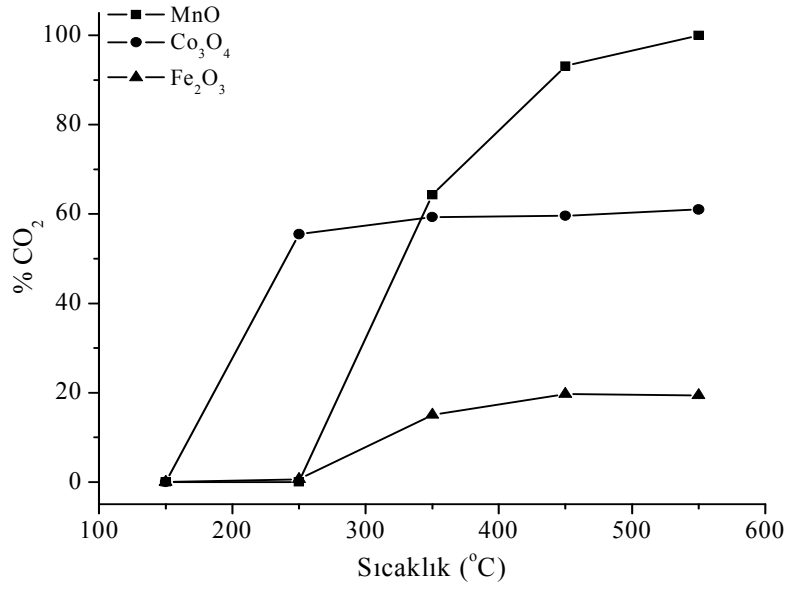
Katalizör	Reaksiyon koşulları
3Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ticari Katalizör	500°C'de 1 saat kuru hava akışında bekletildi. 150°C-550°C arası aktivite ölçümleri alındı.
3Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ticari Katalizör-Südchemi	550°C'de 1 saat kuru hava akışında bekletildi. 150°C-550°C arası aktivite ölçümleri alındı.
MnO (Merck)	550°C'de 1 saat N <sub>2</sub> akışında bekletildi. 150°C-550°C arası aktivite ölçümleri alındı.
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Co nitratın 500°C'de 4 saat kalsine edilmesiyle hazırlandı.)	550°C'de 1 saat N <sub>2</sub> akışında bekletildi. 150°C-550°C arası aktivite ölçümleri alındı.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fe nitratın 500°C'de 4 saat kalsine edilmesiyle hazırlandı.)	550°C'de 1 saat N <sub>2</sub> akışında bekletildi. 150°C-550°C arası aktivite ölçümleri alındı.

Elimizde bulunan metal Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> destekli %3 metal yüklemesine sahip katalizörler kuru hava akımı altında aktive edilerek Toluenin katalitik yanma reaksiyonunda test edilmişlerdir. %3 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %3 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ticari katalizörleriyle yapılan toluenin yanma reaksiyonunda ilk 20. dakikada elde edilen %CO<sub>2</sub> dönüşümleri Şekil 4.16'da görülmektedir.



Şekil 4.16: 3Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve 3Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ticari katalizörlerine ait aktivite değişimi

3Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü kullanıldığında, sıcaklığın yükselmesiyle %CO<sub>2</sub> dönüşümünün arttığı ve 550°C'de %99,50 CO<sub>2</sub> dönüşümünün elde edildiği görülmüştür. Bu sonuç, katalizörün sıcaklık dayanımının yüksek olduğunu göstermektedir. Ancak 3Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ticari katalizörü varlığında ise 350 °C'de %55 CO<sub>2</sub> dönüşümü elde edilebilmiş ve katalizör 350 °C'den sonra aktivitesini kaybetmiştir. İki ticari katalizör karşılaştırıldığında 3Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü varlığında T<sub>50</sub> =327°C, T<sub>90</sub> = 440°C ve 3Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizöründe ise sadece T<sub>50</sub> =340°C elde edilebilmiştir.

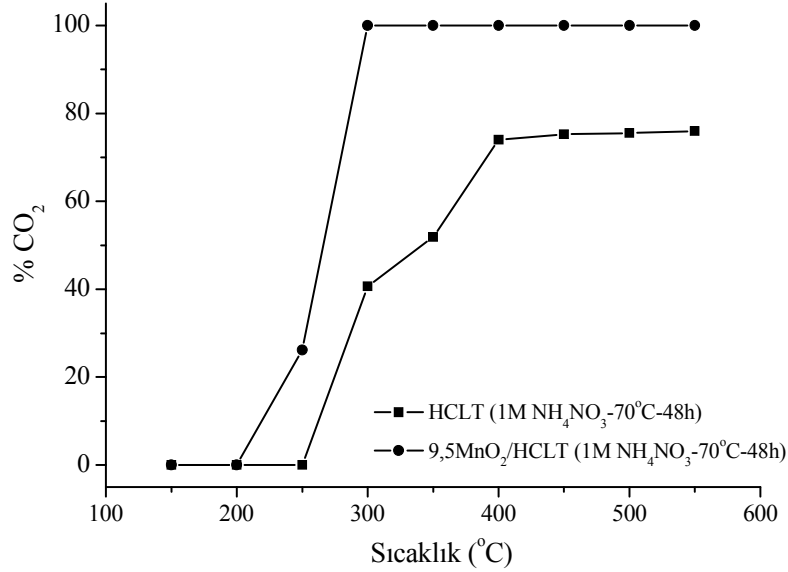


Şekil 4.17: MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> katalizörlerine ait aktivite değişimleri

Sadece oksit yapıların toluenin yanma reaksiyonunda nasıl aktivite gösterdiğini anlamak amacıyla, aynı reaksiyon şartlarında MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> katalizörleri test edilmiştir. Şekil 4.17’de üç oksit katalizörün varlığında, artan sıcaklıkla beraber %CO<sub>2</sub> dönüşümünün arttığı, yüksek sıcaklıklara ulaşıldıkça Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> katalizörlerinin aktivitelerinin değişmediği ancak, MnO katalizörü ile artan sıcaklıkla aktivitenin devamlı arttığı görülmüştür. Bu sonuç, yüksek sıcaklıklarda dahi hem indirgeme hem de oksitleme reaksiyonlarının yakın hızlarda gerçekleştiği ve yani katalizörün aktivitesini koruduğunu göstermektedir. En yüksek %CO<sub>2</sub> dönüşümü MnO katalizörü varlığında elde edilmiş olup, T<sub>50</sub>=328°C ve T<sub>90</sub>=439°C değerlerine ulaşılmıştır. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> katalizörü ile ise sadece T<sub>50</sub>=240°C değeri elde edilmiş olup T<sub>90</sub> değerine ulaşamamıştır. En düşük CO<sub>2</sub> dönüşümü ise Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü varlığında elde edilmiştir. Bu bağlamda, T<sub>50</sub> ve T<sub>90</sub> değerlerine de rastlanmamıştır. Sonuç olarak, oksit katalizörlerle yapılan yanma reaksiyonlarında maksimum %CO<sub>2</sub> dönüşümünün Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub><MnO sırasında arttığı anlaşılmıştır. Ancak diğer oksit katalizörlere göre daha iyi T<sub>50</sub> ve T<sub>90</sub> değerleri elde edilmiş olsa dahi %100 dönüşüme yüksek sıcaklıklarda ulaşabilmektedir. Bu nedenle yanma sıcaklığının düşürülmesi gerekmektedir. Bundan sonraki çalışmalarda sentezlenen katalizörlerde Toluenin dönüşüm sıcaklıklarını düşürmek amaçlanmıştır

#### 4.9.2 Metal Oksit Varlığının Aktivite Değişimi Üzerindeki Etkisi

Metal emdirme işlemi yapılmadan önce, amonyum nitratla 48 saat boyunca 70°C'de çalkanıp, 16 saat 105°C'de kurutulup ardından 500°C'de kalsinasyon işlemiyle elde edilen asit formundaki klimoptilolit (HCLT) aktivite testine tabi tutulmuştur.



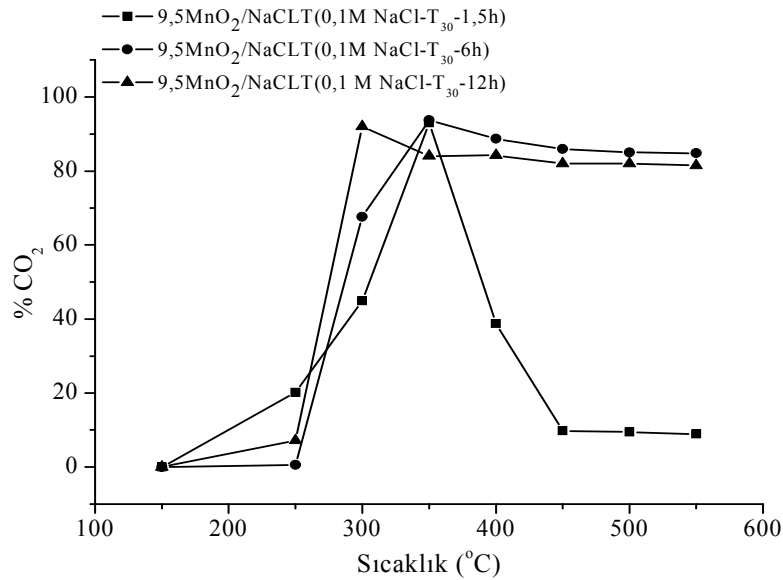
Şekil 4.18: HCLT (1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-70°C-48h) ve 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT (1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-70°C-48h) katalizörüne ait aktivite değişimi

Elde edilmiş HCLT ile yapılan yanma reaksiyonu sonrası T<sub>50</sub> değeri 342°C'de elde edilirken T<sub>90</sub> değerine ulaşamadığı Şekil 4.18'de görülmektedir. Ancak HCLT'ye metal oksit emdirilmesiyle hazırlanmış 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT (1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-70°C-48h) katalizörü ile T<sub>50</sub> değerine 266°C'de T<sub>90</sub> değerine ise 293°C'de ulaşılabilmiştir. Aktivite sonuçları karşılaştırıldığında asit formundaki kil yapısına metal oksit ilavesiyle T<sub>50</sub> ve T<sub>90</sub> değerlerine daha düşük sıcaklıklarda ulaşılabilirdiği, daha yüksek dönüşümlerin elde edildiği ve yanma sonrası %100 dönüşüme ulaşılabilirdiği görülmüştür. Sonuç olarak, metal emdirilmiş zeolit destekli katalizör yapısındaki hem asit sitelerin hem de metal sitelerin oksidasyon prosesinde kullanılmasıyla, metal emdirilmiş katalizörün oksijen adsorplama özelliğini iyileştirilebildiği anlaşılmıştır [77]. Çalışmanın devamında farklı iyon değiştirici, iyon değiştirici konsantrasyonu, farklı çalkalama süresi-sıcaklığı, farklı

metal oksit ve metal oksit yüzdesi gibi parametreler dikkate alınarak katalizörler hazırlanmış ve aktivite sonuçları değerlendirilmiştir.

#### 4.9.3 İyon Değişim Prosesinde Sürenin ve Sıcaklığın Aktivite Değişimi Üzerindeki Etkisi

Şekil 4.19'da oda sıcaklığında 0,1M NaCl çözeltisi ile farklı sürelerinde çalkalanarak sodyum formunda elde edilmiş klinoptilolit (NaCLT) destek malzemesine mangan nitrat emdirilmesiyle hazırlanmış  $9,5\text{MnO}_2/\text{NaCLT}$  katalizörlerin aktivite sonuçları görülmektedir.



Şekil 4.19: Oda sıcaklığında farklı sürelerde çalkalanarak elde edilmiş  $9,5\text{MnO}_2/\text{NaCLT}$  katalizörlerinin aktivite değişimleri

Aktivite sonuçları değerlendirildiğinde, 1,5 saat çalkalama işlemi sonrası hazırlanmış  $9,5\text{MnO}_2/\text{NaCLT}$  (0,1M NaCl-T<sub>oda</sub>-1,5h) katalizörünün 350°C'den sonra aktivitesinin oldukça azaldığı görülmüştür. Bu nedenle 0,1M NaCl ile oda sıcaklığında 6 ve 12 saat gibi daha uzun çalkalama süreleri uygulanmıştır. Şekil 4.20'de çalkalama süresinin artmasıyla aktivite sonuçlarının da olumlu yönde değiştiği görülmüştür. Her üç şartta da katalizör, belli bir sıcaklıktan sonra aktivitesini kaybetmiş ve %100 CO<sub>2</sub> dönüşümüne ulaşamamıştır. Ancak, aktivite azalması 6 ve 12 saat çalkalama sonrası hazırlanmış katalizörlerde daha az olmuştur.  $9,5\text{MnO}_2/\text{NaCLT}$  (0,1M NaCl-T<sub>oda</sub>-12h) katalizörü ile 350°C'de %92,45 CO<sub>2</sub> dönüşümü elde edilmiştir. Sonuç olarak, çalkalama süresinin

arttırılmasıyla hem daha düşük yanma sıcaklığına ulaşılmış hem de aktivite düşüşü daha az olmuştur. Ayrıca kullanılmış 9,5MnO<sub>2</sub>/NaCLT (0,1M NaCl-T<sub>oda</sub>-1,5h) katalizörünün TPR analizlerinde yapısındaki MnO<sub>2</sub> oksitlerinin daha az aktif olan MnO fazına dönüştüğü dolayısıyla aktivitede azalmalar meydana geldiği görülmüştür. Tablo 4.11’de katalizörlerin gösterdiği maksimum %CO<sub>2</sub> dönüşümü ve T<sub>50</sub>, T<sub>90</sub>, T<sub>100</sub> ve %CO<sub>2(max)</sub>-T<sub>(max)</sub>(°C) dönüşümünün maksimum olduğu sıcaklık değerleri görülmektedir.

