

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ*FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**$La_{(1-x)}Ag_xB_{(1-y)}B'_yO_{3\pm\delta}$ TİPİ PEROVSKİT
KATALİZÖRLERİN METANIN KATALİTİK YANMASINDAKİ
AKTİFLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI VE KİNETİK
VERİLERİN MODELLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Canan KARAKAYA

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nesrin EKİNCİ MACHIN

KOCAELİ, 2008

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**$La_{(1-x)}Ag_xB_{(1-y)}B'_yO_{3\pm\delta}$ TİPİ PEROVSKİT
KATALİZÖRLERİN METANIN KATALİTİK YANMASINDAKİ
AKTİFLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI VE KİNETİK
VERİLERİN MODELLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Canan KARAKAYA

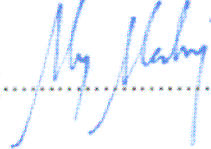
Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 26 Mayıs 2008

Tezin Savunulduğu Tarih: 02 Temmuz 2008

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr.

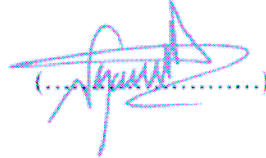
Nesrin EKİNCİ MACHIN

(.....)


Üye

Yrd. Doç. Dr.

Nezahat BOZ

(.....)


Üye

Prof. Dr.

Seyhan UYGUR ONBAŞIOĞLU

(.....)


KOCAELİ, 2008

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Dünyada gelişen teknoloji ve artan talep ile birlikte enerji kaynaklarının daha verimli kullanılması gündeme gelmiştir. Bu çalışmada metan yanmasında enerji verimliliğini arttıracak, ucuz perovskit tipi metal oksit katalizörlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca engin bilgileriyle beni yönlendiren, deneysel aşamada her türlü desteğini esirgemeyen ve akademik hayatta benim için bir yol haritası olan değerli hocam ve tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Nesrin EKİNCİ MACHIN'e minnet duygularımı sunarım.

Tüm deneysel süreç ve sonrasında manevi desteği ile benim için hep bir liman olan Kocaeli Üniversitesi Elektrik Mühendisliği öğretim üyelerinden, değerli arkadaşım Yrd. Doç. Dr. Mehlika ŞENGÜL 'e teşekkürler.

Laboratuar çalışmalarımda yardımlarından ötürü değerli arkadaşım Emine Emel ÖZER' e teşekkürlerimi sunarım.

Beni yetiştiren, attığım her adımda yanımda olan, bana inanan ve destekleyen canım annem Maynur KARAKAYA'ya ve babam Hayrettin KARAKAYA'ya, ve canım kardeşlerim Kenan ve Sinan KARAKAYA'ya çok teşekkür ediyorum.

Tez çalışmamda finansal destek sağlayan TUBİTAK TARAL 106G039 MİKRO-KOJEN projesine teşekkürler.

Bu tezi, çalışmalarım boyunca benimle birlikte üzülen, sevinen biricik annem Maynur KARAKAYA'ya ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	vii
ÖZET.....	viii
İNGİLİZCE ÖZET.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. YANMA VE ENERJİ.....	4
2.1. Emisyonlar.....	4
2.1.1. Azot oksit (NO _x) kirleticileri.....	5
2.1.2. Tamamlanmamış yanma ürünleri.....	6
2.2. Homojen ve Heterojen (Katalitik) Yanma.....	8
3. KATALİTİK YANMA.....	9
3.1. Katalitik Yanmanın Sınıflandırılması.....	10
3.2. Katalitik Yanma Kinetiği.....	10
3.2.1. Hız parametrelerinin tanımlanması.....	12
3.2.1.1. Hız sabitlerinin tanımlanması.....	14
4. KATALİZÖR KAVRAMINA GENEL BAKIŞ.....	15
4.1. Giriş.....	15
4.2. Metanın Katalitik Yanması.....	16
4.2.1. Katalizör seçimi.....	17
4.3. Metal Oksit Katalizörler.....	18
4.4. Tekli Metal Oksitler.....	19
4.5. Karışık Metal Oksitler.....	19
4.6. Hazırlama Yöntemleri.....	20
4.6.1. Katı hal (Solid state) reaksiyonları ile sentez.....	20
4.6.2. Birlikte çöktürme.....	20
4.6.3. Püskürterek kurutma (Spray drying).....	20
4.6.4. Dondurarak kurutma (Freeze drying).....	21
4.6.5. Alev sentezi (Flame hydrolysis).....	22
4.6.6. Yanma sentezi.....	22
4.6.7. Sol-jel sitrat (Sol-gel citrate) yöntemi.....	22
4.6.7.1. Sol-jel prosesinin avantaj ve dezavantajları.....	24
4.7. Katalizör Karakterizasyon Yöntemleri.....	25
4.7.1. X ışını kırınımı (XRD).....	25
4.7.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	26
4.7.3. BET yüzey alanları ölçümü ve gözenek boyutu dağılımı.....	26
4.7.4. Eşleşmiş indüktif plazma (ICP) analizi.....	30
5. PEROVSKİTE KATALİZÖRLER.....	31
5.1. Giriş.....	31
5.2. Perovskit Yapısı.....	31

5.3. Kullanım Alanları	33
5.4. Perovskit Katalizörlerin Özellikleri	33
5.5. Perovskit Tasarımı	34
5.5.1. A ve B pozisyonu elementlerinin seçimi.....	34
5.5.2. Değerlik ve boşluk kontrolü	35
5.5.3. Sinerjik etkiler.....	37
5.5.4. Yapıya soy metallerin eklenmesi	37
5.5.5. Yüze alanlarının artırılması	38
5.5.6. Oksidasyon etkileri.....	39
5.5.7. Katalizör hazırlama yöntemlerinin etkisi	40
6. METANIN YANMA KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ.....	41
7. DENEYSEL ÇALIŞMA	42
7.1. Materyal.....	42
7.1.1. Kullanılan kimyasallar	42
7.1.2. Kullanılan gazlar	43
7.2. Metot	44
7.3. Deneysel Kısım.....	44
7.3.1. Katalizör hazırlama	45
7.3.1.1. Optimum hazırlama şartlarının belirlenmesi	45
7.3.1.2. Katalizör hazırlama aşamaları.....	47
7.3.2. Katalizör karakterizasyonu	49
7.3.2.1. X ışını kırınımı (XRD)	49
7.3.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).	49
7.3.2.3. BET yüzey alanları ölçümü ve gözenek boyutu dağılımı	49
7.3.2.4. Eşleşmiş indüktif plazma-Kütle Detektörü (ICP-MS) analizi.	50
7.3.3. Aktiflik testleri.....	50
8. BULGULAR VE YORUMLAR.	58
8.1. Katalizör Hazırlama Yönteminin Seçimi	58
8.2. Karakterizasyon Sonuçları.....	62
8.2.1. XRD analizi ile kristal fazların belirlenmesi.	62
8.2.2. Taramalı elektron mikroskobu ile yüzey morfolojilerinin belirlenmesi	71
8.2.3. BET yüzey alanları ve gözenek boyutu analizi.	80
8.2.4. ICP-MS yöntemi ile metal yüzdelерinin belirlenmesi.....	84
8.2.5. Aktiflik test sonuçları	86
8.2.6. Aktiflik testleri sonrasında faz analizi.....	96
8.2.7. Metanın global kinetik hız verilerinin elde edilmesi.....	97
9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	104
KAYNAKLAR.....	108
EKLER.....	117
ÖZGEÇMİŞ.....	120

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Gaz türbin uygulamasında NO _x yoğunluğunun sıcaklığa bağlı değişimi.....	6
Şekil 2.2. Alev sıcaklığı ile kirletici yoğunlukları arasındaki değişim.....	7
Şekil 3.1. Alevli yanma ve katalitik yanmada NO _x oluşumu.....	9
Şekil 3.2. Sıcaklık ve reaksiyon hızı arasındaki ilişki	11
Şekil 4.1. Katalitik reaksiyonlarda enerji değişimi.....	15
Şekil 4.2. Püskürtme kurutma yönteminin aşamaları	21
Şekil 4.3. Koloidal sol-jel prosesinin aşamaları	24
Şekil 4.4. Adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılması	28
Şekil 4.5. Adsorpsiyon histerisisleri	29
Şekil 4.6. (a) küresel, (b) düzlemsel (plate like) partiküllerden oluşan yığılmalar	30
Şekil 5.1. Perovskit minerali	31
Şekil 5.2. Perovskit yapısı.....	32
Şekil 5.3. A ve B iyonlarının seçimi.....	34
Şekil 5.4. Teorik hesaplanan Ce Pe iyonları arasındaki boşluklar	36
Şekil 7.1. Kurutma öncesi camsı katı (a) ve kurutma sonrası katı toz (b)	48
Şekil 7.2. Test düzeneğinin detaylı gösterimi	51
Şekil 8.1. XRD kristal faz değişimleri	61
Şekil 8.2. Örn-1 katalizörüne ait XD spektrumu.....	63
Şekil 8.3. Örn-2 katalizörüne ait XRD spektrumu	64
Şekil 8.4. Örn-3 katalizörüne ait XRD spektrumu	65
Şekil 8.5. Örn-4 katalizörüne ait XRD spektrumu	66
Şekil 8.6. Örn-5 katalizörüne ait XRD spektrumu	68
Şekil 8.7. Örn-6 katalizörüne ait XRD spektrumu	69
Şekil 8.8. Örn-7 katalizörüne ait XRD spektrumu	70
Şekil 8.9. Örn-8 katalizörüne ait XRD spektrumu	71
Şekil 8.10. (a), (b), (c) ve (d) Örn-1 e ilişkin SEM fotoğrafları	72
Şekil 8.11. (a), (b), (c) ve (d) Örn-2 ye ilişkin SEM fotoğrafları	73
Şekil 8.12. (a), (b), (c) ve (d) Örn-3 e ilişkin SEM fotoğrafları	74
Şekil 8.13. (a), (b), (c) ve (d) Örn-4 e ilişkin SEM fotoğrafları	75
Şekil 8.14. (a), (b), (c) ve (d) Örn-5 e ilişkin SEM fotoğrafları	76
Şekil 8.15. (a), (b), (c) ve (d) Örn-6 ya ilişkin SEM fotoğrafları	77
Şekil 8.16. (a), (b), (c) ve (d) Örn-7 ye ilişkin SEM fotoğrafları	78
Şekil 8.17. (a), (b), (c) ve (d) Örn-8 e ilişkin SEM fotoğrafları	79
Şekil 8.18. Örn-5 kodlu numuneye ait N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	83
Şekil 8.19. Örn-4 kodlu katalizörün BJH gözenek dağılımı	84
Şekil 8.20. Örn-1,2,3 kodlu katalizörler için sıcaklık-dönüşüm eğrisi	87
Şekil 8.21. Örn-4,5,6 kodlu katalizör için sıcaklık-dönüşüm eğrisi	88
Şekil 8.22. Örn-7,8 kodlu katalizörler için sıcaklık-dönüşüm eğrisi	88
Şekil 8.23. Katalizörlerin aktiflik sıralaması.....	89
Şekil 8.24. LaMnO ₃ katalizörüne Ag ilavesinin katalitik aktiviteye etkisi.....	91
Şekil 8.25. LaCoO ₃ katalizörüne Ag ilavesinin katalitik aktiviteye etkisi	92
Şekil 8.26. LaNiO ₃ katalizörüne Ag ilavesinin katalitik aktiviteye etkisi	93

Şekil 8.27. Örn-4 (a) ve Örn-5 (b) katalizörlerinin $2\theta=38.15^\circ$ deki metalik Ag piklerinin karşılaştırılması	95
Şekil 8.28. Örn-4 Aktiflik öncesi ve sonrasında XRD faz analizi.....	96
Şekil 8.29. Örn-1-2-3 kodlu katalizörler için model sonucu ve deney sonuçlarının karşılaştırılması	99
Şekil 8.30. Örn-4 kodlu katalizör için model sonucu ve deney sonuçlarının karşılaştırılması	100
Şekil 8.31. Örn-7ve 8 kodlu katalizör için model sonucu ve deney sonuçlarının karşılaştırılması	100
Şekil 8.32. Örn-1, 2, 3 kodlu katalizörler için lnk grafikleri.....	101
Şekil 8.33. Örn-4, 5, 6 kodlu katalizörler için lnk grafikleri.....	101
Şekil 8.34. Örn-7 ve 8 kodlu katalizörler için lnk grafikleri.....	102
Şekil 8.35. Bütün katalizörler için lnk grafikleri.....	102

TABLolar DİZİNİ

Tablo 4.1. Gözeneklerin genişliklerine (D) göre sınıflandırılması.....	26
Tablo 7.1. Hazırlanan katalizör bileşimleri.....	42
Tablo 7.2. Kullanılan kimyasallar ve özellikleri.....	43
Tablo 7.3. Kullanılan gazların özellikleri ve kullanım alanları.....	43
Tablo 7.4. Katalizör sentezi sırasında kullanılan ekipmanlar ve kullanım amaçları	45
Tablo 7.5. Yapılan ön denemeler ve sonuçları	46
Tablo 7.6. Kalsinasyon sıcaklıkları ve kalsinasyon süreleri	46
Tablo 7.7. Optimum hazırlama koşulları	47
Tablo 7.8. Hazırlanan perovskit bileşimleri	47
Tablo 7.9. Katalizör hacimleri ve reaktör yatak yükseklikleri	52
Tablo 7.10. GC/TCD sistemi için analiz koşulları	53
Tablo 7.11. Bileşenlerin alkonma süreleri	54
Tablo 7.12. Besleme gazları içinde CH ₄ miktarı (%)	56
Tablo 8.1. Ön denemelerde hazırlama koşullarının katalizörlerin yüzey alanları üzerine etkisi.	59
Tablo 8.2. LaMnO ₃ perovskit katalizörlerinin yüzey alanları	59
Tablo 8.3. Katalizörlerin içerdiği kristal fazlar	62
Tablo 8.4. Katalizörlerin toplam yüzey alanları.....	80
Tablo 8.5. Literatürde perovskit bileşimleri ve yüzey alanlarının değişimi	81
Tablo 8.6. LaMnO ₃ bileşimine ilişkin detaylı ICP-MS sonuçları.....	84
Tablo 8.7. LaCoO ₃ bileşimine ilişkin detaylı ICP-MS sonuçları	84
Tablo 8.8. LaNiO ₃ bileşimine ilişkin ICP-MS sonuçları	84
Tablo 8.9. La _{0,7} Ag _{0,3} MnO ₃ bileşimine ilişkin ICP-MS sonuçları	85
Tablo 8.10. La _{0,7} Ag _{0,3} CoO ₃ bileşimine ilişkin ICP-MS sonuçları.....	85
Tablo 8.11. La _{0,7} Ag _{0,3} NiO ₃ bileşimine ilişkin ICP-MS sonuçları	85
Tablo 8.12. La _{0,7} Ag _{0,3} Co _{0,7} Ni _{0,3} O ₃ bileşimine ilişkin ICP-MS sonuçları	85
Tablo 8.13. La _{0,7} Ag _{0,3} Co _{0,6} Ni _{0,4} O ₃ bileşimine ilişkin ICP-MS sonuçları	85
Tablo 8.14. Aktiflik testlerinde kullanılan katalizörlerin miktarı ve boyutları	87
Tablo 8.15. Katalizörlerin farklı sıcaklık noktalarında CH ₄ dönüşümleri	89
Tablo 8.16. Katalizörlerin farklı dönüşüm noktalarında reaksiyon hızları.....	90
Tablo 8.17. Katalizörlerin aktivasyon enerjileri ve Arrhenius kaysayıları.....	102

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

r	: İyonik çap
t	: Tolerans faktörü
t _{cal}	: Kalsinasyon süresi, (s)
T	: Sıcaklık
T _{cal}	: Kalsinasyon sıcaklığı, (°C)
x,y	: Atom sayılarını gösteren indisler
δ	: Yapısal ve elektronik kusurları karakterize eden indis
θ	: Kırınım açısı, (°)
ΔH ₂₉₈	: Standart reaksiyon entalpisi, (kJ/mol)
nm	: nanometre
λ	: Dalga boyu
Å	: Angstrom
μ	: Mikron
β	: kırınım açısına karşılık gelen pikin yarı yüksekliğindeki pik genişliği

Kısaltmalar

UBH	: Yanmamış hidrokarbon
VOC	: Uçucu organik karbon
PAH	: Poli aromatik hidrokarbon
SGC	: Sol-jel-sitrat
GC/TCD	: Gas Chromatograph/Thermal Conductivity Detector (Gaz Kromatografisi/Isıl İletkenlik Detektörü)
XRD	: X-ışını Kırınımı
BET	: Brunauer Emmett Teller
BJH	: Barrett Joyner Halenda
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
ICP-MS	: Eşleşmiş İndüktif Plazma-Kütle Detektörü
O.D.T.Ü	: Orta Doğu Teknik Üniversitesi
TUBİTAK	: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
MAM	: Marmara Araştırma Merkezi
ASTM	: American Society for Testing Materials
TYA	: Toplam yüzey alanı
GHSV	: Saat bazındaki boşluk hızı
JPCDS	: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
TPD	: Temperature Programming Desorption (Sıcaklık Programlı Desorpsiyon)
TPR	: Temperature Programming Reduction (Sıcaklık Programlı Redüksiyon)

La_(1-x)Ag_xB_(1-y)B'_yO_{3±δ} TİPİ PEROVSKİT KATALİZÖRLERİN METANIN KATALİTİK YANMASINDAKİ AKTİFLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI VE KİNETİK VERİLERİN MODELLENMESİ

Canan KARAKAYA

Anahtar Kelimeler: Katalitik yanma, perovskit, katalizör, sol-jel, Ag.

Özet: Bu çalışmada perovskit tipi katalizörler üzerinde metanın katalitik oksidasyonu incelenmiş ve metanın global hız kinetik sabitleri türetilmiştir.

Çalışma kapsamında hazırlanan katalizörler, LaBO₃ (B: Mn, Co, Ni), La_{0.7}Ag_{0.3}BO₃ (B: Mn, Co, Ni) ve La_{0.7}Ag_{0.3}B_{1-y}B'_yO₃ (B, B': Co, Ni) bileşimleridir. Burada amaçlanan yapıya dahil edilen Ag'ün katalitik aktiviteye etkisini araştırmaktır.

Katalizörler sol-gel sitrat yöntemi ile hazırlanmıştır. Hazırlama yönteminin optimizasyonunda doğru sıcaklık ve pH değerini tespit etmek için ön denemeler yapılmıştır. Bu amaçla, LaMnO₃ perovskit katalizörleri farklı pH değerlerinde ve sıcaklıklarda hazırlanmış ve XRD ve BET ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda seçilen kalsinasyon sıcaklığı 700°C, kalsinasyon süresi ise 5 saattir. Hazırlanan 8 farklı bileşimdeki katalizörlere XRD, BET, ICP ve SEM karakterizasyon testleri uygulanmıştır. Aktiflik testleri 200 mg toz katalizör kullanılarak 0.371 cm iç çapa sahip kuvars malzemeden yapılmış boru tipi reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktant gaz karışımı %1 metan ve hava fazlasından oluşmaktadır. Tüm katalizörler için boşluk hızı (GHSV) 60,000 s⁻¹ olarak seçilmiştir. Reaktör çıkışındaki ürünler, reaktöre on-line bağlı GC/TCD cihazı ile analizlenmiştir.

Aktiflik testlerinden elde edilen dönüşüm sıcaklık verileri kullanılarak katalizörlere ilişkin hız sabitleri hesaplanmış ve metan dönüşüm profilleri birinci dereceden reaksiyon hız varsayımı ile modellenmiştir.

Tüm katalizörlerde 650°C'in altında %100 dönüşüme ulaşmıştır. Aktiflik testleri sonucunda, yapıya eklenen gümüş, LaMnO₃ ve LaNiO₃ de aktifliği arttırırken LaCoO₃ yapısına eklenen Ag aktifliği düşürmüştür. Bununla birlikte Ag ihtiva eden tüm bileşimlerde Ag perovskit kafes yapısına girememiş ve metalik Ag olarak yer almıştır. En aktif bileşim olan La_{0.7}Ag_{0.3}MnO₃ katalizörü sırasıyla %50 ve %100 dönüşüm değerlerine 349°C ve 500°C de ulaşmıştır.

INVESTIGATION OF METHANE CATALYTIC ACTIVITY AND MODELLING OF KINETIC CONSTANTS ON $\text{La}_{(1-x)}\text{Ag}_x\text{B}_{(1-y)}\text{B}'_y\text{O}_{3\pm\delta}$ TYPE PEROVSKITE CATALYSTS

Canan KARAKAYA

Keywords: Catalytic combustion, perovskite, catalyst, sol-gel, Ag.

Abstract: In this work catalytic combustion of methane on perovskite type catalysts was investigated and methane global kinetic constants were calculated.

The nominal composition of the catalysts prepared were LaBO_3 (B: Mn, Co, Ni), $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{BO}_3$ (B: Mn, Co, Ni) and the $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$ (B, B': Co, Ni). The main purpose was to investigate the effect of Ag addition on the catalytic activity.

Catalysts were prepared by using the sol-gel-citrate method. In order to optimize the preparation method, initial tests were performed to decide the correct calcination temperature and pH. With this purpose, LaMnO_3 perovskite catalysts were prepared at different pH and temperature and characterized by XRD and BET analysis. Based on the test results, calcination temperature and time of 700°C and 5h were selected as suitable conditions. Eight different catalysts were prepared and characterized by XRD, SEM, BET and ICP analysis. Activity tests were carried out with 200 mg powder catalysts in a quartz flow reactor with a 0.371 cm internal diameter. Reactant gas mixture consisted of % 1 methane and excess air. GHSV was chosen as $60,000 \text{ h}^{-1}$ for all the catalyst compositions. Product gas mixture was analyzed by on-line GC/TCD equipment.

By using the temperature-conversion data, reaction rate constants were calculated and methane conversion profiles were modelled based on the first order reaction assumption.

All the catalysts reached 100% methane conversion below 650°C . According to the activity test results, Ag substitution increased the activity in case of LaMnO_3 and LaNiO_3 , but decreased for LaCoO_3 . Beside, According to XRD results, all catalysts doped with Ag, consisted of metallic Ag that was not incorporated into the perovskite structure. The most active catalyst composition was found as $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ reaching 50% and 100% conversions at 349°C and 500°C respectively.

1. GİRİŞ

Yanma bir çeşit enerji dönüşüm teknolojisidir. Yanabilen bir madde ile oksitleyicinin kimyasal reaksiyonu olarak tanımlanan yanma prosesi sonucu ısı ve ışık oluşur [1].

Günümüz modern dünyasında yanma vazgeçilmez bir yere sahiptir. İnsanoğlu elektrik üretiminden ısınmaya, taşımacılığa kadar pek çok alanda yanma uygulamalarından faydalanmaktadır. Yanma sorunsuz bir proses değildir; yanma sonucu oluşan karbon monoksit (CO), karbondioksit, azot oksitler (NO) ve tamamlanmamış yanma ürünleri (UBH) hem insan, hem de çevre sağlığı açısından tehdit unsuru oluşturmaktadır [2,3]. Bu konudaki yasal mevzuatlarda her geçen gün kirletici limitleri düşürülmektedir [4]. Bununla birlikte her geçen gün artan enerji talebini karşılayabilecek enerji kaynakları sınırlıdır. Bu durum araştırmacıları hem çevre dostu hem de verimli enerji dönüşüm teknolojileri geliştirmeye yöneltmiştir.

Katalitik yanma bir yüzey reaksiyonudur ve geleneksel alevli yanma türüne alternatif olarak kullanılmaktadır. İlk 1817 yılında keşfedilmesine rağmen 1950'li yıllardan sonra ticarileşebilmiştir [5].

Gaz türbinleri, katalitik ısıtıcılar kojenerasyon uygulamaları, yakıcılar radyant paneller gibi pek çok ticari uygulamalar katalitik yanma prosesleri ile sürdürülmektedir. Reaksiyon alevli yanma türüne göre çok daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiğinden yüksek sıcaklık reaksiyon ara ürünleri olan NO_x kirleticilerinin oluşumu engellenir. Bununla birlikte düşük sıcaklıklarda daha yüksek dönüşüm gerçekleştiği için daha verimli bir enerji dönüşüm yöntemidir [5,6].

Dünyada artan enerji talebini karşılayabilmek için alternatif enerji kaynakları araştırılmaktadır. Rezervlerinin bolluğu sebebiyle doğal gaz alternatif bir yakıt olarak gösterilmektedir. Bununla birlikte doğal gaz içindeki temel bileşen metan (CH₄) olduğundan pek çok araştırma metanın katalitik yanmasını konu almıştır [7].

Katalitik yanma bir katalizör varlığında gerçekleşir. Metanın katalitik oksidasyonu için kullanılan katalizörler genellikle Palladyum (Pd), Rodyum (Rh), Platin (Pt) gibi soy metal içerikli katalizörlerdir. Bu katalizörlerin gerek yüksek maliyetleri gerekse ısı dayanımlarının düşük olması katalitik uygulamalardaki kullanımlarını sınırlandırmıştır. Bu sebeple araştırmaların çoğu alternatif katalizör geliştirmeye odaklanmıştır. Tekli yada karışık metal oksitler soy metal içerikli katalizörlere alternatif olarak gösterilmektedir [8,9].

Perovskit tipi katalizörler karışık metal oksit katalizörler sınıfına dahildir ve gerek katalitik aktivitelerinin yüksek oluşu gerekse ısı dayanımlarından dolayı 1970'li yıllardan pek çok araştırmaya konu olmuşlardır [5]. Katalizör olarak kullanımlarının yanı sıra iktenlik özellikleri ile sensör uygulamalarında ve katı oksit yakıt pillerinde katot malzemesi olarak kullanılabilirler [10,11].

Katalizörlerin seçimi kadar hazırlama yöntemleri de katalitik aktiviteye etki eder. Literatürde yaş yöntemlerle ve alev hidroliz yöntemleri ile katalizörler sentezlenebilmektedir. Bunlardan perovskit katalizörlerin sentezine uygun olan sol jel sitrat yöntemi gerek laboratuvar koşullarında kolaylıkla uygulanabilirliği gerekse yüksek yüzey alanlı katalizör sentezine olanak tanıdığı için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir.

Bu çalışmada amaçlanan metanın katalitik oksidasyonunda aktif bir katalizör geliştirilmesidir. Bu doğrultuda $LaBO_3$ (B: Mn, Co, Ni) yapısına soy metal özellikleri gösteren Ag eklenerek $La_{0.7}Ag_{0.3}BO_3$ (B: Mn, Co, Ni) ve $La_{0.7}Ag_{0.3}B_{1-y}B'_yO_3$ (B, B': Co, Ni) yapıları sol jel sitrat yöntemi ile sentezlenmiştir.

Hazırlama yönteminin optimizasyonu aşamalarında uygun pH değerinin tespiti, sitrik asit miktarının belirlenmesi, kalsinasyon sıcaklığı ve süresinin tespiti için $LaMnO_3$ tipi perovskit katalizörler üzerinde çalışılmıştır.

Seçilen kompozisyonlarda hazırlanan katalizörler XRD, SEM, BET yüzey alanı analizi ve ICP-MS testlerine tabi tutularak karakterize edilmiştir. Metan yanmasındaki aktiflikleri ise akış tipi bir reaktörde gerçekleştirilmiş olup reaksiyon

ürünleri gaz kromotografi cihazı ile analiz edilmiştir. Aktiflik testlerinden elde edilen sıcaklık dönüşüm eğrileri kullanılarak metanın global hız reaksiyon sabitleri türetilmiştir.

Bölüm 2’de yanma ve enerji kavramları tanımlanmış açığa çıkan emisyonlar ve mekanizmaları detaylı anlatılmıştır.

Bölüm 3’de ise katalitik yanma ve katalitik yanma kinetiği kapsamlı olarak anlatılmıştır.

Bölüm 4’te katalizör kavramına genel bakış adı altında katalizör tarihi, metanın katalitik yanmasında kullanılan katalizörler ve hazırlama yöntemleri hakkında detaylı bilgi sunulması amaçlanmıştır.

Bölüm 5 ise bu çalışma kapsamında hazırlanmış olan perovskit tipi katalizörlerin özelliklerini detaylı açıklamaktadır.

Bölüm 6’da metanın katalitik yanma kinetiği adı altında reaksiyon hızı ve katalitik reaksiyon kinetiği kavramlarına da yer verilmiştir.

Bölüm 7’de yapılan deneysel çalışma aşamalarıyla detaylı anlatılmıştır. Bu bölümde katalizör hazırlama yönteminin optimizasyonu ile başlayan ve çalışma kapsamında test edilecek olan katalizörlerin hazırlanması karakterize edilmesi ve aktiflik testleri aşamalarına yer verilmiştir.

Bölüm 8’de ise karakterizasyon sonuçları detaylı anlatılmış ve bulgular literatür ile desteklenmiştir. Ayrıca bu bölümde aktiflik test sonuçları ve kinetik çalışma sonuçları verilmiş ve bulgular her aşamada literatür ile karşılaştırılmıştır.

Bölüm 9’da ise elde edilen veriler ışığında sonuçlar derlenmiş ve gelecek çalışmalara yönelik öneriler sebepleri ile sunulmuştur.

2. YANMA VE ENERJİ

Yanma, en verimli enerji dönüşüm teknolojilerinden biridir ve yanabilen bir madde ile oksitleyicinin kimyasal reaksiyonu sonucu yakıtın potansiyel enerjisinin ısı ve ışık biçiminde kinetik enerjiye dönüştüğü kimyasal reaksiyon olarak tanımlanabilir [1].

İnsanoğlu yanma prosesinden yüzyıllardır faydalanmaktadır. İlkel çağlardan bu yana yemek pişirme, aydınlanma ve ısınma ihtiyaçlarını karşılamak için kullanılan yanma teknolojilerinden, onsekizinci yüzyılda buhar makinesinin bulunması ile iş elde edilmiştir. Ardından buhar makinelerinin taşımacılıkta kullanılmaya başlanması ve yaygınlaşması ile yanma günlük hayattaki vazgeçilmez yerini almıştır [12].

Günümüz modern dünyasında taşımacılık, evsel ısıtma ve elektrik üretimini sağlamak için gerekli enerjinin %90'ı yanma prosesleri ile karşılanmaktadır. Bu sebeple yanma en çok araştırılan teknolojilerden biridir [2].

İnsanoğlu için hayati önemi olan yanma ne yazık ki çevresel problemleri de beraberinde getirmiştir. Karbon içerikli yakıtların yanması sonucu açığa çıkan kirleticiler içinde; karbon monoksit (CO), azot oksitler (NO_x), yanmamış hidro karbonlar (UBH) ve karbondioksit (CO₂) kirleticileri gerek insan gerek çevre sağlığı açısından tehdit unsuru oluşturmaktadır [3].

2.1. Emisyonlar

Modern toplumlarda yanma prosesinin kullanımının yaygınlaşması ile birlikte oluşan emisyonlar, dünyada çevre sağlığını tehdit eder boyutlara ulaşmıştır. Günümüzde emisyonların sera gazları etkilerinin yanı sıra ozon tabakasının delinmesinde ve asit yağmurlarının oluşmasında etkili olduğu bilinmektedir [3].

Yenilenebilir enerji kaynaklarının yaratılması ve oluşan emisyonların azaltılmasına yönelik çalışmalarda bölgesel ve küresel pek çok sınırlayıcı yasalar uygulamaya

konmuştur. Bu yasalar kirleticilerin bertaraf edilmesine ve oluşumunun azaltılmasına yönelik yasal düzenlemeleri içermektedir [13].

Oluşan en temel kirleticiler; azot oksitler (NO_x), yanmamış hidrokarbonlar (UHC) karbon dioksit (CO_2) ve karbon monoksit (CO), poli aromatik hidrokarbonlar (PAH) dır [3].

2.1.1. Azot oksit (NO_x) kirleticileri

Yanma sonucu oluşan kirleticiler içinde insan ve çevre sağlığı üzerinde belirgin etkileri bulunan kirletilerden biri azot oksitlerdir. Bilinen en belirgin çevresel etkileri dumanlı sis (smog) oluşumu ve asit yağmurlarına sebep oluşlarıdır. Bununla birlikte insan sağlığı açısından kanserojen etkilerinin olduğu bilinmektedir. Bu sebeple son yıllarda emisyonların azaltılmasına yönelik çalışmaların pek çoğu NO_x 'leri konu almaktadır [3,14].

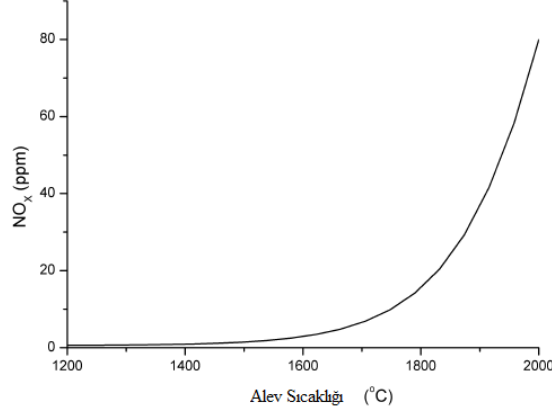
Azot oksit deyimi, azot (N) içeren altı farklı kimsiyal için kullanılmasına karşın bunlar içinde gerek atmosferdeki yoğunlukları gerekse çevresel etkileri bakımından azot monoksit (NO) ve azot dioksit (NO_2) öne çıkmaktadır [15]. NO_x 'ler genel olarak %95 NO ve %5 NO_2 bileşimindedir [16]. Azot oksitlerin oluşumu temelde üç farklı mekanizma ile açıklanmıştır. Bunlar;

- Termal NO oluşumu,
- Prompt NO oluşumu
- Yakıt kaynaklı NO oluşumu

olarak sıralanabilir.

Termal NO yüksek sıcaklıklarda N_2 ve O_2 türlerinin reaksiyonu sonucu oluşur. Artan sıcaklık ile birlikte termal NO oluşumu artar. Oluşum kinetiği Zeldovich mekanizması ile açıklanan bu kirleticileri 1300°C 'ın altındaki sıcaklıklarda konsantrasyonları sifıra yakın iken, 1700°C 'dan sonra hızla artmaya başlar. Metanın yakıldığı türbin sistemlerinde sıcaklık 2000°C 'ı bulabilmekte ve bu durumda azot oksit oluşumu hızla artmaktadır. Alevli yanma reaksiyonlarında sıcaklığın

düşürülmesi ile bu kirleticilerin oluşumu engellenebilmektedir [3,15]. Aşağıda Şekil 2.1’de NO_x kirleticilerinin sıcaklığa bağlı değişimi gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Gaz türbin uygulamasında NO_x yoğunluğunun sıcaklığa bağlı değişimi [3]

Diğer bir azot oksit çeşidi olan prompt NO, hidrokarbon radikallerinin konsantrasyonlarının yüksek olduğu durumlarda açığa çıkar. Bu durum genellikle stokiometrik ya da yakıtça zengin koşullarda gerçekleşir [14].

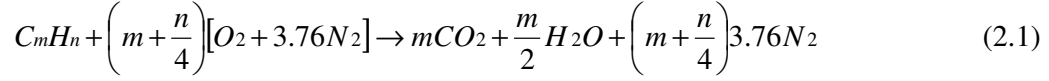
Yakıt kaynaklı azot oksitler ise, yakıtın ihtiva ettiği azottan kaynaklanmaktadır. Özellikle biyokütle içerikli yakıtlarda azot içeriği yüksek olmakla birlikte kömür ve dizel yakıtlarda yakıtın içerdiği N öncelikle azot içerikli ara ürünlere (NH₃) dönüşür ardından NO oluşumu gerçekleşir [3].

Azot oksit, oda sıcaklığında kolaylıkla okside olarak azotdiokside dönüşebilmektedir. Ayrıca atmosferdeki oksijen ve HO₂ radikalleri varlığında NO’in NO₂’e dönüşmesi mümkündür [15].

2.1.2. Tamamlanmamış yanma ürünleri

Hidrokarbon kaynaklı bir yakıtın yanma reaksiyonu tam gerçekleştiğinde yakıtın tamamı okside olur. Bu durumda açığa çıkan ürünler CO₂, H₂O buharı ve oksitleyici

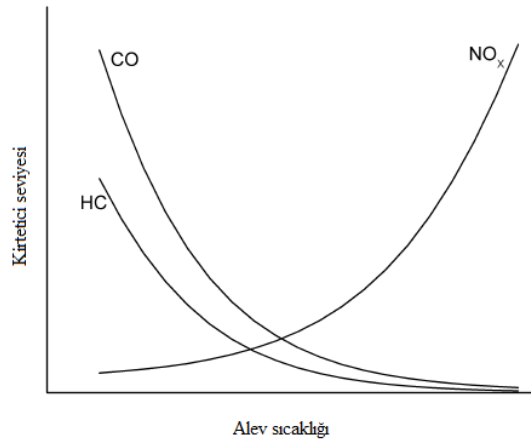
hava içindeki azottur. Hava bileşiminin %21 oksijen (O₂) ve %76 azot (N₂) olduğu kabulü ile yanma reaksiyonu aşağıdaki gibi formüle edilebilir [17].



CO₂ sera gazı etkisi olan bir gaz olmasına karşın, diğer kirleticilerle karşılaştırıldığında CO₂ ve H₂O yanma sonucu açığa çıkan en zararsız ürünlerdir. Oluşan CO₂'in ürünlerden ayrılması ve depolanmasına yönelik pek çok çalışma mevcuttur [3].

Yanmanın tam gerçekleştirilememesi, oluşan kirleticilerin yanı sıra enerjiye dönüştürülmeyen yakıt anlamındadır. Hidrojen (H₂) ve hidroksit (OH) oluşabilecek tamamlanmamış yanma ürünlerinden birkaçıdır.

Homojen reaksiyonlarda, yakıt oksitleyicinin tam karışmaması, yakıcı içinde reaksiyon süresinin kısa oluşu ve yanma sıcaklığının düşük oluşu tam yanmanın gerçekleşememe sebepleri arasındadır. Yakıt hava karışımının özellikleri ve reaksiyon süresi yakıcı tasarımına bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Şekil 2.2'de gösterildiği gibi, yanma sıcaklığının artırılması ile yanmamış hidrokarbon ve CO emisyonu azalırken NO_x emisyonları artar [3].



Şekil 2.2: Alev sıcaklığı ile kirlenici yoğunlukları arasındaki değişim [3]

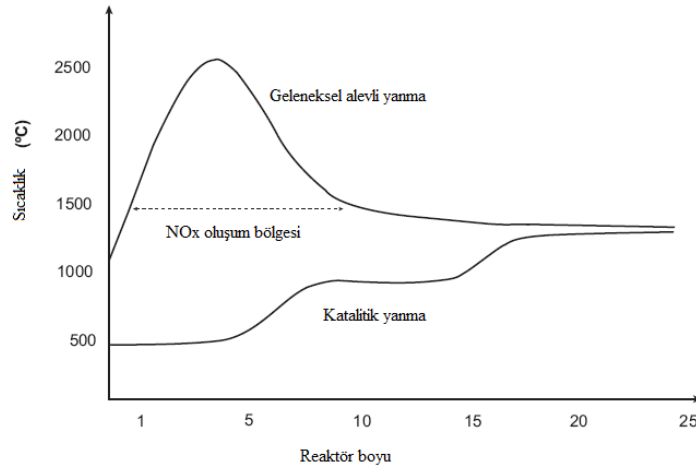
2.2. Homojen ve Heterojen (Katalitik) Yanma

Emisyonların pek çoğu seçilen yanma tipine göre değişiklik göstermektedir. Yanma temelde 2 tiptir. Bunlardan ilki homojen yanmadır. Homojen yanma alevli yanma olarak da bilinir ve yüksek sıcaklıklarda gaz fazında geçekleşen bu yanma tipinde pek çok radikal ve kirletici oluşur [3].

3. KATALİTİK YANMA

Katalitik yanma, geleneksel alevli yanma türüne alternatif bir yöntemdir. İlk kez 1817 yılında bir madenci olan Davy tarafından kullanılmış olmasına rağmen, özellikle 1950'li yıllardan sonra ticarileşmiştir [5].