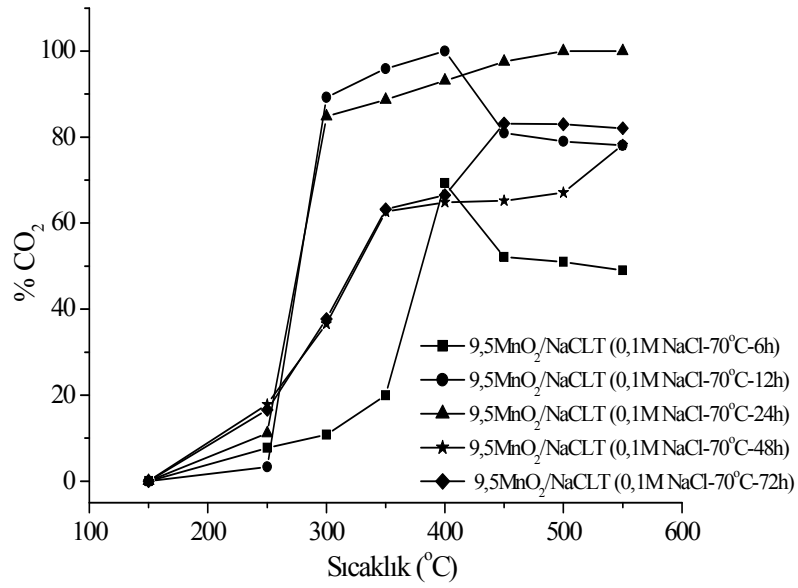
Tablo 4.11: Oda sıcaklığında 0,1M NaCl ile çalkalanarak elde edilmiş NaCLT’den hazırlanan katalizörlerin T<sub>50</sub>, T<sub>90</sub>, T<sub>100</sub> ve %CO<sub>2(max)</sub>-T<sub>(max)</sub>(°C) değerleri

Katalizör	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>90</sub> (°C)	T <sub>100</sub> (°C)	%CO <sub>2(max)</sub> .T <sub>(max)</sub> (°C)
9,5MnO <sub>2</sub> /NaCLT (0,1M NaCl-T <sub>oda</sub> -1,5h)	306	347	-	93-350
9,5MnO <sub>2</sub> /NaCLT (0,1M NaCl-T <sub>oda</sub> -6h)	287	365	-	93,7-400
9,5MnO <sub>2</sub> /NaCLT (0,1M NaCl-T <sub>oda</sub> -12h)	276	299	-	92,45-350

Oda sıcaklığında yapılan denemeler sonrası, aktivite azalmasının kil ve metal oksit arasındaki etkileşimin zayıf olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bu nedenle 1,5 saat çalkalama süresinin ve sıcaklığın iyon değişimi açısından yetersiz kaldığı düşünülerek, katalizörler 0,1M NaCl ile 70°C’de ve 6, 12, 24, 48, 72 saat çalkalama sürelerinde hazırlanmışlardır. Şekil 4.20’de 70°C’de farklı sürelerde çalkalanarak elde edilmiş NaCLT destek malzemesi kullanılarak emdirme yöntemiyle hazırlanmış 9,5 MnO<sub>2</sub>/NaCLT katalizörlerinin sıcaklıkla aktivite değişimleri görülmektedir.





Şekil 4.20: 70°C’de 0,1M NaCl ile farklı sürelerde çalkalanarak elde edilmiş 9,5MnO<sub>2</sub>/NaCLT katalizörlerinin aktivite değişimleri

Katalizörlerinin aktivite değişimleri incelendiğinde 6 ve 12 saat çalkalama sonunda aktivitenin düştüğü (katalizörün indirgendiği), ancak 24, 48, 72 saat çalkalama ile %CO<sub>2</sub> dönüşümünün arttığı ve katalizörlerin indirgenmediği görülmüştür. Bu sonuç, çalkalama süresinin artmasıyla katalizörün yanma prosesinde gösterdiği aktivitenin daha iyileştirildiğini belirtmektedir. Elde edilen verilere göre NaCl ile yapılan iyon değişimi sonrası hazırlanmış katalizörlerden sadece 12 ve 24 saat çalkalama sonrası ile T<sub>90</sub> değerlerine ulaşılabilmiştir. 24 saat çalkalama sonrası %100 CO<sub>2</sub> dönüşümüne 500°C’de ulaşılmıştır. 9,5MnO<sub>2</sub>/NaCLT (0,1M NaCl-T<sub>oda</sub>-24h) katalizörü ile 350°C’de %84,77 CO<sub>2</sub> dönüşümü elde edilmiştir. Tablo 4.12’de katalizörlere ait T<sub>50</sub>, T<sub>90</sub>, T<sub>100</sub> ve %CO<sub>2(max)</sub>-T<sub>(max)</sub> (°C) değerleri görülmektedir.

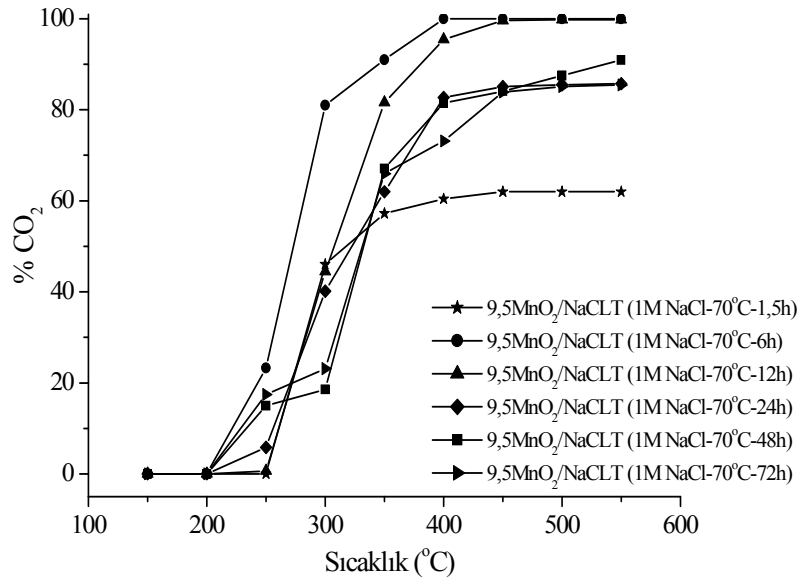
Tablo 4.12: 70°C’de 0,1M NaCl ile çalkalanarak elde edilmiş NaCLT’den hazırlanan katalizörlerin  $T_{50}$ ,  $T_{90}$ ,  $T_{100}$  ve  $\%CO_{2(max)}-T_{(max)}(^{\circ}C)$  değerleri

Katalizör	$T_{50}$ ( $^{\circ}C$ )	$T_{90}$ ( $^{\circ}C$ )	$T_{100}$ ( $^{\circ}C$ )	$\%CO_{2(max)}-T_{(max)}(^{\circ}C)$
9,5MnO <sub>2</sub> /NaCLT (0,1M NaCl-70°C-6h)	381	-	-	69,3–300
9,5MnO <sub>2</sub> /NaCLT (0,1M NaCl-70°C-12h)	278	308	400	92,6–500
9,5MnO <sub>2</sub> /NaCLT (0,1M NaCl-70°C-24h)	277	373	500	100–500
9,5MnO <sub>2</sub> /NaCLT (0,1M NaCl-70°C-48h)	326	-	-	78,2–550
9,5MnO <sub>2</sub> /NaCLT (0,1M NaCl-70°C-72h)	325	-	-	83,15–450

Bu sonuçların yanında düşük sıcaklıklarda daha yüksek dönüşümlere ulaşılacak amacıyla iyon değiştiricinin konsantrasyonu değiştirilerek çalışmalara devam edilmiştir

#### 4.9.4 İyon Değişirici Konsantrasyonunun Aktivite Değişimi Üzerindeki Etkisi

1M NaCl çözeltisi ile farklı çalkalama sürelerinde çalkalanarak sodyum formunda elde edilmiş klinoptilolit (NaCLT) destek malzemesine mangan nitrat emdirilmesiyle hazırlanmış  $9,5\text{MnO}_2/\text{NaCLT}$  katalizörlerin aktivite değişimleri Şekil 4.21’de görülmektedir.



Şekil 4.21: 70°C’de 1M NaCl ile farklı sürelerde çalkalanarak elde edilmiş NaCLT’den hazırlanan katalizörlerin aktivite değişimleri

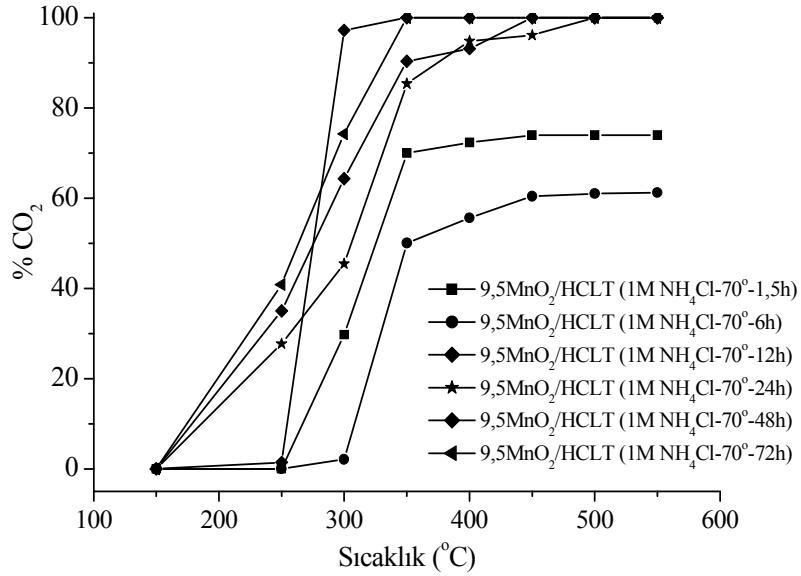
Katalizörlerinin aktivite değişimleri incelendiğinde, iyon değişirici konsantrasyonunun artırılmasıyla %CO<sub>2</sub> dönüşümünün arttığı ve katalizörlerin yanma reaksiyonunda indirgenmediği görülmüştür. Bu sonuç, katalizörün yanma prosesinde gösterdiği aktivitenin iyileştirilebildiğini yani daha yüksek %CO<sub>2</sub> dönüşümünün elde edilebildiğini göstermiştir. Aktivite sonuçları incelendiğinde 1M NaCl ile farklı çalkalama sürelerinde gerçekleştirilen iyon değişimi sonrası hazırlanmış katalizörlerin her biri ile T<sub>50</sub> değerine ulaşılabilmiştir.  $9,5\text{MnO}_2/\text{NaCLT}$  ( 1M NaCl-70°C-6h) katalizörü T<sub>50</sub>(en düşük), T<sub>90</sub> ve T<sub>100</sub> değerlerini sırasıyla 272°C, 345 °C ve 400°C’lerde vermiştir.  $9,5\text{MnO}_2/\text{NaCLT}$  (1M NaCl-70°C-12h) katalizörü de T<sub>50</sub>, T<sub>90</sub> ve T<sub>100</sub> değerlerine sırasıyla 307°C, 379°C ve 450°C’lerde ulaşmıştır. Diğer çalkalama sürelerinde hazırlanmış katalizörler ile ise %100 CO<sub>2</sub> dönüşümü elde edilememiştir. Buna göre sıcaklık uygulanmadan hazırlanan

NaCLT destek malzemesinden elde edilen katalizörler ile karşılaştırıldığında  $9,5\text{MnO}_2/\text{NaCLT}$  (1M NaCl-70°C) katalizörlerinde indirgenme gözlenmemiştir. Bu şekilde sıcaklık uygulanarak kil ve metal arasındaki etkileşimin daha da iyileştirildiği görülmüştür. Ancak hem  $T_{50}$  değerini daha düşük sıcaklıklara çekebilmek hem de %100  $\text{CO}_2$  dönüşümü elde edebilmek amacıyla parametrelerin değiştirilmesine devam edilmiştir. Tablo 4.13'te katalizörlere ait  $T_{50}$ ,  $T_{90}$ ,  $T_{100}$  ve  $\% \text{CO}_{2(\text{max})}-T_{(\text{max})}$  (°C) değerleri görülmektedir.

Tablo 4.13: 70°C'de 1M NaCl ile çalkalanarak elde edilmiş NaCLT'den hazırlanan katalizörlerin  $T_{50}$ ,  $T_{90}$ ,  $T_{100}$  ve  $\% \text{CO}_{2(\text{max})}-T_{(\text{max})}$  (°C) değerleri

Katalizör	$T_{50}$ (°C)	$T_{90}$ (°C)	$T_{100}$ (°C)	$\% \text{CO}_{2(\text{max})}-T_{(\text{max})}$ (°C)
$9,5\text{MnO}_2/\text{NaCLT}$ (1M NaCl-70°C-1,5h)	318	-	-	62-450
$9,5\text{MnO}_2/\text{NaCLT}$ (1M NaCl-70°C-6h)	272	345	400	100-400
$9,5\text{MnO}_2/\text{NaCLT}$ (1M NaCl-70°C-12h)	307	379	450	100-450
$9,5\text{MnO}_2/\text{NaCLT}$ (1M NaCl-70°C-24h)	325	-	-	85-450
$9,5\text{MnO}_2/\text{NaCLT}$ (1M NaCl-70°C-48h)	333	539	-	90,93-550
$9,5\text{MnO}_2/\text{NaCLT}$ (1M NaCl-70°C-72h)	332	-	-	85,43-100

Şekil 4.22’de 1M NH<sub>4</sub>Cl iyon değiştiricisi ile farklı sürelerde çalkalanarak asit formunda elde edilmiş klinoptilolit (HCLT) destek malzemesine mangan nitrat emdirilmesiyle hazırlanmış 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT katalizörlerinin aktivite değişimleri görölmektedir.



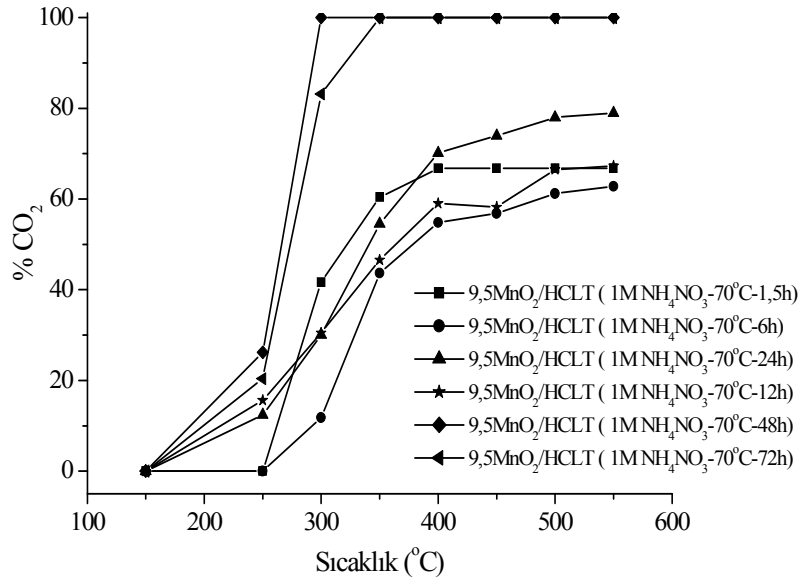
Şekil 4.22: 70°C’de 1M NH<sub>4</sub>Cl ile farklı sürelerde çalkalanarak elde edilmiş HCLT’den hazırlanan katalizörlerin aktivite değişimleri

NaCLT (1M NaCl-70°C) destek malzemesi ile hazırlanmış katalizörlerin gösterdiği aktivitelere farklı olarak, 70°C’de 1M NH<sub>4</sub>Cl iyon değiştiricisi ile elde edilen HCLT destek malzemesinden hazırlanan katalizörlerin aktivite testlerinde kullanılmasıyla daha yüksek dönüşümler elde edilebilmiş ve katalizörlerde indirgenme görölmemiştir. Ayrıca 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT (1M NH<sub>4</sub>Cl-70°C-1,5h) ve 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT(1M NH<sub>4</sub>Cl-70°C-6h) katalizörleri hariç diğer tüm katalizörler T<sub>50</sub> ve T<sub>90</sub> değerlerini verebilmiştir. 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT (1M NH<sub>4</sub>Cl-70°C-48h) ve 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT (1M NH<sub>4</sub>Cl-70°C-72h) katalizörleri ile 350°C’de %100 CO<sub>2</sub> dönüşümüne ulaşılmıştır. Bu şekilde iyon değiştiricinin değiştirilmesiyle 9,5MnO<sub>2</sub>/NaCLT (1M NaCl-70°C) katalizörlerine göre düşük sıcaklıklarda daha yüksek dönüşümlere ulaşılabilmemiştir. Katalizörlere ait T<sub>50</sub>, T<sub>90</sub>, T<sub>100</sub> ve %CO<sub>2(max)</sub>-T<sub>(max)</sub> (°C) değerleri Tablo 4.14’te görölmektedir.

Tablo 4.14: 70°C’de 1M NH<sub>4</sub>Cl ile farklı sürelerde çalkalanarak elde edilmiş HCLT’den hazırlanan katalizörlerin T<sub>50</sub>, T<sub>90</sub>, T<sub>100</sub> ve %CO<sub>2(max)</sub>-T<sub>(max)</sub> (°C) değerleri

Katalizör	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>90</sub> (°C)	T <sub>100</sub> (°C)	%CO <sub>2(max)</sub> -T <sub>(max)</sub> (°C)
9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> Cl-70°C-1,5h)	325	-	-	73,96-450
9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> Cl-70°C-6h)	349	-	-	61,2-550
9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> Cl-70°C-12h)	275	349	450	100-450
9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> Cl-70°C-24h)	307	379	500	100-500
9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> Cl-70°C-48h)	275	296	350	100-350
9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> Cl-70°C-72h)	263	331	350	100-350

Şekil 4.23’te ise 1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> ile muamele edilerek hazırlanmış katalizörlerin toluenin yanma reaksiyonunda gösterdiği aktivite değişimleri görülmektedir. Gerçekleştirilen toluenin yanma reaksiyonunda katalizörlerde herhangi bir indirgenme dolayısıyla katalitik aktivitede bir azalma gözlenmemiştir. Reaksiyon sonuçlarına göre bütün katalizörler ile T<sub>50</sub> değeri elde edilebilirken, T<sub>90</sub> değeri sadece 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT (1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-70°C-48h) ve 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT (1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-70°C-72h) katalizörlerinde elde edilebilmiştir. 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT (1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-70°C-48h) katalizörünün kullanıldığı reaksiyonda 266°C’de %100 CO<sub>2</sub> dönüşüm elde edilmiştir. Ayrıca T<sub>50</sub> (°C) ve T<sub>90</sub> (°C) değerlerine ise daha düşük sıcaklıklarda ulaşılmıştır. Tablo 4.15’te katalizöre ait T<sub>50</sub>, T<sub>90</sub>, T<sub>100</sub> ve %CO<sub>2(max)</sub>-T<sub>(max)</sub> (°C) değerleri görülmektedir.



Şekil 4.23: 1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> ile farklı sürelerde çalkalanarak elde edilmiş HCLT'den hazırlanan katalizörlerin aktivite değişimleri

Tablo 4.15: 70°C'de 1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> ile farklı sürelerde çalkalanarak elde edilmiş HCLT'den hazırlanan katalizörlerin T<sub>50</sub>, T<sub>90</sub>, T<sub>100</sub> ve %CO<sub>2(max)</sub>-T<sub>(max)</sub>(°C) değerleri

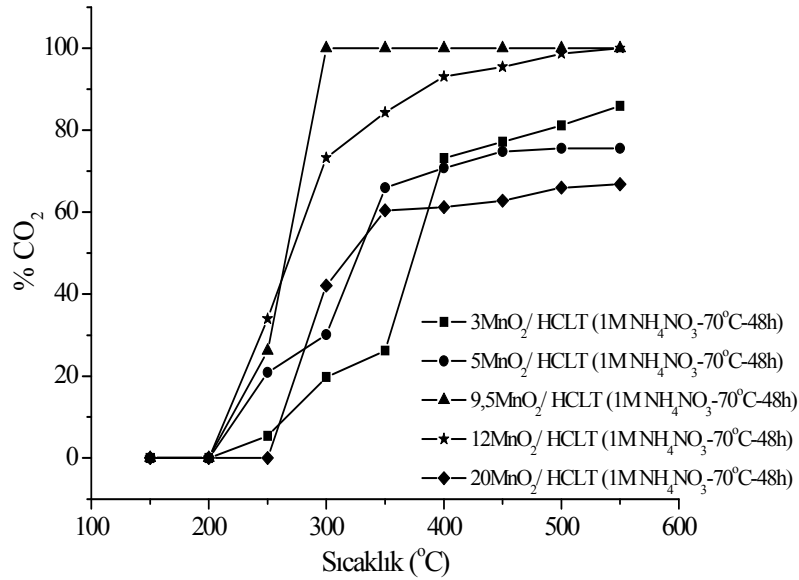
Katalizör	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>90</sub> (°C)	T <sub>100</sub> (°C)	%CO <sub>2(max)</sub> -T <sub>(max)</sub> (°C)
9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-1,5h)	322	-	-	66,78-400
9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-6h)	378	-	-	62,80-550
9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-12h)	340	-	-	83,15-400
9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-24h)	364	-	-	69,3-550
9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h)	266	293	350	100-350
9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-72h)	280	333	450	100-450

Denemeler sonrası, iyon değiştirme parametrelerinden 70°C çalkalama sıcaklığında, 48 saat, 1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> çözeltisi ile yapılan iyon değiştirme işlemi sonrası hazırlanan katalizörlerin diğer iyon değiştiricilere (NaCl, NH<sub>4</sub>Cl), sıcaklık (30°C) ve çalkalama süresine (1,5-6-12-24-48-72 saat) kıyasla aktivite açısından daha iyi sonuç verdiği

görülmüştür. Çalışmanın devamında, 70°C çalkalama sıcaklığı, 48 saat çalkalam süresi ve 1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> çözeltisi ile yapılan iyon değişiminden elde edilen HCLT destek malzemesi kullanılması uygun görülmüştür.

#### 4.9.5 Metal Oksit Yüklemesinin Katalitik Aktivite Değişimi Üzerindeki Etkisi

1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> çözeltisi ile klinoptilolit 48 saat 70°C’de yapılan iyon değişimi ile elde edilen HCLT destek malzemesine farklı metal oksit yüzdelerinde mangan nitrat çözeltisi emdirilmiştir. Hazırlanmış katalizörlerin toluenin yanma reaksiyonunda gösterdiği aktivite değişimleri Şekil 4.24’te görülmektedir.



Şekil 4.24: Farklı % MnO<sub>2</sub> yüklemelerinde hazırlanmış katalizörlerin aktivite değişimleri

Aktivite sonuçları incelendiğinde, katalizörün içerdiği metal oksit yüzdesinin artırılmasıyla aktivitenin arttığı ancak belli bir metal oksit yükleme değerinden sonra aktivitenin azaldığı görülmüştür. 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT ile 266°C’de %100 CO<sub>2</sub> dönüşümü elde edilebilirken metal oksit yüzdesinin %12’ye artırılmasıyla hazırlanan 12MnO<sub>2</sub>/HCLT katalizörü ile 300°C’de %73,26 CO<sub>2</sub> dönüşümü edilebilmiştir. Ayrıca metal oksit yüzdesinin %9,5’tan %12’ye artırılmasıyla T<sub>50</sub> değeri 266 °C’den 271°C’ye yükselmiştir. Daha fazla metal oksit yüklemelerinde ise, hazırlanan 20MnO<sub>2</sub>/HCLT katalizörü ile 300°C’de %42,8 CO<sub>2</sub> dönüşümü elde edilebilmiştir. Ayrıca T<sub>50</sub> değeri 322



°C'ye kadar yükselmiştir. Bunun nedeni, klinoptilolit yüzeyinde MnO<sub>2</sub> yüklemesi arttıkça MnO<sub>2</sub>'nin kil yüzeyine yığılma eğilimi gösterme isteğinde olmasından kaynaklanmaktadır. Düşük yüklemelerde ise, MnO<sub>2</sub>'nin klinoptilolit kanallarında homojen bir dağılım gerçekleştirilmesi sayesinde daha iyi katalitik aktivite elde edilebilmiştir [78]. Farklı Fe içeriklerinde HZSM-5 ve HZSM-12 zeolit destekli hazırlanmış katalizörlerin NO'nun seçimli katalitik indirgenme reaksiyonunda gösterdikleri aktiviteler karşılaştırılmıştır. Mesopor zeolit desteği üzerine %6'dan fazla Fe yüklemelerinde dönüşümün azaldığı görülmüştür. Aktivitedeki bu fark, mesopor zeolit yüzeyinde ürün ve reaktanların daha iyi difüze olduğu diğer bir deyişle, Fe partiküllerinin yüzeye daha iyi dağıldığı şeklinde açıklanmaktadır [79]. Bu çalışmaya benzer olarak, bu tez çalışmasında da Toluenin katalitik yanma reaksiyonunda farklı metal oksit yüklemelerinde hazırlanmış katalizörlerin aktivite testleri sonrası %CO<sub>2</sub>, T<sub>50</sub>, T<sub>90</sub> ve T<sub>100</sub> değerleri dikkate alındığında kil yüzeyine %9,5 MnO<sub>2</sub> yüklemesi optimum bir değer olarak kabul edilmiştir.

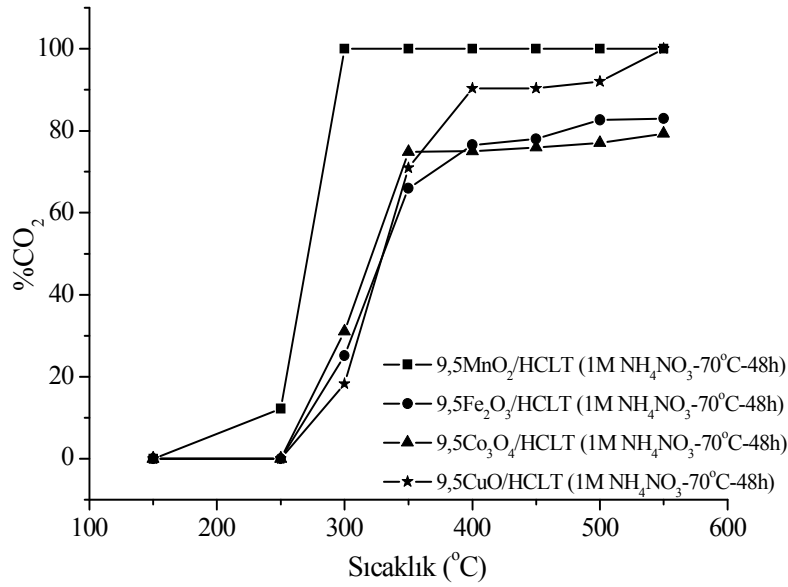
Tablo 4.16: HCLT'den hazırlanan farklı MnO<sub>2</sub> yüzdesine sahip katalizörlerin T<sub>50</sub>, T<sub>90</sub>, T<sub>100</sub> ve %CO<sub>2(max)</sub>-T<sub>(max)</sub> (°C) değerleri

Katalizör	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>90</sub> (°C)	T <sub>100</sub> (°C)	%CO <sub>2(max)</sub> -T <sub>(max)</sub> (°C)
3MnO <sub>2</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h)	376	-	-	85,91-550
5MnO <sub>2</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h)	328	-	-	75,55-500
9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h)	266	293	300	100-300
12MnO <sub>2</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h)	271	384	550	100-550
20MnO <sub>2</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h)	322	-	-	66,8-550

Test edilen katalizörlerin her birinin T<sub>50</sub> değerine ulaştığı ancak 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT ve 12MnO<sub>2</sub>/HCLT katalizörlerinin T<sub>90</sub> değerine de ulaştığı görülmüştür. Ancak 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT katalizörü 12MnO<sub>2</sub>/HCLT katalizörüne göre daha düşük sıcaklıkta %90 CO<sub>2</sub> dönüşümüne ulaşılabilmiştir.

#### 4.9.6 Farklı Metal Oksit İçerikli Katalizörlerin Aktivite Değişimi Üzerindeki Etkisi

1M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  çözeltisiyle farklı sürelerde yapılan iyon değişimi sonrası asit formunda elde edilmiş (HCLT) destek malzemesine farklı metal nitrat çözeltilerinin emdirilmesiyle hazırlanmış katalizörlerin aktivite değişimleri Şekil 4.25'te görülmektedir.



Şekil 4.25: HCLT'den hazırlanan %9,5 farklı metal oksit içeren katalizörlerin aktivite değişimleri

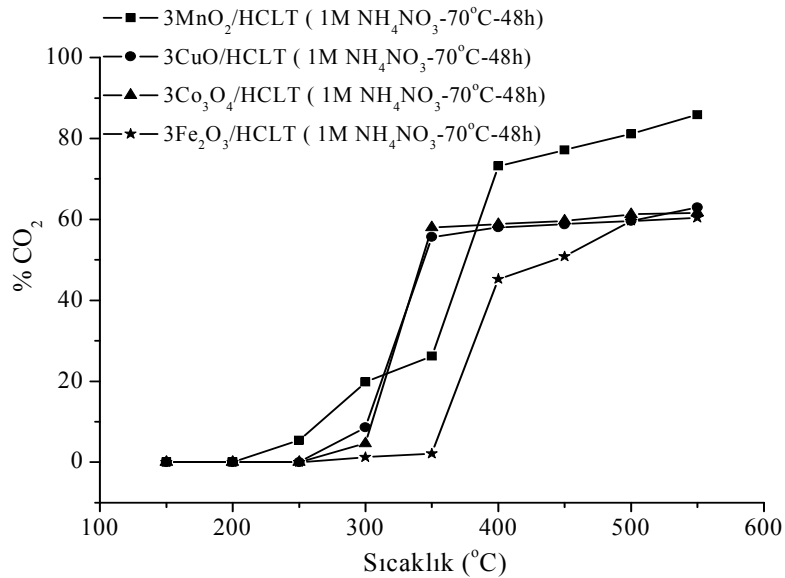
Elde edilen verilere göre 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT katalizörü ile 266°C'de %50 CO<sub>2</sub> dönüşümü elde edilmiştir. Aynı sıcaklıkta 9,5CuO/HCLT, 9,5Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HCLT ve 9,5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HCLT katalizörleri ile sırasıyla %18,29, %31,04 ve %25,18 CO<sub>2</sub> dönüşümleri elde edilebilmiştir. Ayrıca katalizörlerin T<sub>50</sub> değerlerine göre aktivite performansı 9,5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HCLT < 9,5Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HCLT ≈ 9,5CuO/HCLT < 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT sırasında artmış olup 9,5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HCLT ve 9,5Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HCLT katalizörleri ile T<sub>90</sub> değerine ulaşamamıştır. Bu sonuç katalizörün kristalit boyutlarıyla da doğru orantılı olup en yüksek toplam asitlik değeri ve kristalit boyutuna sahip 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT katalizörü ile en iyi aktivite sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca TPR-TPO analizleri sonrasında en iyi indirgenme potansiyeli 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT katalizörü ile elde edilmiştir. Bu durum MnO<sub>2</sub>'nin diğer metal oksit katalizörlere göre oksijence zengin ortam ile daha iyi oksijen alışverişi

yapabildiğini göstermekte olup bu özelliği sayesinde diğer katalizörlere göre düşük sıcaklıklarda daha yüksek %CO<sub>2</sub> değerlerine ulaşılabilmiştir. Tablo 4.17’de bu katalizörlere ait T<sub>50</sub>, T<sub>90</sub>, T<sub>100</sub> ve %CO<sub>2(max)</sub>-T<sub>(max)</sub>(°C) değerleri görülmektedir.