Katalitik yanma, yanabilen bir bileşenin katalitik bir yüzey (katalizör) üzerinde oksitlenmesi olarak tanımlanabilir [18]. Geleneksel yanma proseslerinde alev oluşumu ile birlikte yüksek sıcaklıklar gözlenirken, katalitik yanmada alev oluşumu gözlenmez; bu sebeple yanma daha düşük sıcaklıklarda ($<1400\text{ }^{\circ}\text{C}$) gerçekleşir. Bu sayede termal NO_x oluşumu engellenir ve kararlı bir yanma gerçekleşir. Bunun yanı sıra, fakir yakıt-hava karışımlarında kararlı oksidasyon sağlayabilmesi, katalitik yanmanın avantajları arasında sıralanabilir [5,6]. Bu sayede NO_x , CO ve UBH emisyonları eş zamanlı olarak azaltılmış olur. Örneğin propanın alevli yanması için aktivasyon enerjisi 100-200 kJ/mol arasında değişirken, katalitik yanma reaksiyonlarında bu değer 40-80 kJ/mol'dür. Şekil 3.1 de bu durum özetlenmiştir [3,5].



Şekil 3.1: Alevli yanma ve katalitik yanmada NO_x oluşumu [5]

Azot oksit emisyonlarının azaltılması, katalitik yanmanın türbin uygulamalarında kullanılmasını gündeme getirmiştir. Laboratuvar ölçeğinde ticari boyutlardaki türbin

reaktörlerde yapılan çalışmalarda NO_x emisyonları, katalitik reaksiyonlarla 3 ppm'e kadar düşürülmüştür [6].

Tüm bu avantajlarının yanı sıra emisyon değerlerine ilişkin standartların her geçen gün düşürülmesi, katalitik yanma uygulamalarının yaygınlaşmasını hızlandırmıştır. Bu uygulamalar içinde; katalitik ısıtıcılar, gaz türbinleri, kojenerasyon uygulamaları, yakıcılar, radyant paneller ve tüpler, katalitik plakalar üzerinde gazların ısıtılması örnek gösterilebilir [4].

Katalitik uygulamalarda yanma odaları katalitik yakıcılar olarak tasarlanabilir. Ayrıca yanma sonu gazları katalitik dönüştürücüler üzerinden geçirilerek otomobil uygulamalarında olduğu gibi kirleticiler katalitik olarak bertaraf edilebilir [4,19].

3.1. Katalitik Yanmanın Sınıflandırılması

Katalitik yanma kendi içinde düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklık katalitik yanma reaksiyonları olmak üzere iki grupta incelenir. Bu iki uygulama, çalışma sıcaklıklarının yanı sıra, uygulama ve çalışma koşulları bakımından da farklılık gösterir.

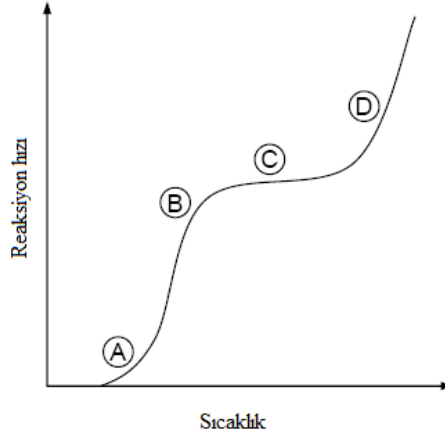
- Düşük sıcaklık katalitik yanma reaksiyonları genellikle 150-400°C'da gerçekleşir. Özellikle buharlaşabilen organik uçucuların (VOC) yakılması bu aralığa dahildir. Yanıcı konsantrasyonunun alev alma limitinin altında olduğu ve kararlı alevin oluşturulamadığı durumlarda bileşenin yanması, katalizör kullanılması ile sağlanır.
- Yüksek sıcaklık yanma reaksiyonları genellikle 300-1500°C arasında gerçekleşir ve genellikle sistemden ısı ve güç üretilmesini amaçlar. Sıcaklığın 1000°C'ın üzerinde olduğu türbin uygulamaları örnek gösterilebilir [14].

3.2. Katalitik Yanma Kinetiği

Katalitik yanma, net (global) reaksiyon kinetiğine bir dizi kimyasal reaksiyonlar içerir. Bu adımlar; reaktant moleküllerinin bulk fazından katalizörlerin yüzeyine

taşınımı, ardından katalizör gözeneklerinin içine hareketi ve reaktantlardan en az birinin katalizör yüzeyi üzerinde adsorblanması şeklindedir [20].

Katalitik yanma reaksiyonlarında sıcaklık önemli bir değişkendir. Yüksek sıcaklık bölgelerinde homojen reaksiyon etkili iken, düşük sıcaklık bölgelerinde katalitik reaksiyon kinetiği etkilidir. Bu durum Şekil 3.2’de açıklanmıştır [3].



Şekil 3.2: Sıcaklık ve reaksiyon hızı arasındaki ilişki [3]

Şekil 3.2’de de görüldüğü üzere düşük sıcaklık bölgelerinde (A bölgesi), reaksiyon kinetiğini belirleyen katalitik reaksiyonlardır. Ardından reaksiyon hızı sıcaklık ile eksponansiyel artmaya başlar. A ile B noktası arasında tanımlanan bölgede katalitik reaksiyonlar hızlıdır. B noktasına ulaşıldığında katalizör yüzeyine doğru ve katalizör yüzeyinden gerçekleşen kütle transfer etkileri önem kazanır. Ancak kütle transferi sıcaklık ile eksponansiyel artmadığı için artış daha yavaş ilerlemeye başlar. C noktasına ulaşıldığında reaksiyon artık tamamen kütle kontrollü gerçekleşir ve eğer sıcaklık yeteri kadar yüksek ise bu noktada homojen yanma başlar. D noktasından sonra ise reaksiyon homojen reaksiyondur ve sıcaklık ile eksponansiyel olarak artar [3,5].

Hidrokarbonların katalitik yanmasında diğer bir önemli nokta ise “light-off” sıcaklığıdır. Bu terim farklı biçimlerde tanımlanabilmektedir ancak temelde ‘reaksiyonun kütle transfer etkileri ile kontrol edilmeye başladığı sıcaklık noktası’ olarak ifade edilebilir [8,20]. Yukarıda verilen reaksiyon hızı-sıcaklık eğrisinde

eğrinin eğimi değişebildiği için, light-off sıcaklığı %10, %20 ya da %50 dönüşüme denk gelen sıcaklık noktaları olarak tanımlanabilmektedir. Katalitik yanma Şekil 3.2'deki A ve B bölgeleri arasında kalan kısımları kapsar. Light-off' un gerçekleştiği noktada, ısı ve kütle transfer parametreleri etkilidir. Bu noktada katalizör ve reaktör geometrisi, katalizörün porozitesi, destek içerip içermediği önemli rol oynar.

Katalitik yanma reaksiyonları tasarlanırken, katalizörün reaktivitesi, hidrokarbon yakıtın ısı ve kütle transfer etkileri ve ulaşılan en yüksek sıcaklık noktası önem kazanır. Sıcaklığın daha fazla artması homojen reaksiyonu tetikleyebilir [8].

Katalitik reaksiyonlarda istenen verime ulaşabilmek için uygun katalizörün seçimi en önemli parametrelerden biridir. Metanın katalitik yanmasında kullanılan katalizörler; metal-oksit katalizörler ve soy metal içerikli katalizörler olarak iki başlıkta toplanabilir. Soy metaller genellikle Pt, Pd, Rh metalleridir ve metal oksitlerden daha yüksek aktivite göstermelerinin yanı sıra destekli ya da desteksiz kullanılabilir [5].

3.2.1. Hız parametrelerinin tanımlanması

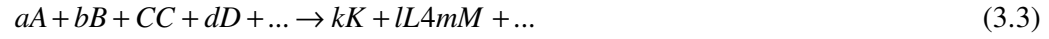
Katalitik reaksiyonlarda reaktantlar belli enerji seviyesindedir. Ardından reaktantlar yüzeyde adsorblanır ve belli bir kısmı daha düşük enerji seviyesine geçer. Bu durum adsorbsiyon mekanizmasının egzotermik olduğunu gösterir. Adsorblanmış reaktantların aktivasyon enerjisine ulaşmasının ardından reaksiyon gerçekleşir ve adsorblanmış ürünler meydana gelir. Son olarak ürünler gaz fazına doğru desorblanarak mekanizma sonlanır. Bu adsorblanma ve desorblanma yüzey reaksiyonlarında iç ve dış kütle transfer sınırlamalarının olmadığı durumda en yavaş adım reaksiyon hızını belirler [21].

Reaksiyon hızı : Kimyasal bir reaksiyon hızı, herhangi bir reaksiyonda yer alan reaktantlardan birinin birim hacim veya katalizör kütlelerinde yok olma ya da reaksiyon ürünlerinden birinin oluşma hızı olarak ifade edilir ve genellikle reaktantlardan biri baz alınarak gösterilir [22].

Matematiksel olarak ise; reaksiyon hızı A türünün (ürün ise) derişiminin zamana bağlı değişiminden elde edilen grafiğin eğimi olarak tanımlananır. Literatürde r_A olarak tanımlanan reaksiyon hızı;

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} \quad (3.2)$$

biçiminde tanımlanır ve A türünün birim hacim içindeki oluşum hızıdır [21].



biçimindeki bir tersinmez reaksiyon için reaksiyon hızı (r_i);

$$r = k[C_A]^m [C_B]^n [C_C]^p [C_D]^q \quad (3.4)$$

şeklindedir. Bu reaksiyonda net reaksiyon mertebesi ($m+n+p+q$) olarak ifade edilir. Hızın birimindeki pozitif işaret reaksiyon ifadesinde yer alan türün oluşumunu, negatif işaret ise kimyasal türün azalma hızını ifade eder [23].

Katalitik reaksiyonlarda hız, katalizör türüne bağlı olarak değişir. Her katalizör tipi farklı bir hız ifadesine sahip olabilir. Geliştirilen kinetik mekanizmalar aynı olsa bile net hız değerleri farklı olabilir. Bununla birlikte aynı bileşimdeki katalizörler hazırlama yöntemlerine bağlı olarak farklı hızlar gösterebilirler. Katalitik reaksiyon hızları ifade edilirken farklı tanımlamalar kullanılabilir. Bunlardan birkaçı aşağıda listelenmiştir.

- Katalizör ağırlığı bazında hız: En genel hız tanımlamalarından biridir ve katalizör miktarı toplam destek miktarını içerecek şekilde değerlendirilir. Birimi örneğin; mol/ kg katalizör.s olabilir.
- Katalizör hacmi bazında hız: Alternatif hız tanımlama metotlarından biridir. Burada hız katalizör yatak hacmi başına ifade edilir. Örneğin reaksiyon hızı mol/m³.s olarak tanımlanabilir. İki tanımlama arasındaki geçiş ise katalizör bulk yoğunluğunun katalizör hacmi ile çarpılması sonucu katalizör miktarı hesaplanarak

bulunur. Bu iki tanımlama katalizörlerin katı yapılar olarak kullanıldığı akışkan yatak reaktörler ya da akış tipi (PBR) reaktörler için kullanılan tanımlamalardır.

- Yüzey alanı bazında hız: Katalizörler monolit destekler üzerinde hazırlandıklarında, reaksiyon hızları yüzey alanları bazında ifade edilir. Bu durumda reaksiyon hızı, R_A mol/m².s olarak tanımlanır [24].

Literatürde yukarıdaki tanımlamaların tamamı yaygın olarak kullanılmaktadır. Reaksiyon koşulları içinde türlerin derişimi, sıcaklık, basınç ve kullanılan katalizör reaksiyon hızına etki eden parametreler arasındadır. Bununla birlikte mutlak reaksiyon hızı reaktör tipinden bağımsızdır [21].

3.2.1.1. Hız sabitlerinin tanımlanması

Reaksiyon hız sabiti yada spesifik reaksiyon hız sabiti olarak tanımlanan k, reaksiyondaki türlerin derişiminden bağımsız bir sabittir. Sıcaklığa büyük ölçüde bağı olan k, reaksiyonlarda katalizör kullanılması durumunda değişir. Gaz fazı reaksiyonlarda basıncın bir fonksiyonu iken, sıvı fazı reaksiyonlarda ise iyonik bağı kuvveti ve çözgenin türüne bağı olarak değişir. Bu parametreler içinde reaksiyon hız sabitine etki eden en önemli parametre sıcaklıktır [21].

k sabitinin sıcaklıkla değişimi Arrhenius eşitliği ile tanımlanmaktadır.

$$k(T) = Ae^{-E/RT} \quad (3.5)$$

Yukarıdaki eşitlikte;

A: Preexponansiyel faktör ya da frequency faktör

E: Aktivasyon enerjisi (J/mol ya da cal/mol)

R: Gaz sabiti (8.314 J/mol.K ya da 1.987 cal/mol.K)

T: Sıcaklık (K)

şeklindedir.

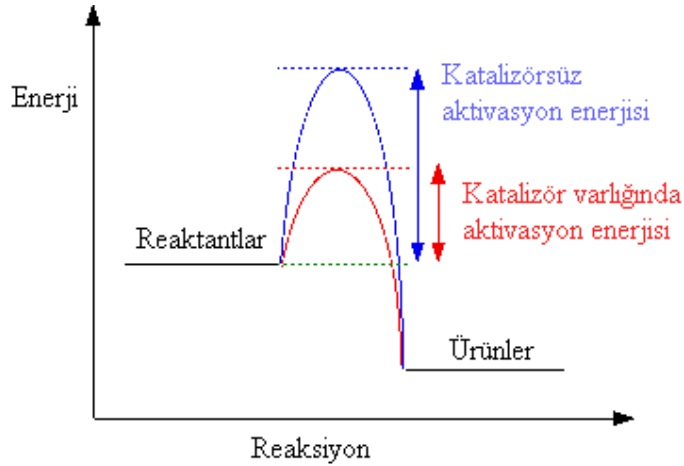
Arrhenius teorisi çarpışma teorisinden türetilmiştir. Pek çok reaksiyon hız sabiti, deneysel hata payı içinde, bu teoriyle hesaplanabilir. Ayrıca teori geniş bir sıcaklık aralığında doğru sonuçlar elde edebilir [21].

4. KATALİZÖR KAVRAMINA GENEL BAKIŞ

4.1. Giriş

Katalizör, insan yaşamında yaklaşık 2000 yıldır kullanılmaktadır. İlk olarak şarap peynir ve ekmek yapımında kullanılan katalizörler ilk kez 1835 yılında Berzelius tarafından tanımlanmış, bugünkü anlamda kullanımı ise 1894 yılında Ostwalt tarafından gerçekleştirilmiştir. Bugün 150 yılı aşkın süredir kullanılan ve günümüz ekonomisinde önemli bir yeri olan katalizörler petrol endüstrisinde ve pek çok kimyasal üretiminde kullanılmaktadır [21].

Katalizör, kimyasal bir reaksiyonun aktivasyon enerjisini azaltan ve reaksiyon sonunda yapısı ve bileşiminde herhangi bir değişime uğramadan çıkan kimyasal bir maddedir. Katalizörler kimyasal reaksiyonlarda alternatif yollar oluşturarak reaksiyonları hızlandırırlar [25]. Bununla birlikte net reaksiyon değişmez, sadece hızı değişir.



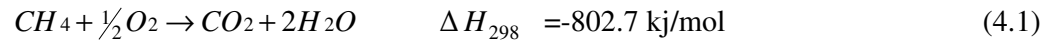
Şekil 4.1: Katalitik reaksiyonlarda enerji değişimi [26]

Katalizörler homojen, heterojen ve biyokatalizörler olarak sınıflandırılırlar. Tepkimeye giren maddeler ile katalizör aynı evre (faz) içerisinde bulunabiliyorsa, bu tür katalizörlere homojen katalizörler denir. Heterojen katalizörlerde ise reaksiyon

birden fazla faz içerir. Katalizör genellikle katıdır, reaktantlar ve ürünler sıvı ya da gaz fazındadırlar. Heterojen katalitik reaksiyonlar, akışkan katı ara yüzeyinde ya da bu ara yüzeye çok yakın noktalarda gerçekleşir. Metanın katalitik yanması bu sebeple heterojen katalitik reaksiyon sınıfına girer [21].

4.2. Metanın Katalitik Yanması

Fosil yakıtlar içinde rezerv bolluğu ve taşınımının kolay olması sebebiyle en çok kullanılan yakıt doğal gazdır. Doğal gaz kaynağına bağlı değişmekle birlikte yaklaşık %70-90 metan içermektedir [7]. Metan, içerdiği C/H oranının diğer yakıtlardan daha düşük olması sebebiyle açığa çıkan enerji başına üretilen CO₂ miktarı diğer hidrokarbon yakıtlara göre daha azdır. Bu sebeple metan temiz enerji kaynağı olarak nitelendirilir [27]. Örneğin; 1 mol metanın yanması ile açığa çıkan enerji 802.7 kJ olup 1 mol CO₂ açığa çıkmaktadır. Oysaki kömürün yanması sonucu oluşan 1 mol CO₂ için açığa çıkan enerji yalnızca 390 kJ'dür [5].



Eşitlik 4.2 reaksiyonu katalitik olarak gerçekleştiğinde ise Bölüm 3.2 de anlatıldığı gibi net reaksiyon değişmezken ara adımlar değişir [28].

Metanın homojen yanmasında sıcaklık 2000°C'a ulaşabilmekte ve bu sıcaklık istenmeyen azot oksitlerin oluşumunu mümkün kılmaktadır. Oysa ki; katalitik yanma ile sıcaklık bu değerin çok altına düşürülebilmektedir [8].

Metanın katalitik yanması ilk kez 1817 yılında Davy tarafından destekli platin ve paladyum katalizörler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Davy, maden ocağında oksijen ve belli miktarda metan gazının alev olmaksızın platin tel üzerinde yanabildiğini ve açığa çıkan ısıyla yanmanın sürdürülebildiğini görmüştür [5]. Davy metanın yanı sıra platin tellerin varlığında patlayıcı olmayan organik maddelerin çok daha düşük sıcaklıklarda tutuştuklarını gözlemlemiştir. Aynı deneyi bakır, gümüş, demir, altın ve çinko ile denemiştir. Davy'nin metan üzerindeki çalışmalarının ardından 1961 yılında Anderson v.d 30 farklı katalizör üzerinde metanın katalitik yanmasını

çalışmışlardır. Çalışmalarının sonunda paladyum içerikli katalizörlerin metanın yanmasında en aktif katalizör olduğunu ve tam dönüşmenin 400°C'ın üstünde gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. Çalışmada kullandıkları katalizörler soy metal katalizörleri, basit metal oksit katalizörler ve kompleks metal-oksit katalizörlerdir [27]. Soy metal olarak kullanılan katalizörler arasında paladyumun (Pd) yanı sıra platin (Pt) ve rodyum (Rh) en aktif katalizörler arasındadır. Bu katalizörler destekli ya da desteksiz hazırlanabilmektedirler. Destekli hazırlanan katalizörler sayesinde, aktif metal yüzeye homojen dağıtılabilmekte ve aktif merkezlerin sayıları arttırılabilmektedir. Bunun yanı sıra destek malzemesi katalizörün ısıl bozunmasını da yavaşlatır. Seçilen soy metalin cinsi, katalizörün soy metal yüzdesi, destek malzemesinin cinsi, besleme akımları, reaktör özellikleri, boşluk hızları, sıcaklık, katalizörün şartlandırılması ve katalizör hazırlama teknikleri de katalizör aktifliğine etki eder [8,27].

Ne var ki soy metal içerikli katalizörlerin (Pd, Pt hariç) çabuk sinterleşmeleri katalitik reaksiyon uygulamalarında kullanımlarını sınırlandırmıştır. Bununla beraber bu katalizörlerin kaynaklarının sınırlı olmaları maliyet problemini de beraberinde getirmiştir. Bu sebeplerden dolayı araştırmacılar, alternatif katalizör geliştirmeye yönelmişlerdir. Anderson v.d'den bu yana pek çok metal oksit katalizörler araştırılmıştır. Bunlar arasında Co_3O_4 , Co_3O_4 /alümina, ZnCrO_4 , CuCrO_4 , PbCrO_4 , Cr_2O_3 /alümina, CuO /alümina ve CeO_2 /alümina katalizörleri ve perovskit katalizörler gösterilebilir. Bu katalizörler içinde Co_3O_4 en aktif katalizördür ancak aktifliği yine de Pd/alümina katalizörlerinden daha düşüktür. Ayrıca Co_3O_4 katalizörünün ısıl dayanımının düşük olması yüksek sıcaklıklarda kullanımını kısıtlamaktadır [8].

4.2.1. Katalizör seçimi

Verimli bir katalitik uygulama elde edebilmek için uygun katalizörün seçimi önemlidir [29]. Literatürde tekli metal oksitler, karışık metal oksitler hekzaalüminatlar, spineller ve perovskitler gibi pek çok yanma katalizörü vardır [18]. Yanma katalizörlerinin seçiminde dört temel parametre vardır. Bunlar;

- Seçilen katalizörün ısıl dayanımının yüksek olması: Özellikle türbin uygulamalarında sıcaklık 1000°C'in üzerine çıktığından katalizörün bu sıcaklıklarda sinterleşmeden katalitik aktiviteyi koruması gerekir.
- Düşük sıcaklıkta katalitik aktivite göstermesi: Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen yanma reaksiyonlarında enerji verimliliğinin azalması ve NO_x kirleticilerinin artması sebebiyle yanmanın düşük sıcaklıklarda tamamlanması öngörülmektedir [4].
- Katalizörlerin yüzey alanları artırılarak aktiviteleri artırılabilir. Bu amaçla yüksek sıcaklıklara dayanıklı malzemeler ile desteklenebilmektedirler. Kullanılan bu destek malzemeleri ile ısıl iyileştirmenin yanı sıra sistemdeki basınç düşüşleri de azaltılabilmektedir. Verimli bir katalitik uygulamada sistemdeki basınç düşüşü %5'i geçmemelidir [5].
- Seçilen katalizör hidrokarbon yakıtın en düşük ve en yüksek debilerinde tam yanmayı sağlayacak aktiviteye sahip olmalıdır [4,5].

4.3. Metal Oksit Katalizörler

Soy metal kaynaklarının hızla tükeniyor olmasının getirdiği ekonomik kısıtlamaların yanı sıra, bu katalizörlerin yüksek sıcaklıklarda aktifliklerini kaybetmeleri ve sülfür zehirlenmelerine karşı da zayıf olmaları, yanma uygulamalarında alternatif katalizör araştırmalarını gerekli kılmıştır. Metal oksitler daha ucuz olmalarının yanı sıra N içerikli yakıtlardan kaynaklanan NO_x oluşumunu azaltmaları ile de öne çıkarlar. Ancak metal oksitler katalitik aktivitelerinin düşük oluşu ve yüksek light-off sıcaklıkları dolayısıyla yetersizdirler. Metal oksitler içinde; tekli metal oksitler, spineller, karışık metal oksitler ve perovskitler vardır. Bunlar içinde tez kapsamında hazırlanan ve incelenen perovskitler en çok ilgi gören katalizörlerden biri olup ilerleyen bölümlerde detaylı olarak anlatılacaktır [8,30].

4.4. Tekli Metal Oksitler

Tekli geçiş metal oksitleri; bakır, kobalt ve krom gibi metallerin oksitleri olup aktif yanma katalizörleri olarak bilinirler. CuO, ZnO, CeO₂ bu katalizörlere örnek verilebilir. Bunun yanı sıra Co₃O₄, NiO, Mn₂O₃ ve Cr₂O₃ de metan yanmasında aktif oldukları bilinen oksit katalizörler arasındadır [16,18]. Bazı metal oksitler oksitleyici ya da indirgeyici atmosfere maruz kaldıklarında bozulmaya başlarlar. Özellikle CuO hem hidrokarbon yanmasında hem de CO yanmasında çok aktif olmasına karşın bakır metalinin düşük sıcaklıklarda bile buhar fazına geçmesi sebebiyle metan yanmasında tek başına kullanılmaz [5].

Oksidasyon reaksiyonlarında en aktif tekli metal oksit katalizörleri Ag, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ve Cu metallerinin oksitleridir. Bu metaller içinde vanadyum, sülfür içerikli yakıtlarda sülfürü oksitlerine çevirir. Bu durum Al₂O₃ destekli katalizörlerde sülfat oluşumuna sebep verir ve böylece zehirlenme etkisi yaratır. Cr ise zehirli bir metal olduğundan kullanımı sakıncalıdır [4].

4.5. Karışık Metal Oksitler

Tekli metal oksit katalizörlerin zayıf etkilerini ortadan kaldırmak için metal oksit karışımları hazırlanmaktadır. Bu metal oksit karışımlarına örnek olarak seryum oksit-antimon oksit, ya da vanadyum oksit-magnezyum oksit karışımları gösterilebilir. Karışık metal oksitler bir metal oksit fazının başka bir oksit fazı içinde çözünmesi ile de elde edilebilir. Ticari katalizörler içinde soy metaller metal oksit katalizörler ile desteklenebilmektedir. [9]. Metan yanmasında katalitik malzemelerin aktifliğinin yanı sıra yüksek sıcaklıklarda dayanıklı olmaları gerekmektedir. Bu sebeple karışık metal oksitlerin yanı sıra metanın yanmasında araştırılan diğerkatalizörler hekzaalüminatlar (AB₁₂O₁₉), spineller (XY₂O₄) ve perovskit katalizörlerdir (ABX₃ kompleks oksitler olarak adlandırılırlar).

Bu katalizörler içinde perovskit katalizörler gerek ısıl dayanımları gerekse katalitik aktivitelerinin yüksek oluşu sebebiyle en fazla araştırılan karışık oksit katalizörlerdir [5].

4.6. Hazırlama Yöntemleri

Katalizörlerin aktifliğinde seçilen katalizör çeşidi ve bileşiminin yanı sıra hazırlama yönteminin etkisi de büyüktür. Literatürde perovskit katalizörlerin pek çok farklı yöntemle hazırlanabildiği görülmektedir. Bunlar arasında; katı hal reaksiyonları, birlikte çöktürme, püskürterek kurutma, dondurarak kurutma, yanma sentezi, alev sentezi ve sol jel sitrat yöntemi en yaygın hazırlama yöntemlerindedir.

4.6.1. Katı hal (Solid state) reaksiyonları ile sentez

Katı hal reaksiyonları kompleks metal oksit oluşumunda en basit yöntemdir. Yöntemin temeli katı fazdaki metal tuzlarının karıştırılıp, öğütülmesi ve ardından yüksek sıcaklıklara ısıtılarak katı faz reaksiyonlarının gerçekleşmesi adımlarını içerir. Karıştırılan katı fazlar metal oksitler olabileceği gibi metallerin nitrat formları, karbonatlı formları v.b. de olabilir. Hedeflenen atomik oranlarda katalizörlerin sentezlenmesi oldukça güçtür ve elde edilen bileşimlerin yüzey alanları düşüktür. Ancak yöntem basit oluşu sebebiyle yüksek yüzey alanı gerektirmeyen seramik özellikli ve yüksek yoğunluklu malzemelerin sentezinde sıklıkla kullanılır [14].

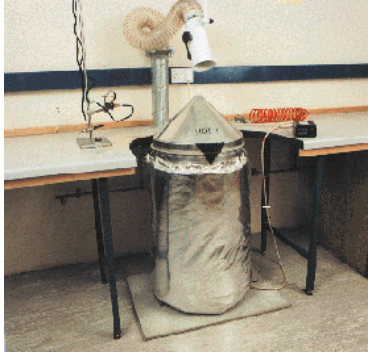
4.6.2. Birlikte çöktürme

Birlikte çöktürme yönteminin temeli metal iyonlarının çözelti içinde çözünmeyen metal tuzları oluşturabilme temeline dayanır. Metallerin nitrat yada karbonat formlarındaki başlatıcı tuzları bir çözücüde çözünür. Çözeltiye ardından çöktürücü bir ajan eklenir. Elde edilen çökelek yıkanır, kurutulur ve ardından kalsine edilerek işlem tamamlanır. Yöntem yüksek yüzey alanlı ve homojen malzemeler sentezlenmesine olanak tanır. NaOH, sıklıkla kullanılan çöktürücü ajanlardan biridir [31].

4.6.3. Püskürterek kurutma kurutma (Spray drying)

Bu yöntemde başlatıcı tuzlarının sulu çözeltileri oluşturulur ve bu çözelti ısıtılmış bir oda (chamber) içine püskürtülür. Oda içinde küresel sıvı damlacıklarından küresel

tanecikli yapıda granüller oluşur. Sentezlenen malzeme toplanır. Yöntemin aşamaları aşağıda Şekil 4.2 de gösterilmiştir.



1. Fırın istenilen sıcaklığa ısıtılır.



2. Çözelti fırın içine püskürtülür.



3. Oluşan tozlar bir yüzey üzerine toplanır.



4. Katalizör kullanıma hazırdır.

Şekil 4.2: Püskürtme kurutma yönteminin aşamaları [32]

4.6.4. Dondurarak kurutma (Freeze drying)

Literatürde perovskit hazırlama yöntemlerinde arasında en yüksek yüzey alanı sağlayan yöntemlerden biri de dondurarak-kurutma yöntemidir. Tabata v.d yaptıkları çalışmada çöktürme, püskürtme, kurutma ve dondurma-kurutma yöntemleri ile hazırlanan $\text{LaMn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörlerinde, CO yanmasında en yüksek aktiviteyi veren katalizör dondurarak kurutma yöntemi ile elde edilen katalizör olduğunu bulmuşlardır [33]. Aktivite sıralaması yüzey alanları ile de benzerlik göstermektedir. En yüksek yüzey alanı veren yöntem yine dondurma-kurutma yöntemidir. Yöntem

sulu çözelti formundaki başlatıcı tuzlarının vakum altında kurutulması esasına dayanır [34].

4.6.5. Yanma sentezi

Yanma sentezi yöntemi, hızlı sonuç verir ve tek aşamada malzeme üretim kolaylığı avantajı sunar. Yöntemde metal tuzlarının organik bir yakıt içinde çözünmesi ve çözeltinin yalnızca tutuşma sıcaklığına getirilmesi ile reaksiyon başlar ve reaksiyon kendiliğinden devam eder. Yöntem son yıllarda homojen ve küçük partiküllü toz malzemelerin sentezlenmesinde kullanılmaktadır. Malzeme üretimi ara adımları içermez ve kalsinasyon sentez esnasında gerçekleşir. Çözünürlüklerinin yüksek oluşu sebebiyle metal tuzları nitrat formunda kullanılır, yakıt ise çoğunlukla üredir [35].

4.6.6. Alev sentezi (Flame hydrolysis/ Flame spray pyrolysis)

Alev sentezi yönteminin temeli, başlatıcı tuzlarının sıvı ya da gaz fazında yakıcı sistemine gönderilmesi ve alev ortamında reaksiyona girmesi ile yığın halinde partiküller (agregate) oluşturması esasına dayanır. Alev oluşumunu sağlamak için kullanılan tipik yakıtlar hidrojen, metan ve etilendir. Oksitleyici olarak hava ya da oksijen kullanılır. Bazı durumlarda yanıcı ve yakıcı gazlar argon, helyum ya da azot gibi inert gazlarla seyreltilir. Yüksek alev sıcaklıklarında buhar fazına geçerek ara ürün ve ürün oluşturan başlatıcı tuzları, yüzey reaksiyonları ile nanometre büyüklüğüne erişirler. Ardından bu partiküller birleşme ve çökelmeye uğrayarak son ürünü meydana getirirler [36,37]. Bu teknik ile nanometre büyüklüğünde (10^{-9} m) küçük yapılar sentezlenebilmektedir ve bu yapılar mikro ya da makro boyuttaki malzemelere nazaran çok daha olumlu karakteristik özellikler gösterirler [38,39].

4.6.7. Sol-jel sitrat (Sol-gel citrate) yöntemi

Yöntemin adı literatürde sol-jel, sitrat ya da sol-jel sitrat olarak geçmektedir. Sitrat yöntemi ile sol-jel yöntemi arasında belirgin bir fark olmadığı için pek çok literatürde sol-jel ya da sitrat yöntemi olarak da tanımlanabilmektedir.

Sol-jel prosesi yaklaşık 30 yıldır araştırılmaktadır. İlk olarak cam ve seramik malzemelerin üretiminde uygulanmıştır. Bugün ise katalitik uygulamalardan biyoteknoloji alanlarında kullanılan pek çok organik ve inorganik malzeme bu yöntemle sentezlenebilmektedir [40]. Yöntem saf, kimyasal yapıda ve tane boyut dağılımında homojenlik gösteren, makro ve mezo gözenekli malzemelerin sentezlenmesine olanak tanıdığı için en çok kullanılan sentez tekniklerinden biridir [41,42].

Yöntem koloidal yolla ara adımlarda solden jele geçişle malzeme sentezini içerir [43]. Burada sol; bir sıvı faz (sürekli faz) içerisinde dağılmış kararlı katı tanecikleri (2 nm ile 0.2 mikron), jel ise sıvı ortamda gözenekli ve üç boyutlu ağ yapılı katı faz taneciklerinin kararlı yapısını ifade eder [41,42]. Sol halindeki yapıya jelleştirici ajanların ilave edilmesi ile jel fazına geçilir.

Jelleşme tam olarak sol fazındaki viskoz sıvının katı faza geçtiği noktadır [41]. Kullanılan çözücünün ve başlangıç maddelerinin cinsi, ortamın sıcaklık ve pH değeri jelleşmeye etki eden parametrelerdir.

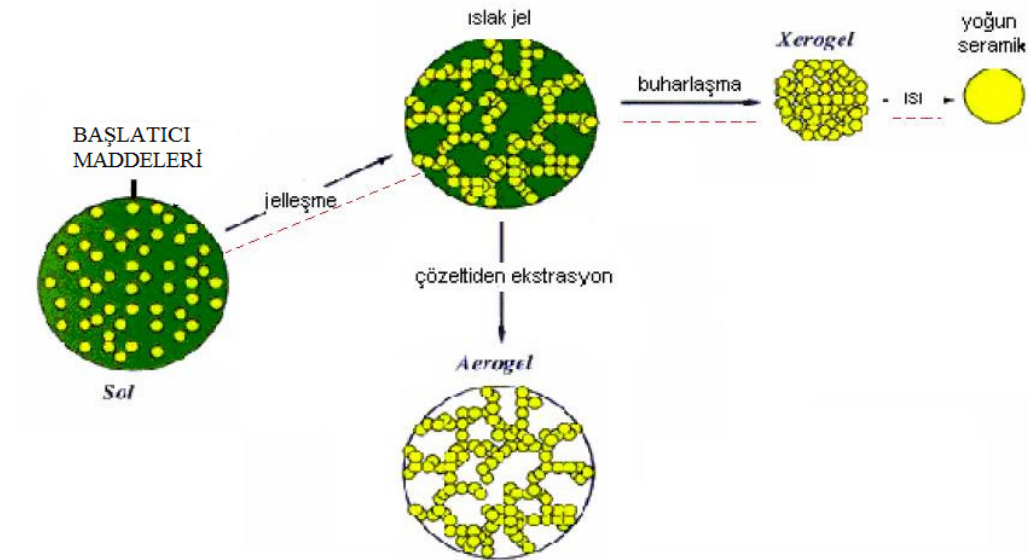
Kullanılan başlangıç maddelerine göre polimerik ya da koloidal jel oluşabilir. Sol-jel prosesinde kullanılacak başlangıç maddelerinin yeterli derecede reaktif olmaları ve tepkime ortamında kolay çözünmeleri beklenmektedir. Nitratlar, asetatlar, formiyatlar, oksitler, hidroksitler, aminler ve alkoksitler kullanılan başlatıcı malzemelerine örnek olarak gösterilebilir [17].

Jel oluşumundan sonraki adım jelin kurutulmasıdır. Jelin kurutulması ile jel içindeki çözelti fazlalığının uzaklaştırılması sağlanır. Kurutma yöntemine bağlı olarak gözenekli katı (xerogel) ya da gözenekliliği daha yüksek katı (aerogel) oluşabilir [17,41].

Yöntem genel hatlarıyla aşağıda Şekil 4.3'de gösterilmiş olup şu aşamaları içerir.

- Düşük viskoziteye sahip ve yüksek saflıktaki inorganik ya da organik başlatıcı malzemelerinin uygun bir çözücüde çözülmesiyle homojen çözeltilerinin hazırlanması,

- Gerekli jelleştirici ajanların eklenmesi ile çözeltinin sol haline getirilmesi,
- Sol üzerinden kondenzasyon tepkimeleri oluşturarak solden jel fazına geçiş,
- Jelin uygun işlemlerden geçirilerek (ısı ile) hedeflenen malzemenin sentezi [17,41,44].



Şekil 4.3: Koloidal sol-jel prosesinin aşamaları [41]

Sol-jel prosesi ile katı malzeme sentezlenebilmesinin yanı sıra fiber malzemeler üretilebileceği gibi kaplama da yapılabilmektedir.

4.6.7.1. Sol-jel prosesinin avantaj ve dezavantajları

Sol-jel yöntemi pek çok avantaj sunar. Bunlar:

- Malzemelerin yalnızca oksit formları değil, doğal olarak bulunmayan organik-inorganik hibrit bileşimleri de bu yöntemle sentezlenebilir.
- Yöntem ilk aşamalarında düşük sıcaklık reaksiyonlarını içerir. Geleneksel seramik yöntemlerinde ise yüksek sıcaklıklardan dolayı kap ile malzeme arasındaki etkileşimler yüksektir.
- Düşük sıcaklık ve düşük konsantrasyonlar aynı zamanda reaksiyonların kontrolünü kolaylaştırır. Bu sayede koloidal partiküllerin şekil ve boyut özellikleri kontrol edilerek nihai ürünün özellikleri kontrol edilebilir.

- Başlatıcı tuzlarının sulu çözeltileri kullanılabilir.
- Atmosferik ortamda basit düzeneklerle gerçekleşir.
- Moleküler seviyede homojen ve yüksek saflıkta malzeme sentezine olanak tanır.
- Uygun kurutma yöntemi ile gözenekliliği yüksek malzemeler sentezlenebilir. Bu sayede yüksek yüzey alanlı katalitik malzemeler sentezlenebilir [41,43].

Yöntemin ucuz oluşu ve sentezlenebilen ürünlerin çeşitliliği yöntemi yaygın hale getirmiştir.

Yöntemin kullanımı pek çok avantajının yanı sıra dezavantajları da beraberinde getirir. Bunlar içinde;

- Yüksek miktarlarda ürün elde etmek zordur.
- Kullanılan başlatıcı tuzları yüksek maliyetli olabilmektedir.

4.7. Katalizör Karakterizasyon Yöntemleri

Yüzeyin katalitik özellikleri yüzeyin kompozisyonuna ve bileşimine bağlıdır. Karakterizasyonun temel amacı moleküler boyutta aktif yüzeyle ilgili bilgi edinmektir. Literatürde pek çok spektroskopik ve mikroskopik yöntem mevcuttur. Bunlar içinde, X ışınımı kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu, BET toplam yüzey alanı ölçümü ve eşleşmik indüktif plazma ve kütle spektrometresi (ICP-MS) sıklıkla kullanılan yöntemlerdendir.

4.7.1 X ışını kırınımı (XRD)

X-Işınları Kırınımı, XRD (X-Ray Diffraction) x-ışınları tarafından oluşturulan kırınım deseninden atomik düzeyde bilgi edinmek için kullanılmaktadır. X-ışınları ölçümleri kristale zarar vermeksizin yapısı hakkında bilgi veren güçlü bir yöntemdir [45]. Hazırlanan numunenin üzerine monokromatik X-ışını gönderilir. Gönderilen ışık örgü düzlemi ile θ açısı yapar ve aynı açıyı oluşturarak yansır [46]. Yansıma açısı malzemenin içerdiği kristal fazın cinsine bağlı olarak değişir. Amorf yapılar XRD analizinde pik vermezler. Bununla birlikte XRD analizinden:

- Bilinmeyen bir malzemenin kristal yapısı
- Tanecik boyutu, stresi, şekli
- Bir katıdaki düzlemler arasındaki mesafe (atomların oluşturduğu sıralar) belirlenebilmektedir [45].