Tablo 4.17: HCLT’den hazırlanan farklı metal oksit içeren katalizörlerin T<sub>50</sub>, T<sub>90</sub>, T<sub>100</sub> ve %CO<sub>2(max)</sub>-T<sub>(max)</sub>(°C) değerleri

Katalizör	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>90</sub> (°C)	T <sub>100</sub> (°C)	%CO <sub>2(max)</sub> -T <sub>(max)</sub> (°C)
9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h)	266	293	300	100-300
9,5CuO/HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h)	330	400	550	100-550
9,5Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h)	320	-	-	79,27-550
9,5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h)	331	-	-	83-450

%9,5 metal oksit yüzdesinin yanında %3 metal oksit içeriğine sahip HCLT destekli katalizörler de hazırlanarak metal oksit yüzdesi değişiminin aktivite üzerindeki etkisi incelenmiştir. Elde edilen aktivite değişimleri Şekil 4.26’da görülmektedir.



Şekil 4.26: HCLT ‘den hazırlanan %3 metal oksit içeren katalizörlerin aktivite değişimleri

Elde edilen verilere göre,  $3\text{MnO}_2/\text{HCLT}$  katalizörü,  $3\text{CuO}/\text{HCLT}$  ve  $3\text{Co}_3\text{O}_4/\text{HCLT}$  katalizörlerinden daha yüksek  $T_{50}$  değerine sahip olmasına rağmen bu katalizörlere göre daha yüksek  $\% \text{CO}_2$  dönüşümü elde edilebilmiştir.  $3\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{HCLT}$  katalizörü ile en düşük  $\% \text{CO}_2$  dönüşümü elde edilebilmiştir. Buna göre  $\%9,5$  metal oksit içerikli katalizörler ile  $\%3$  metal oksit içerikli katalizörlerin aktivite sonuçlarının uyumlu olduğu görülmektedir. Yani  $\text{MnO}_2$  aktif fazına sahip katalizörlerin, toluenin katalitik yanma reaksiyonunda daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Tablo 4.18’de katalizörlere ait  $T_{50}$ ,  $T_{90}$ ,  $T_{100}$  ve  $\% \text{CO}_{2(\text{max})}-T_{(\text{max})}(\text{°C})$  değerleri görülmektedir.

Tablo 4.18:  $70\text{°C}$ ’de  $1\text{M NH}_4\text{NO}_3$  ile farklı sürelerde çalkalanarak elde edilmiş  $\text{NaCLT}$ ’den hazırlanan  $\%3$  metal oksit içeren katalizörlerin  $T_{50}$ ,  $T_{90}$ ,  $T_{100}$  ve  $\% \text{CO}_{2(\text{max})}-T_{(\text{max})}(\text{°C})$  değerleri

Katalizör	$T_{50}$ ( $\text{°C}$ )	$T_{90}$ ( $\text{°C}$ )	$T_{100}$ ( $\text{°C}$ )	$\% \text{CO}_{2(\text{max})}-T_{(\text{max})}(\text{°C})$
$3\text{MnO}_2/\text{HCLT}$ ( $1\text{M NH}_4\text{NO}_3-70\text{°C}-48\text{h}$ )	376	-	-	85,91-550
$3\text{CuO}/\text{HCLT}$ ( $1\text{M NH}_4\text{NO}_3-70\text{°C}-48\text{h}$ )	344	-	-	63,1-550
$3\text{Co}_3\text{O}_4/\text{HCLT}$ ( $1\text{M NH}_4\text{NO}_3-70\text{°C}-48\text{h}$ )	342	-	-	61,6-550
$3\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{HCLT}$ ( $1\text{M NH}_4\text{NO}_3-70\text{°C}-48\text{h}$ )	440	-	-	60,41-550

#### 4.9.7 Katalizör Deaktivasyon Çalışmaları

Katalizör deaktivasyonunu incelemek amacıyla 550°C’ de reaksiyon tamamlandıktan sonra kullanılmış katalizörler 350°C ve 450°C sıcaklıkları için tekrar test edilmişlerdir. Tablo 4.19’da toluenin yanma reaksiyonu sırasında (aktivite) ve yanma reaksiyonu sonrası (deaktivite) elde edilen %CO<sub>2</sub> dönüşümleri verilmiştir.

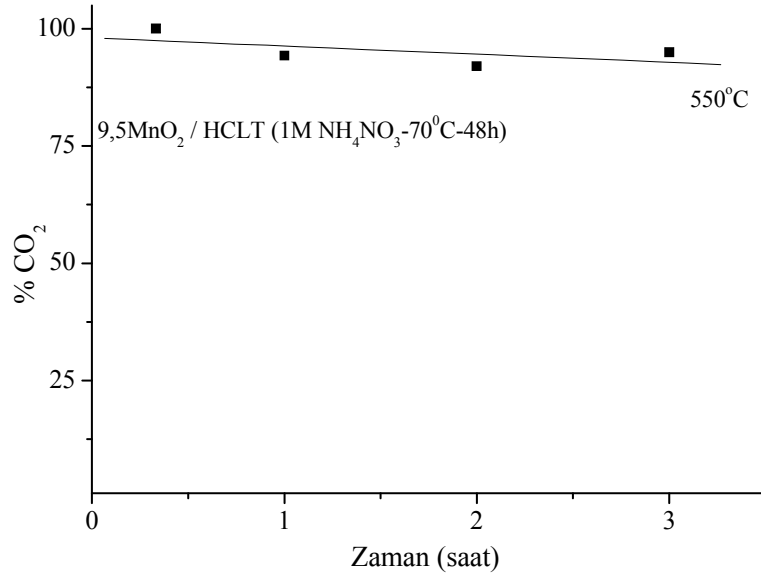
Tablo 4.19: Katalizörlere ait 350 ve 450°C’deki aktivite ve deaktivite sonuçları

Katalizör	Aktivite (350-450°C)	Deaktivite (350-450°C)
9,5MnO <sub>2</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h)	100-100	99,23-100
9,5CuO/HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h)	70,96-90,36	54,16-67,79
9,5Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h)	74,84-75,9	68,74-65,14
9,5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HCLT (1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -70°C-48h)	65,97-78	64,3-68,74

Elde edilen sonuçlara göre 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT kullanılmış katalizörü ile elde edilen dönüşüm değerlerinin, taze katalizörlerle elde edilen dönüşüm değerlerinden çok farklı olmadığı anlaşılmıştır. Diğer katalizörlerde ise bu değişimin daha fazla olduğu yani katalizörlerin bir miktar aktivite kaybı verdiği görülmüştür. Bu sonuçlar, kullanılmış katalizörlerin reaksiyon sonrasında da halen yapısında metal oksit içerdiğini ve yanma reaksiyonunu gerçekleştirebildiğini göstermektedir. Ayrıca kullanılmış katalizörün TG analizlerinde fazla miktarda kok oluşumunun gerçekleşmediği, TPR analizlerinde de katalizörün oksit yapı içerdiği, yani yanma reaksiyonu sonrası da metal oksit yapısını koruduğu görülmüştür.

#### 4.9.8 Stabilite Çalışması

Katalizörlerin aktivite testlerinin yanında  $9,5\text{MnO}_2/\text{HCLT}$  katalizörün kararlılığını incelemek açısından, katalizör  $500^\circ\text{C}$  sabit sıcaklıkta farklı sürelerde test edilmiş ve bu aktivite değişimi 3 saat boyunca takip edilmiştir. Aktivite testi sonrası  $\% \text{CO}_2$  dönüşümleri Şekil 4.27’de görülmektedir.

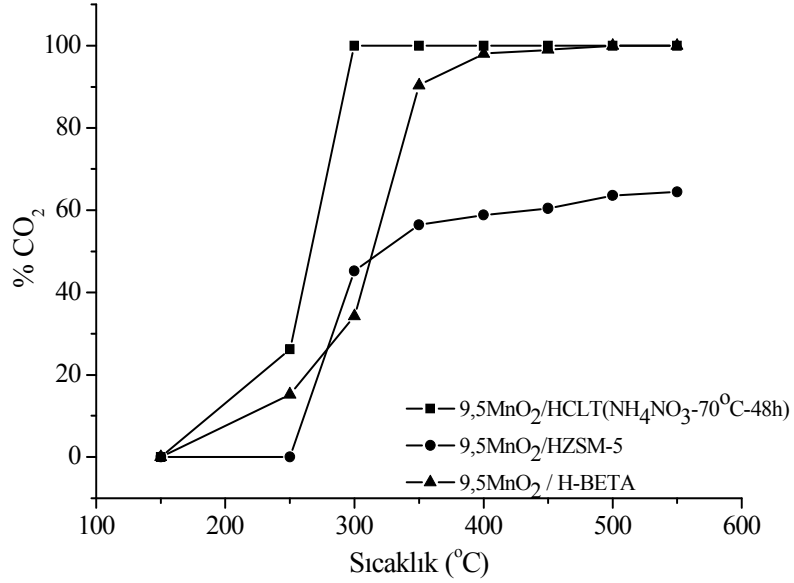


Şekil 4.27:  $9,5\text{MnO}_2/\text{HCLT}$  ( $1\text{M NH}_4\text{NO}_3$ - $70^\circ\text{C}$ -48h) katalizörüne ait stabilite değişimi

$500^\circ\text{C}$  de 3 saat sonra katalizörün aktivitesinde %5 kadar bir azalma meydana gelmiştir. Buna göre, katalizörün reaksiyon sonrası aktivitesini yitirmediği sonucuna varılarak kararlılığını koruduğu ve uzun süre kullanıma uygun olduğu görülmüştür.

#### 4.9.9 Ticari Zeolit ve Klinoptilolit Desteğinin Aktivite Üzerindeki Etkisi

Şekil 4.28'de  $9,5\text{MnO}_2/\text{HCLT}$ ,  $9,5\text{MnO}_2/\text{HZSM-5}$  ve  $9,5\text{MnO}_2/\text{H-BETA}$  katalizörlerinin toluenin yanma reaksiyonunda gösterdiği aktivite performansları görülmektedir.



Şekil 4.28:  $9,5\text{MnO}_2/\text{HCLT}$ ,  $9,5\text{MnO}_2/\text{HZSM-5}$  ve  $9,5\text{MnO}_2/\text{H-BETA}$  katalizörlerinin aktivite değişimi

Klinoptilolite ek olarak, amonyum betanın ve amonyum HZSM-5'in 4 saat  $500^\circ\text{C}$ 'de kalsinasyonu ile elde edilen asit formundaki H-BETA ve HZSM-5 de destek malzemesi olarak kullanılarak %9,5  $\text{MnO}_2$  içeriğine sahip olacak şekilde farklı destekli katalizörler hazırlanmıştır. Aktivite testine tabi tutulan bu katalizörlerin performansları karşılaştırıldığında  $9,5\text{MnO}_2/\text{HCLT}$  katalizörünün %100 dönüşüme ulaştığı  $266^\circ\text{C}$ 'de  $9,5\text{MnO}_2/\text{HZSM-5}$  katalizörünün %45,4,  $9,5\text{MnO}_2/\text{H-BETA}$  katalizörünün ise %35  $\text{CO}_2$  dönüşüm değerine ulaştığı görülmüştür. Aktiviteleri karşılaştırmak amacıyla, katalizörlerin kok oluşumları TG bozunma eğrilerinden hesaplanmıştır.  $9,5\text{MnO}_2/\text{H-BETA}$  katalizörü için %2,31,  $9,5\text{MnO}_2/\text{HZSM-5}$  katalizörü için ise %1,33 oranında kok oluşumu görülmüştür.  $9,5\text{MnO}_2/\text{H-BETA}$  katalizöründe güçlü asit sitelerinin varlığı kriting ve deaktivasyon reaksiyonlarını hızlandırmaktadır ve böylece yüksek kok

miktarı elde edilmektedir. Tablo 4.20’de katalizörlere ait  $T_{50}$ ,  $T_{90}$ ,  $T_{100}$  ve  $\%CO_{2(max)}-T_{(max)}(^{\circ}C)$  değerleri görülmektedir.

Tablo 4.20:  $9,5MnO_2/HCLT$ ,  $9,5MnO_2/HZSM-5$  ve  $9,5MnO_2/H-BETA$  katalizörlerine ait  $T_{50}$ ,  $T_{90}$ ,  $T_{100}$  ve  $\%CO_{2(max)}-T_{(max)}(^{\circ}C)$  değerleri

Katalizör	$T_{50}$ ( $^{\circ}C$ )	$T_{90}$ ( $^{\circ}C$ )	$T_{100}$ ( $^{\circ}C$ )	$\%CO_{2(max)}-T_{(max)}(^{\circ}C)$
$9,5MnO_2/HCLT$	266	293	300	100–300
$9,5MnO_2/H-BETA$	314	350	500	100-478
$9,5MnO_2/HZSM-5$	323	-	-	64,39-550

Hazırlanan katalizörlerde  $9,5MnO_2/HCLT$ ’nin diğer metal oksit içelikli katalizörlere ve ZSM-5, BETA gibi ticari zeolitlere göre toluen oksidasyonunda daha aktif rol oynamasının sebebi,  $MnO_2$  yapısının kil yüzeyine daha iyi dağılmış olması ve  $MnO_2$ ’nin destek malzemesiyle daha iyi bir etkileşim içerisinde olmasından kaynaklanmaktadır.



## 5.TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada uçucu organik bileşiklerden biri olan toluenin katalitik oksidasyonu gerçekleştirilmiş ve yapısal açıklamalar getirilmiştir. Bu amaca yönelik olarak, destekli geçiş metal oksitli katalizörler geliştirilerek, destek malzemesi olarak ülkemizde doğal olarak bulunan klinoptilolit kullanılmıştır. Klinoptilolit NaCl, NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> gibi farklı iyon değiştiricilerle hem sodyum formu hem de asit formu hazırlanıp, metal oksitlerin emdirilmesiyle sentezlenen katalizörlerin toluenin katalitik oksidasyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yanma reaksiyonu sonunda elde edilen ürünler CO<sub>2</sub> ve su olup katalizörlerin aktivitesi, elde edilen yanma eğrisinden T<sub>50</sub> ve T<sub>90</sub> değerlerine göre karşılaştırılmıştır.

Karakterizasyon çalışmalarında, elde edilen katalizörlerdeki % metal oksit içerikleri yapıda olması gereken gerçek değerler ile karşılaştırıldığında, miktarların birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Elde edilen analiz sonuçları, metal çözeltilerinin zeolit yapısına iyi derecede katıldığını ve yapıdaki iyon değişiminin yüksek olduğunu göstermiştir.

Farklı başlangıç tuzlarıyla emdirme yöntemi kullanılarak %9,5 metal oksit içeriği ve farklı MnO<sub>2</sub>'e sahip olacak şekilde hazırlanmış katalizörlerin yüzey alanlarına bakıldığında MnO<sub>2</sub>'nin katalizör yapısındaki miktarı azaldıkça yüzey alanının arttığı görülmüştür. Yani fazla metal oksit yüklemesi kilin gözeneklerinin kapanması nedeniyle yüzey alanında azalmaya neden olmuştur.

Asit formunda hazırlanmış HCLT (1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-70°C-48h) destek malzemesi kullanılarak emdirme yöntemiyle hazırlanmış aynı metal oksit yüzdesine sahip katalizörlerin yüzey alanlarının sıralaması 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT (55 m<sup>2</sup>/gr)<9,5CuO/HCLT (63 m<sup>2</sup>/gr)<9,5Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HCLT (182 m<sup>2</sup>/gr)<9,5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HCLT (258 m<sup>2</sup>/gr) şeklinde belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 9,5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HCLT katalizörünün yüksek yüzey

alanına sahip olması,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 'in diğer katalizörlerdeki metal oksitlere göre HCLT (1M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -70°C-48h) destek malzemesi yüzeyine daha iyi dağılmasından kaynaklandığına işaret etmektedir. Ayrıca  $\text{MnO}_2$  katalizörleri için metal oksit yüklemesi arttıkça yüzey alanının azaldığı görülmüştür. Ancak, katalitik aktivite üzerinde yüksek toplam yüzey alanından çok yüzeydeki aktif merkez sayısının daha önemli olduğu bilinmektedir. 9,5 $\text{MnO}_2$ /HCLT (1M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -70°C-48h) katalizörü en düşük yüzey alanına sahip olmasına rağmen diğer katalizörlere göre toluenin yanma reaksiyonunda yüksek  $\text{CO}_2$  ve düşük yanma sıcaklığı elde edilmesi HCLT yüzeyindeki aktif merkezlerin daha etkin olduğunu göstermektedir.

Ayrıca asit formundaki klinoptilolite manganın emdirilmesi, mikro gözenek yapısında büyük değişikliklere neden olmuştur. Elde edilen sonuçlara göre 9,5 $\text{MnO}_2$ /HCLT (1M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -70°C-48h) katalizöründe, metal içeriği olmayan HCLT formuna göre mikro gözenek alanı ve hacminin azaldığı görülmüştür. Bu etki, zeolitin gözenek ve kanalları içindeki fazla sayıda alüminyum türlerinin iskelet yapısından ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  yapısına dönüşüm) ve metal oksidin varlığından kaynaklanmaktadır. Bunun sonunda, mikro gözenekler azalırken daha geniş porlarda bir artma meydana gelmektedir. Bu değişim, dehidroksilasyon nedeniyle zeolitin iskeletinden alüminyumun uzaklaşması ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  yapısına dönüşüm) ve Si-O-Al bağlarının hidrolizi sonucu meydana gelmektedir.

Katalizörlere ait TG eğrilerinde toplam ağırlık kaybı değişiminin, 9,5 $\text{MnO}_2$ /HCLT<9,5 $\text{Co}_3\text{O}_4$ /HCLT<9,5 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /HCLT<9,5 $\text{CuO}$ /HCLT sırasında olduğu görülmüştür. Kurutma işlemi sonrası katalizörlerde yapılan ısıl bozunmalarda; yapıdaki nem, kristal suyu ve metal nitratın nitratları uzaklaşmıştır. Ağırlık kayıpları 750°C'ye kadar devam etmiştir. Genellikle 500°C'ye kadar ağırlık kayıpları gerçekleştiği ve bu değerden sonra çok az miktarda ağırlık kayıpları gerçekleştiği için kalsinasyon sıcaklığı 500°C olarak seçilmiştir. Farklı mangan oksit yüklemelerinde hazırlanmış katalizörlerde, katalizörün içerdiği metal oksit oranı arttıkça ağırlık kaybının da arttığı görülmüştür. Bunun nedeni, metal oksit yüzdesini arttırmak için destek malzemesine emdirilen mangan nitrat miktarının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Ayrıca katalizör yapısındaki kok oluşumunu belirlemek amacıyla, en iyi aktivite sonucunu veren  $9,5\text{MnO}_2/\text{HCLT}$  ( $1\text{M NH}_4\text{NO}_3-70^\circ\text{C}-48\text{h}$ ) katalizörünün taze ve aktivite testi sonrası (kullanılmış) örneklerinin termal bozunma eğrileri elde edilmiştir. Buna göre kalsinasyon (taze) sonrası ve reaksiyonda kullanılmış (aktivite sonrası) katalizörün ağırlık kayıplarının birbirine yakın değerinde olduğu görülmüştür. Bu sonuç, yanma reaksiyonu sonrası katalizörde kok oluşumunun yok denecek kadar az gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca aktiviteleri karşılaştırmak amacıyla, ticari zeolitlerle hazırlanmış  $9,5\text{MnO}_2/\text{H-BETA}$  ve  $9,5\text{MnO}_2/\text{HZSM-5}$  katalizörlerindeki kok oluşumları incelenmiş ve bu ticari zeolit destek malzemelerinin gerek yüksek asitliklerinden ve gerekse por şekil ve hacimlerinden dolayı porlarda kok oluşumu gerçekleşmiştir. Yüzeyde karbon birikimi, ticari zeolitlerle hazırlanmış  $9,5\text{MnO}_2/\text{H-BETA}$  ve  $9,5\text{MnO}_2/\text{HZSM-5}$  katalizörlerinin  $\text{CO}_2$  dönüşümü ve  $T_{50}/T_{90}$  değerleri açısından yerli zeolit ile hazırlanmış  $9,5\text{MnO}_2/\text{HCLT}$  katalizörüne göre daha düşük aktivite göstermelerine neden olmuştur.

İşlem görmemiş klinoptilolit ( $90\ \mu\text{m}$ ), amonyum nitratla  $70^\circ\text{C}$ 'deki su banyosunda 48 saat çalkalanmasıyla elde edilen HCLT ( $1\text{M NH}_4\text{NO}_3-70^\circ\text{C}-48\text{h}$ ) ve bu HCLT'den hazırlanan  $9,5\text{MnO}_2/\text{HCLT}$  infrared spektrumlarında  $3454$  ve  $3636\ \text{cm}^{-1}$ 'de suyun simetrik ve asimetrik titreşimlerini görülmüştür. Klinoptilolit yapısına mangan oksidin girmesiyle  $669\ \text{cm}^{-1}$  ve  $722\ \text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki piklerin şiddeti azalmış,  $466\ \text{cm}^{-1}$  ve  $790\ \text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki piklerin ise daha düşük frekansa doğru kaymalar gerçekleştirdiği görülmüştür. FT-IR spektrumları yeni bir  $\text{MnO}_2$  kristalin fazının varlığını veya Mn-klinoptilolit kovalent bağının oluştuğunu göstermezken, oluşan yeni yapının klinoptilolit temel yapısını koruduğunu anlaşılmaktadır. Mangan emdirilerek elde edilen katalizörde, yapıdaki manganın varlığından dolayı yapısal titreşimlerin çok az gerçekleştirilebilmesi veya gerçekleştirilememesinden dolayı bu bölgedeki piklerde sadece kaymalar değil aynı zamanda piklerin şiddetlerinde azalmalar hatta kaybolmalar gözlemlenmiştir. Mn-klinoptilolit sentezinde yüzey grupları hidrojenlerini kaybetmekte ve negatif olarak yüklenirler ve  $\text{Mn}^{+2}$  iyonları bu negative yüklü sitelere katılırlar.

Katalizörlerinin SEM resimleri incelendiğinde,  $9,5\text{MnO}_2/\text{HCLT}$  katalizöründe kil yüzeyindeki taneciklerin ufak ve homojen bir dağılım içerisinde olduğu görülmüştür. Bu sonuç, yüzeydeki  $\text{MnO}_2$ 'nin klinoptilolit ile etkileşiminin iyi derecede olduğunu

göstermektedir. Diğer katalizörlere ait SEM resimlerinde ise taneciklerin kümelenmiş bir şekilde büyüdüğü, irili ufaklı görünümüne sahip olup homojen bir dağılım gerçekleştirmediği görülmüştür. Ayrıca EDS analizleri sonrası yapıdaki metal miktarının AAS sonuçları ile uyum içinde olduğu anlaşılmıştır.

X-ray difraktometrede spektrumu alınan klinoptilolit kristalin yapıya sahip olduğu görülmüştür. Bütün XRD analiz sonuçları incelendiğinde, zeolit yapısının dışında, ortorombik  $Fe_2O_3$  (JCPS 33-0664), kübik  $Co_3O_4$  (JCPS 42-1467), tetragonal  $MnO_2$  (JCPS 44-0141),  $CuO$  (JCPS 48-1584) yapılarının varlığı da tespit edilmiştir.

Aynı metal oksit yüzdeleri fakat farklı metal oksit içeren katalizörlerin kristalit boyutlarının  $9,5MnO_2/HCLT > 9,5CuO/HCLT > 9,5Co_3O_4/HCLT > 9,5Fe_2O_3/HCLT$  sırasında olduğu görülmüştür. Aynı destekli farklı  $MnO_2$  yüzdesine sahip katalizörlerin kristalit boyutlarının ise,  $20MnO_2/HCLT > 12MnO_2/HCLT > 9,5MnO_2/HCLT > 5MnO_2/HCLT > 3MnO_2/HCLT$  şeklinde olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuçlardan metal oksit yüklemesi arttıkça katalizörün kristalit boyutunun arttığı görülmüştür. Ayrıca katalizörlerin %90'dan fazla kristaliniteye sahip olduğu görülmüştür.

Taze  $9,5MnO_2/HCLT$  ve reaksiyonda kullanılmış  $9,5MnO_2/HCLT$  katalizörlerinin XRD spektrumları incelendiğinde, taze katalizör ve reaksiyon sonrası kullanılmış katalizörün kristalit boyutlarında bir değişim olmadığı yani reaksiyonda kullanılmış katalizörün oksit yapısını koruduğu gözlemlenmiştir.

1M  $NH_4NO_3$  iyon değiştiricisi ile hazırlanmış katalizörlerin kristalit boyutları incelendiğinde  $MnO_2$ 'nin kristalit boyutunun çalkalama süresinin artmasıyla yükseldiği görülmüştür. Bunun yanında farklı iyon değiştiriciler ( $NH_4Cl$ ,  $NaCl$ ) ile 48 saat çalkalanarak hazırlanmış katalizörlerin kristalit boyutları karşılaştırıldığında,  $NH_4NO_3$  ile muamele edilerek hazırlanmış katalizörün  $MnO_2$  kristalit boyutunun diğer iyon değiştiricilerle ( $NH_4Cl$ ,  $NaCl$ ) hazırlanmış katalizörlerin kristalit boyutlarına göre kristalit boyutlarının daha büyük olduğu görülmüştür.

Katalizörlerin indirgenme davranışlarını incelemek amacıyla yapılan TPR analizlerinde,  $362^\circ C$  ve  $468^\circ C$  sıcaklıklarında  $9,5MnO_2/NaCLT$  (0,1M  $NaCl$ - $T_{oda}$ -1,5h)

katalizörüne ait iki indirgenme basamağı gözlenmiş olup indirgenme  $MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO$  şeklinde gerçekleşmiştir. Kullanılmış katalizörün TPR profilinde ise herhangi bir indirgenme piki görülmemiştir. Yani katalizörün oksit yapı içermeyerek yanma reaksiyonu sırasında metal yapıya indirgenmediği anlaşılmıştır. Bu durumun, metal oksit ve killerin birbirleriyle oluşturduğu etkileşimin iyi olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Farklı  $MnO_2$  içeriğine sahip katalizörlerin indirgenme profillerinden, katalizörün metal oksit yüzdesi arttıkça indirgenme pik alanlarında artma gözlemlenmiş olup alanlardaki bu artış katalizöre ait aktif fazın da artmış olduğunu göstermektedir.  $3MnO_2/HCLT$ ,  $5MnO_2/HCLT$ ,  $9,5MnO_2/HCLT$ ,  $12MnO_2/HCLT$  ve  $20MnO_2/HCLT$  katalizörlerinin TRR profilinde iki basamakta indirgenme piki görülmüştür.  $20MnO_2/HCLT$  katalizöründe  $356$  ve  $459^\circ C$ 'lerde,  $12MnO_2/HCLT$  katalizöründe  $359$  ve  $475^\circ C$ 'lerde,  $9,5MnO_2/HCLT$  katalizöründe  $370$  ve  $458^\circ C$ 'lerde,  $5MnO_2/HCLT$  katalizöründe ise  $366$  ve  $459^\circ C$ 'lerde maksimum indirgenme sıcaklıkları elde edilmiştir.  $3MnO_2/HCLT$  katalizörünün TPR profilinde ise diğer katalizörlerin keskin piklerine nazaran  $360$  ve  $460^\circ C$ 'lerde geniş iki pik görülmektedir. Bu farklılık,  $MnO_2$ 'nin kil yüzeyine oldukça dağılmış kümeler halinde bulunmasından ya da izole olmuş mangan iyonlarıyla kil arasında güçlü bir etkileşimin olmasından kaynaklanmaktadır. Kil yüzeyine  $9,5MnO_2$  yüklemesinden sonra,  $12MnO_2/HCLT$  ve  $20MnO_2/HCLT$  katalizörlerinde ilk maksimum indirgenme sıcaklıklarının biraz daha düşük sıcaklıklara kaydığı görülmüştür. Bu durum ise, bu katalizörlerde kil yüzeyinin yoğun bir şekilde metal oksit ile kaplanması sonucu, destek malzemesiyle  $MnO_2$  arasındaki etkileşimin zayıf olduğunu açıklanmaktadır.