Zeolitler ve katalizörler gibi kristalinitesi yüksek malzemelerde XRD analizi başarılı sonuçlar vermektedir [47].

4.7.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Elektron mikroskobu yüzey topografyasını yüzeyin kimyasal kompozisyonunu ve faz geçişlerini, yabancı maddelerin tortulaşmasını belirlemek için kullanılır. SEM analizi sırasında malzemenin elektrik iletkenliğinin olması gerekir. Bu sebeple iletken olmayan malzemeler yüksek vakum altında iletken bir malzeme (altın) ile kaplanır [46].

4.7.3. BET Toplam yüzey alanının ölçümü

Pek çok adsorbent için dış yüzey (external surface) ve iç yüzey (internal surface) tanımlamalarını yapmak gerekir. Dış yüzey tek bir parçacığın yada aglomere olmuş taneciklerin etrafındaki dış yüzey alanıdır. Atomik boyutta tanecikler nadiren pürüzsüz yapıda olduğundan dış yüzey alanı tanımlamak oldukça güçtür. İç yüzey alanı tanımlaması yapılırken adsorbsiyonun gerçekleştiği daha derindeki çatlaklar, gözenekler ve kavisler dikkate alınır. Yüzeyle ilişkin sınıflandırma yapılırken seçilen yöntem önemlidir (Tablo 4.1). Gözeneklerin ölçülebilirliği gaz moleküllerinin büyüklük ve şekline bağlıdır [48].

Tablo 4.1: Gözeneklerin genişliklerine (D) göre sınıflandırılması

Sınıflandırma	Gözenekler
Mikrogözenekler	<2 nm
Mezogözenekler	2 nm<D<50 nm
Makrogözenekler	>500 nm
1 nm= 10 ⁻⁹ m=10 ⁻¹⁰ Å	

Gözenek boyutu dağılımı: Gaz adsorpsiyon ölçümleri endüstriyel adsorbentler, katalizörler, pigmentler ve yapı malzemeleri gibi pek çok katıya ilişkin yüzey alanı ve gözenek büyüklük dağılımları özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan bir tekniktir. Adsorpsiyon gaz katı arayüzeyinin bir yada daha fazla tür bakımından zenginleşmesidir. Adsorplayan katı madde adsorbent adsorblanan gaz ise adsorptive olarak adlandırılır [48].

Katı bir malzeme kapalı bir hacimde belirli basınç altında gaz yada buhar ile karşılaştırıldığında adsorbent ile adsorptive madde arasında meydana gelebilecek fiziksel ve kimyasal etkilerden dolayı katı faz gaz fazı adsorblamaya başlar. Bu adsorblama mekanizması devam ettiği sürece katı fazın ağırlığı artarken gaz fazında azalma meydana gelir. Bir süre sonra sistem dengeye ulaşır ve basınç P değerinde sabitleşir. Genel olarak, katı yüzeyin adsorbladığı gaz miktarı katı fazın miktarına (m), sıcaklığa (T), buhar basıncına (P) ve gaz ile katı örneğin özelliklerine bağlı olarak değişir [46].

Katı yüzey tarafından adsorblanan gaz miktarı iki farklı biçimde hesaplanabilmektedir. Bunlar:

- a) Gaz fazında azalan miktarın gaz kanunları ile hesaplanması (hacimsel yöntem)
- b) Adsorbent üzerindeki gaz miktarının gravimetrik yöntemlerle hesaplanması

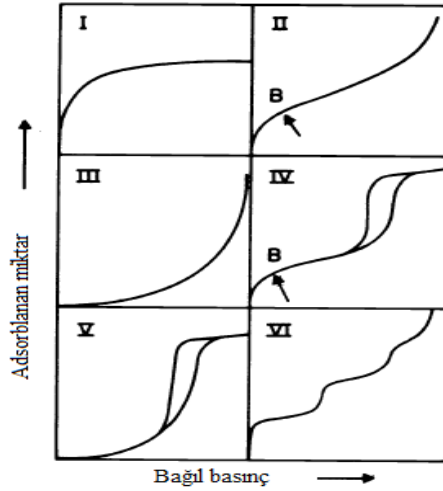
Katı yüzey üzerinde adsorblanan gaz miktarının bulunmasına yönelik pek çok yöntem mevcuttur ve bu yöntemler dinamik ve statik ölçümler adı altında sınıflandırılmıştır. Bu yöntemler içinde sıklıkla kullanılan ve IUPAC tarafından analiz metodu detaylandırılmış hacimsel yöntem sıklıkla kullanılmaktadır. Yöntem genel olarak ortam basıncındaki azotun kaynama noktasındaki izotermelerinin çıkarılmasına dayalıdır [46,48].

Adsorbsiyon aynı zamanda adsorbentiv moleküllerin arayüzeye doğru hareketi ve arayüzeyde birikimi olarak tanımlanmaktadır. Bu durumun tersi desorbsiyon ise zıt yönde bir prosesi ifade eder ve adsorbent miktarının azalması ile sonuçlanır. Deneysel çalışmalarda adsorbsiyon ve desorbsiyon eğri yada noktaları aynı yolu izlemediğinde meydana gelen değişim eğrileri adsorpsiyon histerisleri olarak adlandırılır.

Sabit sıcaklıkta adsorbentin miktarı ile gazın denge basıncı arasındaki ilişki adsorpsiyon izotermi olarak bilinir [48].

İzotermilerin yorumlanabilmesi için ilk basamak elde edilen adsorblanan gaz miktarı (n : mol/gr) nın denge bağıl basıncına (P/P_0) karşı çizilmesidir.

Adsorpsiyon izotermilerinin sınıflandırılması: Literatürde değişik yapıdaki katılar için onbinlerce adsorpsiyon izotermi mevcuttur. IUPAC tarafından yapılan sınıflandırmaya göre I-VI arasındaki izotermeler Brunauer, Deming, Deming ve Teller (BDDT) veya Brunauer, Emmet ve Teller (BET) yada basit olarak Brunauer sınıflandırması olarak ifade edilmektedir. Bu izotermeler Şekil 4.4 de gösterilmiştir [46,48].



Şekil 4.4: Adsorpsiyon izotermilerinin sınıflandırılması [48]

I. Tip izoterm konvaks bir eğri çizmektedir ve adsorbent bağıl basınç (P/P_0) değerinin 1 e yaklaşması durumunda limit değerine ulaşır. Bu izotermi veren yapılar mikrogözenekli düşük yüzey alanlı katıların verdiği genel izotermdir ve aktif karbon, zeolitler, belli gözenekli oksit yapılar bu izotermi verir.

II. Tip izoterm makrogözenekli yada gözeneksiz yapıların vermiş olduğu izotermdir. B noktasında izotermi dönüm noktası olup yaklaşık lineer olduğu noktadır.

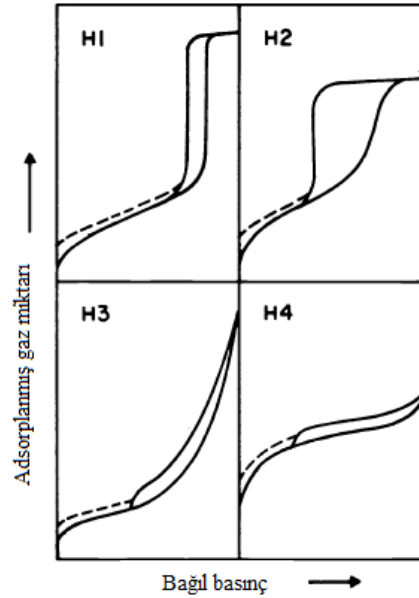
III. Tip izoterm nadiren rastlanır. Giriş aralığında kavisli olan eğri 2. izotermde olduğu gibi bir B dönüm noktasına sahip değildir.

IV. Tip izotermin farklılığı mezo gözeneklerin varlığından kaynaklanı. Histerisis boşluklarının oluşmasıdır. Mezogözenekli endüstriyel pek çok adsorbent bu izoterm davranışını verir.

V. Tip izoterme pek fazla rastlanmaz ancak belli gözenekli adsorbentler bu davranışı verir. 3. tip izoterm ile benzerlik gösterir ancak adsorbent ile adsorbat ilişkisi zayıftır [48]. Mikrogözenekli ve mezogözenekli katılar bu izotermi gösterirler [49].

VI. Tip izoterm farklı boyuttaki gözenekleri içeren katılarda görülür. Histerisis gözenek geometrisinden kaynaklanır. Verilen gazın tamamı geri alınmaz bir kısmı gözeneklerde kalır, gözenek yapısı genellikle şişe şeklindedir [46].

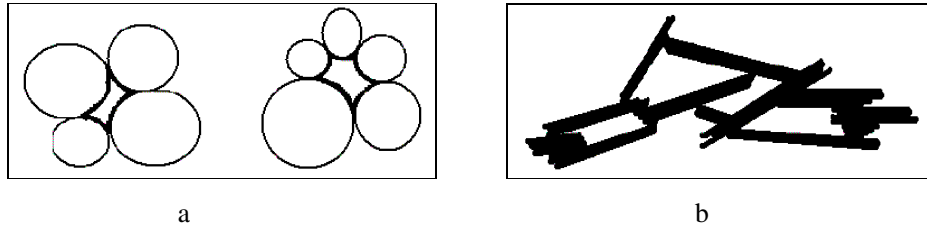
Adsorpsiyon histerisisleri IUPAC tarafından H1, H2, H3 ve H4 olmak üzere dört grupta toplanmıştır (Şekil 4.5). Histerisislerin varlığı mezo gözenekli yapılar içinde kapiler yoğuşma gerçekleştiğini gösterir.



Şekil 4.5: Adsorpsiyon histerisisleri [48]

Histerisis açıklıklarının değişimi gözenek yapılarındaki değişim ile açıklanır. Örneğin H1 histerisis açıklığına sahip bir adsorbent gözenekli aglomere olmuş yapılar içerir. Yapı büyük oranda düzgün küresel taneciklerden oluştuğundan gözenek büyüklüğü dağılımı dar bir aralıkta değişir.

Pek çok gözenekli adsorbent (inorganik oksitler, gözenekli camlar) H2 histerisis açıklığını sergiler. Fakat gözenek şekil ve büyüklüklerinin dağılımı bazı durumlar için aydınlatılamamıştır. H2 histerisislerini yorumlamak oldukça güçtür. Düzlemsel partiküllerin (plate like particles) yarık biçiminde gözenek oluşturduğu kümelenmiş katılar H3 histerisis eğrisini gösterirler. Bununla birlikte H4 histerisisleri dar ve yarık biçimindeki gözeneklerin varlığını işaret eder [48]. Aşağıda şekil 4.6 (a) ve (b)'de küresel ve düzlemsel partikül şekilleri gösterilmiştir.



Şekil 4.6: (a) küresel, (b) düzlemsel (plate like) partiküllerden oluşan yığılmalar [46]

4.7.4. Eşleşmiş İndüktif Plazma (ICP-MS) analizi

ICP-MS indüktif eşleşmiş plazma ve kütle spektrometresi (MS) olmak üzere iki ünitenin bileşiminden oluşmuştur. Numunedeki elementler ICP'de iyonlaştırıldıktan sonra kütle spektroskopisine gönderilir ve burada kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayrılıp ölçülür. Yöntem gıda sanayisinden silah sanayisine dek pek çok alanda kullanılmaktadır [50].

5. PEROVSKİTE KATALİZÖRLER

5.1. Giriş

Perovskit CaTiO_3 bileşimindeki minerallere verilen genel addır. İlk kez 1830 yılında jeolog Gustov Rose tarafından tanımlanmış ancak daha sonra Rus bilim adamı Count Aleksevich von Perovski tarafından isimlendirilmiştir. Bununla birlikte perovskit katalizörler 1970 yılından bu yana araştırılmakta ve pek çok alanda uygulama alanı bulmaktadırlar [5,51].

5.2. Perovskit Yapısı

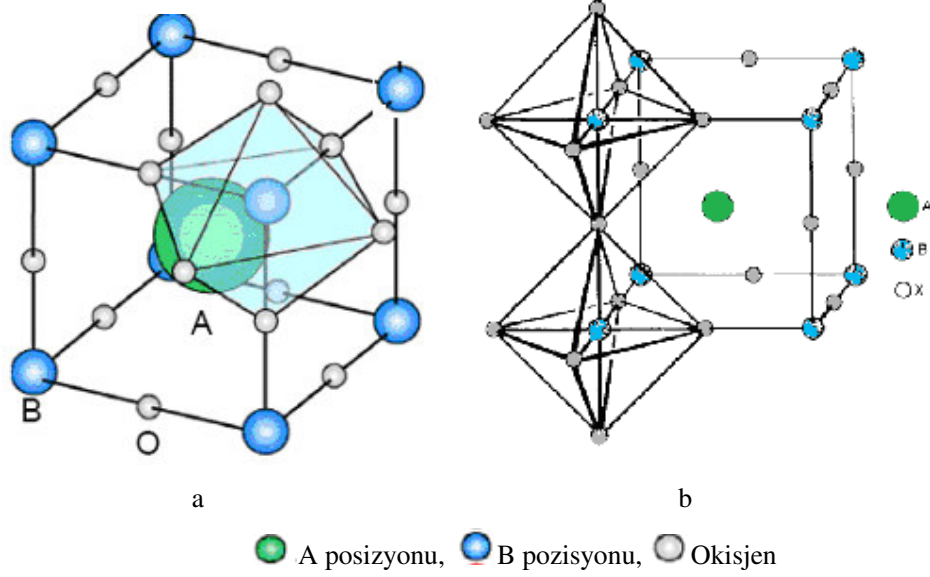
Tanımlanan ilk perovskit yapısı CaTiO_3 olduğundan bu yapıya benzerlik gösteren tüm $\text{ABO}_{3\pm\delta}$ yapıları perovskit olarak adlandırılır [51]. Perovskitlerin genel yapıları ABX_3 'tür ancak X pozisyonunda genellikle oksijen elementi yer aldığı için ABO_3 olarak ifade edilirler [52]. Şekil 5.1 de perovskit mineralinin şekli görülmektedir.



Şekil 5.1: Perovskit minerali [53]

Yapıdaki A kasyonu daha büyük iyonik yarıçapa sahip olup oksijenle 12 bağ yapmaktadır. B pozisyonundaki atom ise daha küçük yarıçapta olup oksijenle 6 bağ yapar. A atomu ile oksijen bir küp meydana getirir. B ise bu kapalı küp içindeki oktahedral boşluklara yerleşir. Perovskit yeryüzünde çok nadir bulunan bir

mineraldir. İdeal perovskit yapısı kübiktir. Şekil 5.2 de kübik perovskit yapısı görülmektedir [54].



Şekil 5.2: Perovskit yapısı [54,52]

A ve B elementlerinin perovskit yapısını oluşturabilmeleri için tolerans faktörünün (t) 0.75 ile 1 arasında olması gerekir. Tolerans faktörü iyonların yarıçapı temel alınarak aşağıda gösterildiği gibi hesaplanır [10,52]. Literatürde çalışılan pek çok perovskit yapısının tolerans faktörü 0.8-0.9 arasında değişmektedir [52].

r_A , r_B , r_O sırasıyla A, ve B ve oksijen iyonlarına ait iyonik yarıçaplar olmak üzere tolerans faktörü;

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (5.1)$$

şeklinde ifade edilir.

Perovskit yapısının oluşabilmesi için $r_A > 0.090$ nm ve $r_B > 0.051$ nm olmalıdır [51]. Perovskit yapılarının tolerans faktörünü sağlamalarının yanı sıra yapıda A ve B iyonlarının elektron sayılarının oksijenle denkleşmesi gerekir. Bu düzenleme $A^{+1}B^{+5}O_3$, $A^{+2}B^{+4}O_3$ ya da $A^{+3}B^{+3}O_3$ biçiminde olabilir. Yapıya eklenen ikinci A ve B elementleri ile perovskit yapısı idealden sapar. Bu durumda ortorombik,

rombohedral, tetragonal, monoklinik ve triklinik yapılar oluşur. Bunlar içinde daha çok rombohedral ve tetragonal yapıların oluşması muhtemeldir. Yapı, oda sıcaklığında kübik yapıdan sapsa dahi yüksek sıcaklıklarda tekrar kübik formunu kazanır [10].

5.3. Kullanım Alanları

Yukarıdaki düzenlemeyi veren pek çok farklı element türü perovskit yapısına dahil olabilmektedir. Bu sayede fiziksel özellikleri değişen perovskitler ferroelektrik (BaTiO_3) ferromanyetik (SrRuO_3) süper iletkenlik, termal iletkenlik (LaCoO_3) davranışlar kazanabilirler. Bu durum perovskitlerin birçok uygulama alanına dahil olabilmesine imkân tanır. Perovskitler “Katı Oksitleri Yakıt Pili” (Solid Oxide Fuel Cell) teknolojisinde katot olarak, problarda sensör olarak da kullanılırlar [10,11].

5.4. Perovskit Katalizörlerin Özellikleri

Literatürdeki pek çok çalışma perovskit yapılarındaki fiziksel özellikleri ile yüzey özelliklerinin katalitik aktiviteye etkilerini araştırmaktadır. Perovskit katalizörlerin katalitik malzeme (katalizör) olarak kullanılmasının pek çok sebebi vardır. Bunlar arasında:

1. Temel yapıyı değiştirmeden pek çok elementin yapıya dahil edilmesi mümkündür. Bu sayede katalitik etkileri artırılabilir.
2. Yüzey özellikleri kolaylıkla karakterize edilebilir. Bu sayede bulk yapı çok iyi tanımlanabilir.
3. Değerlik, stokiometri ve boşluk özellikleri çeşitlilik gösterir.
4. Literatürde yüzey özellikleri ve katı faz kimyası hakkında oldukça geniş bilgi bulmak mümkündür [51,55].
5. Katalizör olarak kullanıldıklarında yüksek sıcaklıklara dayanıklıdırlar.
6. Gerek üretim yöntemlerinin basit oluşu gerekse yapıdaki metallerin ucuz oluşu sebebiyle maliyetleri düşüktür.
7. Kullanılan A ve B elementine bağlı olarak yüksek aktivite gösterebilirler ayrıca soy metaller de yapıya dahil olabildiğinden yüksek aktivitenin yanı sıra sıcaklık dayanımı yüksek katalizörler sentezlenebilir.

8. Sülfür ve diğer kirleticilere karşı dayanıklıdırlar [56].

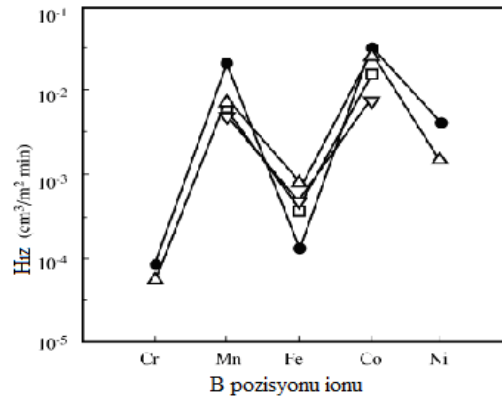
5.5. Perovskit Tasarımı

Tüm bu avantajlarına rağmen perovskit katalizörlerin sentezi yüksek sıcaklık gerektirdiğinden yüzey alanları düşüktür. Yüksek aktivite gösteren katalizörlerin sentezlenebilmesi için dikkate alınması gereken unsurlar aşağıda sıralanmıştır:

1. A ve B pozisyonu elementinin seçimi
2. Değerlik ve boşluk kontrolü
3. Sinerjik etkiler
4. Yapıya soy metallerin eklenmesi
5. Yüzey alanlarının artırılması

5.5.1. A ve B pozisyonu elementlerinin seçimi

$ABO_{3\pm\delta}$ yapısındaki A elementi toprak alkali ve B elementi ise periyodik tablonun ilk sırasındaki geçiş metallerinden biridir. Günümüze dek yapılan çalışmalar sonucunda yapının katalitik oksidasyon etkisinin temel olarak geçiş metali ile kontrol edildiği düşünülmektedir. Perovskit yapısı içine dahil olan A elementinin ısıl dayanımı artırılırken katalitik etki B pozisyonundaki elementin değerlik ve boşluk kontrolü ile sağlanır. Aşağıda Şekil 5.3’de değişen B elementine bağlı olarak %0.83 propanın hava ile oksidasyonundaki performansı gösterilmiştir.



Şekil 5.3: A ve B iyonlarının seçimi [51]

Perovskit katalizörlerde A pozisyonunda sıklıkla kullanılan elementler La, Ba, Ca iken B pozisyon elementleri pek çok çalışmada Co, Mn ve Cr'dur [54,57].

5.5.2. Değerlik ve boşluk kontrolü

Temel perovskit yapıları $ABO_{3\pm\delta}$ olmasına rağmen yapıya eklenen ikinci A' ve B' elementleri yapıya dahil olarak A ve B elementleri ile kısmi yer değiştirirler. Perovskit yapısında A elementi ısı dayanımından sorumlu iken B pozisyonu katalitik aktiviteden sorumludur. Yapıya dahil olan A' elementi ile kristal kafes yapıda meydana gelen kusurlar B elementi için yeni oksidasyon bölgeleri oluşturur ve bu sayede katalitik etkinin farklılaşmasını sağlar [51,55,58].

Bu durumda perovskit fazının oluşması için gerekli tolerans faktörün dışına çıkmış olur ve kafes yapıda meydana gelen elektronik ve yapısal kusurlar formülasyonda ($\pm\delta$) ile gösterilir. Yapıdaki oksijen fazlalığını ifade eden ($\pm\delta$), sıcaklıkla azalan ancak kısmi yer değiştirme ile artan bir parametredir. Oksijen fazlalığı yüksek olan katalizörler düşük sıcaklıklarda dahi yüksek aktivite gösterirler. Yapıya eklenen bu elementler, yalnızca A' pozisyonunda yer alabileceği gibi ($A_{1-x}A'_xBO_{3\pm\delta}$), yalnızca B' elementi olarak da yapıya dahil olabilir ($AB_{1-y}B'_yO_{3\pm\delta}$). Diğer bir olasılık ise her iki elementin de aynı anda yapıya dahil edilebilmesidir. Bu durumda yapı $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3\pm\delta}$ formunu alır [55].

$A^{3+}B^{3+}O_3$ temel perovskit yapısı A' ile kısmi yer değiştirmeye tabi tutulduğunda yapıda meydana gelebilecek değişim 3 durum ile açıklanır [58].

1. Durum: Burada B katyonlarındaki pozitif boşluklar meydana gelmesi sebebiyle B^{3+} iyonlarının bir kısmı yapıda B^{4+} olarak yükseltgenir. Bu durum aşağıda eşitlik 5.2 ile formüle edilmiştir.



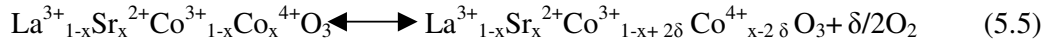
2. Durum: Eklenen A' yapıda oksit iyonu boşluklarını meydana getirir. Formülde oksijen boşlukları δ simgesi ile belirtilmiştir



3. Durum: Bazı ekstrem durumlarda ise 1. ve 2. durum, yapıda aynı anda meydana gelebilir.



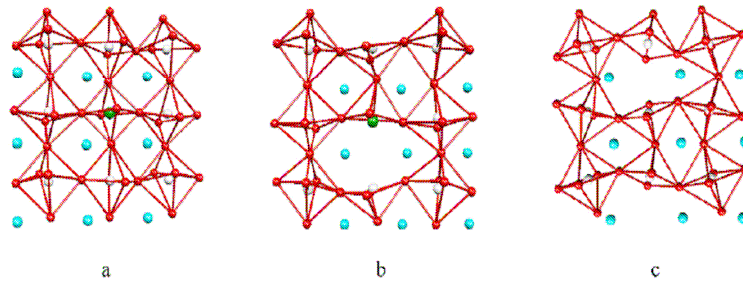
Örneğin LaCoO₃ yapısında A' elementi olarak Sr iyonunun kullanılması halinde durum 2'de özetlenen iyon boşlukları yapıya dahil olarak La_{1-x}Sr_xCoO₃ yapısındaki Co, +3 ve +4 değerlik arasında değişkenlik gösterir. Bu durum stokiometrik olarak aşağıdaki biçimde gösterilir [55,58].



Yukarıdaki eşitliklerde görüldüğü üzere değerlik sayısının artması indirgeme özelliğini ve oksidasyon aktivitesini artırır.

Katalizörlerin oksidasyon aktivitelerini etkileyen unsurlar; iyonik iletkenlikleri, kafes yapı içindeki oksijen hareketliliği, indirgeme özellikleri ve oksijen tutma yetenekleridir [51,55].

Oksijen boşluklarının kafes yapı üzerindeki etkisi ise aşağıda Şekil 5.4'te gösterilmiştir. Şekil 5.4.a'da görüldüğü üzere BaCe_{0.875}Pd_{0.125}O₃ yapısında meydana gelebilecek katyon boşlukları farklı kafes kusurları oluşturabilmektedir [59].



Şekil 5.4: Teorik hesaplanan (a) BaCe_{0.875}Pd_{0.125}O₃ (b) BaCe_{0.875}Pd_{0.125}O_{2.875} Ce ve Pd iyonları arasında boşluklar oluşmaktadır (c) BaCe_{0.875}Pd_{0.125}O_{2.875} 2 Ce iyonu arasında oluşan boşluklar. Mavi: Ba, Beyaz: Ce, Yeşil: Pd, Kırmızı: O [59]

5.5.3. Sinerjik etkiler

$A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3\pm\delta}$ yapısında yapıya dahil olan A' ve B' elementleri birbirine bağlı kompleks etkiler meydana getirir. Bu durum sinerjik etki olarak ifade edilir [51,58]. Sinerjik etkiden bahsedebilmek için iki farklı elementin, katalitik reaksiyonların farklı adımlarında yer alması gerekir [58].

$La_{1-x}Sr'_xMn_{1-y}Co'_yO_{3\pm\delta}$ yapısında optimum B bileşimi A pozisyonundaki elemente ve indisine bağlı olarak değişmektedir. Katalitik etki B pozisyonu elementine bağlı olmasına karşın $La_{0,4}Sr_{0,4}CoO_{3\pm\delta}$ yapısına Co'dan daha az aktif Fe elementi eklenip A ve A' elementlerinin indisleri de değiştirilerek yapı $La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,4}Fe_{0,6}O_{3\pm\delta}$ formunda hazırlandığında elde edilen bileşim propan oksidasyonunda $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3\pm\delta}$ katalizöründen daha aktiftir. Bununla birlikte $La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{1-y}Fe_yO_{3\pm\delta}$ bileşimlerinde B pozisyonu elementinin katalitik aktiviteye etkisi propan yanmasında değişim gösterirken metan yanmasında aktifliğe belirgin bir etkisi tespit edilmemiştir [58].

CO in oksidasyon reaksiyonunda $LaMnO_3$ katalizöründe Bakır (Cu) Mn ile kısmi yer değiştirmeye tabi tutulduğunda elde edilen $LaMn_{0,6}Cu_{0,4}O_3$ katalizörünün aynı reaksiyonda $LaMnO_3$ katalizöründen 100 kat daha aktif olduğu tespit edilmiştir. Bu durum katalitik aktiviteden sorumlu B, B' elementlerinin sinerjik etkisi ile açıklanmaktadır [51].

5.5.4. Yapıya soy metallerin eklenmesi

Perovskit katalizörlerin en önemli uygulama alanlarından biri de otomobil endüstrisinde üç yollu katalizör olarak kullanımlarıdır [56]. Perovskit katalizörlerin hidrokarbonları olduğu kadar CO ve azot oksit (NO) kirleticileri de oksitleyebiliyor olmaları üç yollu katalizör uygulamalarında kullanımlarına olanak sağlamıştır. 70'li yıllardan beri özellikle Mn ve Co içerikli katalizörler egzoz temizleme katalizörleri olarak kullanılmaktadır [60]. Ne var ki perovskitlerin ticarileşebilecek kadar yüksek aktivite gösteremeyişi ve düşük yüzey alanları, kullanımlarını sınırlamaktadır [56,59]. Otomobil uygulamalarında daha çok Paladyum (Pd), Platin (Pt) ve Rodyum

(Rh) soy metal içerikli katalizör kullanılmaktadır. Bu soy metallerin perovskit yapısı içinde dahil edilmesi ile, soy metal içerikli katalizörlerin yüksek sıcaklıklarda çabuk sinterleşmeleri ve deaktivasyon sorunları engellenmiş olur [59]. Soy metallerle desteklenmiş katalizörler “akıllı katalizör” olarak adlandırılmaktadır.

Yapıya eklenen Pd perovskit kristal kafes yapısı içinde çözünebileceği gibi yüzeyde nanopartikül olarak da dağılım gösterebilir. Soy metallerin perovskit yapısı içinde kullanıldığı bileşimler arasında yüksek aktivite gösteren bileşimler arasında $\text{LaFe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ ve $\text{BaCe}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$ örnek gösterilebilir [51,59].

5.5.5. Yüzey alanlarının artırılması

Perovskit katalizörlerin sentezi yüksek sıcaklık gerektirdiği için elde edilen katalizörlerin yüzey alanları genellikle $10 \text{ m}^2/\text{gr}$ 'dan düşüktür. Perovskit katalizörlerin sentezinde önerilen sıcaklık $> 600^\circ\text{C}$ 'dir. Katalitik aktivite yüzey alanı ile doğrudan ilişkili olduğundan literatürde yüksek yüzey alanlı perovskit katalizör sentezine yönelik çalışmalar mevcuttur [59]. Bu çalışmalar arasında:

- Alümina ve zirkonya'nın destek olarak kullanılması: Perovskitler, yüksek yüzey alanı ve sıcaklık dayanımı elde edebilmek için alümina (Al_2O_3) ya da zirkonya (ZrO_2) ile destekli hazırlanabilmektedirler. Alümina destekler arasında gamma alümina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), yüksek yüzey alanı ve sıcaklık dayanımından ötürü literatürde en çok çalışılan destek malzemelerinden biridir. Ancak yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında alümina ile perovskit yapısı içindeki La reaksiyona girerek LaAlO_3 fazını oluşturur. Bu durum katalitik aktivitenin düşmesine sebep olur. Bu ara dönüşümün önlenmesi için yapı La_2O_3 ya da LaAlO_3 ile desteklenir [60,61]. Alternatif destek malzemesi olarak ince bir tabaka halinde ZrO_2 'nin kullanılması durumunda perovskit fazı ile meydana gelen reaksiyonlar nispeten daha azdır. Ayrıca perovskit fazı ZrO_2 üzerinde daha homojen dağılım sergilemektedir [57, 60,61].
- Yüksek yüzey alanlı seramik ya da metal monolit malzemeler üzerine katalizörlerin kaplanması: Katalizörler destekli ya da desteksiz olarak yüksek yüzey alanı sağlayan, kanallı yüzeyler üzerine kaplanabilirler. Kaplama malzemesi katalizörün kullanım amacına uygun olarak seramik ya da metalik malzemedir yapılmış

olabilir. Seramik malzemeler içinde sıklıkla kullanılan malzemelerden biri kordierit olarak tanımlanan $(Mg,Fe)_2Al_4Si_5O_{18}$ bileşimidir. Bunun yanı sıra diğer bir seramik türü ise mullittir. $(Al_8[(O,OH,F)(Si,Al)O_4]_4)$ bu malzemeler içinde ticarileşen ve kaplama çalışmalarında daha sıklıkla kullanılan 400-600 cpsi (inç kare başına düşen kanal sayısı) özelliklerdeki koriderit malzemelerdir. Kordierit malzemelerin pek çok avantajı vardır. Bunlar arasında:

- Isıl şok dayanımları yüksek olup genleşme katsayıları düşüktür.
- Alümina ile ıslak kaplama (washcoat) işleminde uygun gözenekliliğe sahiptir.
- Mekanik dayanımları yüksektir. Bu durum otomobillerde üç yollu katalizör uygulamalarında kullanımlarına imkân tanır.
- Kanallı yapıları sayesinde toz katalizörlere göre daha az basınç düşüşü problemi yaşanır.

Bunun yanı sıra metalik monolitler de kullanılmaktadır. Metalik monolitler kanal kalınlıklarının daha az olabilmesi sayesinde daha yüksek cpsi boyutlarında üretilmektedirler ve daha yüksek mekanik dayanım gösterirler. [56].

5.5.6. Oksidasyon etkileri

Perovskit tipi katalizörler metan ve doğal gaz yanmasında yüksek aktivite gösterirler. Oksidasyon mekanizmasında yüzey oksijenleri ya da kafes yapıdaki oksijenler etkindir. Reaksiyon mekanizması yüzey oksijenlerinin kullanıldığı dış yüzeyler arası (suprafacial) ya da kafes yapıdaki oksijenlerin kullanıldığı iç yüzeyler arası (intrafacial) mekanizma ile açıklanabilmektedir.

Voorhoeve perovskit katalizörleri oksidasyon yeteneklerine göre sınıflandırarak iki gruba ayırır. Bunlar dış yüzeyler arası (suprafacial) ve iç yüzeyler arası (intrafacial) katalizörlerdir [58].

Dış yüzeyler arası (suprafacial) katalizörlerde katalizörlerin en dış yüzeyi reaktantların adsorblandığı ve moleküller arası reaksiyonların gerçekleştiği bir yüzey gibi davranır. Bu tip katalizörlerin oksidasyon reaksiyonlarında yüzey oksidasyonları etkindir. Reaksiyon düşük sıcaklıklarda (<400°C) gerçekleşir. Diğer taraftan iç yüzeyler arası intrafacial mekanizma nispeten daha yüksek sıcaklıklar gerektirir

(>400°C) ve reaksiyon Mars-Van Krevelen redoks reaksiyonları ile açıklanır. Bu reaksiyonda katalizör bulk yapısı içinde oksijen yüzeye doğru harekete ederek yüzeyde adsorblanmış olan reaktantlarla reaksiyona girer. Bulk fazından ayrılan oksijenin yerini hızlı bir biçimde gaz fazındaki oksijen tamamlar. Burada katalitik performansı etkileyen temel parametre O^{2-} iyonlarının kristal kafes yapı içindeki hareketliliğidir [55]. Örneğin Voorhoeve karbon monoksitin (CO) 3d geçiş metalleri içeren perovskit katalizörlerle oksidasyonunun dış yüzeyler arası (suprafacial) mekanizmayla açıklanabileceğini öngörmektedir. Aynı katalizörün, azotoksitin (NO), CO ve hidrojen (H_2) varlığındaki oksidasyonunun ise iç yüzeyler arası intrafacial mekanizma ile açıklanmaktadır. Dış yüzey mekanizma ile iç yüzey mekanizma arasındaki temel fark oksijen moleküllerinin hareket kabiliyetidir. Eğer oksijenler yeteri kadar hareketli ise katalizörlerdeki oksijenler ile yüzey oksijenlerinin yer değiştirmesi mümkündür ve bu tip katalizörler iç yüzey mekanizma katalizörleridir. Ters durumunda eğer oksit yapı içindeki oksijenler yeteri kadar hareketli değil ise katalizör dış yüzeyler arası mekanizmanın etkin olduğu gruba dahildir [58].

Katalizörlerin bu iki tip oksidasyon yeteneklerinin hangisinin baskın olduğu daha çok deneysel yöntemle tespit edilir. Ancak genel olarak kısmi yer değiştirme içermeyen ABO_3 yapısındaki perovskitlerde dış yüzey mekanizma etkin iken, ($A_{1-x}A'_xBO_{3\pm\delta}$ formunda A' ile yer değiştirme içeren katalizörlerde iç yüzey mekanizma etkin olabilmektedir [58]. Bu durum perovskit katalizörlerde yapıdaki kusurun mekanizmaya etkisinin önemini açıklamaktadır.

5.5.7. Katalizör hazırlama yöntemlerinin etkisi

Perovskit katalizörlerin aktifliğini artırmanın temel yollarından biri de farklı hazırlama yöntemlerinin kullanılmasıdır. Perovskit katalizörler katı hal reaksiyonları, yaş kimya yöntemleri ya da yüksek sıcaklıkta alev hidrolizi ve prolizi ile üretilmektedirler [62]. Yaş kimya yöntemleri içinde birlikte çöktürme (co-precipitation), püskürterek kurutma (spray drying), dondurarak kurutma (freeze drying), sol jel prosesi ve sitrat kompleksi oluşturma ve yanma sentezi yöntemleri sıklıkla kullanılan yöntemlerdir. Yöntemlerin tamamında kristal perovskit kafes yapısının oluşabilmesi için yüksek kalsinasyon sıcaklıkları gerekir [63].

6. METANIN YANMA KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Metan alkanlar içinde kuvvetli C-H bağlarından dolayı oksitlenmesi en zor yakıttır [64,65]. Metan ve diğer hidrokarbonların oksidasyonu yüzyıllardır pek çok araştırmaya konu olmuştur ancak kinetik mekanizmaları kısmen aydınlatılabilmektedir.

Metanın yanma kinetiği soy metal, metal oksit ve perovskit tipi pek çok katalizör üzerinde araştırılmıştır. Kinetik incelemelerde oksijence zengin hava yakıt karışımlarında reaksiyon hızı metanın 1. dereceden kuvveti ile ifade edilmektedir [21,28,66-69].

$$r = kC_{CH_4} \quad (6.1)$$

Metanın kinetik verileri genellikle sabit bir katalizör miktarı ve sabit hızdaki akış tipi bir sabit yataklı (fixed bed) reaktörde net dönüşümün reaktör sıcaklığı ile değişimi incelenerek hesaplanır [21,69]. Katalizörün aktifliği deneysel değerlerden elde edilen sıcaklık dönüşüm eğrisinin modellenmesi ile bulunur. Reaksiyon çıkışındaki gaz bileşiminin analiz edilmesi ile dönüşüm değerlerine sayısal olarak ulaşmak mümkündür. Reaksiyon hızı Arrhenius eşitliğinde gösterildiği gibi sıcaklığa yüksek oranda bağlıdır.

Literatürde farklı katalizörler için metanın kinetik değerleri hesaplanırken sıcaklık-metan dönüşümü eğrilerinden faydalandığı görülmektedir. Light-off eğrileri olarak tanımlanan bu grafiklerde sabit miktarda katalizör düşük çaplardaki diferansiyel reaktörlerin kullanılması ile radyal yöndeki değişimlerin ihmal amaçlanırken, düşük konsantrasyonlarda ve fakir yakıt/hava karışımları ile çalışılarak reaksiyon mertebesinin oksijene bağımlılığı önlenir ve sabit sıcaklık (izotermal) koşulu sağlanır [21,28]. Elde edilen sıcaklık dönüşüm değerlerinden Arrhenius eşitliği baz alınarak lineer regresyon yapılır ve hız sabitleri ile preexponansiyel faktörler elde edilebilir. Literatürde pek çok perovskit tipi için yukarıda özetlenen prosedürün doğru sonuçlar verdiği bilinmektedir [28].

7. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada $La_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$ perovskit tipi katalizörlerin farklı B ve B' elementleri varlığında, yapıya gümüş ilavesinin metanın katalitik yanma aktivitesine etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Hazırlanan katalizör bileşimleri aşağıda Tablo 7.1'de sunulmuştur.

Tablo 7.1: Hazırlanan katalizör bileşimleri

A Elementi	A' Elementi	B Elementi	B' Elementi	Kimyasal Formül
La	-	Mn	-	$LaMnO_3$
La	-	Co	-	$LaCoO_3$
La	-	Ni	-	$LaNiO_3$
La	Ag	Mn	-	$La_{0.7}Ag_{0.3}MnO_3$
La	Ag	Co	-	$La_{0.7}Ag_{0.3}CoO_3$
La	Ag	Ni	-	$La_{0.7}Ag_{0.3}NiO_3$
La	Ag	Co	Ni	$La_{0.7}Ag_{0.3}Co_{0.7}Ni_{0.3}O_3$
La	Ag	Co	Ni	$La_{0.7}Ag_{0.3}Co_{0.6}Ni_{0.4}O_3$

Katalizörler sol-jel sitrat (SGC) yöntemi ile hazırlanmıştır. Yöntemin optimizasyonuna ilişkin yapılan ön denemelerde, çözelti pH'ının etkisi, eklenen sitrik asit miktarının etkisi ve kalsinasyon sıcaklığının etkisi $LaMnO_3$ tipi perovskit katalizörler üzerinde araştırılmıştır. Uygun hazırlama koşullarının belirlenmesinin ardından hazırlanan katalizörler, XRD, SEM ve BET karakterizasyon yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Katalizörlerin metan yanmasındaki aktiflikleri sabit yataklı akış tipi bir reaktörde fakir yakıt hava karışımı ile test edilmiştir.