Reaksiyonda kullanılmış  $9,5MnO_2/HCLT$  katalizörü  $392^\circ C$  ve  $465^\circ C$ 'lerde, taze  $9,5MnO_2/HCLT$  katalizörü ise  $372^\circ C$  ve  $458^\circ C$ 'lerde olmak üzere iki indirgenme basamağı vermiştir. Kullanılmış katalizörün indirgenme sıcaklık değerleri taze  $9,5MnO_2/HCLT$  katalizörünün indirgenme sıcaklık değerlerine göre artış göstermiştir. Buna ilaveten, TPR profillerinden indirgenme aşamalarındaki  $H_2$  tüketim miktarlarının değişmesine rağmen katalizörün yapısında halen  $MnO_2$  ve  $Mn_2O_3$  yapılarının korunduğu görülmüştür. Ancak taze ve kullanılmış katalizördeki bu  $H_2$  tüketim

değişimi, toluenin katalitik aktivitesi sırasında meydana gelen redoks reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Buna göre iki katalizör karşılaştırıldığında kullanılmış katalizörde ilk aşamada oksit yapının Toluenle reaksiyon sonrası azaldığı, ikinci aşamada ise meydana gelen bu boşluğun oksijen transferi ile tekrardan doldurulduğu düşünülmektedir. Kullanılmış  $9,5\text{MnO}_2/\text{NaCLT}$  ( $0,1\text{M NaCl}-70^\circ\text{C}-1,5\text{h}$ ) katalizörünün oksit yapı içermediği yani indirgenmediği görülmüşken, kullanılmış  $9,5\text{MnO}_2/\text{HCLT}$  ( $1\text{M NH}_4\text{NO}_3-70^\circ\text{C}-48\text{h}$ ) katalizöründe ise reaksiyon esnasında katalizörün indirgenmediği anlaşılmıştır. Sonuç olarak, bu katalizörün halen aktivitesini koruduğu ve kil-metal oksit etkileşiminin diğer katalizöre göre daha iyi olduğu söylenebilir.

Diğer metal oksit içeren katalizörlerin TPR profillerinde ise,  $9,5\text{CuO}/\text{HCLT}$  katalizörü  $273$  ve  $307^\circ\text{C}$ 'lerde sırasıyla  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+}$  ve  $\text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}^0$  şeklinde indirgenme basamakları göstermiştir.  $9,5\text{Co}_3\text{O}_4/\text{HCLT}$  katalizörünün TPR profilinde de  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  ve  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$  şeklinde iki indirgenme basamağı görülmekte olup indirgenme sıcaklıkları sırasıyla  $351$  ve  $492^\circ\text{C}$ 'dir.  $9,5\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{HCLT}$  katalizörünün TPR profilinde ise  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$  şeklinde iki indirgenme basamağı görülmekte olup indirgenme sıcaklıkları sırasıyla  $392$  ve  $560^\circ\text{C}$ 'dir.

Ticari zeolitler kullanılarak hazırlanan destekli katalizörlerin TPR analizlerinde  $9,5\text{MnO}_2/\text{H-BETA}$  katalizörü için  $370^\circ\text{C}$  ve  $462^\circ\text{C}$ 'de,  $9,5\text{MnO}_2/\text{HZSM-5}$  katalizörü için ise  $318$  ve  $450^\circ\text{C}$ 'lerde olmak üzere iki adımda indirgenme basamağı elde edilmiştir. HCLT ( $1\text{M NH}_4\text{NO}_3-70^\circ\text{C}-48\text{h}$ ) destek malzemesi ile hazırlanmış  $9,5\text{MnO}_2/\text{HCLT}$  katalizörü ise  $372^\circ\text{C}$  ve  $458^\circ\text{C}$ 'lerde olmak üzere iki indirgenme basamağı vermiştir. Elde edilen bu sonuçlar  $9,5\text{MnO}_2/\text{HCLT}$  katalizörünün TPR profili ile karşılaştırıldığında,  $9,5\text{MnO}_2/\text{HZSM-5}$  katalizörünün daha düşük sıcaklıklarda indirgenme basamağı verdiği görülmüştür. İndirgenme sıcaklığının azalması,  $\text{MnO}_2$  ve destek malzemesi arasındaki ilişkinin zayıf olduğunu göstermektedir. Ancak elde edilen  $\text{H}_2$  tüketim değerlerine bakıldığında  $9,5\text{MnO}_2/\text{HCLT}$  katalizörünün en yüksek  $\text{H}_2$  tüketim değeri verdiğini yani bu katalizörün aktif fazının diğer katalizörlerden daha fazla olduğunu göstermektedir.

TPR denemelerini takiben oda sıcaklığına soğutulan tüm katalizörler, tekrar oksitlenme özelliklerinin incelenmesi amacıyla oksitlenme denemelerine (TPO) tabi tutulmuştur.

Katalizörlerin  $O_2$  tüketim değerlerine bakıldığında indirgenmiş  $9,5MnO_2/HCLT$  ( $1M NH_4NO_3-70^\circ C-48h$ ) katalizörünün harcaması gereken teorik  $0,203 \text{ mmol } O_2/gr_{kat}$  değerine çok yakın bir değer olan  $0,191 \text{ mmol } O_2/gr_{kat}$   $O_2$  tüketim değerini gerçekleştirmiş olduğu yani  $9,5MnO_2/HCLT$  katalizörünün oksijen göçünü en iyi şekilde yapabildiği görülmüştür. Bunun yanında hem  $9,5MnO_2/HCLT$ 'nin hem de diğer katalizörlerinin TPR analizlerindeki  $H_2$  tüketim değerlerinin ve TPO denemelerindeki  $O_2$  tüketim değerlerinin aktivite sonuçları ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Diğer metal oksit katalizörlerde ise  $O_2$  tüketim değerlerinin olması beklenen teorik değerden düşük olduğu ve bu sonucun düşük aktivite göstermeleriyle uyum içerisinde olduğu anlaşılmıştır.

Katalizörlere ait toplam asitlik özelliği n-bütülamın adsorpsiyonu ile gerçekleştirilmiş olup, katalizörlerin asitliğine bağlı olarak üç desorpsiyon adımı görülmüştür.  $117^\circ C$ 'den önce fizisorp olmuş suyun ve n-bütülamının desorpsiyonu,  $300^\circ C$ 'lerde n-bütülamının ayrışması sonucu katalizörün orta kuvvetli asit sitelerinin oluşumu ve  $483-979^\circ C$ 'lerde n-bütülamının kuvvetli asit sitelerine ayrışması görülmüştür.  $HCLT$  ( $1M NH_4NO_3-70^\circ C-48h$ ) destek malzemesi ile hazırlanmış  $9,5MnO_2/HCLT$  katalizöründe en fazla orta kuvvetteki asit sitelerin görülmüştür. Bütün katalizörler zayıf, orta ve kuvvetli asit sitelerine sahiptir. Katalizörler ait toplam asitlik kuvvetleri  $9,5MnO_2/HCLT > 9,5CuO/HCLT > 9,5Co_3O_4/HCLT > 9,5Fe_2O_3/HCLT$  ve  $9,5MnO_2/H-BETA > 9,5MnO_2/HZSM5 > 9,5MnO_2/HCLT$  sırasında değiştiği anlaşılmıştır.

Yüzey asitliği, asidik karaktere sahip katalizörlerin aktivitesinde önemli rol oynamaktadır. Çünkü hidrokarbonların oksidasyon reaksiyonları, moleküllerin bu asidik sitelere adsorplanması ve asidik site ile hidrokarbon arasında gerçekleşen hidrojen transferi vasıtasıyla başlamaktadır. Toplam asitlik analiz sonuçlarına göre,  $MnO_2$  yüklemesine bağlı olarak toplam asitliğin değiştiği görülmüştür.  $MnO_2$  yüklemesinin %3'ten %9,5'a artmasıyla toplam asitliğin de lineer olarak arttığı görülmüştür. Diğer taraftan,  $MnO_2$  yüklemesi % 9,5'tan % 12'ye çıkarıldığı zaman orta ve güçlü asit sitelerin toplamında çok az bir artma görülürken, zayıf asit sitelerde bir azalma kaydedilmiştir. Zayıf asit sitedeki bu azalma, aktivite sonuçlarında  $9,5MnO_2/HCLT$  katalizörüne göre  $9,5MnO_2/HCLT$  katalizöründe görülen aktivite azalması ile uyum içersindedir.  $MnO_2$ 'nin aşırısının yüklemesi durumunda (%9,5'tan %20'ye) hem orta ve

güçlü asit sitelerin toplamında bir azalma hem de zayıf asit sitelerde oldukça yüksek oranda bir azalma kaydedilmiştir.  $MnO_2$ 'in aşırısının kullanılmasıyla daha büyük mangan oksit taneciklerinin oluşumu nedeniyle kilin asit sitelerinin kapanması nedeniyle asidik sitelerde bir azalma olmuştur. Bu sonuca ilaveten, ayrıca  $MnO_2$ 'nin kil yüzeyindeki geniş kümeler oluşturmaya eğilimli olması da toluenin yanma reaksiyonunda oldukça düşük  $CO_2$  dönüşümlerinin elde edilmesine neden olmuştur.

9,5 $MnO_2$ /HCLT (1M  $NH_4NO_3$ -70°C-48h) katalizörüne ait Lewis ve Brønsted asit sitelerinin varlığını belirlemek amacıyla FTIR- $NH_3$ -DRIFT analizi yapılmış ve 1630  $cm^{-1}$  dalga boyunda görülen Lewis asit sitelerinin sıcaklıkla arttığı 1705  $cm^{-1}$  dalga boyunda görülen Brønsted asit sitelerinin ise sıcaklıkla azaldığı görülmüştür. Bu sonuç  $NH_3$  moleküllerinin desorbe olduğunu ve bazı  $NH_4^+$  moleküllerinin katalizöre bağlanmış amonyağa dönüştüğünü göstermiştir. Eğri altındaki alanlar karşılaştırıldığında Lewis asit sitelerinin Brønsted asit sitelerinden daha fazla olduğu görülmüştür.

Aktivite çalışmalarının ilk kısmında, Çalışmalarda ilk olarak elimizde bulunan metal  $Al_2O_3$  destekli %3 metal yüklemesine sahip katalizörler kuru hava akımı altında aktive edilerek Toluenin katalitik yanma reaksiyonunda karşılaştırma amacıyla test edilmişlerdir. 3Ni/ $Al_2O_3$  katalizörü kullanıldığında, sıcaklığın yükselmesiyle % $CO_2$  dönüşümünün arttığı ve 550°C'de %99,50  $CO_2$  dönüşümünün elde edildiği görülmüştür. Ancak 3Pd/ $Al_2O_3$  ticari katalizörü varlığında ise 350 °C'de %55  $CO_2$  dönüşümü elde edilebilmiş ve katalizör 350 °C'den sonra aktivitesini kaybetmiştir. İki ticari katalizör karşılaştırıldığında 3Ni/ $Al_2O_3$  katalizörü varlığında  $T_{50} = 327^\circ C$ ,  $T_{90} = 445^\circ C$  ve 3Pd/ $Al_2O_3$  katalizöründe ise sadece  $T_{50} = 340^\circ C$  elde edilebilmiştir.

Sadece oksit yapıların toluenin yanma reaksiyonunda nasıl aktivite gösterdiğini anlamak amacıyla da, aynı reaksiyon şartlarında MnO,  $Fe_2O_3$  ve  $Co_3O_4$  katalizörleri test edilmiştir. Üç oksit katalizörün varlığında, artan sıcaklıkla beraber % $CO_2$  dönüşümünün arttığı, yüksek sıcaklıklara ulaşıldıkça  $Fe_2O_3$  ve  $Co_3O_4$  katalizörlerinin aktivitelerinin değişmediği ancak, MnO katalizörü ile artan sıcaklıkla aktivitenin devamlı arttığı görülmüştür. En yüksek % $CO_2$  dönüşümü MnO katalizörü varlığında elde edilmiş olup,  $T_{50} = 328^\circ C$  ve  $T_{90} = 435^\circ C$  değerlerine ulaşılmıştır.  $Co_3O_4$  katalizörü ile ise sadece



$T_{50}=238^{\circ}\text{C}$  değeri elde edilmiş olup  $T_{90}$  değerine ulaşamamıştır. En düşük  $\text{CO}_2$  dönüşümü ise  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  katalizörü varlığında elde edilmiştir. Bu bağlamda,  $T_{50}$  ve  $T_{90}$  değerlerine de rastlanmamıştır. Sonuç olarak, oksit katalizörlerle yapılan yanma reaksiyonlarında maksimum % $\text{CO}_2$  dönüşümünün  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{Co}_3\text{O}_4 < \text{MnO}$  sırasında arttığı anlaşılmıştır. Metal oksit katalizörlerin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  destekli metalik Pd ve Ni katalizörlerine göre daha iyi aktivite sonucu verdiği görülmüştür. Ancak metal oksit katalizörlerle de yüksek sıcaklıklarda yüksek dönüşümler elde edilebilmiştir. Bu nedenle, hem destekli metal katalizörlerin hem de oksit katalizörlerden daha iyi aktivite sonuçları elde edebilmek amacıyla zeolit destekli metal oksit katalizörler hazırlanmış ve aktivite testlerine tabi tutulmuşlardır.

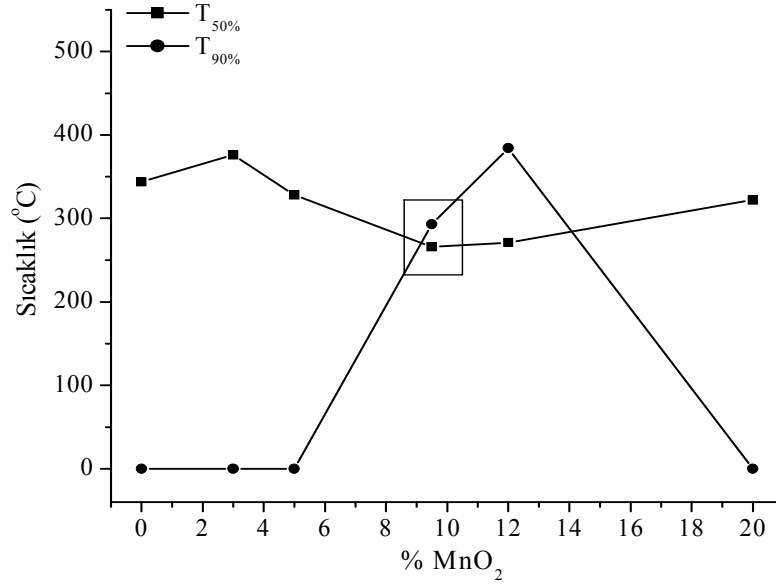
Klinoptilolit in oda sıcaklığında 0,1M NaCl ile 1,5 saat çalkalanmasıyla elde edilen sodyum formundaki klinoptilolite (NaCLT) mangan nitratın emdirilmesiyle sentezlenen 9,5 $\text{MnO}_2/\text{NaCLT}$  (0,1M NaCl- $T_{\text{oda}}$ -1,5h) katalizörü aktivite testine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre uygulanan işlemlerin aktivite üzerinde etkisi olmuş ancak metal oksit yapının yanma reaksiyonunda indirgenmesi engellenememiştir. Kullanılmış katalizöre yapılan TPR analizlerinde, aktivite testinde kullanılan katalizörün herhangi bir oksit yapı içermediği görülmüştür. Bu durumun, metal oksit ile kil arasındaki etkileşimin tam olarak gerçekleştirilemediği görülmüştür. Kil ile metal oksit arasındaki etkileşimi iyileştirebilmek amacıyla 0,1M NaCl ile klinoptilolit yine oda sıcaklığında 6 ve 12 saat gibi daha uzun çalkalama sürelerinde muamele edilerek hazırlanmış NaCLT destek malzemesine mangan nitrat emdirilerek katalizörler hazırlanmıştır. Aktivite sonuçları karşılaştırıldığında daha uzun çalkalama süreleri ile  $T_{50}$  ve  $T_{90}$  değeri 6 saat ve 12 saat çalkalama ile hazırlanan katalizörler için daha da iyileştirilebilmiş ancak katalizörlerin indirgenmesi engellenememiştir. Bu sonuç doğrultusunda, iyon değişimi prosesindeki parametrelerin iyileştirilmesine karar verilmiştir.