7.1. Materyal

7.1.1. Kullanılan kimyasallar

Katalizörlerin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar ve özellikleri aşağıda Tablo 7.2'de sunulmuştur.

Tablo 7.2: Kullanılan kimyasallar ve özellikleri

Kimyasal madde	Kimyasal formül	Safılık	Kaynak firma	Molekül ağırlığı(g/mol)
Lantan nitrat hekza hidrat	La(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	% 99	Merck	433.01
Mangan nitrat tetra hidrat	Mn(NO ₃) ₃ .4H ₂ O	% 98.5	Merck	434.23
Kobalt nitrat hekza hidrat	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	% 99	Merck	291.04
Nikel nitrat hekza hidrat	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	%99.8	Merck	290.8
Gümüş Nitrat	AgNO ₃	%99.8	Merck	169.87
Sitrik asit mono hidrat	C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O	% 99.5	Merck	210.14
Amonyum karbonat	CH ₆ N ₂ O ₂ .CH ₅ NO ₃ (1:1)	%100	Merck	157.13

Katalizörlerin yapısındaki metal tuzları suda çözünürlüklerinin yüksek oluşu sebebi ile nitrat formunda seçilmiştir [35].

7.1.2. Kullanılan gazlar

Katalizörlerin aktiflik testleri ve yaşlandırma testleri sırasında kullanılan gazlar, özellikleri ve kullanım amaçları Tablo 7.3’de sunulmuştur.

Tablo 7.3: Kullanılan gazların özellikleri ve kullanım alanları

Gaz	Özelliği	Kullanım alanı
Kalibrasyon Gaz Karışımı	%2 CH ₄ , %2 CO, %2 CO ₂ %94 He (Balans) HABAŞ	GC/TCD sisteminde kalibrasyon gaz karışımı olarak
Karbon monoksit ve Karbondioksit gaz karışımı	% 1 CO, %1 CO ₂ , %98 He (Balans) BOS	GC/TCD sisteminde kalibrasyon gaz karışımı olarak
Metan	%2 CH ₄ +%98 He, BOS	Aktiflik testinde Reaktant olarak
Yüksek Safılıkta Kuru Hava	Yüksek safılıkta, HABAŞ	Aktiflik testinde revaktan (oksitleyici) olarak
Kuru Hava	Yüksek safılıkta, HABAŞ	Selenoid vanalar için
Helyum	Yüksek safılıkta, HABAŞ	GC/TCD sisteminde taşıyıcı gaz olarak
Azot	Saf, HABAŞ	GC/TCD sisteminde taşıyıcı gaz

GC/TCD sisteminin kalibrasyonunda reaksiyon ürünleri olan CH₄, CO, CO₂ bileşenleri için kalibrasyon yapılmıştır. CO ve CO₂ bileşenleri iki farklı gaz kaynağı kullanılarak yüksek ve düşük konsantrasyonlarda CO, CO₂ ölçümleri için sistem hassasiyetle kalibre edilmiştir.

Reaksiyon gaz karışımı içinde yakıt olarak %2 metan + %98 He gaz karışımı kullanılırken oksijen kaynağı olarak yüksek saflıkta kuru hava seçilmiştir. Hava için %21 O₂ ve %79 N₂ kabulü yapılmıştır. GC/TCD sisteminde analiz sırasında kullanılan taşıyıcı gaz He'dur. BOS ve HABAŞ firmalarından temin edilen yüksek saflıkta He gazları kullanılmıştır. Analizlerin bitiminde gün sonunda sistemden taşıyıcı gaz olarak N₂ geçirilmiştir. Kuru hava ise özel olarak tasarlanmış online gaz fazı örnekleme sistemindeki selenoid vanalar için kullanılmıştır.

7.2. Metot

Bu deneysel çalışmayı kendi içinde üç ana başlık altında toplamak mümkündür. Bunlardan ilki malzeme sentezidir ve katalizörler sol-jel sitrat (SGC) metodu ile hazırlanmıştır.

İkinci aşama katalizörlerin yüzey özelliklerinin tespiti için karakterize edilmesidir ve burada seçilen metotlar, XRD, BET ve SEM ve ICP-MS karakterizasyonlarıdır.

Üçüncü aşama katalizörlerin metan yanmasındaki etkinliklerinin tespiti için akış tipi kuvars reaktörde aktiflik testlerinin gerçekleştirilerek dönüşme-sıcaklık eğrilerinin elde edilmesidir. Burada ürün bileşimi on-line GC/TCD ile belirlenmiştir. Ardından elde edilen sıcaklık dönüşüm eğrileri kullanılarak her katalizör için global reaksiyon hız parametreleri türetilmiştir.

7.3. Deneysel Kısım

Katalizörlerin hazırlanması, karakterizasyon yöntemleri ve aktiflik testlerinin gerçekleştirildiği deneysel sistem bu bölümde detaylı anlatılmıştır.

7.3.1. Katalizör hazırlama

Çalışma kapsamında belirlenen tüm bileşimler SGC yöntemi ile hazırlanmıştır. Yöntemde genel olarak nitrat formundaki başlatıcı tuzlarının (lantan nitrat, cobalt nitrat, nikel nitrat, gümüş nitrat) sulu çözelitlerinin hazırlanması ile çözelti (sol) fazı elde edilir. Çözelti fazından jel fazına geçiş yönteme adını veren sitrik asit (CA) kullanımı ile mümkündür. Elde edilen jel döner buharlaştırıcıda 80 mbar vakum altında 75°C ve 150 rpm'de kurutularak ıslak jel elde edilir. Ardından suyun tamamının uçurulması ile camsı katı elde edilir ve yüksek sıcaklıkta kalsinasyon aşamalarının ardından katalizör sentezleme işlemi tamamlanır.

Katalizör sentezi sırasında kullanılan ekipmanlar aşağıda Tablo 7.4'te sıralanmıştır.

Tablo 7.4: Katalizör sentezi sırasında kullanılan ekipmanlar ve kullanım amaçları

Kullanılan ekipman	Marka/ Model	Kullanım amacı
Terazi	Scaltec SPB 31	Balaticı tuzlarının tartılması
Isıtıcı manyetik karıştırıcı	Yellow line MSH Basic	Hazırlanan çözeltilerin karıştırılması ve jelin kurutulması
PH metre	Jenway 3510	Çözeltinin pH değerinin ölçümü ve ayarlanması
Döner buharlaştırıcı	Heidolph/Laborata 4000	Çözeltinin vakum altında suyunun uçurulması
Vakumlu Etüv	DZF 6030A	Islak jelin suyunun tamamen uçurulması
Kül fırını	Protherm, Honeywell	Yüksek sıcaklıkta kalsinasyon için

7.3.1.1. Optimum hazırlama şartlarının belirlenmesi

Yöntemde istenilen özelliklerde malzeme sentezlenebilmesi için literatürde belirtildiği üzere;

- Uygun miktarda sitrik asit kullanılması
- Uygun pH değerinin tespiti
- Kalsinasyon sıcaklık ve süresinin tespiti

kritik adımlardır.

Uygun sentez koşullarının tespiti için LaMnO₃ perovskit katalizörleri üzerinde çalışılmıştır. Deneysel çalışmanın ilk aşaması uygun pH değeri ve sitrik asit

miktarının tespitidir. Taguchi v.d'nin yapmış olduğu çalışmada sitrik asit miktarının hedeflenen perovskit mol sayısına eşit olması gerektiği ve bu oranın perovskit mol sayısının 1.1 katı oranına yükseltilmesi halinde katalizörün yüzey alanının arttığı tespit edilmiştir [70]. Bu çalışma temel alınarak sitrik asit miktarının perovskit mol sayısının 1.1 katı ve 2 katı oranında olduğu durumda, pH değerinin tespitine yönelik yapılan ön çalışmanın detayları aşağıda Tablo 7.5'te sunulmuştur.

Tablo 7.5: de Yapılan ön denemeler ve sonuçları sunulmuştur.

Deneme	Bileşim	pH	Sitrik asit miktarı		Jelleşme
			Mol sitrik asit/mol perovskit		
1	LaMnO ₃	5	1.1		Yetersiz jel
2	LaMnO ₃	6	1.1		Karalı jel
3	LaMnO ₃	8	1.1		Kararsız jel
4	LaMnO ₃	6	2.0		Jel oluşmadı

Yapılan çalışma sonunda seçilen optimum koşullar 2. deneme koşullarında elde edilmiştir. pH 6.0 değeri ve sitrik asit mol sayısı/perovskit mol sayısının 1.1 olduğu durum seçilmiştir.

İkinci aşamada ise perovskit fazının oluşumunda kritik parametrelerden biri olan kalsinasyon sıcaklığı ve süresi için ön denemeler gerçekleştirilmiştir (Tablo 7.6). Perovskitlerin oluşabilmesi için yüksek sıcaklıklarda kalsine edilmeleri gerekmektedir. Kalsinasyon sıcaklıkları için literatürde minimum 600°C öngörülmektedir [71]. Kalsinasyon sıcaklığı ve uygun sürenin tespiti için yapılan ön çalışmalarda sentezlenen katalizörlerin XRD analizleri ile kristal fazları incelenmiştir ve BET yüzey alanları Yrd. Doç. Dr. Nesrin Machin'in yürütücülüğünü yaptığı Kocaeli Üniversitesi Yüksek Sıcaklık Reaksiyon Mühendisliği ve Yanma Laboratuvarında, Gemini model V yüzey alan ölçüm cihazı ile tespit edilmiştir.

Tablo 7.6: Kalsinasyon sıcaklıkları ve kalsinasyon süreleri

Deneme	Bileşim	Kalsinasyon	
		Sıcaklığı, T _{kal} °C	süresi, t _{kal} , saat (s)
1	LaMnO ₃	600	3.5
2	LaMnO ₃	600	5
3	LaMnO ₃	700	5
4	LaMnO ₃	750	5
5	LaMnO ₃	850	5

Hedeflenen perovskit fazının elde edilebildiği koşullar XRD testleri sonucunda fazların belirlenmesinden sonra, Deneme 3’de gösterilen 700°C kalsinasyon sıcaklığında 5 saat olarak seçilmiştir. Özetle, seçilen katalizör hazırlama koşulları aşağıda Tablo 7.7’de sunulmuştur.

Tablo 7.7: Optimum hazırlama koşulları

Mol C _A /Mol perovskit	pH	T _{kal} , °C	t _{kal} , S
1.1	6.0	700 °C	5

Yukarıdaki hazırlama koşulları temel alınarak seçilen sekiz farklı perovskit bileşimleri ve örnek numarası kodlamaları aşağıda Tablo 7.8’de sunulmuştur.

Tablo 7.8: Hazırlanan perovskit bileşimleri

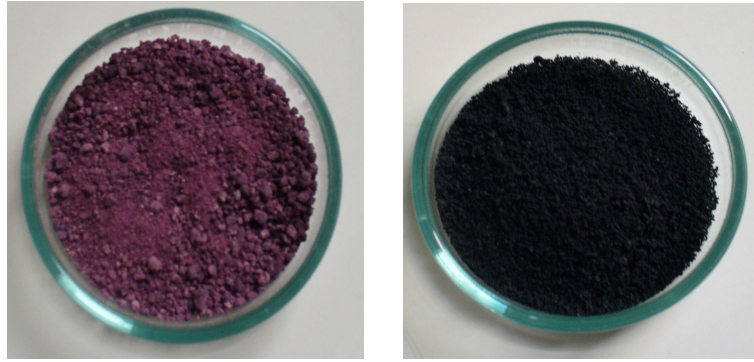
Örnek numarası	Bileşim
Örn-1	LaMnO ₃
Örn-2	LaCoO ₃
Örn-3	LaNiO ₃
Örn-4	La _{0.7} Ag _{0.3} MnO ₃
Örn-5	La _{0.7} Ag _{0.3} CoO ₃
Örn-6	La _{0.7} Ag _{0.3} NiO ₃
Örn-7	La _{0.7} Ag _{0.3} Co _{0.7} Ni _{0.3} O ₃
Örn-8	La _{0.7} Ag _{0.3} Co _{0.6} Ni _{0.4} O ₃

7.3.1.2. Katalizör hazırlama aşamaları

Katalizörlerin hazırlama aşamaları detaylı olarak aşağıda sunulmuştur.

- Tüm katalizörler için 5 gr sentezlenmek üzere gerekli başlatıcı tuzları tartılır.
- Her başlatıcı tuzu 20 ml’lik balon jodelere tartılarak destile suda çözülür.
- Hesaplanan perovskit mol sayısının 1.1 katı oranında sitrik asit 20 ml’lik balonjode destile suda çözümlenerek tüm başlatıcı tuzları karıştırılır.
- Çözelti 1 saat süre ile karıştırılır ve bu sürenin sonunda pH değeri kontrol edilir. Tüm bileşimler için okunan pH değeri 0.65 ile 1.05 arasında değişmektedir.
- Çözeltinin pH değeri 0.1M’lık amonyum karbonat çözeltisi ile 4 değerine ayarlanır. Ardından 1 saat daha karıştırılarak çözeltinin pH değerinin sabitlenmesi sağlanır.
- Toplam 2 saatin sonunda çözeltinin pH değeri 6.0 değerine ayarlanır ve 30 dk daha karıştırılır.

- Çözelti döner buharlaştırıcıda 80 mbar basınç altında 75°C’da 150 rpm hızda çözücüsü uzaklaştırılır.
- Elde edilen yoğun jel içindeki su, ısıtıcıda 120 °C’da uzaklaştırılır. Kullanılan ısıtıcının sıcaklık göstergesi analog olduğundan jel içine daldırılan bir ısı çifti ile sıcaklık kontrolü yapılır ve ısıtıcı 3. kademe ile iken kurutma işlemi tamamlanır.
- Kurutma işleminin ardından elde edilen camsı katı 120°C’lık etüvde 1 gece boyunca (15 saat) bekletilerek kalan suyun uzaklaştırılması sağlanır.
- Etüv işleminin sonunda elde edilen katı havanda öğütülerek 1mm’lik elekten geçirilir.
- Elde edilen kuru jel; içindeki organik bileşenlerin uzaklaştırılması için yayvan krozelere yayılır ve vakumlu etüvde 220°C’da kurutulur. Kurutma işlemi sırasında nitratlar ve karbonatlı yapılar sistemden azot oksit ve karbondioksit gazı olarak çıkar. Bu durum yoğun kahverengi gaz çıkışı ile gözlemlenir. Gaz çıkışı sırasında yapıdaki organikler yanmaktadır. Gaz çıkışı öncesinde etüv içinde kıvılcımların gözlenmesi bu durumu açıklamaktadır. Ayrıca taneciklerin elenmesi ile gaz çıkışı kolaylaştırılmıştır. Aşağıda Şekil 7.1’de gaz çıkışından önce kuru jel (a) ve gaz çıkışı sonrasındaki toz katalizör (b) şekilleri görülmektedir.
- Kurutma işleminin ardından elde edilen toz katalizörler porselen yayvan krozelerde 700°C’da 5 saat süre ile kalsine edilerek işlem sonlandırılır.



(a)

(b)

Şekil 7.1: Kurutma öncesi camsı katı (a) ve kurutma sonrası katı toz (b)

7.3.2. Katalizör karakterizasyonu

Katalizörlerin sentezlenmesinin ardından yapıdaki kristal fazların tespiti ve yüzey özelliklerinin yanı sıra kinetik mekanizmaya etki edebilecek olan gözeneklilik, yüzey alanları ve partikül büyüklüklerinin tespiti karakterizasyon yöntemleri ile mümkündür.

7.3.2.1 X Işını kırınımı (XRD)

Toz katalizör örneklerine ait kalitatif faz analizi “Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Marmara Araştırma Merkezi (TÜBİTAK MAM) Malzeme Enstitüsü Elektron Mikroskobu ve X-ışınları Laboratuvarı”nda elde edilmiştir. SHIMADZU XRD-600 cihazı ile Cu X-Işını tüpü ($\lambda=1.5405$ Angstrom) kullanılarak yapılmıştır. Analizlerde $0-2\theta$ açısı arasındaki fazlar 0.02 derecelik açar aralıkları ile analizlenmiş ve yapı içindeki kristal fazlar ve yoğunlukları belirlenmiştir.

7.3.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Katalizörlerin şekil boyut özellikleri ve yüzey geometrileri TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü bünyesindeki Elektron Mikroskobu ve X-ışınları Laboratuvarı”nda JEOL FEG SEM JSM-6335F de incelenmiştir.

7.3.2.3 B.E.T yüzey alanı ölçümü ve gözenek boyutu dağılımı

Optimum katalizör hazırlama koşullarının belirlenmesi aşamasında LaMnO_3 tipi perovskit katalizörlerin yüzey alanları Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümde Yrd.Dç.Dr. Nesrin Machin’in yürütücülüğünü yapmış olduğu “Yüksek Sıcaklık Reaksiyon Mühendisliği ve Yanma Laboratuvarı” nda Gemini V model BET yüzey alan ölçer ile tespit edilmiştir.

Ayrıca Örn-1-8 arasındaki tüm numuneler için yüzey alan ölçümleri “O.D.T.Ü Merkez Laboratuvarı”nda N_2 gazının adsorpsiyonuna dayalı bir Quantachrome

Corporation, Autosorb-1-C/MS yüzey karakterizasyon cihazı ile elde edilmiştir. Toplam yüzey alanları çok noktalı (7 nokta) B.E.T. metodu ile belirlenmiştir.

Belirlenen en aktif bileşim olan $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ katalizörü için gözenek büyüklük dağılımı Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metodu ile adsorpsiyon-desorpsiyon verileri kullanılarak hesaplanmıştır.

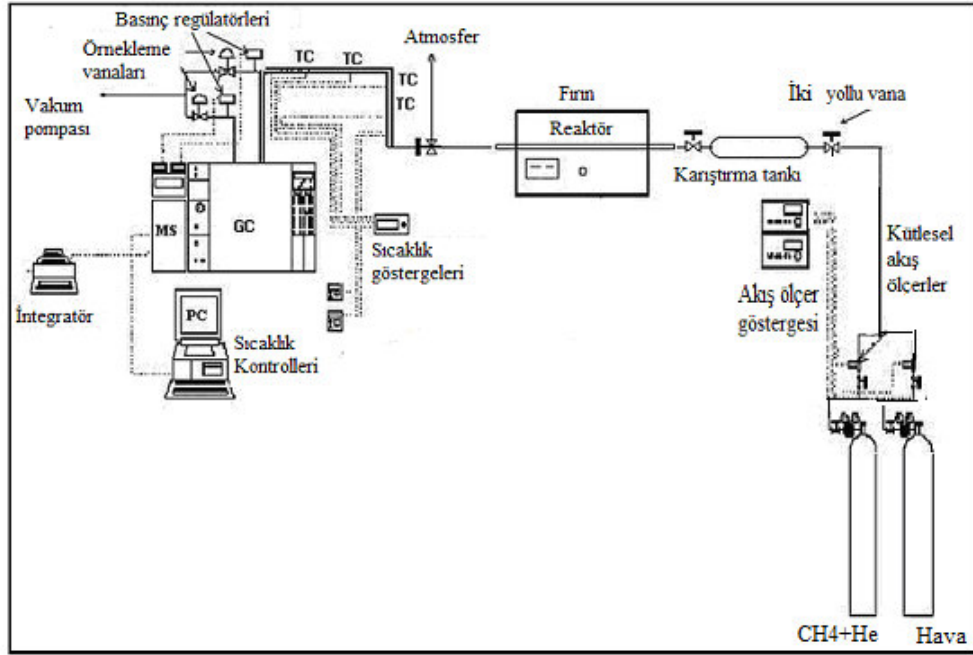
7.3.2.4 Eşleşmiş İndüktif Plazma –Kütle Detektörü (ICP-MS) analizi

Örnekler içindeki metal yüzdeleri TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü bünyesinde Autosorb-1-C/MS model cihaz ile incelenmiştir.

7.3.3 Aktiflik testleri

Kocaeli üniversitesi İleri Reaksiyon Mühendisliği ve Yanma Laboratuvarında gerçekleştirilen aktiflik testlerinde katalizörlerin metan yanmasındaki aktifliklerinin incelenmesi ve elde edilen sıcaklık-dönüşüm eğrilerinden reaksiyon hız sabitlerinin bulunması amaçlanmıştır.

Sistem genel olarak sabit yataklı akış tipi bir reaktör ve reaktörün yerleştirildiği fırın, gaz besleme ünitesi ve reaktör çıkış akımındaki bileşenlerin on-line analiz edildiği Gaz kromatografisi ve ısı iletkenlik detektörü (GC/TCD) ünitesinden oluşmaktadır. Test düzeneğinin detayları Şekil 7.2 de gösterilmiştir.



Şekil 7.2: Test düzeneğinin detaylı gösterimi

Aktiflik testlerinin gerçekleştirildiği reaktör sabit yataklı akış tipi bir diferansiyel reaktör olup 0.600 cm dış çap ve 0.371 cm iç çapa sahip 55 cm uzunluğunda kuvars cam malzemeden imal edilmiştir. Reaktör Lindberg 55035 sıcaklık programlı fırın içine yerleştirilerek gerekli ısıtma ortamı sağlanmıştır.

Toz katalizörler Retsch model elek sisteminde elenerek 150 mikron (μ)-0.212 μ arasında katalizörler aktiflik testlerinde kullanılmıştır. 0.2 gr 150 μ -212 μ arasındaki toz katalizörler aynı büyüklük ve miktarda silika taneleri ile seyreltilmiştir. Örn-1 ve Örn-6 kodlu katalizörlerde tanecik büyüklüğü 100 μ altındadır. Katalizörlerin reaktör yatağına yerleştirilebilmesi için reaktör tahmini katalizör yüksekliği dikkate alınarak ortalanır. Ardından giriş taş yünü ile desteklenir. Katalizör ve silika karışımının reaktöre yerleştirilmesinin ardından çıkış yine taş yünü ile kapatılır. Taş yünü yüksek sıcaklıklara dayanıklı olması ve gözenekli yapısı ile gaz akışına imkan tanımaktadır. Reaktör sıcaklık programlı fırın içinde yatay konumlandırılmıştır. Sıcaklık programlı fırın genişliği 45 cm dir. Reaktör haricinde sistemdeki tüm bağlantılar yüksek sızdırmazlık özelliğindeki ¼ inç ASTM 316 paslanmaz çelik bağlantı elemanları ile sağlanmıştır. Kuvars reaktör ile paslanmaz çelik borular arasındaki ultratorr için 300°C ye dayanıklı sızdırmaz conta (o-ring) kullanılmıştır (Şekil 7.2).

Reaksiyon koşulları için belirlenen saat bazında boşluk hızı (GHSV) 60,000 s⁻¹ değerindedir. GHSV değeri katalizör yatak hacminin toplam gaz akış hızına oranı olarak ifade edilir [21].

$$\text{GHSV} = \frac{\text{toplam akis hizi (ml/dk)}}{\text{yatak hacmi ml}} \times 60 \quad (7.1)$$

Reaktördeki 0.2 gr katalizörün yatak yüksekliği ölçülerek silindirik geometride, D reaktör iç çapı ve L yatak yüksekliği olmak üzere; katalizör yatak hacmi eşitlik 7.2 ye göre hesaplanmıştır.

$$\text{Yatak hacmi} = \frac{\pi D^2}{4} L \quad (7.2)$$

Bilinen reaktör yatak yüksekliği ve GHSV değerlerine göre eşitlik 7.1 kullanılarak her katalizörün testi için gerekli toplam hacimsel akış hızı hesaplanmıştır.

Reaktöre yakıt olarak He içinde hazırlanmış %2 lik CH₄ gaz tüpünden beslenmiştir. Oksijen kaynağı olarak yüksek saflıkta (Y.S) kuru hava kullanılmıştır. Katalizör cinsine bağlı olarak değişen toplam akış koşullarında reaktöre %50 yakıt (%2 CH₄-He tüpü) ve %50 hava beslenmiştir. Gaz karışımı içindeki metan yüzdesi %1 olup karışım fakir yakıt hava karışımıdır. Örn1-8 arasındaki tüm katalizörler için ölçülen yatak yükseklikleri ve hesaplanan yatak hacimleri ve buna bağlı olarak besleme gaz kompozisyonu aşağıda Tablo 7.9 de sunulmuştur.

Tablo 7.9: Katalizör hacimleri ve reaktör yatak yükseklikleri

Katalizör Kodu	Yatak Yüksekliği (cm)	Yatak Hacmi (cm³)	Yakıt (%2 Metan) Debisi, ml/dk	Oksitleyici Y.S. Kuru Hava Debisi, ml/dk
Örn-1	5.6	0.605	302.5	302.5
Örn-2	3.8	0.410	205.5	205.5
Örn-3	5.6	0.605	302.5	302.5
Örn-4	6.2	0.670	335.0	335.0
Örn-5	3.0	0.324	162.0	162.0
Örn-6	4.5	0.486	243.0	243.0
Örn-7	4.1	0.443	221.5	221.5
Örn-8	3.9	0.422	211.0	211.0

Besleme gazlarının debileri kütleli akış ölçerler ile kontrol edilmiştir. Sistemde Aalborg GFC model ve MKS type 9 model akış ölçerlerin yanı sıra yine MKS 247 C model kontrol üniteleri kullanılmıştır.

Aktiflik testleri öncesinde katalizörler kalsinasyon sıcaklığının 150°C altında aktive edilmiştir. Bu amaçla, oda sıcaklığından 10°C sıcaklık artışı ile 550 °C ye ısıtılan katalizör yatağı 1 saat Y.S kuru hava ile aktive edilmiştir. Kuru havanın debisi her katalizör bileşimi için hesaplanan toplam akış miktarının yarısına eşit alınmıştır (Tablo 7.9). Bu süre sonunda fırın kapatılarak katalizör yatağı yine kuru hava ile oda sıcaklığına soğutulmuştur. Ardından oda sıcaklığında hava yakıt karışımı raktöre beslenerek 2 saat süre ile oda sıcaklığında sistemden hava yakıt karışımı geçirilmiştir. Bu süre sonunda reaktör öncesinde besleme hattında bulunan karıştırma tankındaki gaz karışımı homojen bir hava yakıt karışımıdır.

Aktiflik testleri 250-700 °C arasında her 50°C lik sıcaklık artışına denk gelen aralıklarda dört kez numune alınarak GC/TCD cihazında CH₄, CO ve CO₂ bileşenleri analiz edilmiştir. Katalizörlerin akışa maruz kaldığı toplam süre (time-on stream) ortalama 12 saattir.

GC/TCD sisteminde analiz koşulları aşağıda Tablo 7.10 da verilmiştir.

Tablo 7.10: GC/TCD sistemi için analiz koşulları

Analitik cihaz	: HP 5890 GC/TCD
Detektör	: Isıl iletkenlik detektörü (TCD)
Detektör sıcaklığı	: 200 °C
Kolon	: Alltech Molecular Sieve H-DB 100/120 30*1/8"*0.85", SS
Kolon sıcaklığı	: 150 °C
Kolon akış hızı	: 30 ml/dk
Referans gaz akış hızı	: 45 ml/dk
Toplam akış	: 75ml/dk
Enjeksiyon bloğu	: 150 °C
Enjeksiyon hacmi	: 0.5ml
Analiz süresi	: 8 dk

Aktiflik testleri sırasında reaktör çıkışındaki gaz karışımının izlediği yoldaki tüm hat ısıtıcı bantlarla sarılarak 110-130 °C arasında ısıtılmıştır. Bu sayede reaksiyon ürünlerinden suyun yoğuşması engellenmiştir. Reaktör çıkışındaki gaz üç yollu bir

vana ile yönlendirilmiştir. Analiz esnasında GC/TCD cihazına yönlendirilen çıkış akımı analiz dışındaki durumlarda yine üç yollu vana ile atmosfere yönlendirilmiştir.

GC/TCD kalibrasyonu: Aktiflik testleri öncesinde reaktör gaz ürünlerinin kalitatif (nitel) ve kantitatif (nicel) analizi için analitik sistem kalibre edilmiştir. Bu amaçla Tablo 7.3’de belirtilen kalibrasyon gaz karışımları kullanılmıştır. Kalitatif analiz için tekli gaz bileşenleri kullanılmış ve Tablo 7.10’da verilen analiz koşullarında her gazın alıkonma süreleri belirlenmiştir. Her bileşen için belirlenen alıkonma süreleri aşağıda Tablo 7.11’de belirtilmiştir.

Tablo 7.11: Bileşenlerin alıkonma süreleri

Bileşen	Alıkonma Süresi (RT)/ dk
CH ₄	4.5
CO	3.2
CO ₂	5.8
N ₂	3.2
O ₂	3.5

Seçilen analiz şartlarında CO bileşeninin alıkonma süresi N₂ bileşeninin alıkonma süresi ile çakışmaktadır. Bu sebeple reaksiyon ürünleri içinde CO olup olmadığı karbon dengesi ile incelenmiştir.

Nicel analizler için ise tek bir gaz tankından çok noktalı (8 noktalı) kalibrasyon yapılmıştır. Enjeksiyon hacmi girişindeki basınç (A) ve enjeksiyon hacmi çıkışındaki basınç (B), kontrollü vanalar ile ayarlanabilmiş ve MKS Instrumentts Inc. Type PDR-C-2C dijital gösterge (readout) ile okunmuştur. Bu düzenek ile enjeksiyon hacmindeki gazın basıncı giriş ve çıkıştaki basınçlar okunabilmiş ve ortalama enjeksiyon basıncı hesaplanmıştır. Sabit hacimdeki enjeksiyon bloğu içindeki bileşenlerin mol sayıları ve yüzdeleri eşitlik 7.3 de gösterilen ideal gaz denkliği dikkate alınarak hesaplanır.

$$PV = N_T RT \quad (7.3)$$

Burada;

P: A ve B basınç göstergelerinde okunan basınçların ortalamasıdır (mbar).

$$P = \frac{P_A + P_B}{2} \quad (7.4)$$

V : Enjeksiyon bloğunun hacmi (0.5 ml)

N_T : Toplam mol sayısı

R : Gaz sabiti (ml.atm/mol.K)

T : örnekleme bloğunun sıcaklığı (423K)

Sistemde kalibre edilen bileşenlerin mol yüzdeleri ise eşitlik 7.5 dikkate alınarak hesaplanır.

$$N_i = y_i \times N_T \quad (7.5)$$

N_i : i bileşeninin mol sayısı

y_i : i bileşeninin mol kesri

Reaksiyon ürünlerinde CH₄ ve CO₂ için elde edilen kalibrasyon grafikleri EK B de sunulmuştur. Analitik sistemde değişen mol sayılarına karşılık gelen sinyal integratörde alan olarak ifade edilmiştir.

% CH₄ dönüşmesi: Reaksiyon ürünlerinden metanın dönüşümü aşağıda gösterilen Eşitlik 7.6 dikkate alınarak hesaplanır.

$$\%CH_4 = \frac{\text{Beslemedeki CH}_4 \text{ miktarı (mol)} - \text{Ürün gazları içindeki CH}_4 \text{ miktarı (mol)}}{\text{Beslemedeki CH}_4 \text{ miktarı (mol)}} \times 100 \quad (7.6)$$

Beslemedeki CH₄ gaz bileşiminin belirlenmesi için Y.S kuru hava ile aktive edilmiş ve oda sıcaklığına soğutulmuş katalizör yatağı üzerinden 2 saat süre ile hava yakıt kaşımı geçirilir. Homojen hava yakıt karışımı ortalama 300 mbar basıçta sisteme enjekte edilir ve GC/TDC de belirlenen analiz koşullarında analiz edilir. EK B de verilen kalibrasyon grafiği kullanılarak okunan alan değerine karşılık gelen metan mol sayısı hesaplanır.

Sistem kontrolleri: Analizler esnasında oluşabilecek hataları minimize etmek amacıyla sistematik kontroller yapılmıştır.

- Fırın (Lindberg 55035) sıcaklığının kontrol edilmesi

Analizler sırasında sıcaklık ölçümü kritik bir parametredir. Bu sebeple fırının ayarlanan sıcaklık değeri ile ölçülen sıcaklık değerinin eşit olması önemlidir. Fırın giriş çıkışları izole edilerek 2 farklı ısı çift (Hanna instruments, RI 02895, Polaris NiCr) ile fırın merkezindeki sıcaklık ölçülmüştür. Elde edilen sıcaklık değerlerinden fırının ayarlanan sıcaklık değerinin gerçek değerinin altında olduğu görülmüştür. Her iki ısı çift ile aynı değerler ölçülmüş olup RI 02895 model ısı çift sonuçları kullanılmıştır. Sonuçlar EK-A da sunulmuştur.

- Besleme gaz akışlarının kontrolü

Kullanılan akış ölçerlerden reaktöre beslenen gazlar ve reaktör çıkışındaki gazlar cam akış ölçer kullanılarak kontrol edilmiştir. Bu sayede sistemde oluşabilecek basınç düşüşünün sebep olabileceği akış azalmasının farkedilebilmesi amaçlanmıştır.

- Gaz kaçaklarının kontrolü

Kalibrasyonlar ve analizlerden önce bağlantı noktalarının sızdırmazlığı kontrol edilmiştir. Bu amaçla reaktör girişi öncesinde ve reaktör çıkışında, 2 yollu vanalar yardımıyla vakum altında enjeksiyonlar yapılmış, bağlantı noktalarının sızdırmazlığı test edilerek gaz kaçakları minimize edilmiştir.

- Besleme gaz kompozisyonunun analizi

Analizlere başlamadan önce reaktörden oda sıcaklığında reaktif gaz karışımı geçirilerek reaksiyonsuz koşullarda beslemedeki CH₄ yüzdesi hesaplanmıştır. Her katalizör analizi için besleme gazları içinde hesaplanan CH₄ değerleri aşağıda Tablo 7.12 de sunulmuştur.

Tablo 7.12: Besleme gazları içinde CH₄ miktarı (%)

Bileşim Kod	Reaktör Girişinde, %CH ₄
Örn-1	0.9865
Örn-2	1.0138
Örn-3	1.0349
Örn-4	1.0699
Örn-5	1.0597
Örn-6	1.0251
Örn-7	1.0172
Örn-8	0.9943

Tabloda görüldüğü üzere reaktör girişindeki CH₄ miktarı teorik değer olan %1'e çok yakındır ve deneysel sistem ve analizden kaynaklanabilecek hataların çok düşük olduğunu göstermektedir.

- Sıcaklık noktalarında ölçüm

Aktiflik testlerinde, reaktör hedeflenen reaksiyon sıcaklığına 10°C/dk hız ile yükseltilmiştir. Sistemin dengeye gelebilmesi için fırın set edilen sıcaklık değerine ulaştıktan sonra 10 dk süre ile beklenmiştir. Ardından her sıcaklık noktasında 4 ölçüm yapılarak tekrarlanabilirlik sağlanmıştır. Analizler sonucunda hesaplanan standart sapma değeri 0.0051-0.0577 arasında değişmektedir.

8. BULGULAR VE YORUMLAR

Bu bölümde öncelikle katalizörlerin hazırlanmasında en uygun yöntemin seçimine yönelik yapılan ön denemelerde elde edilen sonuçlar detaylandırılmıştır. Yapılan yüzey karakterizasyon testleri ile hedeflenen katalizör yapıları, elde edilen fazların katalitik davranışa etkisi araştırılmıştır. Ardından katalizörlerin aktiflik test sonuçları incelenmiş ve bu sonuçlardan yola çıkarak global reaksiyon kinetiğine ilişkin hesaplamalar yapılmıştır. Ayrıca sonuçların literatür bilgisi ile detaylı karşılaştırılması yapılmıştır.

8.1. Katalizör Hazırlama Yönteminin Seçimi

Katalizör hazırlama yöntemini dört ana başlık altında toplamak mümkündür. Hazırlama yönteminin etkisi LaMnO_3 katalizör bileşimi üzerinde denenmiştir.

- Uygun sitrik asit miktarının belirlenmesi
- Uygun pH değerinin tespiti
- Kalsinasyon sıcaklığının belirlenmesi
- Kalsinasyon süresinin belirlenmesi

Uygun sitrik asit miktarı ve pH değerinin seçimine yönelik detaylar deneysel kısım içinde özetlenmiştir. Sitrik asit miktarı toplam perovskit mol sayısının 1.1 katı seçilirken pH değeri jelleşmenin görüldüğü ve jelin kararlılığını koruduğu pH 6 değeri olarak seçilmiştir [70]. Sitrik asitin sulu çözeltilerinde A katyonu ile oluşturduğu kompleksin en kararlı olduğu pH aralığı literatürde 6-7 olarak belirlenmiştir [71,72].

Kalsinasyon sıcaklığı ve süresinin belirlenmesine yönelik yapılan çalışmalarda ise en yüksek yüzey alanının elde edildiği sıcaklık ve sürenin yanı sıra XRD spektrumundan elde edilen fazlar içinde perovskit fazına ait pik şiddetlerinin en yüksek olduğu kalsinasyon süresi ve sıcaklığı seçilmiştir. Katalizörlerin yüzey alanları $1-8 \text{ m}^2/\text{gr}$ arasında değişmektedir.

Tablo 8.1: Ön denemelerde hazırlama koşullarının katalizörlerin yüzey alanları üzerine etkisi

Deneme	Bileşim	Kalsinasyon Sıcaklığı, T _{kal} °C	Kalsinasyon süresi, t _{kal} , saat (s)	BET yüzey alanı, m ² /gr
1	LaMnO ₃	600	3.5	1.3891
2	LaMnO ₃	600	5	1.4737
3	LaMnO ₃	700	5	5.4513
4	LaMnO ₃	750	5	5.1098
5	LaMnO ₃	850	5	4.0677

Tablo 8.1 de görüldüğü üzere katalizörlerin yüzey alanları oldukça düşüktür. Literatürde Perovskitlerin yüzey alanlarının hazırlama yöntemine bağlı olarak değişkenlik gösterdiği görülmektedir. Literatürde 1 m²/gr ın altında ve 20 m²/gr ın üstünde yüzey alanına sahip LaMnO₃ perovskit katalizörler mevcuttur. Bu durum aşağıda Tablo 8.2 de özetlenmiştir.

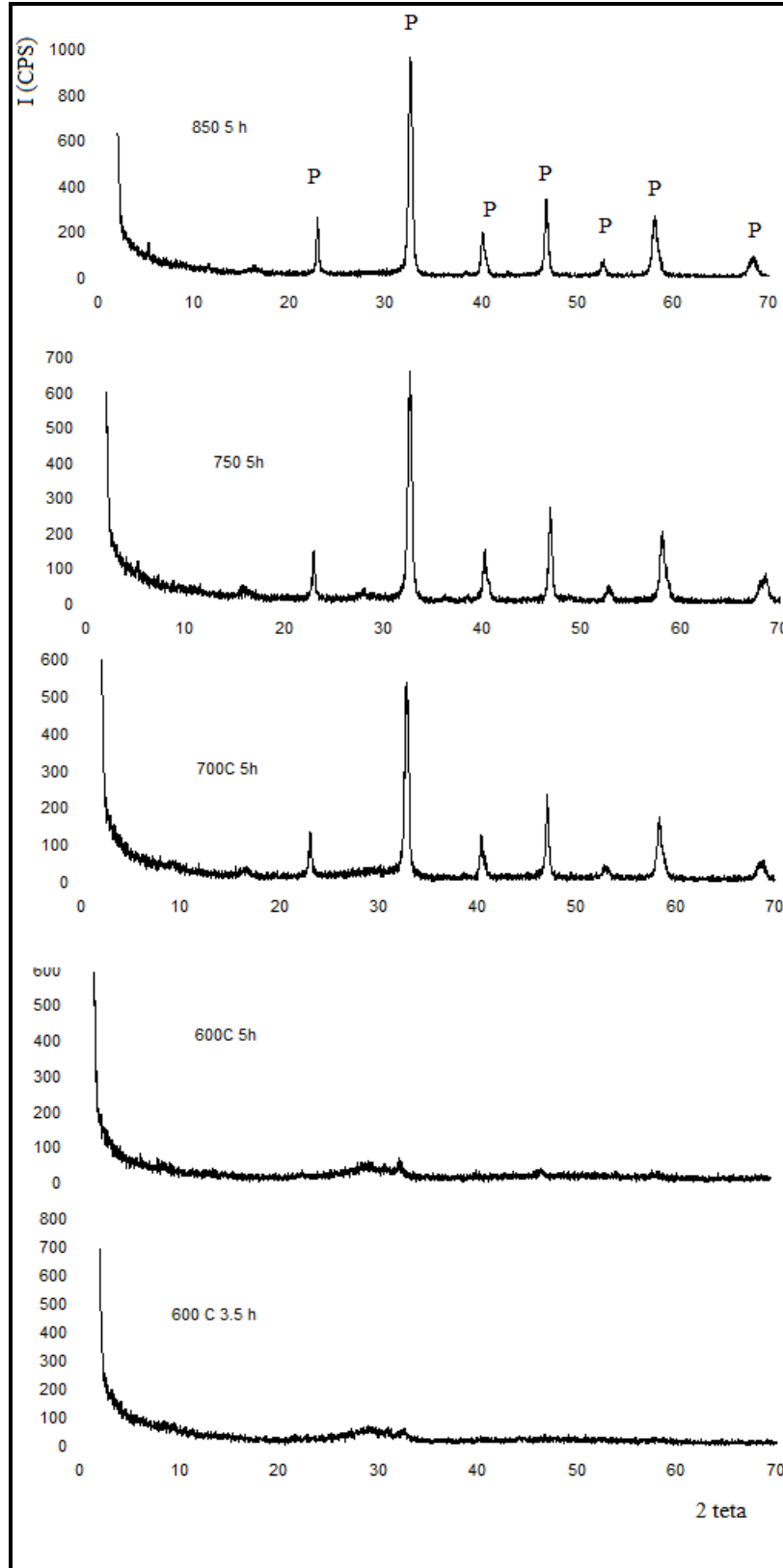
Tablo 8.2: LaMnO₃ perovskit katalizörlerinin yüzey alanları

Bileşim	Hazırlama yöntemi	Kalsinasyon koşulları	Yüzey alanı m ² /gr	Kaynak
LaMnO ₃	Birlikte çöktürme	1000 °C 4s	2.61	73
LaMnO ₃	Yanma sentezi	600 °C, 5-6dk	3.6	35
LaMnO ₃	Birlikte çöktürme	600 °C, 4s	7.84	73
LaMnO ₃	Birlikte çöktürme	700 °C, 4s	8.83	73
LaMnO ₃	Birlikte çöktürme	800 °C, 5 s	11	74
LaMnO ₃	Sitrat yöntemi	800 °C, 5 s	15	28
LaMnO ₃	Sitrat yöntemi	800 °C, 5 s	22.7	75
LaMnO ₃	Sol-Jel sitrat	700 °C, 1 s	25.5	76

Yüzey alanı ile birlikte XRD analizi ile katalizörlerin faz analizleri yapılmıştır. Aşağıda Şekil 8.1 de katalizörlerin XRD faz analizleri ile oluşan kristal yapılar ve şiddetleri gösterilmektedir. Şekilden de görüleceği üzere LaMnO_{3.15} perovskit tipinin en şiddetli pik verdiği sıcaklıklar sırasıyla 850°C, 750°C ve 700 °C dir. 600°C de kalsine edilen her iki numunede amorf yapılar oluşmuştur. Ancak 600°C 5s kalsinasyon süresi için az miktarda 2 teta 32.8° de LaMnO_{3.15} pikine rastlanmıştır. Katalizörlerin BET yüzey alanları ile XRD faz analizinden elde edilen pikler göz önünde bulundurulduğunda kalsinasyon süresinden bağımsız olarak 600°C sıcaklığın perovskit fazının ve diğer oksit fazların oluşumu için yeterli olmadığı görülmüştür.

Yapı amorf olduğundan 600°C kalsinasyon sıcaklığı için elde edilen yüzey alanları düşüktür.

750 °C ve 850 °C kalsinasyon sıcaklıklarında ise sinterleşme başladığından elde edilen yüzey alanları düşüktür. Bu sebeple yüzey alanının en yüksek olduğu ve perovskit fazının elde edildiği sıcaklık olan 700 °C 5 saat kalsinasyon için uygundur. Uygun hazırlama yönteminin seçiminin ardından Örn-1-8 arasındaki tüm numuneler sol-jel sitrat yöntemine dayalı olarak hazırlanmış ve 700°C de 5 saat kalsine edilmiştir.



Şekil 8.1: XRD kristal faz değişimleri

8.2. Karakterizasyon Sonuçları

Katalizörlerin yüzey karakterizasyon analizleri Bölüm 7.2 de özetlenen koşullarda gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin kristal yapıları ve bu yapıların dağılımı XRD analizi ile, her bileşimin partikül boyutu ve yüzey özelliklerindeki değişim SEM analizi ile tespit edilmiştir. Bileşimlerin yüzey alanları ve gözeneklilik özelliği BET analizi ile tespit edilirken metal yüzdeleri ICP-MS analizi ile belirlenmiştir.

8.2.1 XRD analizi ile kristal yapıların belirlenmesi

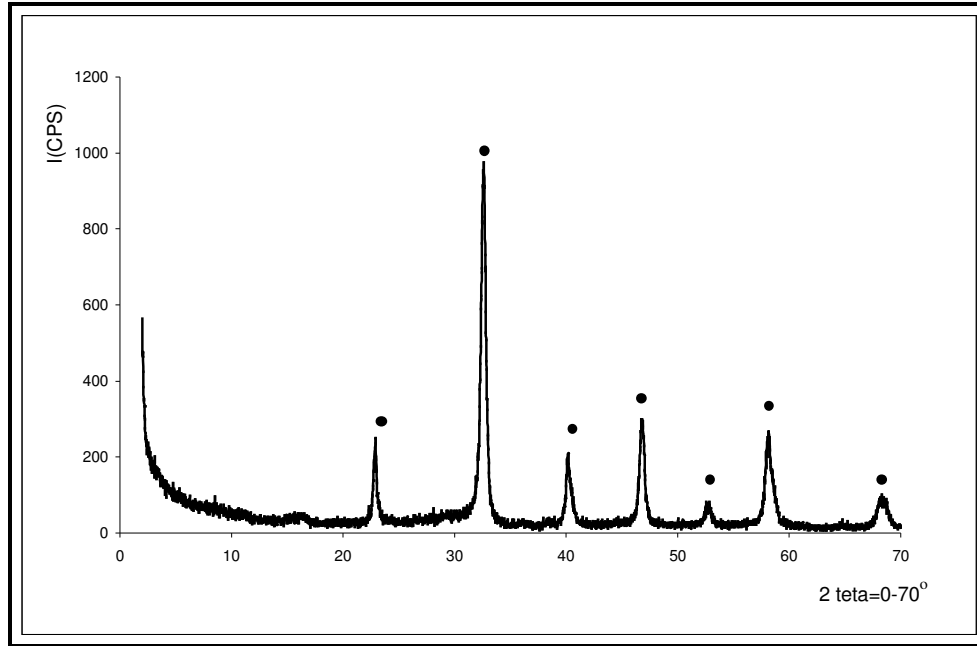
Katalizör yapılarındaki kristal faz dağılımlarının kalsinasyon sıcaklığı ve süresiyle yakından ilgilidir. Bu durum ön denemelerde gösterilmiş ve literatürle karşılaştırılmıştır [77,78]. Şekil 8.2 –8.9 de Örn-1-8 arasındaki tüm katalizör bileşimlerinin XRD grafikleri gösterilmiş ve Tablo 8.3 de içerdikleri kristal fazlar belirtilmiştir.

Tablo 8.3: Katalizörlerin içerdikleri kristal fazlar

Katalizör kodu	İçerdiği fazlar	2 θ	JCPDS Kart No
Örn-1	Rombohedral LaMnO _{3.26}	23.1°, 32.64°, 40.22°, 46.86°, 53.19°, 58.45°, 68.95°	50-0299
Örn-2	Rombohedral LaCoO ₃	23.25°, 33.32°, 41.34°, 47.54°, 53.82°, 59.08°, 69.86°	048-0123
	Kübik Co ₃ O ₄	31.30°, 37.0°, 55.76°	42-1467
Örn-3	Rombohedral LaNiO ₃	23.34°, 32.92°, 41.34°, 47.40°	34-1028
	Hegzagonal La(OH) ₃	15.66°, 28.00°, 39.5°, 55.31°, 56.36°, 57.87°, 58.92°	36-1481
	Kübik NiO	37.28°, 43.3°, 62.94°	47-1049
Örn-4	Tetragonal La ₂ NiO ₄	31.41°, 43.89°, 53.74°, 65.64°	11-557
	Rombohedral LaMnO _{3.15}	32.80°, 40.76°, 46.91°, 52.60°, 58.17°, 67.92°	50-0298
Örn-5	Kübik metalik Ag	44.32°, 64.49°	04-0783
	Rombohedral LaCoO ₃	23.25°, 32.91°, 33.32°, 40.69°, 41.34°, 47.5°, 53.84°, 59.00°, 59.81°, 69.98°	048-0123
	Kübik Co ₃ O ₄	31.30°	32-1467
	Kübik Metalik Ag	38.15°, 44.32°, 64.49°	42-1467

Tablo 8.3 (Devam): Katalizörlerin içerdiği kristal fazlar

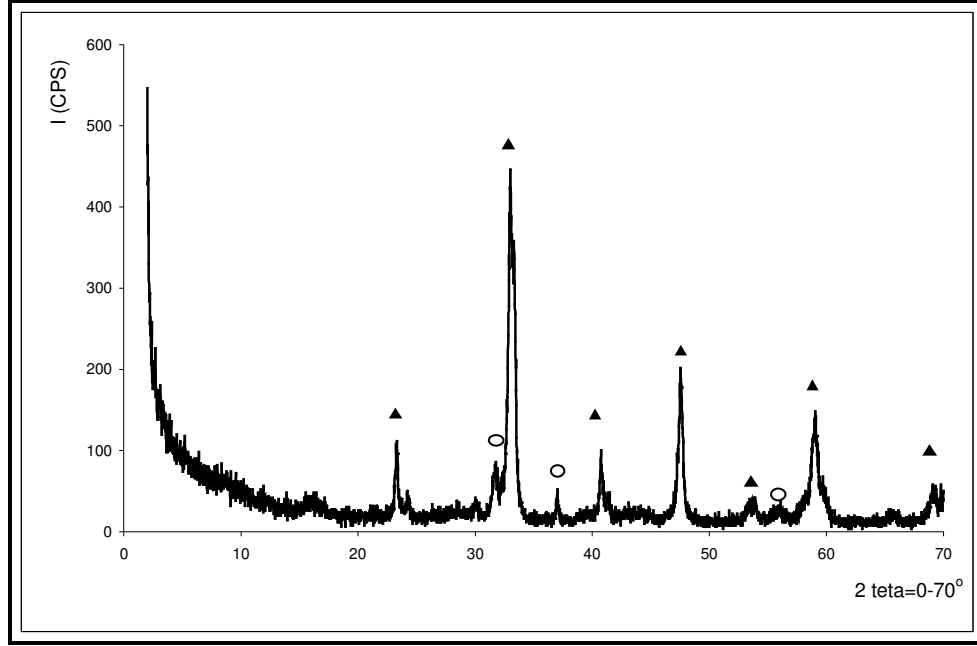
Örn-6	Rombohedral LaNiO_3	23.34°, 32.92°, 40.74°, 47.40°, 69.8°, 53.63°, 58.74° 68.95°	34-1028
	Hegzagonal La(OH)_3	57.86°, 64.56°	36-1481
	Kübik NiO	37.28°, 43.31°, 62.94°	47-1049
	Tetragonal La_2NiO_4	31.41°	11-557
	Metalik Ag	38.15°, 44.32°	42-1467
Örn-7	Rombohedral LaNiO_3	32.92°, 40.74°, 41.34°, 47.4°, 53.39°, 68.95°	34-1028
	Hegzagonal LaCoO_3	23.25°, 41.74°, 59.00°, 59.81°	048-0123
	Kübik Co_3O_4	31.30°	32-1467
	Kübik NiO	37.38°, 43.31°, 62.94°	47-1049
	Kübik Metalik Ag	38.15°, 44.32°, 64.49	42-1467
Örn-8	Rombohedral LaNiO_3	32.92°, 40.74°, 41.34°, 47.4°, 53.39°, 68.95°	34-1028
	Hegzagonal LaCoO_3	23.25°, 41.74°, 59.00°, 59.81°	048-0123
	Kübik Co_3O_4	31.30°	32-1467
	Kübik NiO	37.38°, 43.31°, 62.94°	47-1049
	Kübik Metalik Ag	38.15°, 44.32°, 64.49	42-1467



Şekil 8.2: Örn-1 katalizörüne ait XRD spektrumu , (●) $\text{LaMnO}_{3.26}$

LaMnO_3 katalizörüne ait XRD spektrumundan yapının saf perovskit yapısında olduğu görülmektedir. Oluşan $\text{LaMnO}_{3.26}$ yapısı nonsitokimetric oksijen fazlalığı içermektedir. Literatürde LaMnO_3 katalizörü için oksijen fazlalığı ($\pm\delta$) değerinin 0

(stokiyometrik), (JCPDS 33-0713), 0.11 (JCPDS 50-0297) ve 0.15 olduğu değerlere rastlanmaktadır [71,76 79,80]. Yapıdaki oksijen fazlalığı kristal kafes yapısındaki La ve Mn'in rastgele dağılımı ile açıklanmaktadır [81]. Nitekim ön denemelerde aynı kalsinasyon şartlarında elde edilen $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ yapısındaki $\pm\delta$ değeri 0.15 tir.

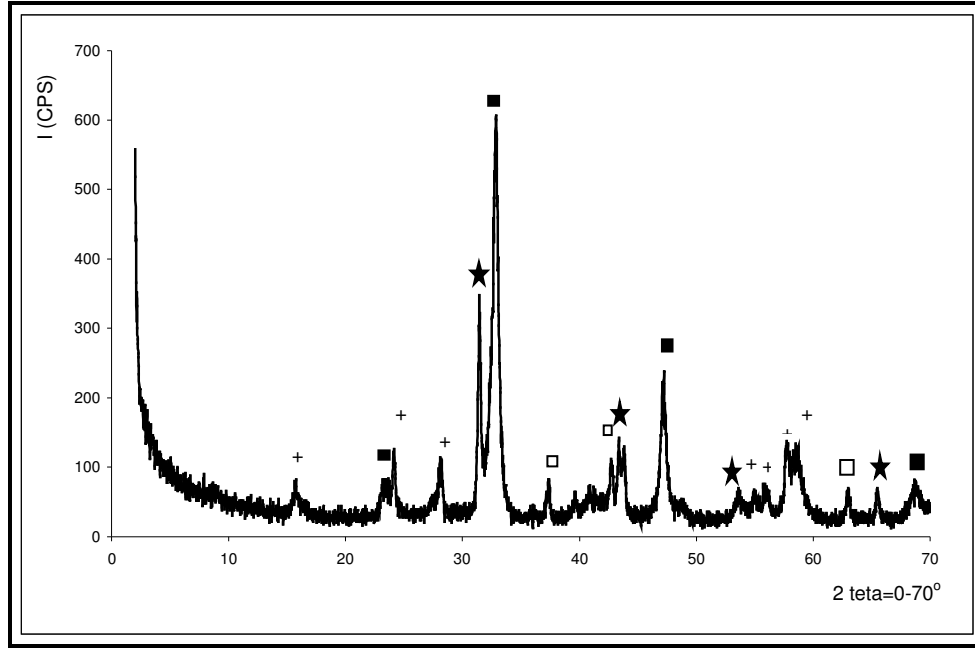


Şekil 8.3: Örn-2 katalizörüne ait XRD spektrumu, (▲) LaCoO_3 , (○) Co_3O_4

Örn-2 katalizörüne ait XRD diagramından yapıdaki temel fazın rombohedral LaCoO_3 yapısı olduğu görülmektedir. Yapıda eser miktarda kübik Co_3O_4 fazının varlığı göze çarpmaktadır.

Literatürde LaCoO_3 yapısının oluşumunun hedeflendiği çalışmalarda kalsinasyon sıcaklığının 800°C ve üstü olduğu dikkat çekmektedir [9,81,83,84]. Yine Hackenberger v.d tarafından yapılan çalışmada Co_3O_4 oluşumunun artan kalsinasyon sıcaklığı ile azaldığı görülmüştür. 600°C de eser miktarda Co_3O_4 oluşmasına karşın kalsinasyon sıcaklığının 800°C ve 1200°C değerlerinde saf LaCoO_3 fazı elde edilmiştir [77]. Bununla birlikte Guo v.d. tarafından yapılan çalışmada Pechini yöntemi ile sentezlenen LaCoO_3 850 ve 1100°C de sentezlenen katalizörlerde eser miktarda Co_3O_4 fazına rastlanmıştır [83]. Buradan anlaşıldığı üzere, LaCoO_3 için seçilen kalsinasyon sıcaklığı ve/veya süresi yetersizdir. Fakat

Co_3O_4 fazları eser miktarda olduğundan, bu durumun bir dezavantaj oluşturmayacağına karar verilmiştir.



Şekil 8.4: Örn-3 katalizörüne ait XRD spektrumu,

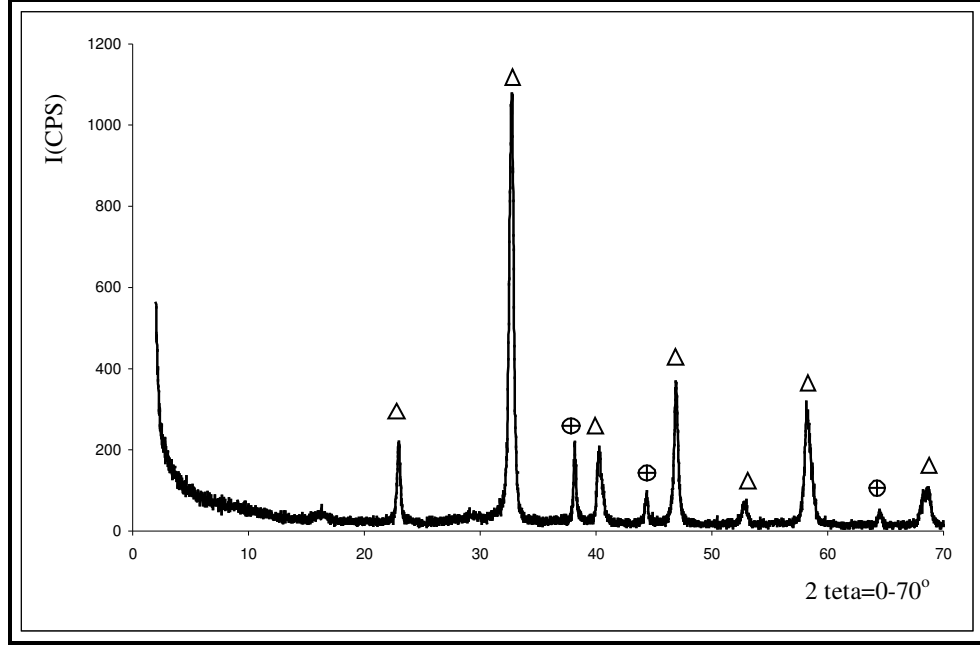
(■) LaNiO_3 , (+) La(OH)_3 , (□) NiO , (★) La_2NiO_4

XRD spektrumundan görüldüğü üzere yapıda rombohedral LaNiO_3 , hegzagonal La(OH)_3 , kübik NiO ve tetragonal NiLa_2O_4 yapısı mevcuttur.

Bu bileşim için saf LaNiO_3 fazının oluşması hedeflenmiştir. Oluşan LaNiO_3 kristal fazı literatürde rastlandığı gibi rombohedraldir [80,85]. Yapıda yüksek orandaki La(OH)_3 katalizörün havadaki su buharıyla kolaylıkla bağ yapma eğiliminden kaynaklanmaktadır. 573K (300°C) de hidroksit bileşenleri bozduğundan bu yapı metanın katalitik yanmasında etkin bir yapı değildir [86].

La_2NiO_4 yapısı A_2BO_4 yapısındaki perovskit bileşimlerine aittir [83,86]. Düşük kalsinasyon sıcaklıklarında saf perovskit yapısının miktarı yetersiz iken 850°C de saf perovskit yapısına ulaşıldığı görülmüştür. Bununla birlikte yüksek sıcaklıklarda Ni, Ni^{+2} formuna geçtiğinden La_2NiO_4 fazının miktarı artmıştır [83]. Ni, +2 ve +3 değerlik alabilmektedir. Oksijen atmosferinde LaNiO_3 yapısı kararsızdır ve Ni^{+2}

değerlik olarak NiO formunu oluşturur [83,87]. Yine bu katalizör için hazırlama aşamasında seçilen kalsinasyon sıcaklığı ve süresinin yetersiz olduğu görülmektedir.



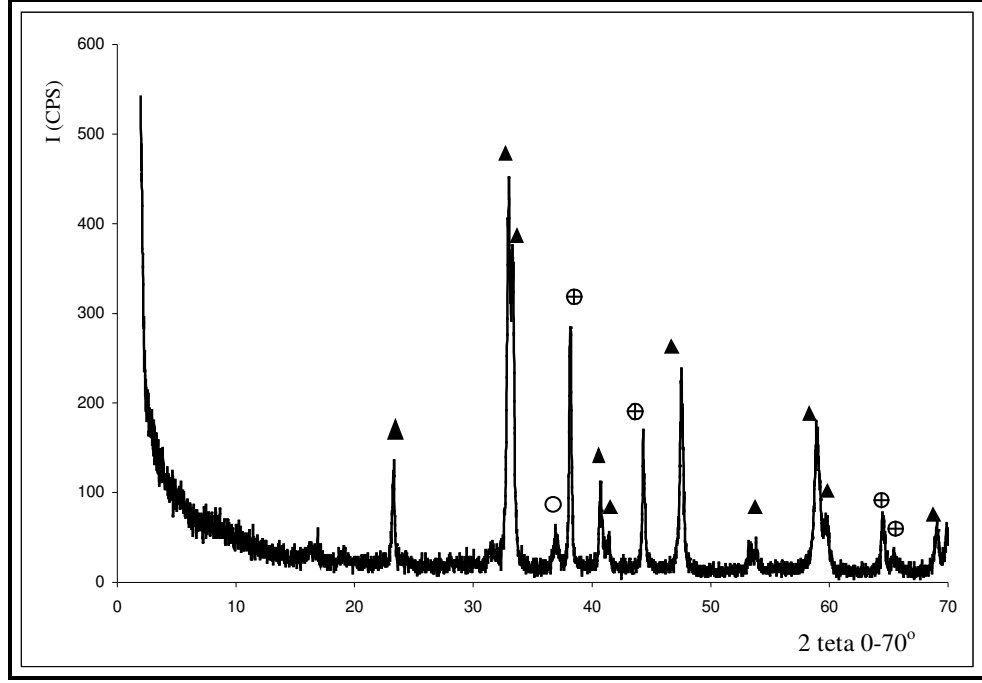
Şekil 8.5: Örn-4 katalizörüne ait XRD spektrumu
(Δ) $\text{LaMnO}_{3.15}$, (⊕) Metalik Ag

Şekil 8.5 de Örn-4 kodu ile belirtilen $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ katalizörünün XRD spektrumundan 2 ayrı faz oluşumu görülmektedir. Bunlar rombohedral $\text{LaMnO}_{3.15}$ perovskit fazı ve kübik yapıda metalik Ag 'dür.

Yapıya ilave edilen Ag'ün perovskit yapısına dahil edilemediği ve metalik formda yapıda yer aldığı göze çarpmaktadır. Ag ve La iyonik çapları birbirine yakındır (Ag^+ 1.40Å, La^{+3} 1.22 Å) bu sebeple Ag'ün Literatürde $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ katalizörleri farklı yöntemlerde sentezlenmiştir. Bunlardan ilki Machocki v.d'nin yapmış olduğu çalışmadır. Bu çalışmada 0.1 ve 0.3 mol olarak eklenen Ag, yapıda metalik gümüş olarak yer almaktadır. A metalinin miktarı kurutma yöntemine bağlı olarak değişmektedir. Ag metalinin oksit formu olan Ag_2O yapıda yer almamaktadır. Ayrıca Ag_2O yapısının difraksiyon açılarının metalik Ag den oldukça farklı oluşu ($2\Theta=32.78^\circ$, 32.97° , 38.15° , JCPDS 12-793) yapıdaki Ag ün metalik formda olduğunu kesinleştirmiştir [81].

Bununla birlikte termodinamik olarak AgO ve Ag₂O kararsız yapılardır ve sırasıyla 100°C ve 230°C değerlerinde ayrışırlar. Bu çalışma kapsamında katalizörler için kalsinasyon sıcaklığı AgO ve Ag₂O yapılarının ayrışma değerlerinin çok üstünde (700°C) olduğundan gümüşün katalitik yapıda oksit formunda olması beklenemez. Ayrıca metanın tamamen okside olması yaklaşık 600°C üzerinde gerçekleştiğinden oksit formundaki Ag katalizörleri metan yanması için uygun değildir [88]. Bu sebeple Ag, perovskit fazı içinde yada metalik olarak metan yanmasında kullanılmaktadır.

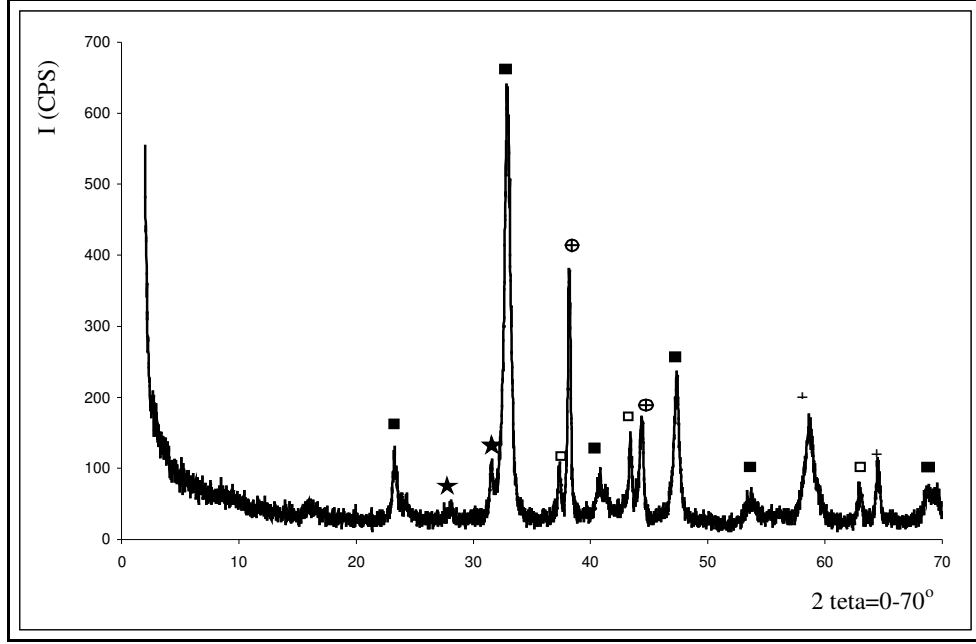
Literatürde Ag metalinin perovskit yapısına dahil edilebilmesinin katalizör hazırlama yöntemine ve Ag miktarına bağlı olduğu belirtilmiştir. Kucharczyk v.d. tarafından yapılan çalışmada katı faz reaksiyonları yada sol gel yöntemi ile hazırlanan La_{1-x}Ag_xMnO₃ katalizörleri için $x < 2$ olduğu durumda Ag perovskit yapısına dahil edilebildiği vurgulanmıştır. $x \geq 2$ olduğunda ve sentez yöntemi olarak katı faz reaksiyonları seçildiğinde Ag metalik olarak yapıda yer almaktadır [89]. Song v.d. tarafından yapılan çalışmada La/Ag oranlarının 6/4, 7/3, 8/2 olduğu durumlarda püskürtme-kurutma yöntemi ile hazırlanan La, Mn, Ag içerikli katalizörde artan artan Ag miktarına bağlı olarak metalik Ag oluşumu gözlenmiştir [90]. Bu çalışma sonunda La/Ag nin 7/3 değeri için so jel yöntemi ile hazırlanması durumunda yapıya dahil edilemediği görülmüştür.



Şekil 8.6: Örn-5 katalizörüne ait XRD spektrumu
 (▲) LaCoO_3 , (○) Co_3O_4 , (⊕) Metalik Ag

$\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{CoO}_3$ bileşime ait olan Örn-5 XRD spektrumunda görünen fazlardan ilki ve en yüksek şiddet gösteren yapı rombohedral LaCoO_3 fazıdır. Yapıya eklenen Ag perovskit yapısı içine dahil edilememiştir ve metalik gümüş olarak yer almaktadır. Son olarak eser miktarda kübik Co_3O_4 fazına rastlanmıştır.

Literatürde LaCoO_3 yapısına Ag ilavesini konu alan çalışma sayısı azdır. Kucharczyk vd. tarafından yapılan çalışmada $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{CoO}_3$ bileşimi katı faz reaksiyonları ile hazırlanmıştır. XRD diagramlarından Ag ün perovskit yapısına dahil edilemediği ancak LaCoO_3 perovskit fazı ve $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ oksit fazının yanı sıra AgCoO_2 fazının olduğu görülmüştür. Metalik gümüş görülmemiştir [91].

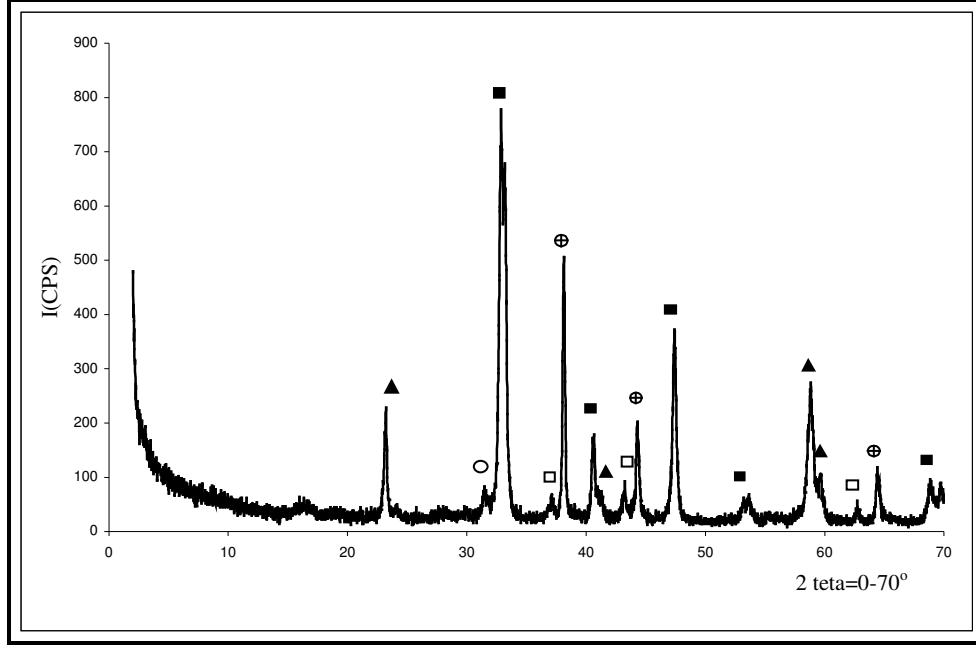


Şekil 8.7: Örn-6 katalizörüne ait XRD spektrumu
 (■) LaNiO_3 , (□) NiO , (⊕) Metalik Ag, (★) La_2NiO_4 (+) $\text{La}(\text{OH})_3$

LaNiO_3 yapısına eklenen Ag ile elde edilen $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{NiO}_3$ yapısına ait XRD spektrumu Şekil 8.6 da Örn-6 kodu ile gösterilmiştir.

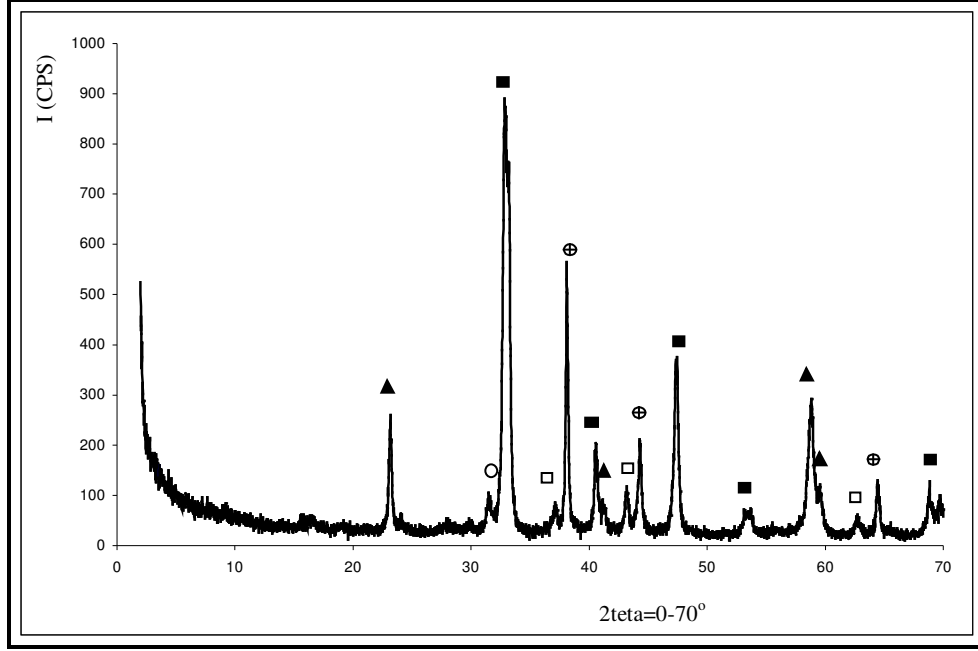
Yapıda ağırlıklı olarak rombohedral LaNiO_3 fazı görülmektedir. Yapıdaki bir diğer faz kübik NiO fazıdır. Bununla birlikte eser miktarda tetragonal La_2NiO_4 fazı ve nispeten daha yüksek miktardaki $\text{La}(\text{OH})_3$ fazı mevcuttur. Bu noktada içerdiği fazlar bakımından diagram Örn-3 kodlu katalizörün diagramı ile benzeşim göstermektedir. Ancak Örn-6 bileşimindeki Ag yapıda kübik metalik olarak görülmektedir. Gümüşün Örn-4,5 ve 6 da metalik formda oluşu kalsinasyon sıcaklığı ile ilgilidir.

Genel olarak Örn 4-5 ve 6 kodlu katalizörler perovskit fazlarının yanı sıra metalik Ag içeren oksit karışımları formundadır.



Şekil 8.8: Örn-7 katalizörüne ait XRD spektrumu
 (■) LaNiO₃, (□) NiO, (⊕) Metalik Ag, (▲) LaCoO₃ (⊙) Co₃O₄

Şekil 8.7 La_{0.7}Ag_{0.3}Co_{0.7}Ni_{0.3}O₃ yapısına ait faz diagramlarını içermektedir. Analiz sonucunda ilk dikkat çeken hedeflenen perovskit fazının oluşturulamamış olmasıdır. Ni, yapıda rombohedral LaNiO₃ perovskit fazlarının yanı sıra, kübik NiO fazı olarak karakteristik piklerini vermiştir. Yapıya eklenen Co ise yine oksit ve perovskit fazı olarak yapıya dahil olmuştur. Kübik Co₃O₄ eser miktarda görülmektedir. LaCoO₃ ise rombohedral geometridedir. Gümüş ise diğer katalizörlerde olduğu gibi kübik metalik formda olup perovskit yapısı içine dahil edilememiştir. Yapıdaki ağırlıklı fazlar LaNiO₃ ve LaCoO₃ perovskit fazlarıdır.



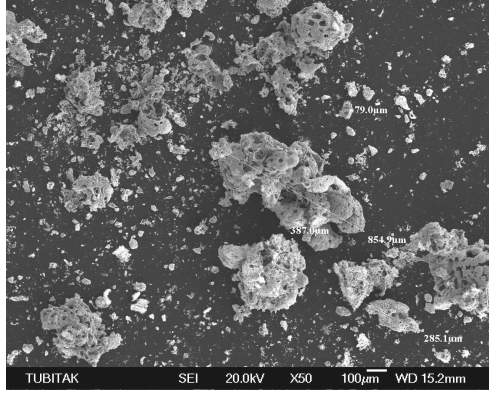
Şekil 8.9: Örn-8 katalizörüne ait XRD spektrumu
 (■) LaNiO₃, (□) NiO, (⊗) Metalik Ag, (▲) LaCoO₃ (⊕) Co₃O₄

Şekil 8.8 de La_{0.7}Ag_{0.3}Co_{0.6}Ni_{0.4}O₃ yapısına ait faz diagramı görülmektedir. Diagram görüldüğü üzere Şekil 8.7 ile birebir örtüşmektedir. İki diagram arasındaki temel fark Örn-8 de LaNiO₃ pik şiddetlerinin bir miktar artmış olmasıdır. Örneğin 2 Θ=32.92° deki LaNiO₃ pik şiddeti Örn-7 için yaklaşık 230 birim iken Örn-8 için yaklaşık değeri 290 birimdir.

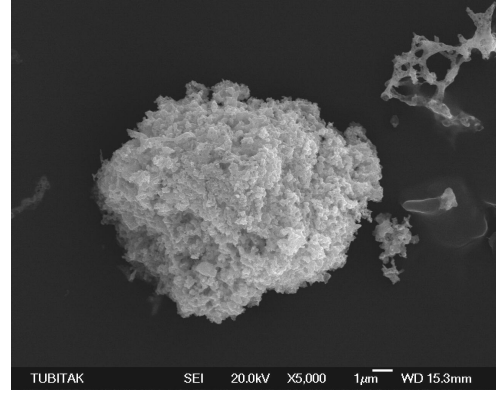
Sonuç olarak perovskit yapısına eklenmesi planlanan metaller ayrı fazlar oluşturmuş, Ag ise metalik formda kalmıştır. Bu sebeple, perovskit yapıya Ag eklemenin sol-gel yöntemiyle gerçekleştirilemeyeceğine ve tasarlanan AA'BB'O₃ perovskit yapılarının sol-gel yöntemiyle hazırlandıkları takdirde daha yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında ve/veya sürelerinde hazırlanmaları gerektiğine, bunun için ayrıca bir optimizasyon çalışması yapılması gerektiğine karar verilmiştir.

8.2.2. Taramalı elektron mikroskobu ile yüzey morfolojilerinin belirlenmesi

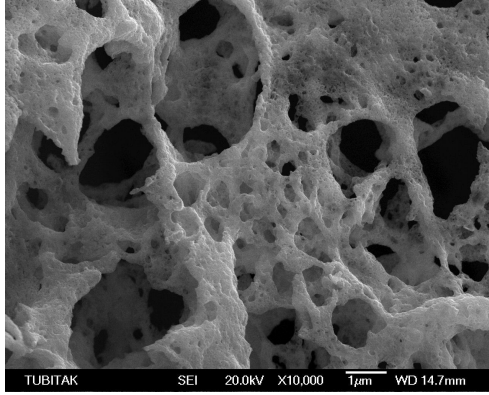
Katalizörlerin yüzey özellikleri, partikül şekiller ve dağılımlarının tespiti için taramalı elektron mikroskopunda farklı büyütme oranlarında görüntüler alınmıştır.