Kil ve metal oksit arasındaki etkileşimi arttırabilmek ve katalizörlerin indirgenmesini engellemek amacıyla, klinoptilolit ve 0,1M NaCl arasındaki iyon değişimi 1,5-6-12-24-48 ve 72 saat gibi farklı çalkalama sürelerinde  $70^{\circ}\text{C}$  sıcaklıktaki su banyosunda gerçekleştirilerek elde edilen NaCLT destek malzemesinden katalizörler aynı yöntem ile hazırlanmıştır. Aktivite sonuçları değerlendirildiğinde farklı sürelerde çalkalama ile hazırlanan katalizörlerde indirgenme görülmemiştir.

Toluenin katalitik oksidasyonunu daha da geliştirmek amacıyla farklı iyon değiştiriciler kullanılarak elde edilen katalizörlerin aktivite sonuçları üzerindeki etkisi incelenmiştir. Buan göre 1M NH<sub>4</sub>Cl ile farklı sürelerde 70°C’de çalkalama ile hazırlanmış asit formundaki klinoptilolit (HCLT) destek malzemesi kullanılarak katalizörler hazırlanmıştır. 1M NaCl ile hazırlanmış katalizörlerin gösterdiği aktivitelerden farklı olarak, 1M NH<sub>4</sub>Cl iyon değiştiricisi ile daha yüksek dönüşümler elde edilebilmiştir. alkalamanın 48 ve 72 saat sürmesi sonunda hazırlanmış katalizörlerle %100 CO<sub>2</sub> dönüşüme 350°C’de ulaşılmıştır. 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT (1M NH<sub>4</sub>Cl-70°C-48h) katalizörü ile de %97,63 CO<sub>2</sub> dönüşümüne 300°C’de ulaşılmıştır. Farklı alkalama sürelerinde hazırlanmış bütün katalizörler ile Toluenin yanma reaksiyonunda T<sub>50</sub> ve T<sub>90</sub> değerlerine ulaşılabilmmiştir. Ayrıca kilin 1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> ile muamele edilerek sentezlenen HCLT (1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-70°C-48h) destek malzemesi ile hazırlanan katalizörlerin toluenin yanma reaksiyonunda gösterdiği aktivite değişimleri de incelenmiştir. Bu katalizörlerle gerçekleştirilen toluenin yanma reaksiyonunda aktivitede bir düşüş gözlenmemiştir. Reaksiyon sonuçlarına göre 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT (1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-70°C-48h) katalizörünün kullanıldığı reaksiyonda 300°C’de %100 CO<sub>2</sub> dönüşüm elde edilmiştir. Ayrıca T<sub>50</sub> (°C) ve T<sub>90</sub> (°C) değerlerine ise daha düşük sıcaklıklarda ulaşılmıştır. 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT (1M NH<sub>4</sub>Cl-70°C-48h) katalizörü yanma reaksiyonlarında gerek daha düşük yanma sıcaklığı gerekse T<sub>50</sub> (266°C) ve T<sub>90</sub> (293 °C) değerlerine ulaşılabilmesi açısından diğer katalizörlere göre bir üstünlük göstermiştir. Ayrıca yanma reaksiyonunda kullanılmış 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT (1M NH<sub>4</sub>Cl-70°C-48h) katalizörünün TPR profilinde ise, MnO<sub>2</sub> yapısına rastlanmıştır. Bu sonuç, reaksiyon sonrası katalizörün oksit yapısını koruduğunu ve indirgenmediğini göstermektedir. TPR eğrilerin integrasyonu sonucunda, en yüksek H<sub>2</sub> tüketiminin 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT (1M NH<sub>4</sub>Cl-70°C-48h) katalizöründe olduğu anlaşılmıştır. Katalizörün içerdiği bu oksit yapıyı korunması, katalizör yapısında kil ve MnO<sub>2</sub> etkileşiminin çok iyi gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca TPO analizlerinde de en fazla O<sub>2</sub> tüketimini 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT (1M NH<sub>4</sub>Cl-70°C-48h) katalizörü gerçekleştirmiş olup bu sonuç mangan ile oksijence zengin ortam arasındaki oksijen göçününün etkin bir şekilde gerçekleştirilebilmesinden kaynaklandığı düşünölmektedir.

Farklı iyon değiştirici ile hazırlanmış 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT (1M NH<sub>4</sub>Cl-70°C-48h) katalizörünün toluenin yanma reaksiyonunda gösterdiği aktivite sonuçlarına göre gerek

daha düşük yanma sıcaklığı ve gerekse daha yüksek CO<sub>2</sub> dönüşümü elde edilmesi açısından NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> ile 70°C'de 48 saat çalkalanma işleminin daha tercih edilebilir olduğu görülmüştür. Bu sonuçla, 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT katalizörünün aktivitesi ile karşılaştırmak üzere farklı mangan oksit yüklemesine sahip katalizörler hazırlanmıştır. Elde edilen aktivite değişimlerine göre, katalizörün içerdiği metal oksit yüzdesinin artırılmasıyla aktivitenin arttığı ancak belli bir metal oksit yükleme değerinden sonra aktivitenin azaldığı görülmüştür. 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT ile 300°C'de %100 CO<sub>2</sub> dönüşümü elde edilebilirken metal oksit yüzdesinin %12'ye artırılmasıyla hazırlanan 12MnO<sub>2</sub>/HCLT katalizörü ile 300°C'de %73,26 CO<sub>2</sub> dönüşümü edilebilmiştir. Ayrıca metal oksit yüzdesinin %9,5'tan %12'ye artırılmasıyla T<sub>50</sub> değeri 266 °C'den 271°C'ye yükselmiştir. Daha fazla metal oksit yüklemelerinde ise, hazırlanan 20MnO<sub>2</sub>/HCLT katalizörü ile 300°C'de %42,8 CO<sub>2</sub> dönüşümü elde edilebilmiştir. Ayrıca T<sub>50</sub> değeri 322 °C'ye yükselmiştir. Bunun nedeni, klinoptilolit yüzeyinde MnO<sub>2</sub> yüklemesi arttıkça MnO<sub>2</sub>'nin kil yüzeyine yığılma eğilimi gösterme isteğinde olmasından kaynaklanmaktadır. Düşük yüklemelerde ise, MnO<sub>2</sub>'nin klinoptilolit kanallarında homojen bir dağılım gerçekleştirilmesi sayesinde daha iyi katalitik aktivite elde edilebilmiştir. Şekil 5.1'de bu katalizöre ait T<sub>50</sub> derlerine göre yapılan aktivite karşılaştırılması görülmektedir. Bu sonuçlara T<sub>50</sub> ve T<sub>90</sub> değerlerine bakıldığında en iyi sonuçların 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT katalizörü ile elde edildiği görülmektedir. Bu sonuçla, toluenin yanma reaksiyonunda kil yüzeyine %9,5 MnO<sub>2</sub> yüklemesi optimum bir değer olarak kabul edilmiştir.



Şekil 5.1: %MnO<sub>2</sub> yüklemesine karşılık katalizörlerin T<sub>50</sub> ve T<sub>90</sub> değerleri

Yine aynı hazırlama yöntemi ile elde edilmiş destek malzemesi, HCLT(1M NH<sub>4</sub>Cl-70°C-48h) kullanılarak, 9,5Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HCLT, 9,5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HCLT ve 9,5CuO/HCLT katalizörleri de hazırlanarak aktivite testleri karşılaştırılmıştır. Katalizörlerde %9,5 metal oksit değeri daha önceki çalışmalarımızda düşük sıcaklıkta 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT (1M NH<sub>4</sub>Cl-70°C-48h) katalizörü ile en yüksek CO<sub>2</sub> dönüşümü elde edildiği için tercih edilmiştir. T<sub>50</sub> değerleri dikkate alınarak yapılan aktivite karşılaştırmasında performansın 9,5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HCLT<9,5Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HCLT<9,5CuO/HCLT<9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT (1M NH<sub>4</sub>Cl-70°C-48h) sırasında arttığı görülmüştür. Yapılan TPO analizlerinde de elde edilen O<sub>2</sub> tüketim değerlerinin aktivite sonuçları ile de uyumlu olduğu görülmektedir.

Deaktivasyon çalışmasının sonucuna göre 9,5MnO<sub>2</sub>/HCLT kullanılmış katalizörü ile elde edilen dönüşüm değerlerinin, taze katalizörlerle elde edilen dönüşüm değerlerinden çok farklı olmadığı anlaşılmıştır. Diğer katalizörlerde ise bu değişimin daha fazla olduğu yani katalizörlerin bir miktar aktive kaybı verdiği görülmüştür. Bu sonuçlar, kullanılmış katalizörlerin reaksiyon sonrasında da halen yapısında metal oksit içerdiğini ve yanma reaksiyonunu gerçekleştirebildiğini göstermektedir. Stabilitate çalışması sonucuna göre katalizörün 500°C'de 3 saat sonra aktivitesinde %5'lik değişim meydana gelmiştir.

Aktivite sonuçlarını ticari katalizörlerle karşılaştırdığımızda, HZSM-5 ve H-BETA ile hazırlanmış  $9,5\text{MnO}_2/\text{HZSM-5}$  ve  $9,5\text{MnO}_2/\text{H-BETA}$  katalizörlerinin toluenin yanma reaksiyonunda gösterdikleri aktivite değişiminin farklı olduğu görülmüştür. Elde edilen aktivite sonuçlarını karşılaştırmak amacıyla, katalizörlerin kok oluşumları TG bozunma eğrilerinden hesaplanmıştır.  $9,5\text{MnO}_2/\text{H-BETA}$  katalizörü için %2,31,  $9,5\text{MnO}_2/\text{HZSM-5}$  katalizörü için ise %1,33 oranında kok oluşumu görülmüştür. Yapılan toplam asitlik tayinlerinde asitliğin  $9,5\text{MnO}_2/\text{H-BETA} > 9,5\text{MnO}_2/\text{HZSM5} > 9,5\text{MnO}_2/\text{HCLT}$  sırasıyla azaldığı görülmüş olup  $9,5\text{MnO}_2/\text{H-BETA}$  katalizöründe güçlü asit sitelerin varlığı kraking ve deaktivasyon reaksiyonlarını hızlandırmaktadır ve böylece yüksek kok miktarı elde edilmektedir.

Sonuç olarak, klinoptilolit destekli metal oksitlerle sentezlenen katalizörlerden toluenin yanma reaksiyonunda etkin bir katalizörün geliştirilmesi sağlanmış olup,  $9,5\text{MnO}_2/\text{HCLT}$  (1M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -70°C-48h) katalizörü ile katalitik yanmanın tam ve düşük sıcaklıkta gerçekleştirildiği görülmüştür.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] LEMIEUX, P.M., DEMARINI, D.M., 1992, EPA-600-R-92-127, *US Environmental Protection Agency Research*.
- [2] DEMARINI, D.M., LEMIEUX, P.M., RYAN, J.V., BROOKS, L.R., WILLIAMS, R.W., Mutagenicity and Chemical Analysis of Emissions from the Open Burning of Scrap Rubber Tires, *Environmental Science and Technology*, (28), 136-141.
- [3] Çakmaz, Ü., ULUSOY, A., 2007, VOC (Volatile Organic Components) Uçucu organik Bileşikler, <http://www.skyred.net/empty-t1328.0.html;msg4167#msg4167>, [07/05/2009].
- [4] GUO, H., MURRAY, F., 2001, Characterization of total volatile organic compound emissions from paints, *Clean Product and Processes*, (3), 42-8
- [5] GUO, H., MURRAY, F., WILKINSON, S., 2000, Evaluation of total volatile organic compound emissions from adhesives based on chamber tests, *Journal of the Air and Waste Management Association*, (50), 199-206.
- [6] LEE, C.W., DAI, Y.T., CHIEN, C.H., HSU, D.J., 2006, Characteristics and health impacts of volatile organic compounds in photocopy centers, *Environmental Research*, (100), 139-149.
- [7] BROWN, S.K., 1999, Assessment of pollutant emissions from dry process photocopiers, *Indoor Air*, (9), 259-267, 1999.
- [8] HENSCHER, B.D., FORTANN, R.C., ROACHE, N.F., 2001, Variations in the emission of volatile organic compounds from the toner for a specific photocopie, *Journal of Air Waste Manage. Assoc.*, (51), 708-717.
- [9] FISCHER, P.H., HOEK, G., REEUWIJK, H.V., BRIGGS, D.J., LEBERT, E., WIJNEN, J.H., KINGHAM, S., ELLIOTT, P.E., 2000, Traffic related differences in outdoor and indoor concentrations of particles and volatile organic compounds in Amsterdam, *Atmospheric Environment*, (34), 3713-3722.
- [10] WIGLUSZ, R., ELZBIET, A., NIKEL, G., JARNUSZKIEWICZ, I., IGIELSKA, B., 2002, The effect of temperature on the emission of formaldehyde and volatile organic compounds (VOCs) from laminate flooring-a case study, *Building and Environment*, (37), 41-44.

- [11] LEE, S.C., LAM, S., FAI, H.K., 2001, Characterization of UOBs, ozone, and PM10 emissions from office equipment in an environmental chamber, *Building and Environment*, (36), 837-842.
- [12] LEOVIC, K.W., WHITAKER, D.A., NORTHEIM, C., SHELDON, L.S., 1998, Evaluation of test method for measuring indoor air emission from dry-process photocopiers, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, (48), 915-923.
- [13] NORBACK, D., BJORNSSON, E., JANSON, C., WIDSTROM, J., BOMAN, G., 1995, Asthma and the indoor environment: the significance of emission of formaldehyde and volatile organic compounds from newly painted indoor surfaces, *Occupational and Environmental Medicine*, 52(69), 388-395.
- [14] MARONI, M., SEIFERT, B., LINDVALL, T., 1995, *Indoor Air Quality –A Comprehensive Reference Book*, Elsevier, Amsterdam.
- [15] MOLHAVE, L., 1991, Indoor climate, air pollution and human comfort, *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 1(1), 63-81.
- [16] BURTON, B.T., 1997, Volatile organic compounds, *Indoor Air Pollution and Health*, Marcel Dekker, New York.
- [17] OTTO, D., HUNDELL, H., HOUSE, D., MOLHAVE, L., COUNTS, W., 1992, Exposure of humans to a volatile organic mixture, I. Behavioural assessment, *Archives of Environmental Health*, 47(1), 23-30.
- [18] SANDMEYER, E.E., CLAYTON, G.D., CLAYTON, F.E., 1982 *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology*, 3rd Edition, Wiley, New York, 3253-3431.
- [19] WALLACE, L.A., 1991, Comparison of risks from outdoor and indoor exposure to toxic chemicals, *Environmental Health Perspectives*, 95(1), 7-13.
- [20] WOLKOFF, P., CLAUSEN, P.A., JENSEN, B., NIELSEN, G.D., WILKINS, C.K., 1997, Are we measuring the relevant indoor pollutants, *Indoor Air*, 7(1), 92-106.
- [21] GROES, L., PEJTERSEN, J., VALBJORN, O., 1996, Perceptions and symptoms as a function of indoor environmental factors and building characteristics in Office buildings, *In Proceedings of the Sixth International Conference on Indoor Air Quality and Climate*, (4), Nagoya, Japan.
- [22] WESCHLER, C.J., 2000, Ozone in indoor environments: concentration chemistry, *Indoor Air*, (10), 269-288.
- [23] TAMAS, G., WESCHLER, J.C., TOFTUM, J., FANGER, P.O., 2006, Influence of ozone-limonene reactions on perceived air quality, *Indoor Air*, (16), 168-178.
- [24] O'SHEA, K.E., KIM, D.K., WU, T., COOPER, W.J., MEZYK, S.P., 2002, The degradation of MTBE–BTEX mixtures by gamma radiolysis. A kinetic modeling study, *Radiation Physics and Chemistry*, (65), 343–347.