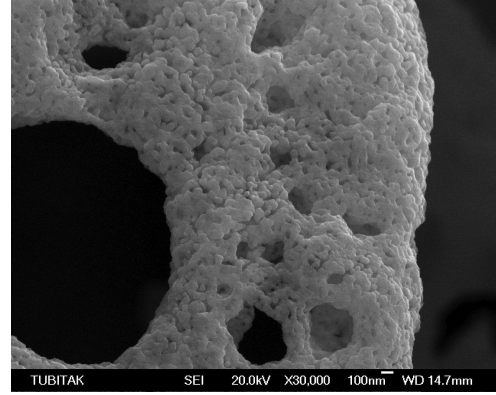
(a) x50



(b) x5000



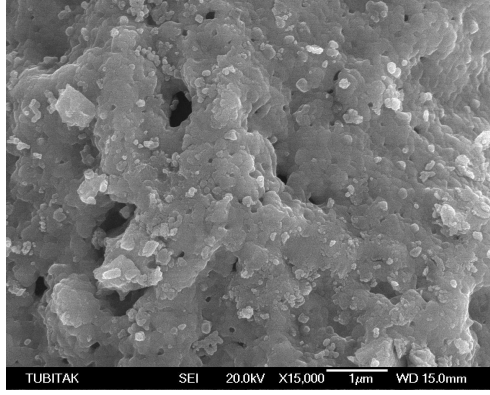
(c) x10000



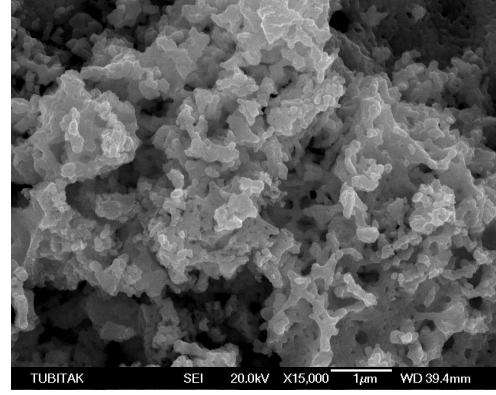
(d) x30000

Şekil 8.10: (a), (b), (c) ve (d) Örn-1 e ilişkin SEM fotoğrafları

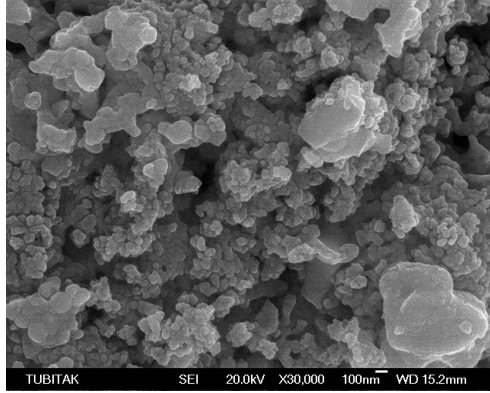
Şekil 8.10 (a) da toz tanelerinin irili ufalı tanelerden oluştuğu görülmektedir. Bu taneciklerin büyüklüğü 10 mikron altında ve 400 mikron üstünde değişik boyut aralıklarındadır. Büyütülen fotoğraflarda (c ve d) ise bu taneciklerin büyük gözenek hacimlerinde boşluklar içerdiği görülmektedir. Bu boşluklar gaz çıkış noktalarıdır ve katalizörün hazırlama aşamasında 220°C de etüvde yoğun gaz çıkışının görüldüğü sıcaklıkta oluştuğunu düşünülmektedir. Yapı x30000 oranında büyütüldüğünde ise bu gözenekleri meydana getiren yuvarlak taneciklerin büyük oranda sinterleşmiş yapılar olduğu görülmektedir [92].



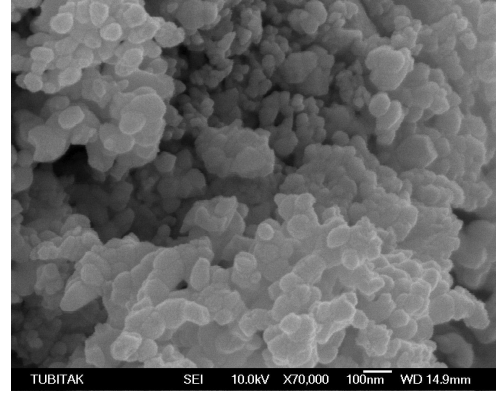
(a) x15000



(b) x15000



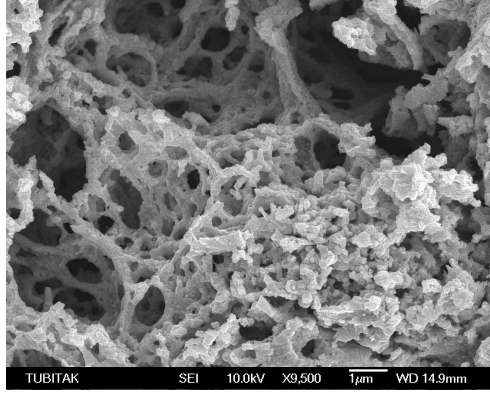
(c) x30000



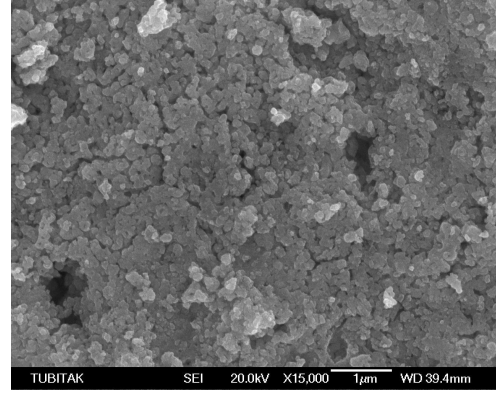
(d) x70000

Şekil 8.11: (a), (b), (c) ve (d) Örn-2 ye ilişkin SEM fotoğrafları

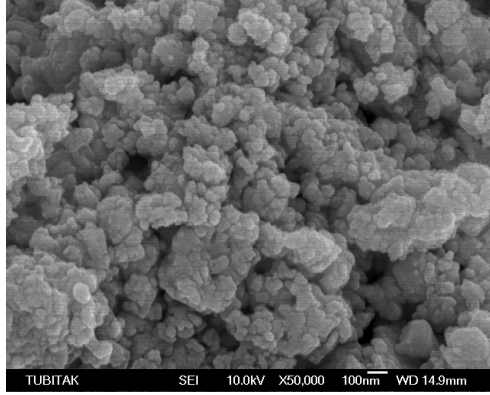
LaCoO₃ yapısının SEM fotoğrafları yukarıda şekil 8.11’de görülmektedir. Şekil 8.11 (a) ve (b) aynı büyütme oranlarında çekilmiş fotoğraflar olmasına rağmen farklı yüzey özellikleri görülmektedir. Bu durum yapının homojen olmadığını göstermektedir. Şekil 8.11 (a) da daha az gözenekli bir yapı görülmektedir. Şekil 8.11 (b)’de ise daha gözenekli ve 1 mikrondan daha küçük çubuksu yapılar görülmektedir. Daha yüksek büyütme oranlarında çekilen fotoğraflarda (c, d) ise bu çubuksu taneciklerin büyük bir kısmının yaklaşık 50nm nin altında küresel taneciklerden oluştuğu dikkat çekmektedir. Ayrıca bu tanecikler arasında büyüklüğü 2 mikrona varan daha büyük tanecikler de mevcuttur.



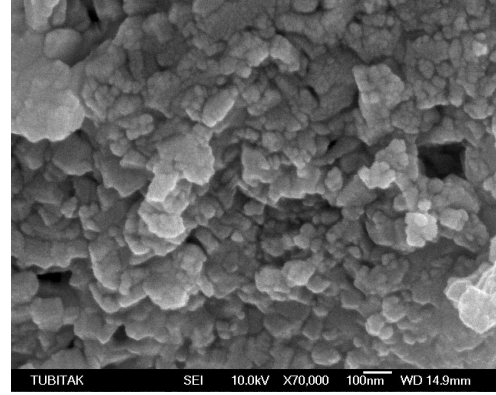
(a) X9500



(b) x15000



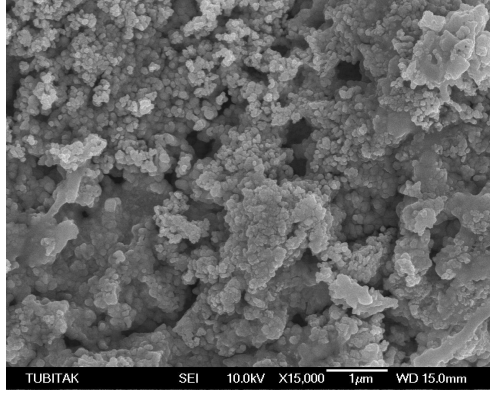
(c) x50000



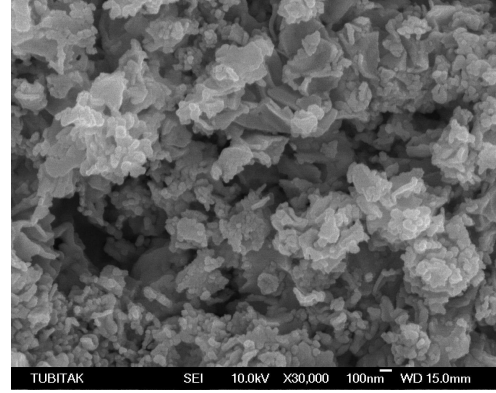
(d) x70000

Şekil 8.12: (a), (b), (c) ve (d) Örn-3 e ilişkin SEM fotoğrafları

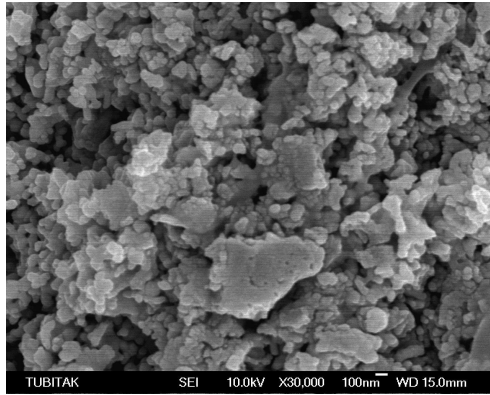
Örn-3 katalizörüne ait SEM görüntülerinde şekil 8.12 (a)'da katalizörün süngerimsi bir yapıda olduğu görülmektedir. Ağ yapıyı meydana getiren tanecikler büyütüldüğünde ise Şekil 8.12 (b) de 200-250 nm arasındaki taneciklerin biraraya gelerek agrega oluşturduğu görülür. Daha yüksek oranlarda büyütülen taneciklerde ise agrega yapı detaylandırılmıştır. Burada gözeneklilik azdır ve agrega yapı 25-50 nm arasındaki küresel taneciklerin biraraya gelmesi ve yer yer sinterlenmesi ile oluştuğu görülmektedir. Sinterleşme Şekil 8.12 (d)'de net bir biçimde görülmektedir.



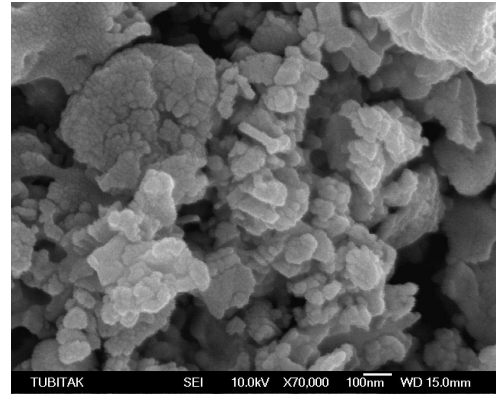
(a) x15000



(b) x30000



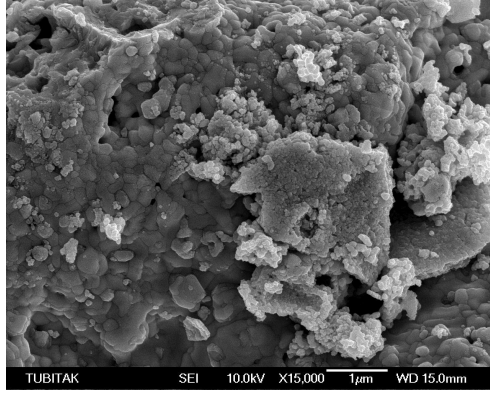
(c) x30000



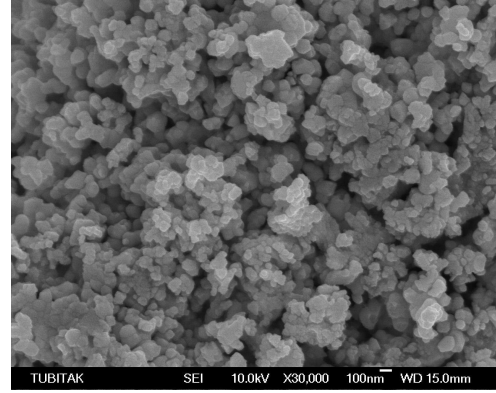
(d) x70000

Şekil 8.13: (a), (b), (c) ve (d) Örn-4 e ilişkin SEM fotoğrafları

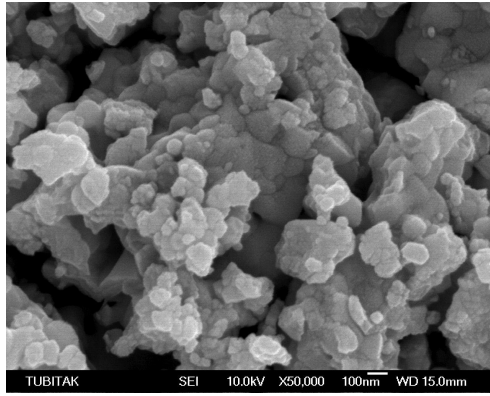
Örn-4 katalizörüne ait SEM fotoğrafları yukarıda Şekil 8.13 de görülmektedir. Şekil 8.13 (a) ve (b) aynı büyütme oranlarında çekilmesine rağmen Şekil 8.13 (a) da tanecikler yer yer aglomere olmuş, yer yer sinterleşmiş ve bağımsız küresel taneciklerden oluşmaktadır. Ölçülen tanecik büyüklüğü 25-70 nm arasında değişmektedir. Şekil 8.13 (b)'de ise küresel taneciklerin yanı sıra büyüklükleri 400 nm ye varan köşeli tanecikler görülmektedir [92]. Bu köşeli taneciklerin sinterleşmiş küresel yapılar olduğu düşünülmektedir. Nitekim Şekil 8.13 (d)'de görülen sinterleşmiş yapı bu teoriyi doğrular niteliktedir.



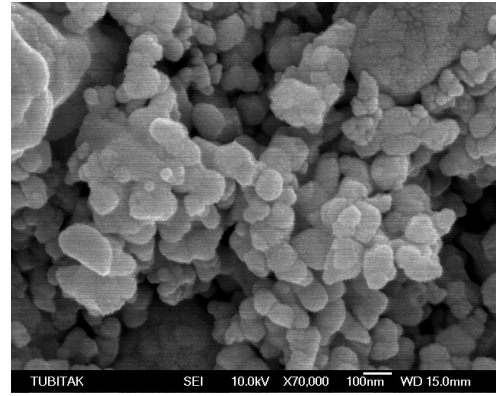
(a) x15000



(b) x30000



(c) x50000

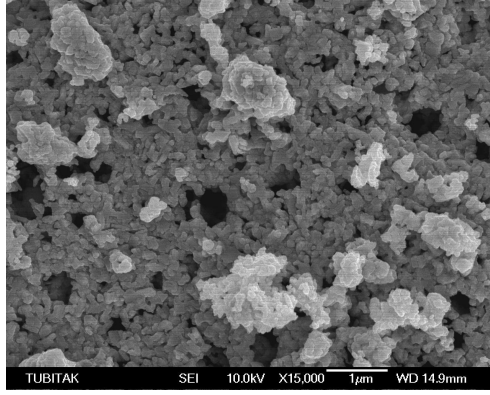


(d) x70000

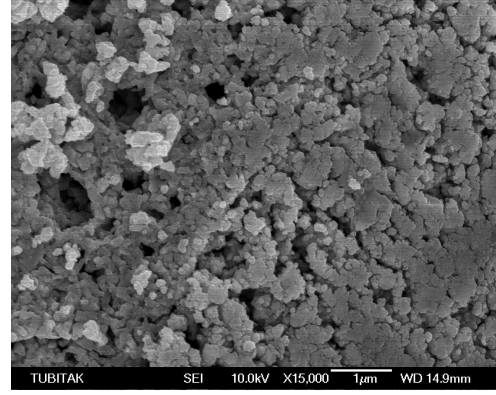
Şekil 8.14: (a), (b), (c) ve (d) Örn-5 e ilişkin SEM fotoğrafları

Örn-5 in SEM görüntülerinde ilk göze çarpan taneciklerin sinterleşmiş olmasıdır. Özellikle Şekil 8.14 (a)'da taneciklerin homojen olmadığı dikkat çekmektedir. Tanecik büyüklüğü 20-50 nm arasındaki küresel tanecikler agrega oluştururken büyüklüğü 250-400 nm arasında yuvarlak sinterleşmiş yapılar da görülmektedir. Daha yüksek büyütme oranlarında sinterleşmenin varlığı net bir biçimde görülmektedir. Ayrıca Şekil 8.14 (d)'de tanecik büyüklükleri ortalama 50 nm olan küresel taneciklerin varlığı görülmektedir. Buna karşın büyütme oranlarının yüksek oluşu sebebiyle gözeneklilik hakkında bilgi edinilememiştir. Ancak nano boyuttaki taneciklerin sinterleşmiş olması dolayısıyla mikro gözenek hacimleri azdır.

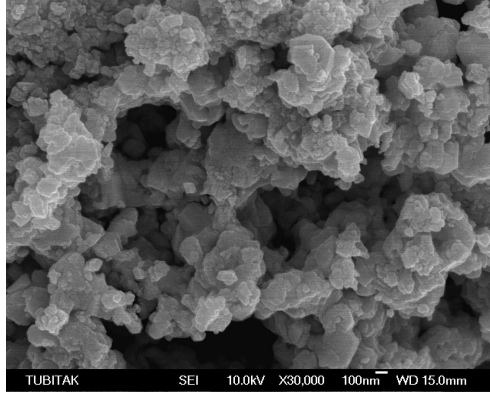
Örn-3 ile Örn-5 katalizörlerinde ortak faz LaCoO_3 fazıdır ve her iki katalizörde tanecik büyüklükleri ve katalizörlerin sinterleşmiş olması benzerdir.



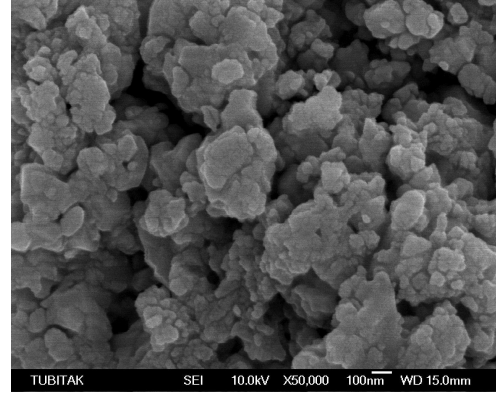
(a) x15000



(b) x15000



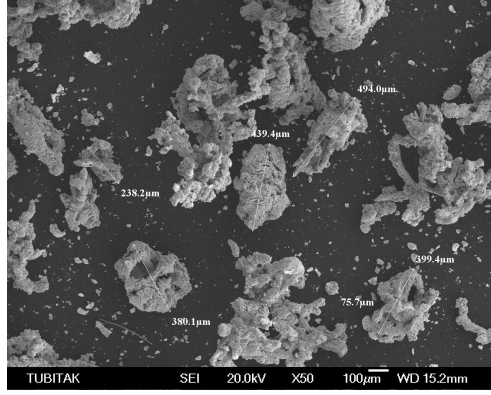
(c) x30000



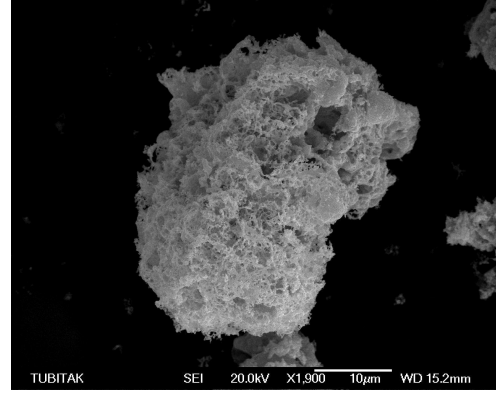
(d) x50000

Şekil 8.15: (a), (b), (c) ve (d) Örn-6 ya ilişkin SEM fotoğrafları

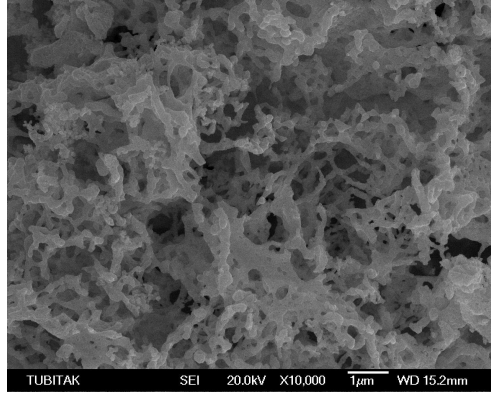
Örn-6 katalizörünün SEM görüntülerinden Şekil 8.15 (a)'da 80-100 nm arasındaki yuvarlak taneciklerin biraraya gelerek agrega oluşturduğu görülmektedir. Şekil 8.15 (b)'de ise sinterleşmiş yuvarlak taneciklerin varlığı görülmektedir. Daha yüksek büyütme oranlarında ise sinterleşmenin varlığı daha net bir biçimde görülmektedir. Sinterleşmenin yanı sıra büyüklüğü 30 nm ye kadar inebilen yuvarlak tanecikler görülmektedir. Ayrıca sinterleşmiş yapılar pul biçiminde katmanlar oluşturmuştur [92].



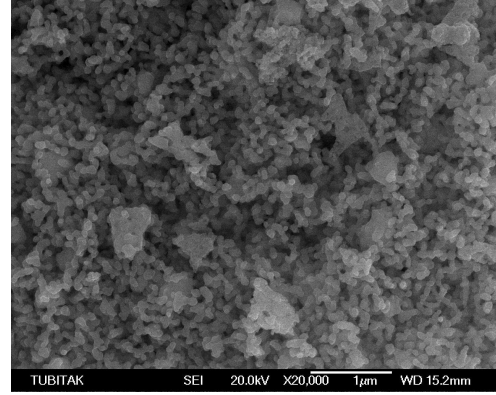
(a) x50



(b) x1500



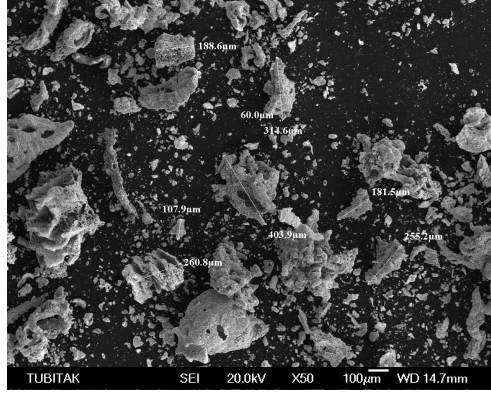
(c) x10000



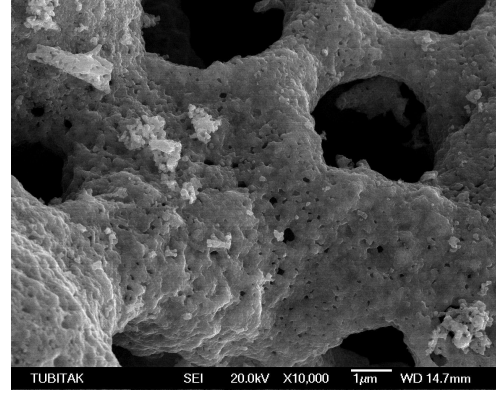
(d) x20000

Şekil 8.16: (a), (b), (c) ve (d) Örn-7 ye ilişkin SEM fotoğrafları

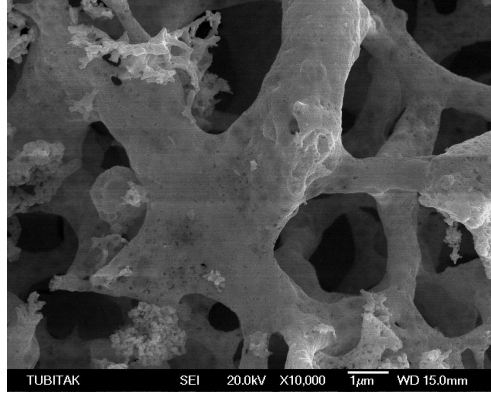
Şekil 8.16 Örn-7 ile kodlanan $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ bileşimine aittir. Toz tanelerinin 200-500 mikron arasında değişmektedir. Yapı süngerimsi poroz bir yapıdır ve yüksek büyütme oranlarında tanecik büyüklükleri 50-90 nm arasında küresel tanecikler yoğunluktadır. Ancak büyüklükleri 400-500 nm ye varan sinterleşmiş gruplar da görülmektedir.



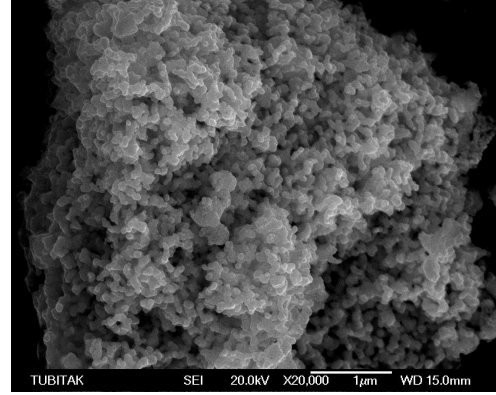
(a) x50



(b) x10000



(c) x10000



(d) x20000

Şekil 8.17: (a), (b), (c) ve (d) Örn-8 e ilişkin SEM fotoğrafları

Şekil 8.17 Örn-8 ile kodlanan $La_{0.7}Ag_{0.3}Co_{0.6}Ni_{0.4}O_3$ bileşimine ait olup gözeneklik ve partikül büyüklük özellikleri Örn-7 ile benzerlik göstermektedir. Bu iki bileşimin XRD faz analizlerinin de benzer oluşu yüzey özelliklerinin benzerliğini doğrulamaktadır. Yapıdaki toz taneleri irili ufaklı 60-450 mikron arasında değişmektedir. Katalizör hazırlanması sırasında gözlemlenen gaz çıkışı yapıda yaklaşık 3 mikronluk gözenekler meydana getirmiştir. Bununla birlikte yüksek büyütme oranlarında taneciklerin 50-90 nm arasında küresel taneciklerden oluştuğu görülmektedir. Tanecikler kümelenmiş gruplar halindedir.

8.2.3 BET yüzey alanları ve gözenek boyutu analizi

Katalizörlerin toplam yüzey alanı BET yöntemi ile ölçülmüştür. Yalnızca en yüksek yüzey alanına sahip olan Örn-4 kodlu katalizörün gözenek boyutu dağılım analizi yapılmıştır.

Tüm katalizörlerin yüzey alanları BET N₂ adsorbsiyonuna dayalı çok noktalı (5 noktalı) ölçülmüştür. Elde edilen yüzey alanları aşağıda Tablo 8.4’de sunulmuştur.

Tablo 8.4: Katalizörlerin toplam yüzey alanlarının

Numune adı	TYA (BET) m ² /gr
Örn-1	9.799
Örn-2	1.327
Örn-3	4.646
Örn-4	12.00
Örn-5	1.335
Örn-6	3.111
Örn-7	2.508
Örn-8	2.782

Elde edilen katalizörlerin yüzey alanlarının 1.3-12 m²/gr arasında değiştiği görülmektedir. Ayrıca Tablo 8.4 de görüldüğü üzere en yüksek yüzey alanı veren bileşimler Mn içerikli Örn-1 ve Örn-4 bileşimleridir. Burada LaMnO₃ yapısına katılan Ag yapının yüzey alanını arttırmıştır. Ancak LaCoO₃ (Örn-2) katalizörüne eklenen Ag yüzey alanını çok değiştirmezken LaNiO₃ (Örn-3) katalizörlerine eklenen Ag yüzey alanını düşürmüştür.

Katalizörlerin SEM görüntüleri ve yüzey alanları arasında doğrusal bir ilişki vardır. Sinterleşmenin en yüksek olduğu bileşimler olan Örn-2 ve Örn-5 bileşimlerinin yüzey alanları da düşüktür. Yine LaCoO₃ fazının yer aldığı ve aglomerasyonun yüksek olduğu Örn-6 ve Örn-7 için yüzey alanlarının düşük olduğu görülmektedir.

Elde edilen yüzey alanları literatürdeki benzer yapılar için karşılaştırılmış ve aşağıda tabloda verilmiştir.

Tablo 8.5: Literatürde perovskit bileşimleri ve yüzey alanlarının değişimi

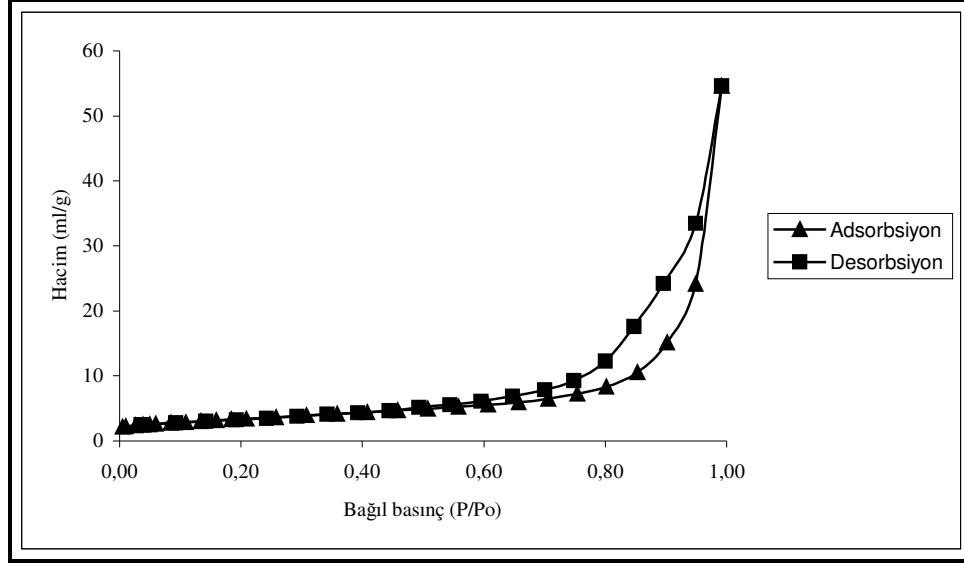
Bileşim	TYA m ² /gr	Hazırma Yöntemi	Kalsinasyon Sıcaklığı °C	Kalsinasyon Süresi, s	Kaynak
LaMnO ₃	19.3	Alev Hidrolizi	Alev sıcaklığı	-	76
LaMnO ₃	25.0	Sol-jel sitrate	700	1	76
LaMnO ₃	11.0	Birlikte çöktürme	800	3	93
LaMnO ₃	23.0	Sol-jel sitrat	800	15	94
LaMnO ₃	1.7	Birlikte çöktürme	925	-	18
LaMnO ₃	2.11	Birlikte çöktürme	1000	4	74
LaMnO ₃	8.83	Birlikte çöktürme	700	4	74
LaMnO ₃	16.5	Sol-jel sitrat	700	5	95
LaMnO ₃	8.8	Sol-jel sitrat	700	5	95
LaMnO ₃	4.0	Katı faz reaksiyonları	-	-	96
LaMnO ₃	8.8	Sitrat yöntemi	700	5	97
LaMnO ₃	12.2	Püskürtme dekomposition	700	4	90
LaMnO ₃	8.8	Birlikte çöktürme	700	4	90
LaMnO ₃	5	Sol-jel sitrate	750	2	98
LaCoO ₃	12.2	Sol-jel sitrate	700	1	76
LaCoO ₃	0.9	Birlikte çöktürme	925	-	18
LaCoO ₃	7.3	Sol-jel sitrate	700	2	81
LaCoO ₃	2.2	Sol-jel sitrate	800	2	81
LaCoO ₃	2.7	Sol-jel sitrate	900	2	81
LaCoO ₃	3.9	Sol-jel sitrate	800	2	77
LaCoO ₃	2.2	Sol-jel sitrate	800	4	84
LaCoO ₃	5.0	Birlikte çöktürme	700	-	99
LaCoO ₃	10.8	Sol-jel sitrate	750	6	90
LaNiO ₃	10.3	Birlikte çöktürme	800	5	100
LaNiO ₃	8.1	Sol-jel sitrate	-	-	101
LaNiO ₃	3.3	Sol-jel sitrate	-	-	101
LaNiO ₃	3.9	Birlikte çöktürme	800	10	102
LaNiO ₃	8.3	Sitrat yöntemi	700	2	78
LaNiO ₃	8.3	Yanma sentezi	700	6	87
La _{0.7} Ag _{0.3} MnO ₃	6.54	Birlikte çöktürme	700	4	74
La _{0.7} Ag _{0.3} MnO ₃	12.7	Birlikte çöktürme	800	1	74
La _{0.7} Ag _{0.3} MnO ₃	18.3	Spray dekompozisyon	700	4	74
La _{0.7} Ag _{0.3} MnO ₃	6.4	Spray dekompozisyon	700	4	74
La _{0.9} Ag _{0.1} CoO ₃	8.1	Katı faz reaksiyonları	750	6	91

Tablo 8.5 de görüldüğü üzere LaMnO₃ ve LaCoO₃ bileşimleri literatürde sıklıkla çalışılan bileşimlerdir. Elde edilen yüzey alanları seçilen yönteme bağlı olarak değişmekle birlikte kalsinasyon sıcaklığı ve süresi katalizörlerin yüzey alanlarını etkilemektedir. Artan kalsinasyon sıcaklığı yüzey alanının düşmesine sebep olmaktadır [77]. Literatürde LaMnO₃ katalizörünün yüzey alanı 1.7-25 m²/gr arasında

değişmektedir. Sentezlenen katalizörlerin yüzey alanı literatüre göre oldukça düşüktür. Yalnızca Örn-1 kodlu katalizörün yüzey alanı $9.799 \text{ m}^2/\text{gr}$ olup literatürle uyumluluk göstermektedir (Tablo 8.4). LaCoO_3 katalizörünün yüzey alanı literatürdeki değerler arasında olmasının yanı sıra nispeten düşüktür. LaNiO_3 katalizörü ise literatürde çok fazla çalışılmamıştır. Örn-3 kodu ile gösterilen yüzey alanı literatürdeki değerler arasındadır.

Örn 1-3 katalizörlerine eklenen Ag miktarının (Örn 4-6) $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ perovskit yapısında yüzey alanını arttırmıştır. Elde edilen yüzey alanları literatür ile uyumluluk göstermektedir. LaCoO_3 yapısına eklenen Ag (Örn-5) yüzey alanını etkilememiş ancak Örn LaNiO_3 (Örn-3) yapısına eklenen Ag $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{NiO}_3$ katalizörünün yüzey alanının düşmesine sebep olmuştur. Son olarak gümüş varlığında Co ve Ni elementlerinin birlikte kullanıldığı Örn-7 ve Örn-8 literatürde ilk kez bu çalışma ile hazırlanmıştır. Literatürde pek çok perovskit bileşimi çalışılmıştır. Bunlar içinde Kirchnerova v.d yapmış olduğu çalışmada $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ katalizörünü en aktif bileşim olarak nitelendirilmiştir [103]. Cimino v.d yapmış olduğu çalışmada ise A' pozisyonu elementi olarak Ag ün Sr'dan daha aktif olduğu $\text{La}_{0.7}\text{A}'_{0.3}\text{MnO}_3$ katalizörleri ile ıspatlanmıştır [74]. Bu tez kapsamında $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ yapısında Sr yerine Ag kullanılarak Co in farklı oranlarında (0.7 ve 0.6) katalitik aktivite arttırılmaya çalışılmıştır. Örn-7 ve Örn-8 ile kodlanan bileşimlerin yüzey alanları karşılaştırıldığında Co oranının yüksek olduğu Örn-7 kodlu katalizörün yüzey alanının daha düşük olduğu görülmektedir. Örn-2 de Co in en yüksek değer aldığı bileşimin yüzey alanının en düşük vermesi artan Co miktarının yüzey alanını düşürdüğünü göstermektedir.

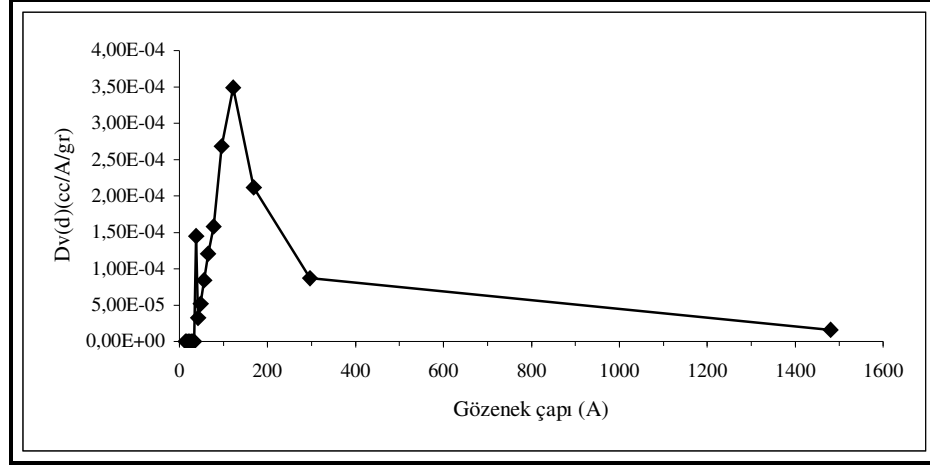
En yüksek yüzey alanı veren Örn-4 kodlu katalizör üzerinde N_2 gazının adsorpsiyonuna dayalı gözenek boyutu dağılımı analizi için Barrett-Joyner-Halendar (BJH) teorisi kullanılmıştır. Elde edilen adsorpsiyon-desorpsiyon verilerinden N_2 gazının bağıl basınç değerinin adsorban miktarına karşı değişimi Şekil 8.18 de grafiğe aktarılmıştır.



Şekil 8.18: Örn-4 kodlu numuneye ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

İzoterm IUPAC sınıflandırmasındaki V. İzoterm benzerdir. Histerisis açıklığı ise yine IUPAC sınıflandırmasındaki H3 değişim eğrisiyle benzerlik göstermektedir. Bu sınıflandırmalara göre yapı mikrogözenekli ve mezogözenekli düzlemsel, kümelenmiş taneciklerden oluşmaktadır. Histerisis oluşumu P/Po değeri yaklaşık 0.6 olduğu noktada başlamaktadır.

Gözenek büyüklüklerinin sınıflandırılması için BJH teorisinden faydalanılmıştır. Aşağıda Şekil 8.19 da gözenek büyüklüğü ve dağılımı görülmektedir. Görüldüğü üzere gözenek çapı dağılımı 50 Å ve 150 Å (5-15 nm) değerlerinde maksimumdur. Bu durumda ağırlıklı olarak mezogözenekli tanecikler mevcuttur. Ayrıca 50Å (5 nm) değerinin altında taneciklerin varlığı mikrogözenekli taneciklerin varlığını göstermektedir.



Şekil 8.19: Örn-4 kodlu katalizörün BJH gözenek dağılımı

8.2.4 ICP-MS yöntemi ile metal yüzdelerinin belirlenmesi

Hazırlanan katalizörlerin metal yüzdeleri eşleşmiş indüktif plazma yöntemi ile belirlenmiştir. Her katalizöre ait deneysel ve teorik sonuçlar aşağıda Tablo 8.6-8.13 arasında sunulmuştur.

Tablo 8.6: LaMnO₃ örneğine ilişkin detaylı ICP-MS sonuçları

Element	Teorik		Deneysel		La/Mn	
	% Ağırlık	Alt indis	% Ağırlık	Alt indis	Teorik	Deneysel
La	57.44	1	48.3	0.84	1	0.97
Mn	22.72	1	19.7	0.87		

Tablo 8.7: LaCoO₃ bileşimine ilişkin ICP-MS sonuçları

Element	Teorik		Deneysel		Atomik La/Co	
	% Ağırlık	Alt indis	% Ağırlık	Alt indis	Teorik	Deneysel
La	56.50	1	44.5	0.79	1	0.95
Co	23.97	1	19.8	0.83		

Tablo 8.8: LaNiO₃ bileşimine ilişkin ICP-MS sonuçları

Element	Teorik		Deneysel		Atomik La/Ni	
	% Ağırlık	Alt indis	% Ağırlık	Alt indis	Teorik	Deneysel
La	56.55	1	43.30	0.77	1	0.85
Ni	23.90	1	21.80	0.91		

Tablo 8.9: La_{0.7}Ag_{0.3}MnO₃ bileşimine ilişkin ICP-MS sonuçları

Element	Teorik		Deneysel		Atomik (La+Ag)/Mn		Atomik La/(Ag+Mn)	
	% Ağırlık	Alt indis	% Ağırlık	Alt indis	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel
La	41.82	0.7	30.30	0.51	1	0.80	0.54	0.44
Ag	13.93	0.3	10.60	0.23				
Mn	23.63	1	21.90	0.93				

Tablo 8.10: La_{0.7}Ag_{0.3}CoO₃ bileşimine ilişkin ICP-MS sonuçları

Element	Teorik		Deneysel		Atomik (La+Ag)/Co		Atomik La/(Ag+Co)	
	% Ağırlık	Alt indis	% Ağırlık	Alt indis	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel
La	41.11	0.7	32.70	0.56	1	1.16	0.54	0.50
Ag	13.69	0.3	11.50	0.25				
Co	24.91	1	21.60	0.87				

Tablo 8.11: La_{0.7}Ag_{0.3}NiO₃ bileşimine ilişkin ICP-MS sonuçları

Element	Teorik		Deneysel		Atomik (La+Ag)/Ni		Atomik La/(Ag+Ni)	
	% Ağırlık	Alt indis	% Ağırlık	Alt indis	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel
La	41.15	0.7	33.40	0.57	1	0.94	0.54	0.50
Ag	13.71	0.3	10.70	0.23				
Ni	24.84	1	23.40	0.94				

Tablo 8.12: La_{0.7}Ag_{0.3}Co_{0.7}Ni_{0.3}O₃ bileşimine ilişkin ICP-MS sonuçları

Element	Teorik		Deneysel		Atomik (La+Ag)/(Co+Ni)		Atomik La/(Ag+Co+Ni)	
	% Ağırlık	Alt indis	% Ağırlık	Alt indis	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel
La	41.12	0.7	39.00	0.66	1	1.15	0.54	0.63
Ag	13.70	0.3	11.40	0.25				
Co	17.95	0.7	13.00	0.52				
Ni	7.45	0.3	6.80	0.27				

Tablo 8.13: La_{0.7}Ag_{0.3}Co_{0.6}Ni_{0.4}O₃ bileşimine ilişkin ICP-MS sonuçları

Element	Teorik		Deneysel		Atomik (La+Ag)/(Co+Ni)		Atomik La/(Ag+Co+Ni)	
	% Ağırlık	Alt indis	% Ağırlık	Alt indis	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel
La	41.13	0.7	36.90	0.63	1	1.04	0.54	0.59
Ag	13.70	0.3	10.70	0.23				
Co	14.95	0.6	12.20	0.49				
Ni	9.93	0.4	8.40	0.34				

Tüm katalizörler için bileşimde yer alması hedeflenen tüm metaller yapıya dahil edilmiştir. Bu metaller dışında başka metallere rastlanmamıştır. Ayrıca metal oranları tüm bileşim için teorik değerlerle uyumluluk göstermektedir. Bu durum tüm

metallerin çökelmeden jel fazına dahil olabildiğini ve elde edilen katalizörde yer aldığını göstermektedir.

8.2.5. Aktiflik test sonuçları

Aktiflik testleri tubular akış tipi bir reaktörde fakir metan/yakıt karışımında minimum katalizör miktarı ile gerçekleştirilmiştir. Reaktörde radyal yöndeki sıcaklık ve derişim değişimlerinin en aza indirilmesi için reaktör çapı küçük seçilmiştir [104]. Ayrıca katalizör yatağı içinde yüksek sıcaklık oluşmasını engellemek için katalizörler aynı büyüklükte silika taneleri ile seyreltilmiştir. Yatak mümkün olduğunca homojen yerleştirilerek, katalizör yatağı içinde akışın kanal oluşturması ve radyal yöndeki sıcaklık ve derişim değişimleri engellenmiştir [20,105].

Seçilen hava/yakıt oranı için düşük yakıt derişimi seçilmiş ve karşılaştırma yapabilmek için, literatürdeki çalışma koşulları dikkate alınmıştır. Literatürde sistemde sabit sıcaklık koşullarını sağlamak için aktiflik testlerinin %2 CH₄ ve altında gerçekleştirildiği görülmektedir [101,106,107]. Bununla birlikte daha düşük metan derişimi (%0.4 CH₄) ile yapılmış çalışmalar da mevcuttur [104].

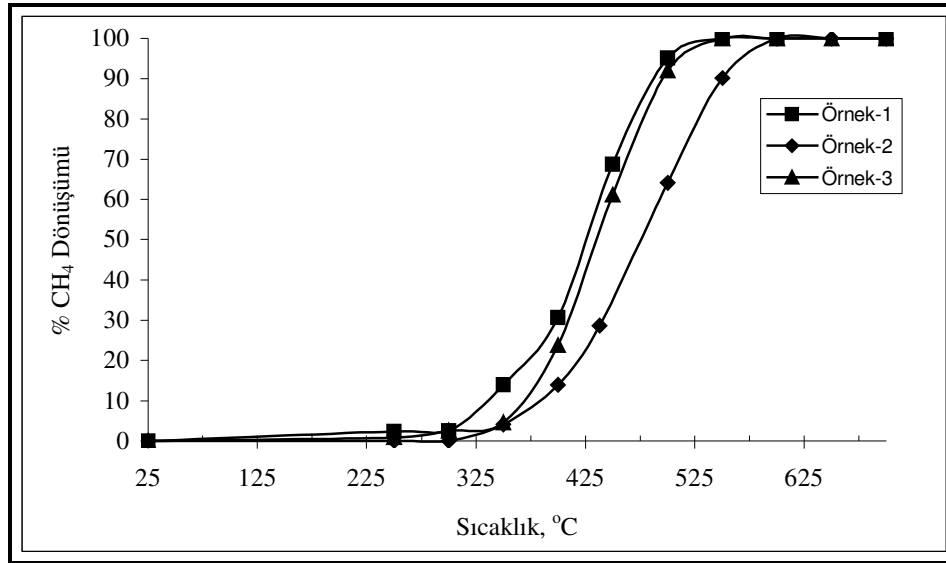
Aktiflik testleri için belirlenen akış miktarlarında GHSV değerleri sabit tutulmuştur. Literatürde genellikle 40,000s⁻¹ – 45,000s⁻¹ GHSV değerinde çalışıldığı görülmektedir [28,95,104,108]. Çalışılan en yüksek GHSV değeri ise 60,000s⁻¹ dir [97]. Bu çalışmada da 60,000 s⁻¹ de çalışılmıştır.

Aktiflik testlerinde katalizör miktarının ve boyutlarının da önemi büyüktür. Choudhary v.d Pd içerikli katalizörler üzerinde CH₄ yanmasını temel alarak yapmış oldukları çalışmada partikül büyüklüğünün metanın oksidasyon hızına etki ettiğini göstermişlerdir [18]. Aktiflik katalizör miktarı bazında da tanımlanabildiği için (Bölüm 6) kullanılan katalizör miktarı arttıkça aktiflik artacaktır. Literatürde farklı miktarda ve büyüklüklerde toz katalizörler için yapılmış çalışmalara ilişkin özet tablo aşağıda sunulmuştur. Yanma kinetiğinde iç kütle transfer etkilerini ortadan kaldırmak için katalizörler küçük çaplarda ve dar bir büyüklük aralığında test edilmektedir [106].

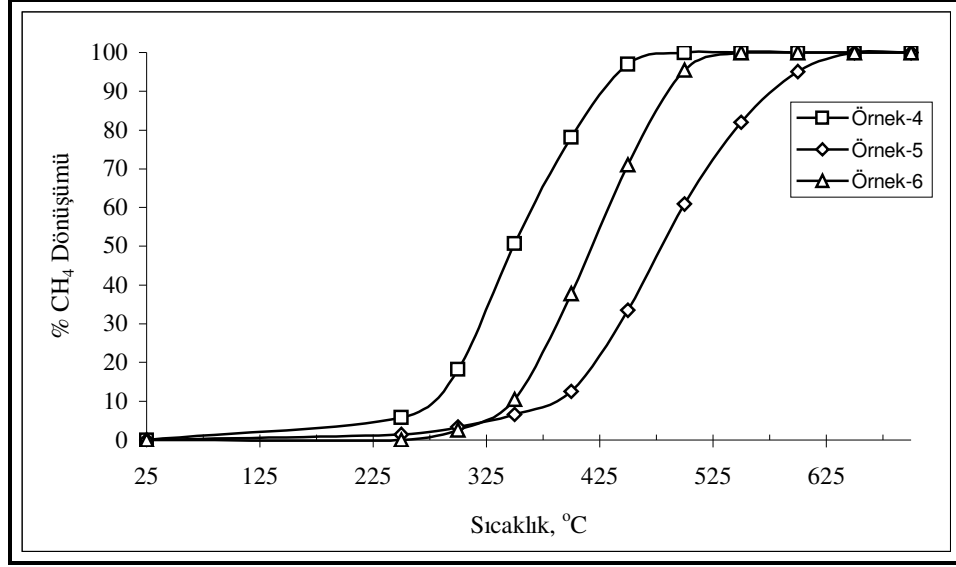
Tablo 8.14: Aktiflik testlerinde kullanılan katalizörlerin miktarı ve boyutları

Katalizör Bileşimi	Katalizör miktarı, Büyüklüğü	Kaynak
$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$	0.2 gr, 0.15 mm-0.25 mm toz	55
$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$	0.2 g of catalyst, particle size 0.02mm-0.04mm toz	77
$\text{LaMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$	0.3 gr çapı 0.2mm pellet	106
$\text{LaNi}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$	0.2-03 gr, 0.075-0.150 mm	101
(1) $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ (2) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (3) $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ (4) $\text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$	2.5 gr, 200-400mesh (0.074-0.037mm) toz	74
(1)%1 mole Pd, LaMnPd1	0.6 gr, 0.1-0.315 mm toz	109
(1) Co_3O_4 (2) Au/ Co_3O_4 Au %wt=0.18 (3) Pt/ Co_3O_4 Pt %wt=0.21 (4) Pt/ Co_3O_4 Pt %wt=1.92 (5) Pd/ Al_2O_3 Pd %wt =1.58 (6) Pd/ Al_2O_3 Pd %wt =3.70	0.1 gr, 60-80 mesh (0.250-0.177 mm) toz	110
$\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$, ticari hexaalumunat	1 gr , partikül çapı <5 micron	111

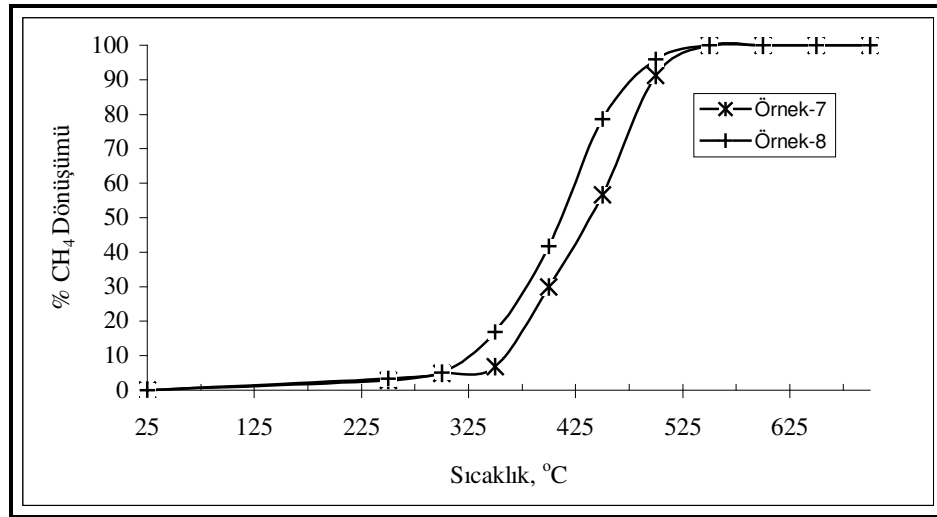
Bu çalışma kapsamında Bölüm 7.3.3 de belirtildiği üzere 0.250-0.212 mm arasında 0.2 gr toz katalizör yine aynı büyüklükteki silika taneleri ile seyreltilerek kullanılmıştır. Seçilen GHSV değeri 60000s^{-1} ve CH_4 derişimi % 1'dir. Elde edilen aktiflik sonuçları aşağıda Şekil 8.20-8.22 arasında gösterilmiştir.



Şekil 8.20: Örn-1,2,3 kodlu katalizörler için sıcaklık-dönüşüm eğrisi



Şekil 8.21: Örn-4,5,6 kodlu katalizör için sıcaklık-dönüşüm eğrisi



Şekil 8.22: Örn-7,8 kodlu katalizörler için sıcaklık-dönüşüm eğrisi

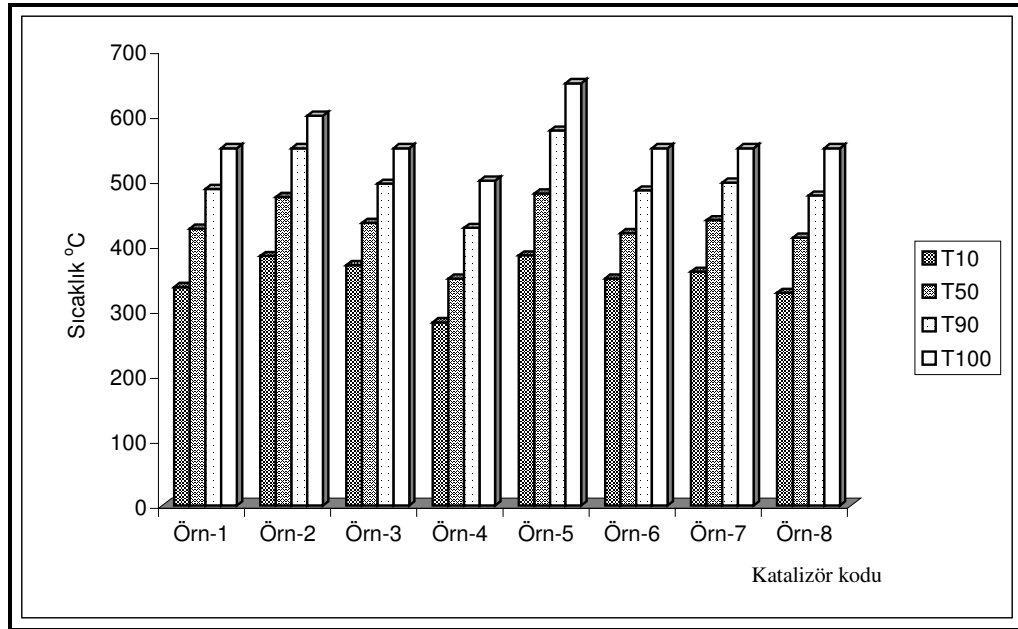
Yukarıdaki şekillerde görüldüğü üzere tüm katalizörler S eğrisi çizerek %100 CH₄ dönüşümüne ulaşmıştır. Düşük metan dönüşümleri ve özel kinetik çalışmalar dışında katalizörler bu S eğrisini izler. Aynı sistemde gerçekleştirilen deneyler ile katalizörlerin aktiflik sıralaması bu S eğrileri izlenerek belirlenir [69]. Bu çalışma kapsamında hazırlanan katalizörler içinde en aktif katalizör Örn-4 kodlu La_{0.7}Ag_{0.3}MnO katalizördür ve %100 CH₄ dönüşüm sıcaklığı 500°C dir. Aktifliği en düşük olan katalizör ise Örn-5 kodlu La_{0.7}Ag_{0.3}CoO₃ katalizörü için %100 aktiflik değeri 650 °C dir.

Aşağıda Tablo 8.15 te katalizörlerin T10, T50, T90 ve T100 dönüşüm sıcaklıkları verilmiştir.

Tablo 8.15: Katalizörlerin farklı sıcaklık noktalarında CH₄ dönüşümleri

Katalizör Kodu	T10, °C	T50, °C	T90, °C	T100, °C
Örn-1	336	426	487	550
Örn-2	384	475	550	600
Örn-3	370	435	495	550
Örn-4	282	349	427	500
Örn-5	385	480	577	650
Örn-6	349	419	485	550
Örn-7	360	439	497	550
Örn-8	327	412	477	550

Yukarıdaki tabloda T10 katalizörün %10 CH₄ dönüşümüne ulaştığı sıcaklığı simgelemektedir. Benzer biçimde diğer TX değerlerine karşılık gelen noktalar X CH₄ dönüşümüne karşılık gelen sıcaklık noktalarıdır. Buna göre katalizörlerin aktiflik sıralaması aşağıda Şekil 8.23 da görülmektedir.



Şekil 8.23: Katalizörlerin aktiflik sıralaması

Görüldüğü üzere en aktif bileşim Örn-4 katalizörüdür ve tüm TX noktalarında en düşük sıcaklık değerinde dönüşüm vermiştir. İkinci ve üçüncü en aktif bileşimler Örn-8 ve Örn-1 katalizörleridir. Bu iki katalizörün aktiflik eğrileri birbirine çok yakındır.

Katalizörün aktiflikleri reaksiyon hızları ile ilişkilidir.

$$r_A = \frac{F \cdot x}{w} \quad (8.1)$$

r_A : reaksiyon hızı (mol/grcat.dk)

F: metan gazının molar debisi (ideal gaz denkliği kullanılarak hesaplanmıştır.)

x: T sıcaklığındaki dönüşüm

w: katalizör ağırlığı (0.2 gr)

Yukarıdaki tablo temel alınarak hesaplanan reaksiyon hızları aşağıda Tablo 8.16 da sunulmuştur. Burada T10, T50, T90 ve T100 değerlerindeki reaksiyon hızları R10, R50, R90 ve R100 olarak belirtilmiştir.

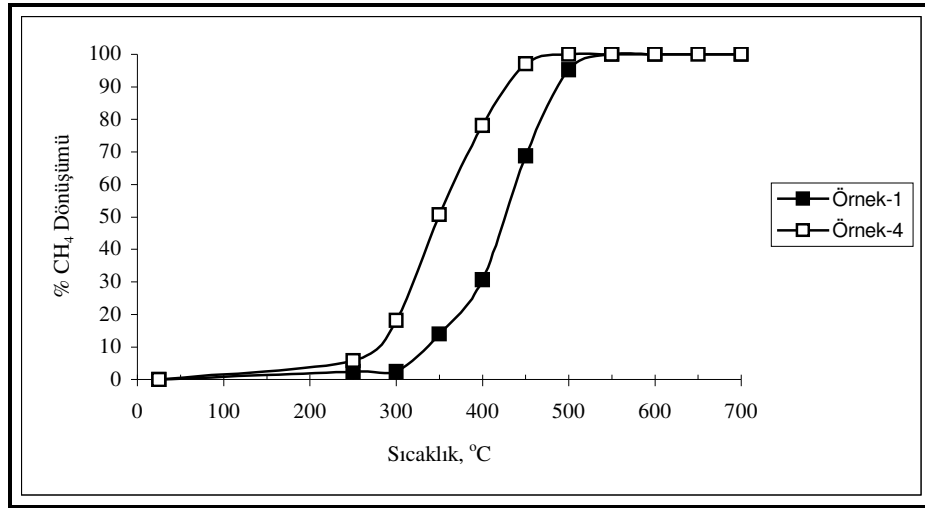
Tablo 8.16: Katalizörlerin farklı dönüşüm noktalarında reaksiyon hızları

Katalizör kodu	R10 mol/gr.cat.dk	R50 mol/gr.cat.dk	R90 mol/gr.cat.dk	R100 mol/gr.cat.dk
Örn-1	6.1×10^{-5}	5.3×10^{-5}	4.9×10^{-5}	4.5×10^{-5}
Örn-2	3.8×10^{-5}	3.4×10^{-5}	3.0×10^{-5}	2.9×10^{-5}
Örn-3	5.7×10^{-5}	5.2×10^{-5}	4.8×10^{-5}	4.5×10^{-5}
Örn-4	7.4×10^{-5}	6.6×10^{-5}	5.8×10^{-5}	5.3×10^{-5}
Örn-5	3.0×10^{-5}	2.6×10^{-5}	2.3×10^{-5}	2.1×10^{-5}
Örn-6	4.8×10^{-5}	4.3×10^{-5}	3.9×10^{-5}	3.6×10^{-5}
Örn-7	4.3×10^{-5}	3.8×10^{-5}	3.5×10^{-5}	3.3×10^{-5}
Örn-8	4.3×10^{-5}	3.8×10^{-5}	3.4×10^{-5}	3.1×10^{-5}

Literatürde LaMnO_3 katalizörünün en aktif katalizörlerden biri olduğu bilinmektedir. Isupava v.d yapmış olduğu çalışmada LaMnO_3 katalizörünün metan yanmasında LaNiO_3 ve LaCoO_3 katalizörlerinden daha aktif olduğu görülmüştür. Bununla birlikte katalizörlerin kalsinasyon sıcaklıklarına bağlı olarak aktiflikleri değişmektedir. 700°C de kalsine edilen LaNiO_3 ve LaCoO_3 katalizörlerin aktiflikleri birbirine çok yakın iken kalsinasyon sıcaklığının 900°C ye çıkarılması durumunda LaNiO_3 katalizörünün LaCoO_3 den daha aktif olduğu görülmüştür [112].

Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre temel perovskit yapıları içinde aktiflik sıralaması $\text{LaMnO}_3 > \text{LaNiO}_3 > \text{LaCoO}_3$ şeklindedir (Örn-1,2,3). Bu yapılara eşit mol sayısında eklenen Ag, LaMnO_3 yapısının aktifliğini artırırken Örn-2 için eklenen Ag aktifliğin düşmesine sebep olmuş ve Örn-3 yapısına eklenen Ag ise aktifliği arttırmıştır. Bu durumda aktiflik sıralaması $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3 > \text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{NiO}_3 > \text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{CoO}_3$ halini almıştır. Bu sıralama elde edilen katalizörlerin morfolojilerine bağlı olarak yapılmıştır, katalizör morfolojisi değiştiğinde bu sıralamanın da değişeceği düşünülmektedir.

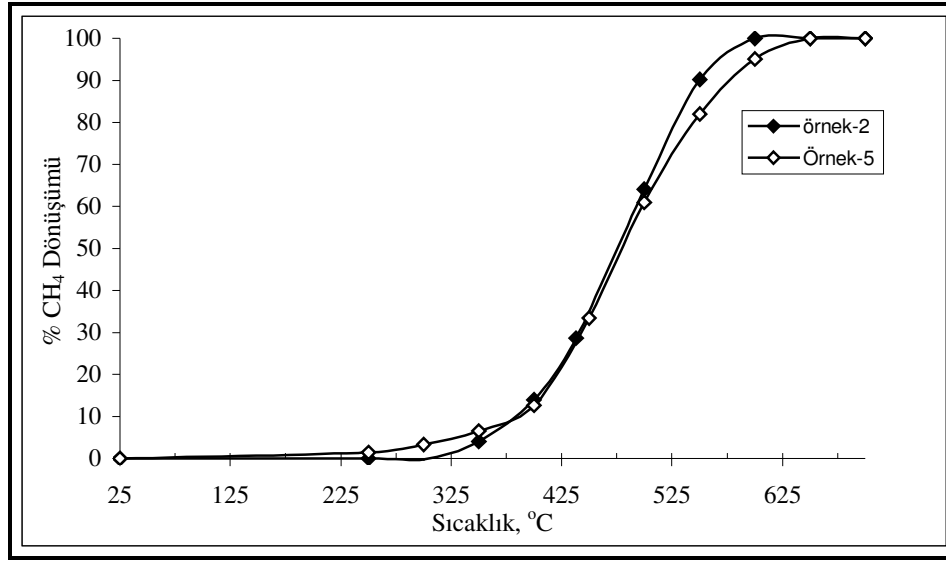
Aşağıda eklenen Ag elementine bağlı olarak Örn-1, 2 ve 3 katalizörlerinin aktiflik değişimleri Şekil 8.24-8.26 arasında gösterilmiştir.



Şekil 8.24: LaMnO_3 katalizörüne Ag ilavesinin katalitik aktiviteye etkisi

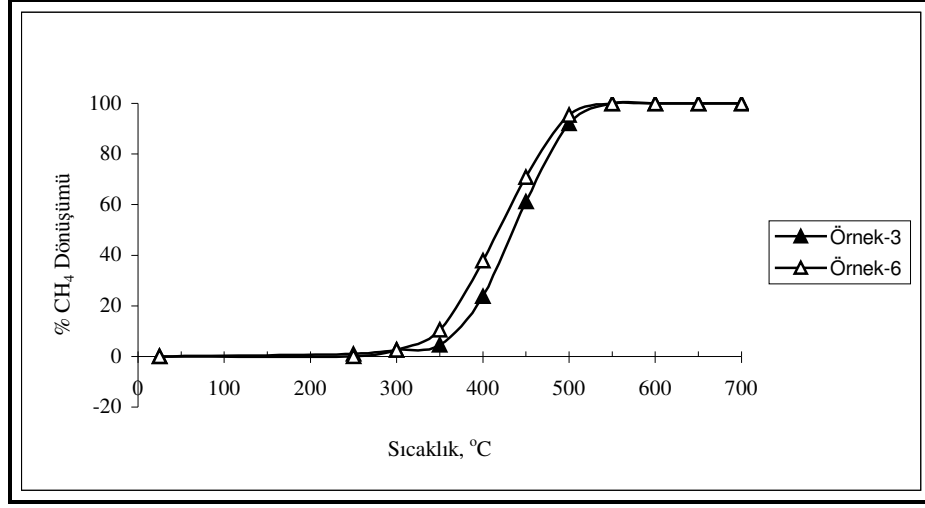
Şekilde 8.24 de görüldüğü üzere eklenen Ag ile T100 sıcaklığı 50°C düşürülebilmektedir. Burada dikkate değer olan diğer bir nokta ise Örn-1 ve Örn-4 katalizörlerinin XRD diagramları incelendiğinde iki katalizördeki $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ fazlarının birbirinden farklı oluşudur. Örn-4 de yapıya eklenen Ag metalik fazda yer alırken $\text{LaMnO}_{3.15}$ fazı oluşmuştur. Örn-1 de ise oksijen fazlalığı daha yüksek olan $\text{LaMnO}_{3.26}$ fazı oluşmuştur. Eklenen Ag nin $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ fazının oksijen fazlalık değerini düşürdüğü iddia edilemez. Nitekim bu oluşum Bölüm 8.2.1 de bahsedildiği gibi La ve Mn iyonlarının rastgele dağılımı ile ifade edilmektedir [81].

Literatürde LaMnO_3 ve $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ katalizörlerinin yüksek aktivite gösterdiği bilinmektedir. Song v.d tarafından yapılan çalışmada LaMnO_3 fazı için T50 ve T100 değerleri sırasıyla 470 ve 600°C iken $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ katalizörü için bu değerler sırasıyla 410 ve 550 °C dir. Bu çalışmada da görüldüğü üzere Ag katalitik aktiviteyi arttırmıştır [74].



Şekil 8.25. LaCoO_3 katalizörüne Ag ilavesinin katalitik aktiviteye etkisi

Şekil 8.25 de görüldüğü üzere eklenen Ag T70 değerine kadar belirgin bir etki göstermezken T100 değerini arttırmıştır. Literatürde Ag nin LaCoO_3 dahil edildiği çalışma sayısı sınırlıdır. Bunlardan Kucharczyk v.d yapmış olduğu çalışmada monolit yapı üzerine kaplanmış olan LaCoO_3 katalizörünün T50 değeri 615°C iken $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{CoO}_3$ katalizörü için bu değer 585°C dir [91].



Şekil 8.26: LaNiO₃ katalizörüne Ag ilavesinin katalitik aktiviteye etkisi

Şekil 8.26 de görüldüğü üzere yapıya eklenen Ag katalitik aktiviteyi arttırmıştır. Literatürde LaNiO₃ katalizörlerinin metanın katalitik oksidasyonunun yanı sıra Metanın su buharı ile reaksiyona sokularak hidrojen eldesinde kullanıldığı görülmektedir [78,113]. Bununla birlikte LaNiO₃ fazı kükürt ve kurşuna karşı dirençli olmasına karşın indirgeyici atmosfer altında ısıl dayanımı düşüktür [100,102].

Örn-7 ve Örn-8 katalizörleri kıyaslandığında ise Ni miktarının daha yüksek olduğu Örn-8 için aktiflik daha yüksektir.

Şekil 8.22 de görüldüğü üzere her iki katalizörün T100 değerleri birbirine eşit olmasına rağmen farklı S eğrileri izlemişlerdir. Co miktarının fazla olduğu Örnek-8 kodlu katalizörün XRD grafiği incelendiğinde (Şekil 8.9) oluşan LaNiO₃ fazına ait pik şiddetinin daha fazla olduğu görülür. Bu durumda aktifliğin artmasının sebebi LaNiO₃ fazındaki değişimdir. Ni fazının yer aldığı perovskit bileşimleri ile LaCoO₃ fazı arasındaki aktiflik sıralaması LaNiO₃ > La₂NiO₄ > LaCoO₃ biçimindedir [83]. Bu bakımdan elde edilen verilerin literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Sentezlenen katalizörlerin XRD faz diagramları dikkate alındığında en yüksek aktivitenin LaMnO₃ perovskit fazı ile sağlandığı görülürken artan LaNiO₃ pik şiddeti ve azalan LaCoO₃ şiddetine bağlı olarak aktifliğin arttığı sonucuna varılmıştır.

Örn-3 ve Örn-7-8 katalizörlerinde LaNiO_3 fazı mevcuttur. Ancak Örn-3 katalizöründe bu fazın yanı sıra $\text{La}(\text{OH})_3$ fazının oluştuğu görülmektedir. Bu faz toplam yüzey alanını artırırken katalitik aktivitesi düşürmektedir.

LaCoO_3 fazını içeren katalizörler daha düşük yüzey alanı vermekte ve bu fazın artışıyla ters orantılı olarak aktiflik düşmektedir.

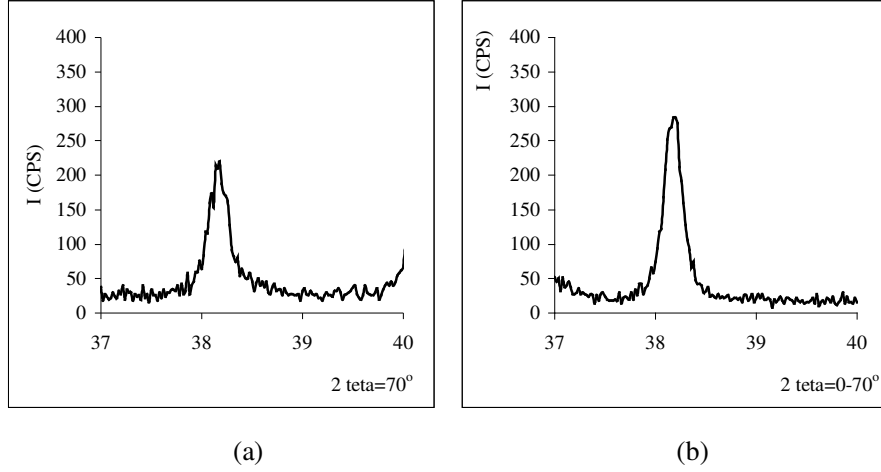
Aktiflik testleri ve XRD verileri biraraya getirildiğinde metalik Ag nin aktifliği arttırabileceği gibi azaltabileceği de görülmüştür.

Metalik gümüşün katalitik aktiviteyi arttırmak yada azaltmaktaki mekanizmasını açıklamaya yönelik çalışmalar mevcuttur. Bunlardan ilki Nagy v.d tarafından yapılan çalışmadır. Bu çalışmada metalik gümüşün ısıl desorpsiyon spektroskopisi (TDS) yöntemi ile atomik oksijen ile gümüş metalleri arasındaki ilişkiyi açıklamışlardır. Buna göre, 623°C ın altındaki sıcaklıklarda oksijen gümüş molekülleri arasındaki boşluklara difüze olmaktadır. Oksidasyon sırasında ise bu boşluklardaki oksijen atomları harekete geçerek reaksiyon gerçekleşmektedir. Sıcaklık 623°C ın üzerine çıktığında ise gümüş kristal yapısı içine girmiş olan oksijen atomları yüzeye doğru difüzenir ve metan ile reaksiyona girer. Oksijen atomlarının (tekli bağ 0.74 \AA , çift bağ 0.62 \AA) Ag kafes yapısı içine girebilmesi ise yüksek sıcaklıklarda gümüş hücreindeki bağların esnemesi (sert küresel Ag hücresinin çapı 0.60 \AA) ile mümkün olmaktadır [88]. Buna göre, metalik Ag kendi naşına aktiflik göstermez, hücre yapısına dahil olan ve adsorblanmış yüzey oksijenleri sayesinde aktiflik gösterir [114].

Örn-4, Örn-6 katalizörlerinde eklenen Ag, metalik formda yer almakta ve dönüşüm sıcaklıkları 623°C ın altında olduğu için aktiflikte yüzey reaksiyonları etkindir.

Örn-5 de ise yapıya dahil edilen gümüş diğer katalizörlerde olduğu gibi yine metalik fazda görülmesine rağmen aktiflik azalmıştır. Literatürde Kundakovic v.d yapmış olduğu çalışmada $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ün etilen epoksidasyon reaksiyonunda, reaksiyon hızının gümüş miktarına ve Ag ün partikül büyüklüğüne bağlı olduğu görülmüştür. Artan gümüş miktarı ve partikül büyüklüğünün epoksidasyon reaksiyon hızını azalttığı görülmüştür. Küçük Ag partikülleri üzerinde reaksiyon daha hızlıdır [114]. Bu

bağlamda Örn-5 katalizöründe aktifliğin azalmasının sebebi Ag ün daha büyük kristal yapılarda oluşu olabilir. Nitekim Ag varlığında aktifliğin önemli ölçüde arttığı Örn-4 katalizörü ile Örn-5 katalizörlerinin $2\Theta=38.15^\circ$ deki metalik Ag fazlarının karşılaştırılması Şekil 8.27 de sunulmuştur.



Şekil 8.27: Örn-4 (a) ve Örn-5 (b) katalizörlerinin $2\Theta=38.15^\circ$ deki metalik Ag piklerinin karşılaştırılması

Aynı 2Θ değerine sahip bu iki pikin şiddetlerinin farklı oluşu içerdikleri Ag nin kristal büyüklüklerinin farklı oluşu ile açıklanmaktadır. Scherrer eşitliğine göre Ag kristal büyüklükleri aşağıda Eşitlik 8.35 ile hesaplanabilmektedir.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (8.2)$$

Burada:

D: kristal boyutu (Å)

K: 0.9

λ : 1.5405

Θ : kırınım açısı

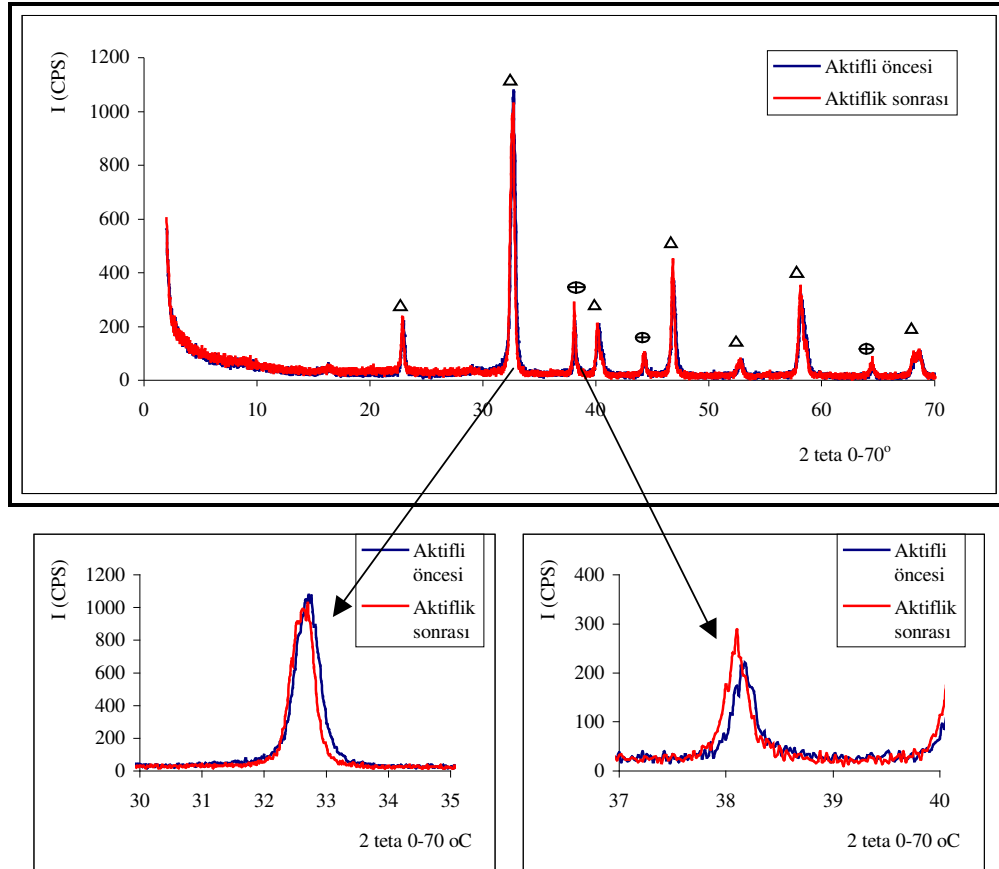
β : kırınım açısına karşılık gelen pikin yarı yüksekliğindeki pik genişliği [115].

Bu eşitlik temel alınarak Şekil a ve b için hesaplanan metalik gümüş kristallerinin büyüklüğü Örn-4 için (a) 77 nm, Örn-5 için ise 49 nm dir. Görüldüğü üzere Örn-5

katalizörünün kristal büyüklüğü daha küçük olduğu için aktifliğin düşmesi teoride de mümkündür.

8.2.6. Aktiflik testleri sonrasında faz analizi

Yapılan aktiflik testlerinden bu kapsamında hazırlanan katalizörler içinde en aktif katalizör bileşiminin Örn-4 kodlu $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ katalizörüne ait olduğu tespit edilmiştir. Aktiflik testleri sırasında katalizör yüksek sıcaklıklara maruz kaldığı için yapısında herhangi bir faz değişimi olup olmadığını anlaşılabilmesi için katalizörlerin aktiflik testleri öncesinde ve sonrasında XRD ile faz analizi yapılmıştır. Aşağıda Şekil 8.28 de bu katalizörün aktiflik testine başlamadan önceki ve üzerinde 2 defa aktiflik testi yapıldıktan sonraki XRD faz diagramı görülmektedir.



Şekil 8.28: Örn-4 Aktiflik öncesi ve sonrasında XRD faz analizi (Δ) $\text{LaMnO}_{3.15}$, (⊕) Metalik Ag

Tekrarlanan aktiflik testlerinde katalizörün akışa maruz kaldığı toplam süre 27 saat, ve maksimum sıcaklık 700°C dir. Yukarıda Şekil 8.36 da görüldüğü üzere bu süre sonunda LaMnO_{3,15} yada metalik Ag pik şiddetlerinde azalma tespit edilmemiştir.