- [25] JANG, M., MCDOW, S.R., 1997, Products of Benz[a]anthracene Photodegradation in the Presence of Known Organic Constituents of Atmospheric Aerosols., *Environmental Science Technology*, 31(4), 1046.
- [26] CARRAWAY, E.R., AN, Y., 2002, PAH degradation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in perfluorinated surfactant solution, *Water Research*, (36), 309.
- [27] AO, C.H., LEE, S.C., MAK, C.L., CHAN, L.Y., 2003, Photodegradation of volatile organic compounds (VOCs) and NO for indoor air purification using TiO<sub>2</sub>: promotion versus inhibition effect of NO, *Applied Catalysis B Environmental*, (42), 119.
- [28] LITTLE, C., HEPHER, M.J., EL-SHARIF, M., 2002, The sono-degradation of phenanthrene in an aqueous environment, *Ultrasonics*, (40), 667.
- [29] YAO, J.J., HUANG, Z. H., MASTEN, S.J., 1998, The ozonation of pyrene: Pathway and product identification, *Water Research*, (32), 3001.
- [30] LEE, B.D., HOSOMI, M., MURAKAMI, A., 1998, Fenton oxidation with ethanol to degrade anthracene into biodegradable 9,10-anthraquinone: A pretreatment method for anthracene-contaminated soil, *Water Science Technology*, 38(7), 91.
- [31] PETRIER, C., COMBET, E., MASON, T., 2007, Oxygen-induced concurrent ultrasonic degradation of volatile and non-volatile aromatic compounds, *Ultrasonics Sonochemistry*, (14), 117-121.
- [32] ICAC (Institute of clean air companies), VOC control technologies, <http://www.icac.com/i4a/pages/index.cfm?pageID=3400>, [21/03/2009].
- [33] WICHTERLOVA, B., 1999, Proceedings of the 12th International Zeolite Conference, *Materials Research Society*, (2), 941-973.
- [34] DIAZ, E., ORDONEZ, S., VEGA, A., COCA, J., 2005, Catalytic combustion of hexane over transition metal modified zeolites NaX and CaA, *Applied Catalysis B: Environmental*, (56), 313.
- [35] TIDAHYA, H.L., SIFFERT, S., WYRWALSKIA, F., LOMONIERA, J.F., ABOUKAIS, A., 2007, Catalytic activity of copper and palladium based catalysts for toluene total oxidation, *Catalysis Today*, (119), 317-320.
- [36] MILT, V.G., PISSARELLO, M.L., MIRO, E. E., QERINI, C.A., 2003, Abatement of diesel-exhaust pollutants: NO<sub>x</sub> storage and soot combustion on K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 41(4), 397-414.
- [37] NEEFT, J.P.A., MAKKEE, M., MOULIJN, J. A., 1996, Catalysts for the oxidation of soot from diesel exhaust gases, I: An exploratory study, *Applied Catalysis B: Environmental*, (8), 57.



- [38] LIOTTA, L.F., MACALUSO, A., LONGO, A., PANTALEO, G., MARTORANA, A., GAGANELLO, G., 2003, Effects of redox treatments on the structural composition of a ceria–zirconia oxide for application in the three-way catalysis, *Applied Catalysis A:General*, (240), 295-307.
- [40] CONMA, A., NAVARRO, M.T., 2002, From micro to mesoporous molecular sieves: Adapting composition and structure for catalysis, *Study of Surface Science Catalyst*, (142), 487-501.
- [41] PINARD, L., MAGNOUX, P., AYRAULT, P., GUISET, M., 2004, Oxidation of chlorinated hydrocarbons over zeolite catalysts 2. Comparative study of dichloromethane transformation over NaX and NaY zeolites, *Journal of Catalysis*, (22), 662-665.
- [42] TSOU J., MAGNOUX P., GUISET M., ORFAO J.J.M., FIGUEIREDO J.L., 2004, Catalytic oxidation of methyl-isobutyl-ketone over basic zeolites, *Applied Catalysis B:Environmental*, (51), 129.
- [43] NIAEI, A., SALARI, D., HOSSEINI, S.A., KHATAMIAN, M., JODAEI, A., 2009, Catalytic Combustion of Ethyl Acetate over Nanostructure Cobalt Supported ZSM-5 Zeolite Catalysts, *Chinese Journal of Chemistry*, (27), 483-488.
- [44] ANTUNES, P., RIBEIRO, M.F., SILVA, J.M., RIBEIRO, F.R., MAGNOUX, P., GUISET, M., 2001, Catalytic oxidation of toluene over CuNaHY zeolites: Coke formation and removal, *Applied Catalysis B: Environmental*, (33), 149.
- [45] LOPEZ-FONSECA, R., ARANZABAL, A., GUTIERREZ-ORTIZ, J.I., URIARTE, A., 2001, Comparative study of the oxidative decomposition of trichloroethylene over H-type zeolites under dry and humid conditions, *Applied Catalysis B: Environmental*, (30), 303.
- [46] LOPEZ-FONSECA, R., GUTIERREZ-ORTIZ, J., AYASTUI, J.L., GUTIERREZ-ORTIZ, M.A., 2003, Gas-phase catalytic combustion of chlorinated binary mixture, *Applied Catalysis B: Environmental*, (45), 13.
- [47] BRECK, D.W., 1974, Zeolite Molecular Sieves, *Chemistry and Use*, Wiley N.Y.
- [48] UĞURLU, A., PINAR, A., Doğal Zeolitlerin Atıksu Arıtımında Kullanımı, Çevre Mühendisliği Bölümü, Hacettepe Üniversitesi, Beytepe, Ankara.
- [49] LIU, C.H., LO, K.V., 2001, Ammonia removal from composting leachate using zeolite.II. A study using continuous flow packed column, *Journal of Environmental Science and Health*, 36(5), 667-675.
- [50] Langella, A., Pansini M., Cappelletti P, Gennaro B. de, Gennaro M. ve Colellaet C, 2000.  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  exchange for  $\text{Na}^+$  in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy. *Microporous and Mesoporous Materials*, 37(3), 337-343.

- [51] YÜCEL, H., ÇULFAZ, A., 1984, Doğal ve yapay zeolitlerin endüstriyel kullanımı alanları, *Uygulamalı Araştırmalar Dergisi*, 3(10) 0-20.
- [52] FERNANDES, V.J., AROUJO, A.S., FERNANDES, G.J.T., 1999, Thermal analysis applied to solid catalyst, acidity, activity and regeneration, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, (56), 275-285.
- [53] BEZMAN, R., 1981, Characterization of acidic zeolite by thermometric titration, *Applied Catalysis A: General*, (68), 242.
- [54] JACOBS, P.A., UYTTERHOEVEN, 1972, Quantitative infrared spectroscopy of amines in synthetic zeolites X and Y: II Adsorption of amines on Na-hydrogen zeolites X and Y, *Journal of Catalysis*, (26), 175.
- [55] PARKER, L.M., BIBBY, D.M., PATTERSON, J., 1984, *Zeolites*, (4), 168.
- [56] TAKAHASHI, M., IWASAWA, Y., OGASAWARA, S., 1976, The nature of adsorbed sites on catalysts: II. Behavior of basic compounds on silica-alumina catalyst at elevated temperatures, *Journal Catalysis*, (45), 15.
- [57] TIDAHY, H.L., SIFFERT, S., WRYSWALSKI, F., LAMONIER, J.-F., ABUKAIS, A., 2007, Catalytic activity of copper and palladium based catalysts for toluene total oxidation, *Catalysis Today*, (119), 317-320.
- [58] DOULA, M., 2003, *Heavy metals adsorption onto inorganic colloids (Zeolites)*, Thesis (PhD), National Kapodistrian University of Athens Athens, Greece.
- [59] YAN, Y., MA, M.H., JIANG, H.W., LONG, Y.C., SUN, Y.J., ZHAO, L., 1998, Structural characterization, adsorption and catalysis of Fer-type zeolite synthesized in TMEDA-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system, In: Treacy, N.M.J., Marcus, B.K., Bisher, M.E., Higgins, J.B. (Eds.).
- [60] MOZGAWA, W., 2000, The influence of some heavy metals cations on the FTIR spectra of zeolites, *Journal Mol. Structure.*, (555), 299-304.
- [61] FILIPPIDIS, A., GODELITSAS, A., CHARISTOS, D., MISAELIDES, P., KASSOLI-FOURNARAKI, A., 1996, The chemical behavior of natural zeolites in aqueous environments: interactions between low-silica zeolites and 1M NaCl solutions of different initial pH-values, *Applied Clay Science*, (11), 199-209.
- [62] OELKERS, E.H., SCHOTT, I., 1995, Experimental study of anorthite dissolution and the relative mechanism of feldspar hydrolysis, *Geochim. Cosmochim.*, (59), 5039-5053.
- [63] DOULA, M., IOANNOU, A., DIMIRKOU, A., 2002, Copper adsorption and Si, Al, Ca, Mg and Na release from Clinoptilolite, *Journal Colloid Interface Science*, (245), 237-250.

[64] KOTKUNA, O., LEBODA, R., SKUBISZEWSKA-ZIE, J., VRUBLEVS'KA T., GUN'KO, V.M., RYCZKOWSKI, J., 2006, Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite, *Microporous and Mesoporous Materials*, (87), 243–254.

[65] HU, J., CHU, W., SHI, L., 2008, Effects of carrier and Mn loading on supported manganese oxide catalysts for catalytic combustion of methane, *Journal of Natural Gas Chemistry*, (17), 159–164.

[66] LIU, Y., LUO, M., WEI, Z., XIN, Q., YING, P., LI, C., 1998, Catalytic oxidation of chlorobenzene on supported manganese oxide catalysts, *Applied Catalyst A*, 175(1-2), 121.

[67] GUTIERREZ-ORTIZ, J.I., LOPEZ-FONSECA, R., AURREKOETXEA, U., GONZALEZ-VELASCO, J.R., 2003, Low-temperature deep oxidation of dichloromethane and trichloroethylene by H-ZSM-5-supported manganese oxide catalysts, *Journal of Catalysis*, (218), 148–154.

[68] ALVARES-GALVAN, M.C., PAWALEC, B., PENA O'SHEA, V. A., FIERRO, J.L.G., ARIAS, P. L., 2004, Formaldehyde/methanol combustion on alumina-supported manganese-palladium oxide catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 51(2), 83.

[69] ANTUNES, A.P., RIBEIRO, M.F., SILVA, J.M., RIBEIRO, F.R., MAGNOUX C.P., GUINET, M., 2001, Catalytic oxidation of toluene over CuNaHY zeolites Coke formation and removal, *Applied Catalysis B: Environmental*, (33), 149–164.

[70] RIBEIRO, M.F., SILVA, J.M., BRIMAUD, S., ANTUNES, A.P., SILVA, E.R., FERNANDES, A., MAGNOUX, P., MURPHY, D.M., Murphy, 2006, Improvement of toluene catalytic combustion by addition of cesium in copper exchanged zeolites, *Applied Catalysis B: Environmental*.

[71] WYRWALSKI, F., LAMONIER J.F., SIFFERT, S., ABOUKAIS, A., 2007, Additional effects of cobalt precursor and zirconia support modifications for the design of efficient VOC oxidation catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, (70), 393–399.

[72] RICHTER, M., TRUNSCHKE, A., BENTRUP, U., BRZEZINKA, K.W., SCHREIER, E., SCHNEIDER, M., POHL, M.M., FRICKE, R., 2002, Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia over Egg-Shell MnOx/NaY Composite Catalysts, *Journal of Catalysis*, (206), 98.

[73] PENA, D.A., UPHADE, B.S., SMIRNIOTIS, P.G., 2004, TiO<sub>2</sub>-supported metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>: I. Evaluation and characterization of first row transition metals, *Journal of Catalysis*, (221), 421.

[74] SCHWIDDER, M., KUMAR, M.S., KLEMENTIEV, K., POHL, M.M., BRUCKNER, A., GRUNERT, W., 2005, Selective reduction of NO with Fe-ZSM-5

catalysts of low Fe content I. Relations between active site structure and catalytic performance, *Journal of Catalysis*, (231), 314–330.

[75] HU, J., CHU, W., SHI, L., 2007, Effects of carrier and Mn loading on supported manganese oxide catalysts for catalytic combustion of methane, *Journal of Natural Gas Chemistry*, (17), 159-164.

[76] KIJLSTRA, W.S., BRANDS, D.S., POELS, E.K., BLIEK, A., 1997, Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of NO by NH<sub>3</sub> over MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of Catalysis*, (171), 208.

[77] LOPEZ-FONSECA, R., GUTIERREZ-ORTIZ, J., GUTIERREZ-ORTIZ, M., GONZALEZ-VELASCO, J.R., 2005, Catalytic oxidation of aliphatic chlorinated volatile organic compounds over Pt/H-BETA zeolite catalyst under dry and humid conditions, *Catalysis Today*, (107–108), 200–207.

[78] LAUGEL, G., ARICH, I.G., ARICHI, J., MOLIERE M., KIENNEMANN, A., GARIN F., LOUIS, B., 2008, Metal oxides nanoparticles on SBA-15: Efficient catalyst for methane combustion, *Catalysis Today*, (138), 38–42.

[79] KUSTOV, A.L., HANSEN, T.W., KUSTOVA, M., CHRISTENSEN, C.H., 2007, Selective catalytic reduction of NO by ammonia using mesoporous Fe-containing HZSM-5 and HZSM-12 zeolite catalysts: An option for automotive applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, (76), 311–319.

## 8. ÖZGEÇMİŞ

24.05.1984 yılı Çan/Çanakkale doğumluyum. 2002 yılında lise eğitimimi Çan İbrahim Bodur Anadolu Lise'sinde tamamladım. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nü kazandım. 2007 yılında Kimya Mühendisliği Bölümünden bölüm üçüncüsü olarak mezun oldum. Yine aynı yıl Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı Yüksek Lisans Programı'na başladım.