8.2.7. Metanın global hız kinetik verilerinin elde edilmesi

Bu bölümde her katalizör için metanın yanma kinetiğine ait hız verileri türetilmeye çalışılacaktır. Literatürde kinetik veriler için yapılan çalışmalar çeşitlidir. Bu çalışmalar içinde düşük metan konsantrasyonlarında çalışıldığında izotermal sıcaklık kabulü ile aktiflik verilerinin kullanılmasına dayanan çalışmalar mevcuttur. Yapılan çalışmaların pek çoğunda oksijence zengin koşullarda reaksiyon hızının metan derişimine 1. dereceden bağıllığı kabulü yapılır. Reaksiyon hızı oksijen derişiminden bağımsız kabul edilir [28,66,67,69,75,104,116].

Hız verilerinin elde edilmesinde izotermal sabit yataklı akış tipi reaktör (PFR) kabulü ile aktiflik eğrilerinden faydalanılarak çözüm yapılır [20,28,69,75,104].

Aşağıda reaksiyon hız ifadesinin 1. dereceden metan bağımlılığı ile PFR reaktör modeli dikkate alınarak hız ifadesi türetilmiştir.

$$\frac{dF_{CH_4}}{dw} = r_{CH_4} \quad (8.3)$$

$$-r_{CH_4} = k.C_{CH_4} \quad (8.4)$$

$$FC_{CH_4} = Q.C_{CH_4} \quad (8.5)$$

$$C_{CH_4,o} = C_{CH_4} \quad (8.6)$$

$$C_{CH_4} = C_{CH_4,o}(1-x) \quad (8.7)$$

$$\frac{d[Q.C_{CH_4,o}(1-x)]}{dw} = -k.C_{CH_4,o}(1-x) \quad (8.8)$$

$$-\frac{dx}{dw} = -\frac{k.(1-x)}{Q} \quad (8.9)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{1-x} = \frac{k}{Q} \int_0^w dw \quad (8.10)$$

$$-\ln(1-x) \Big|_0^x = \frac{kx}{Q} \quad (8.11)$$

$$[\ln(1-x) - \ln(1)] = \frac{kx}{Q} \quad (8.12)$$

$$\ln(1-x) = -k \frac{x}{Q} \quad (8.13)$$

$$1-x = \exp\left(\frac{-kx}{Q}\right) \quad (8.14)$$

$$x = 1 - \exp\left(\frac{-kx}{Q}\right) \quad (8.15)$$

$$k = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (8.16)$$

$$Q = Q_o \frac{T}{T_o} \quad (8.17)$$

$$x = 1 - \exp\left[-W \frac{A \exp(-Ea/RT)}{Q_o \frac{T}{T_o}}\right] \quad (8.18)$$

Yukarıdaki eşitlikte:

x: dönüşüm oranı

F: molar debi

F: molar debi

k: hız sabiti

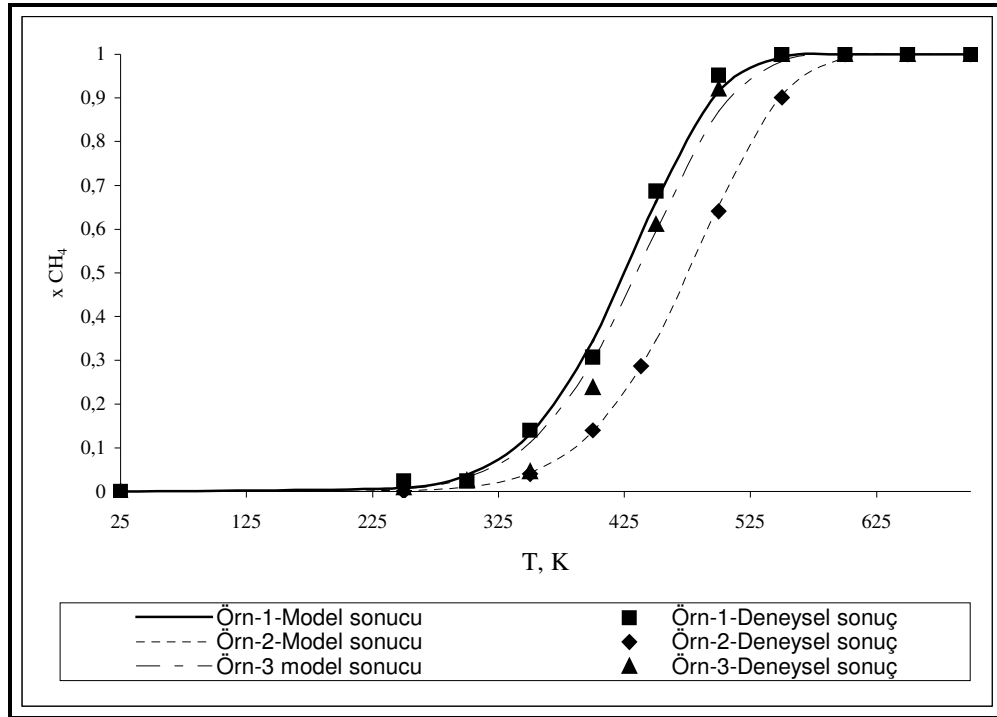
w: katalizör ağırlığı

Q: toplam hacimsel debi

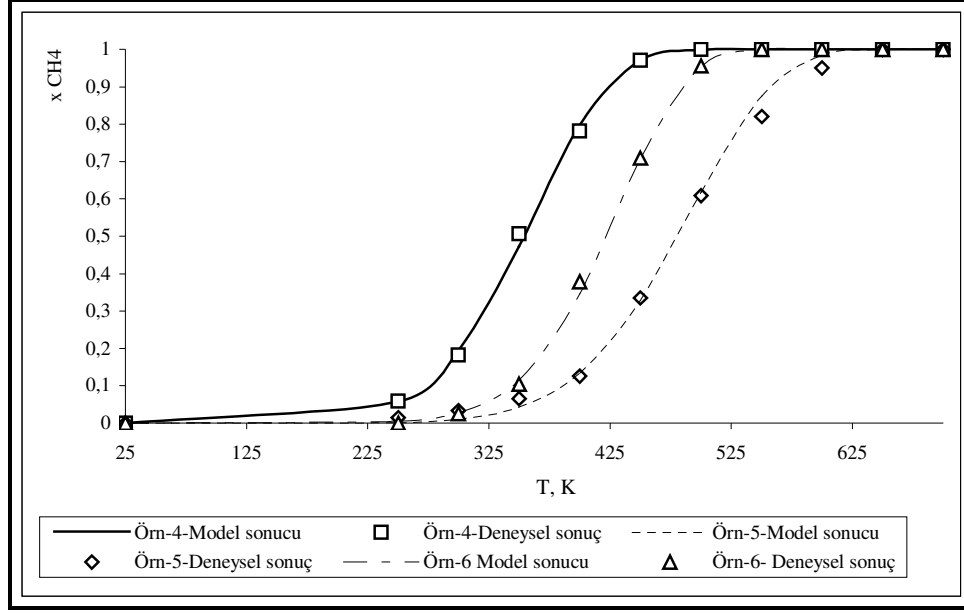
To: 298K (gazların besleme sıcaklığı)

T: reaksiyon sıcaklığı
Ea: aktivasyon enerjisi
R: gaz sabiti
simgelemektedir.

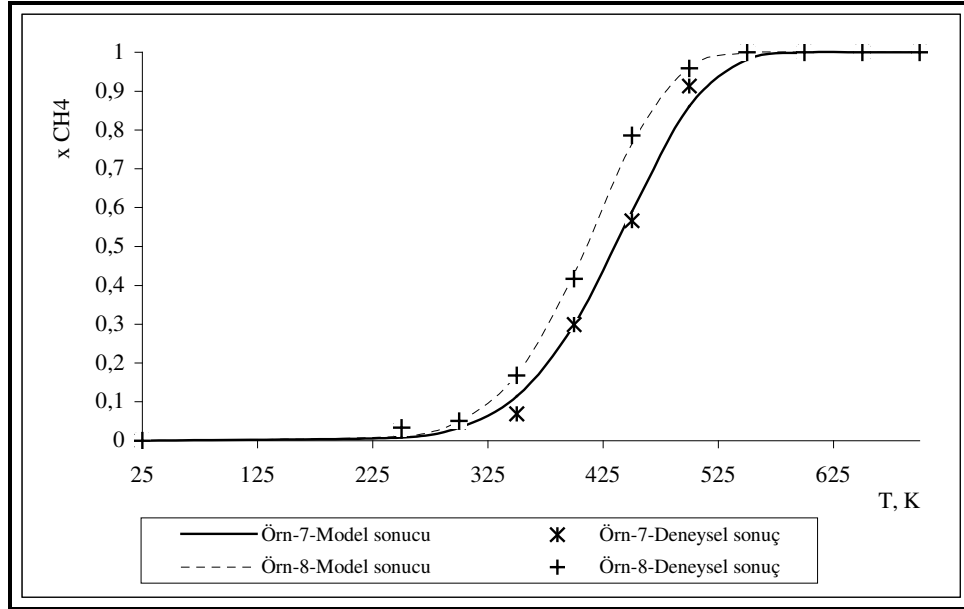
Katalizörlere ait model sonuçları sıcaklık-dönüşüm verileri ile 8.18 numaralı eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan $\ln k-1/T$ değerleri grafiğe aktarılmış, grafiğin eğim ve kayım noktalarından Ea/R değeri ve A değeri hesaplanmıştır. Bu değerler kullanılarak oluşturulan x-T grafikleri ile model sonuçları elde edilmiştir. Herbir katalizöre ait deneysel ve model sonuçları karşılaştırmalı olarak aşağıda Şekil 8.29-8.31 arasında sunulmuştur.



Şekil 8.29: Örn-1-2-3 kodlu katalizörler için model sonucu ve deney sonuçlarının karşılaştırılması

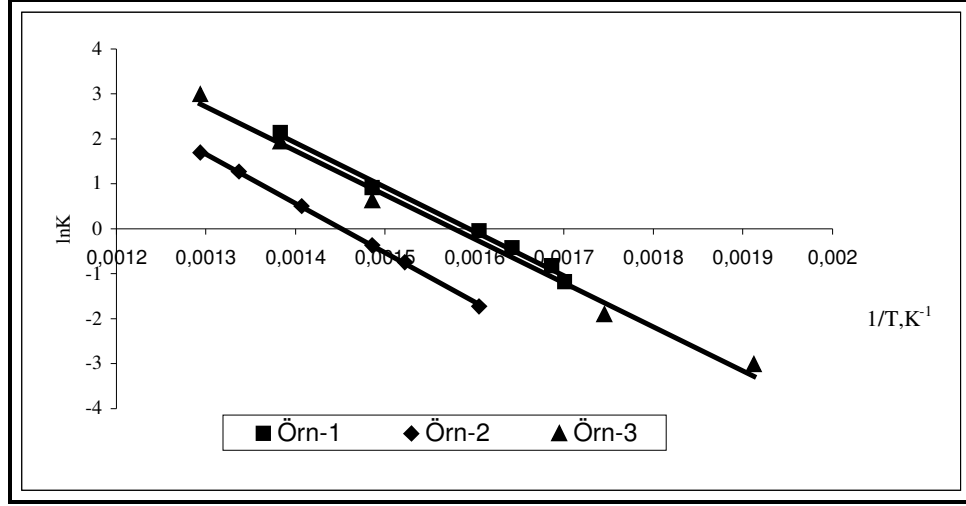


Şekil 8.30: Örn-4 kodlu katalizör için model sonucu ve deney sonuçlarının karşılaştırılması

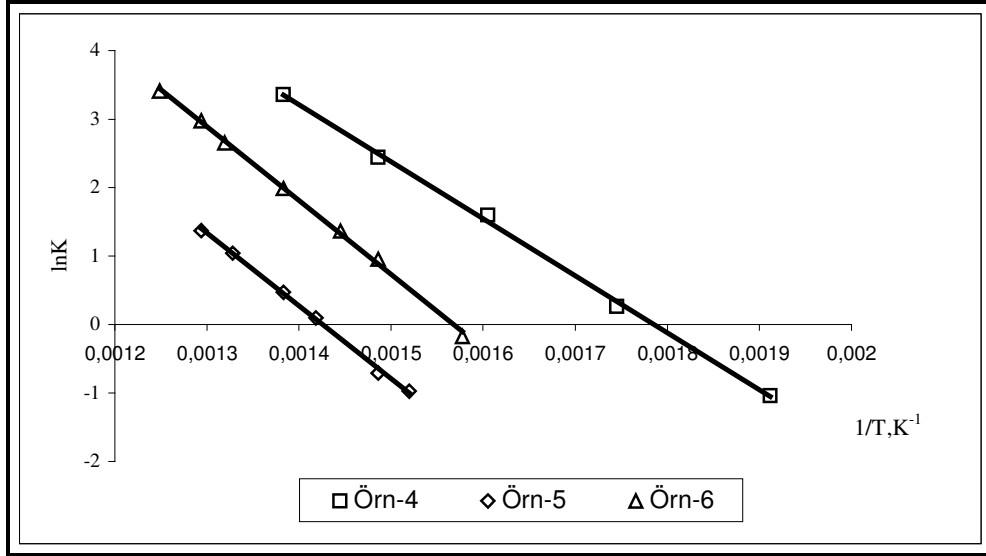


Şekil 8.31: Örn-7 ve 8 kodlu katalizör için model sonucu ve deney sonuçlarının karşılaştırılması

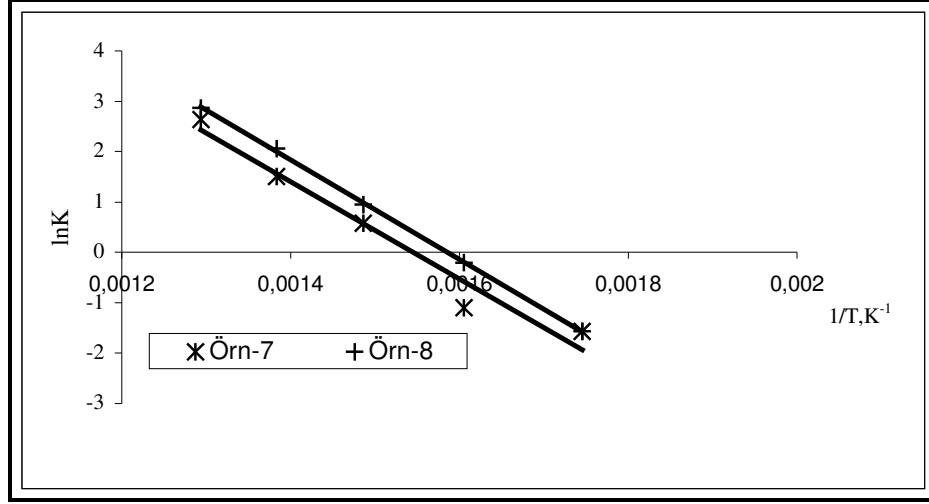
Yukarıdaki şekillerde görüldüğü üzere tüm katalizörler için deneysel sonuçlar ve model sonuçları birbiri ile uyumludur. Model sonuçlarının hesaplanmasında kullanılan k değerleri aşağıda sunulmuştur (Şekil 8.32-8.35).



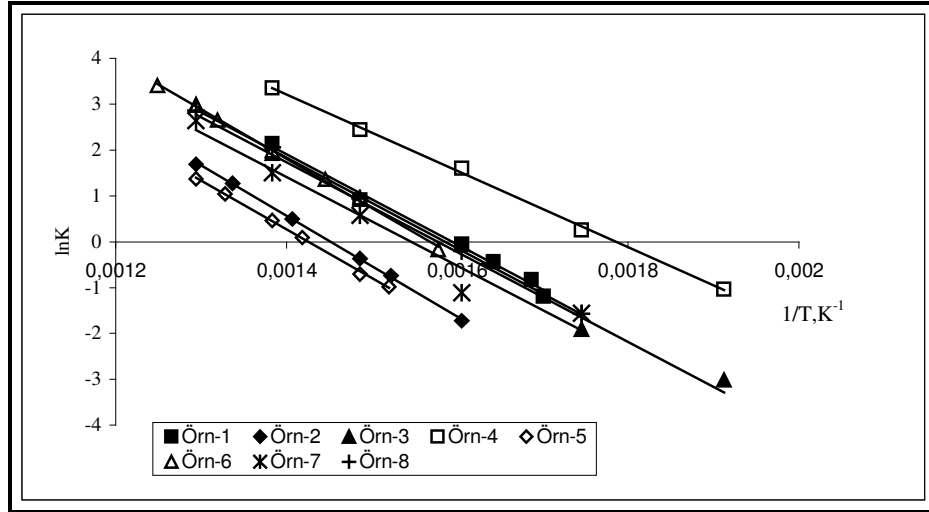
Şekil 8.32: Örn-1, 2, 3 kodlu katalizörler için lnk grafikleri



Şekil 8.33. Örn-4, 5, 6 kodlu katalizörler için lnk grafikleri



Şekil 8.34: Örn-7 ve 8 kodlu katalizörler için lnk grafikleri



Şekil 8.35: Bütün katalizörler için lnk grafikleri

Elde edilen $\ln k-1/T$ grafiklerinde grafiğin eğimi E_a/R değerini kayımı ise $\ln A$ değerini verecektir. Herbir katalizör için hesaplanan aktivasyon enerjisi (E_a) ve Arrhenius sabiti (A) değerleri Tablo 8.17 de sunulmuştur.

Tablo 8.17: Katalizörlerin aktivasyon enerjileri ve Arrhenius katsayıları

Katalizör	$E_a, \text{ kJ/mol}$	$A, \text{ lt/gr.kat.dk}$
Örn-1	82.1	7×10^6
Örn-2	91.2	8×10^6
Örn-3	81.4	5×10^6
Örn-4	69.2	3×10^6
Örn-5	88.3	4×10^6

Tablo 8.17 (Devam): Katalizörlerin aktivasyon enerjileri ve Arrhenius katsayıları

Örn-6	91.8	3×10^7
Örn-7	80.4	3×10^6
Örn-8	82.2	6×10^6

Literatürde, perovskit katalizörlerin metan oksidasyonunda reaksiyon hızının metan derişimine 1. derece bağılılığı kabulü ile yapılan çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalarda aktivasyon enerjileri katalizör bileşimine bağılı değışmekle birlikte 65-105 kJ/mol olduğı görülmektedir [60,67,95,103,106].

Bu çalışma kapsamında hesaplanan aktivasyon enerjileri literatür ile uyumlu olmasının yanı sıra kendi içinde de uyumluluk göstermektedir. En aktif katalizör olan Örn-4 bileşiminin aktivasyon enerjisi en düşük iken, aktifliği en düşük katalizör olan Örn-2 ve Örn-5 katalizörlerinin aktivasyon enerjileri yüksektir. Örn-6 katalizörünün aktivasyon enerjisi Örn-2 ile yakın değere sahip olmasına rağmen A katsayısı daha yüksektir. Bu durum Örn-6 katalizörünün Örn-2 katalizöründen daha aktif oluşunu doğrulamaktadır.

9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında amaçlanan, temiz ve verimli enerji üretebilmek amacıyla metanın katalitik yanmasında ucuz ve yüksek aktivite gösteren perovskit tipi katalizörler geliştirmektir. Katalizörler sol-jel sitrat yöntemi ile hazırlanmıştır. Yöntemin optimizasyonu LaMnO_3 tipi perovskit yapıları üzerinde gerçekleştirilmiş ve yöntemde belirleyici olan kalsinasyon süresi ve sıcaklığı 700°C , 5 saat olarak seçilmiştir. Fakat yapıya eklenecek her yeni metal için yeniden optimizasyon yapılması gerektiği görülmüştür.

Katalizör bileşimlerinin seçiminde ve hazırlanmasında literatürde bir ilk niteliği taşıyan bu çalışmada, Ag elementi varlığında LaBO_3 (B: Mn, Co, Ni) yapısının metanın katalitik oksidasyonundaki etkisi araştırılmıştır.

Katalizörlerin karakterizasyon testleri ile yüzey özellikleri ve kimyasal yapıları tespit edilmeye çalışılmıştır. BET analizleri ile katalizörlerin elde edilen yüzey alanlarının düşük oldukları görülmüştür.

SEM analizi sonucunda tüm katalizörlerin gözenekli ve kümeleşmiş, çoğunlukla küresel yapıda taneciklerden oluştuğu görülmektedir. En aktif katalizör olan Örn-4 bileşimi için primer partikül büyüklüğü 25-70 nm arasında gözlenmiştir. Katalizör hazırlama aşamasında gözlemlenen gaz çıkışı ile katalizör yapısında gözeneklilik meydana getirmektedir. Yapıya eklenen Ag varlığında katalizörlerde sinterleşmenin olduğu dikkat çekmektedir. Örn-4, 5, 6, 7 ve 8 katalizörlerinin tümünde sinterleme görülürken Ag içermeyen katalizörlerde agrega yapılar görülmektedir.

Katalizörlerin XRD diagramlarından her birinin içerdiği fazlar tespit edilmiştir. $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ katalizörü saf perovskit yapısında sentezlenebilmiştir. Oksijen fazlalığı $\pm\delta$ değeri 0.15 ve 0.26 değerlerini almıştır. Bu oluşum literatürde bahsediliği gibi Mn elementlerinin rastgele dağılımı ile açıklanmaktadır. Hazırlama koşulları aynı tutulmasına karşın $\pm\delta$ değeri değişebilmektedir. LaCoO_3 az miktarda Co_3O_4 fazını

içermektedir. LaNiO_3 katalizöründe ise perovskit fazının yanı sıra oksit ve hidroksit yapılarının oluştuğu görülür. Özellikle $\text{La}(\text{OH})_3$ pik şiddetlerinin yüksek olduğu görülmektedir. Örn-4, 5, 6 bileşimlerinde yapıya eklenen Ag metalik gümüş olarak yer almaktadır ve perovskit yapısı içine dahil edilememiştir. Bunun sebebi eklenen Ag mol sayısının yüksek olmasından dolayı perovskit fazı içinde çözünmeyişidir. Ayrıca Örn-7 ve Örn-8 katalizörlerinde de Ag, metalik Ag olarak yapıya dahil olurken eklenen B, B' elementleri LaCoO_3 ve LaNiO_3 perovskit fazlarını oluşturmuştur. Eklenen Co miktarı arttıkça LaCoO_3 fazının miktarı artmış ve buna bağlı olarak LaNiO_3 fazının miktarı azalmıştır.

Katalizörlerin içerdikleri fazlar katalitik aktiviteleri arasında kuvvetli bir ilişki tespit edilmiştir. En yüksek aktiflik $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ fazının ve Ag fazının yer aldığı Örn-4 katalizöründe tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra yapıdaki metalik Ag elementinin katalitik aktiviteyi arttırdığı görülmüş ve bu durum literatür ile desteklenmiştir. En düşük aktiflik ise LaCoO_3 fazının yer aldığı bileşimlerde tespit edilmiş ve LaNiO_3 fazının LaCoO_3 den daha aktif olduğu görülmüştür. Örn-7 ve 8 de artan $\text{LaCoO}_3/\text{LaNiO}_3$ oranı ile katalitik aktivitenin azalması da bu çıkarımı destekler niteliktedir. Gümüş içeren tüm katalizörlerde metalik Ag tespit edilmiştir. Aktiflik testlerinde reaksiyon sıcaklığı tüm katalizörler için 623°C ın altındadır. Bu sebeple metalik Ag ün katalitik aktivitesinde Ag molekülleri arasına düfuzlenmiş yüzey oksijenlerinin etkin olduğu söylenebilir. Yüksek sıcaklıklarda Ag içeren bileşimlerin aktifliğini arttırmak için metalik Ag kafes yapısı içine oksijen moleküllerini hapsedmek mümkündür. Bu reaksiyon 623°C ın üzerindeki sıcaklıklarda mümkün olduğundan aktiflik testlerinde katalizörün 550°C de 1 saat kuru hava ile aktive edilmesi yerine 623°C üzerinde ve kalsinasyon sıcaklığını geçmeyecek şekilde 700°C de aktive edilebilir. Bu sayede oksidasyon reaksiyonlarında hem yüzey oksijenleri hem de kafes yapıdaki oksijenler etkin olabilir. Bu iki mekanizmanın eş zamanlı gerçekleşebildiği Nagy v.d'nin yapmış olduğu çalışmada gösterilmiştir [88]. Ancak reaksiyon mekanizmalarının anlaşılabilmesi için TPD (sıcaklık programlı desorpsiyon) ve TPR (sıcaklık programlı indirgeme) analizleri yapılabilir.

Aktiflik testleri tüm katalizörler için aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. En aktif katalizör (Örn-4) %100 metan dönüşümüne 500° de ulaşırken bu değer aktifliği en düşük katalizör (Örn-5) için 650°C dir.

Aktiflik testlerinden elde edilen sıcaklık-metan dönüşüm eğrileri kullanılarak global reaksiyon hız verilerine ulaşılmıştır. Elde edilen Ea, A değerleri literatürdeki değerler ve kendi içinde uyumludur.

İleriki çalışmalarda öncelikli olarak katalizörlerin yüzey alanlarının artırılması ve yapıdaki metalik gümüşün ve diğer elementlerin perovskit yapısına dahil edilebilmesi için sol-jel sitrat yönteminin optimizasyonu veya farklı hazırlama metotlarının kullanımı gerekmektedir. Perovskit fazının oluşumu yüksek sıcaklıklarda mümkün olduğundan kalsinasyon sıcaklıkları ve sürelerinin artırılması ilk aşamada denenebilecek parametrelerdir. Yüksek sıcaklık katalizörlerin yüzey alanlarının düşmesine sebep olacaktır ancak katalizörlerin Al₂O₃ destekli hazırlanmaları ile de yüzey alanları arttırılabilir.

Aktiflik testlerinde metalik Ag içeren katalizörlerin aktifliğini artırmak amacıyla katalizörlerin yüksek sıcaklıklarda (Örn. 700°C) hava ile aktive edilmesi denenebilir. Bu sayede hem yüzey oksijen molekülleri aktif olurken oksijen moleküllerinin esneyen Ag kafes yapına dahil edilmesi sağlanabilir ve reaksiyon sıcaklıklarında hem yüzey oksijenleri hem de kafes yapıdaki oksijen molekülleri aktif hale gelir [88].

Bu çalışmada seçilen katalizör miktarı ve GHSV değeri literatürdeki değerlere göre oldukça yüksektir. Katalizörlerin farklı koşullardaki davranışlarını incelemek için GHSV değeri ve katalizör miktarları değiştirilerek incelemeler yapılabilir.

Metanın global reaksiyon kinetik verileri çıkarılırken sabit sıcaklık koşulları kabulü yapılmıştır. Bu kabul düşük reaktör çapı, yüksek oranda kuvars seyreltmesi ve düşük metan konsantrasyonlarında çalışarak yapılmış, ancak reaktör yatağı içindeki sıcaklık ölçülemediği için. Sabit sıcaklık kabulünün doğrulanabilmesi için sonraki çalışmalarda reaktör yatağı üzerine ve içine bir ısıciift yerleştirilerek yatak sıcaklığının yerinde ölçülmesi planlanmaktadır. Bu yöntemin sakıncaları olmasına rağmen, yatak

sıcaklığını yerinde ölçecek daha iyi bir ölçüm yöntemi henüz keşfedilmemiştir. Isılçiftin gösterebileceği katalitik etki yüzeyini kaplayarak, yatak içinde oluşturabileceği akış yönü değişimlerinden kaynaklanan etkiler ise, ısı çift yerleştirilmeden yapılacak ürün kompozisyonu ölçümleriyle nicel olarak belirlenebilir.

Bu çalışma sonunda, Mn içerikli LaMnO_3 metalik gümüş içeren $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ global formulasyondaki katalizörün, metanın katalitik yanmasında, çalışılan koşullar altında en aktif bileşim olduğu tespit edilmiştir. Katalizör gerçek hayatta uygulama alanı bulabildiğinde, ham metan kaynağı olan doğal gaz ile çalışılması gerekir. Dolayısıyla doğal gaz içindeki kükürt varlığında aktifliğini kaybetmeyen bir katalizör geliştirmek gereği göz ardı edilmemelidir. Ni içerikli katalizörlerin kükürt ve kurşun kirleticilerine karşı dayanıklı olduğu bilinmektedir [102]. Bu sebeple La, Ag, Mn ve Ni içerikli yeni bileşimler tasarlanabilir.

Geliştirilen katalizörün ticarileşebilmesi için farklı koşullar altında dayanıklılığının test edilmesi gerekir. Örneğin türbin uygulamalarında kullanılan ticari katalizörler için dayanıklılık testleri yapılmaktadır. Bu testlerden bazıları katalizörün ısı dayanımının (farklı basınç ve sıcaklıklarda aktiflik ölçümü), değişen hava yakıt oranlarındaki performansının ve aktifliğini koruduğu sürenin tespitine dayanır. Laboratuvar boyutunda yapılan testlerde 200 saate kadar aktiflik ölçümüne rastlanmaktadır [117]. Ayrıca değişen yükler altındaki performansını ölçmeye yönelik yapılan çalışmalarda farklı GHSV aralıklarında ($50,000\text{-}500,000\text{s}^{-1}$) ve farklı katalizör miktarları ile yapılmış çalışmalar mevcuttur [118]. Bu doğrultuda tez çalışması kapsamında seçilen katalizörün gerçek hayatta uygulama alanı bulabilmesi için laboratuvar boyutunda dayanıklılık testleri yapılabilir.

KAYNAKLAR

1. Rank, J., 2007, Science and technology [online], <http://www.scienceclarified.com/Ci-Co/Combustion.html>, (**Ziyaret tarihi: 1 Kasım 2007**).
2. Warnatz, J., Maas, U., Dibble R.W., “Combustion: Physical and Chemical Fundamentals Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation”, Third Edition, **Springer**, 1-4, (1996).
3. Svensson, E., E., “Nanomaterials for High-Temperature Catalytic Combustion”, Yüksek lisans tezi, **KTH School of Chemical Science and Engineering**, Stockholm, 3-18, (2007)
4. Euzen, P., Tocque, E., Rebours, S., Mabilon, G., “Combustion catalyst and combustion process using such a catalyst”, **U.S Patent No: 6284210**, 1-18, (2001).
5. Thevinin, P., “Catalytic Combustion of Methane”, Doktora Tezi, **KTH School of Chemical Science and Engineering**, Stockholm, 1-37, (2002).
6. Deuschamann, O., Wolfrum, J., “Partial and Total Oxidation of Methane in Monolithic Catalysts at Short Contact Times”, **Ruprecht-Karls Universität**, Doktora Tezi, Heidelberg, 102-112, (2005).
7. Natural Gas Association, 2004, Overview of Natural Gas, <http://www.naturalgas.org/overview/background.asp> (**Ziyaret Tarihi: 5 Kasım 2007**).
8. Lee, J., H., “Catalytic Combustion of Methane”, **Fuel Processing Technology**, 42, 339-359, (1995).
9. Golunski, S.E., Fulford, A., “Metaloxide catalyst and use thereof in chemical reactions”, **U.S Patent No: 5877377**, 1-9, (1999).
10. Pena, M., A., Fierro, J., L., G., “Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides”, **Chem.Rev.**, 101, 1981-2017, (2001).
11. Tanaka, H., Misono, M., “Advances in Designing Perovskite Catalyst” **Current Opinion in Solid State Material Science**, 50, 381-387, (2001).
12. Ophard, C.E., 2003, Energy of Combustion [online], Elmhurst College, <http://www.elmhurst.edu/~chm/vchembook/512energycombust.html>, (**Ziyaret tarihi: 20.10.2007**)

13. 2007,Clean Energy Combustion System.Inc, Renewable Energy, [online], <http://www.clean-energy.com>, (**Ziyaret tarihi: 20.10.2007**)
14. Ersson, A., “Materials for High-Temperature Catalytic Combustion”, Doktora Tezi, **KTH School of Chemical Science and Engineering**, Stockholm, 3-57, (2003).
15. Sloss, L.L., Hjalmarsson, A.K., Soud, H.N., Campbell, L.M., Stone, K.D., Sharedd, G.S., Emmel, T., Maibodi, M., Livengood, C.D., Markussen, J., “Nitrogen Oxides Control Technology Fact”, **William Andrew Inc.**, 1-44, (1992).
16. Celepci, A., “Perovskit-Tipi $\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Co}_{(2-x-y)}\text{O}_{3\pm\delta}$ Katalizörlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu Ve Metanın Katalitik Yanmasındaki Aktifliğinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İzmit, 4-5, 16-18, (2007).
17. Happian-Smith, J., “An Introduction to Modern Vehicle Design”, **Elsevier**, 1-7, (2001).
18. Choudhary, T., V., Banerjee, S., Choudhary, V., R., “Catalysts for Combustion of Methane and Lower Alkanes”, **Applied Catalysis A: General**, 234, 1-23, (2002).
19. Farrauto, R., J., Hack, R., M., “Environmental Catalysis Into The 21st Century”, **Catalysis Today**, 55, 179-187, (2000).
20. Duprat, F., “Light-off of Catalytic Reaction and Kinetics ”, **Chemical Engineering Science**, 57, 901-911, (2001).
21. Fogler, S.F., “Elements of Chemical Reaction Engineering”, Fourth edition, **Pearson International Edition**, 80-95, 645-707, (2006).
22. Menzel, D.H., “Fundamental Formulas of Physics”, 2, **Dover Publications Inc.**, 657-661, (1960).
23. Butt, J.B., “Reaction Kinetics and Reactor Design”, Second dition, **CRC Press**, 107-226, (2000).
24. Hayes, R.E., Kolaczowski, S.T., “Introduction to Catalytic Combustion”, **Gordon and Breach Science Publishers**, 1-16, (1998)
25. Blurtit, 2006, what is a catalyst? [online], <http://www.blurtit.com/q364650.html>, (**Ziyaret tarihi: 05.01.2008**).
26. Clark, J., 2002, The Effects of Catalysis on Reaction Rates, [online], Chemguide, <http://www.chemguide.co.uk/physical/basicrates/catalyst.html>

27. Ye, W., "Catalytic Oxidation of Methane Over Supported Palladium Catalysts", Yüksek lisans tezi, *University of Alberta Department of Chemical and Material Department*, Admenton Alberta, 4-39, (1999)
28. Alifanti, M., Kirchnerova, J., Delmon, B., Klvana, D., "Methane of Propane Combustion Over Lanthanum Transition-Metal Perovskites: Roles of Oxygen Mobility", *Applied Catalysis A: General*, 262, 167-176, (2004).
29. Wang, C., H., Chen, C., L., Weng, H., S., "Surface Properties and Catalytic Performance of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ Perovskite-Type Oxides for Methane Combustion", *Chemosphere*, 57, 1131-1138, (2004).
30. Ferrandon, M., "Mixed Metal Oxide- Nobel Metal Catalysts For Total Oxidation Of Volatile Organic Compounds and Carbon Monoxide", Yüksek Lisans Tezi, *KTH School of Chemical Science and Engineering*, 6-39, (2001).
31. Songli, L., Ruisong, G., Jinyou, L., Yuru, C., Wenxi, L., "Ceramics Synthesis of NiO-ZrO₂ powders for solid oxide fuel cells", *Ceramics International*, 29, 883-886, (2003).
32. Hillier, S., 2008, Spray Drying, [online], Macalauay University, <http://www.macaalay.ac.uk/spraydrykit/spraydrykit2.html> (**Ziyaret tarihi: 2 Şubat 2008**)
33. Tabata, K., Misono, M., "Elimination of Pollutant Gases, Oxidation of CO, Reduction and Decomposition of NO", *Catalysis Today*, 8, 249-261, (1990).
34. Dryden, C.E., Mink, W.H., Nack, H., Ohio, C., "Freeze drying method under high vacuum utilizing a fluidized bed", *U.S Patent No: 3269025*, 1-6, (1966).
35. Civera, A., Pavesa, M., Saracco, C., Specchia, V., "Combustion Synthesis of Perovskite-Type Catalysts For Natural Gas Combustion", *Catalysis Today*, 83, 199-211, (2003).
36. Kammler, H.K., "synthesis of oxide nanoparticles with closely controlled characteristics", Doktora Tezi, *Swiss Federal Institute of Technology Zurich for the Degree of Doctor of Technical Sciences*, Zurich, (2002).
37. Wegner, K., Pratsinis, S.E., "Scale-up of nanoparticle synthesis in diffusion flame reactors", *Chemical Engineering Science*, 58, 4581-4589, (2003).
38. Aitken, R.J., Creely, K.S., Tran, C.L. "An occupational hygiene review", *Institute of Occupational Medicine for the Health and Safety Executive*, (2004).
39. Wendelin, J. S., Pratsinis S.E., "Aerosol flame reactors for manufacture of nanoparticles", *Powder Technology*, 126, 103-108, (2002).
40. Sakka, S., "Handbook of Sol-gel Science and Technology", 1, *Kluwer Academic Publishers*, 129-149, (2005).

41. Eserci, D., “Alümina, Zirkonya Ve Alümina-Zirkonya Kompozit Malzeme Üretimi, Karakterizasyonu Ve Etkin Difüzyon Sabitinin Bulunması”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 98-110, (2007).
42. Lee, Y., K., Lee, J., K., “Manufacturing Method for Ferroelectric Thin Film Using Sol-Gel Process”, *U.S. Patent No:* 5656073, 1-7, (2003).
43. Pierre A.C., “Introduction to Sol-gel Processing”, *Kluwer Academic Publishers*, 1-8, (1998).
44. Tejuka, L.G., Fierro, J.L.G., “Properties and Applications of Perovskite Type Oxides”, *Marcel Dekker Inc.*, 1-25, (1992)
45. Teknis Teknolojik Sistemler, 2007, XRD/XRF/SAXS/SWAX Sistemleri, [online], [http:// www.teknis.com.tr/xrd.html](http://www.teknis.com.tr/xrd.html), (**ziyaret tarihi: 20 Nisan 2008**).
46. Balıkçı, F., “Gümüş Kobalt Seryum Karışık Oksit Katalizörlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Düşük Sıcaklıkta Seçici Karbon Monoksit Oksidasyonunun Reaksiyon Mekanizmasının İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 189-196, (2007).
47. Haber, J., Block, H., J., Delmon, B., “Manual Of Methods And Procedures For Catalyst Characterization”, *IUPAC*, Vol. 67, Nos 8/9, pp. 1257-1306, (1995).
48. Sing, K., S., W., Everett, D., H., Haul, D., H., W., Moscou, L., “Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems With Special Reference To The Determination Of Surface Area And Porosity”, *IUPAC*, Vol. 57, No. 4, pp. 603—619, (1985).
49. Cosech, 2006, Micro-yapı Karakterizasyonu [online], Terralab <http://www.terralab.com.tr/downloads/microstructure2%20.pdf>, (**Ziyaret tarihi: 15 Şubat 2008**)
50. İndüktiv Kapling Plazma-Kütle Spektrometresi, [online], İstanbul Üniversitesi, İleri analizler Laboraturarı, <http://www.istanbul.edu.tr/merkezler/itl/CihazICPMS.html>, (**Ziyaret tarihi: 15 Şubat 2008**)
51. Tanaka, H., Misono, M., “Advances in designing perovskite catalysts”, *Current Opinion in Ssolid State and Material ,Science*, 5, 381-387, (2001).
52. Jiang, L., Q., Guo, J., K., Liu, H., B., Zhu, M., “Prediction of lattice constant in cubic perovskites”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67, 1531-1536, (2006).

53. Amethyst Galleries, 2007, [online], The Mineral Perovskite, Mineral gallery, <http://www.galleries.com/minerals/oxides/perovski/perovski.htm>, (**Ziyaret tarihi: 10 Ocak 2008**).
54. Screen, T., "Platinum Group Metal Perovskite Catalysts", *Platinum Metals Rev.*, 51, 87-92, (2007).
55. Forni, L., Rossetti, I., "Catalytic combustion of hydrocarbons over perovskites", *Applied Catalysis B: Environmental*, 38, 29-37, (2002).
56. Labshetwar, N., Binivale, R., B., Kumar, R., "Application of supported perovskite-type catalysts for vehicular emission control", *Catalysis Surveys from Asia*, Vol. 10, No. 1, 55-64, March (2006).
57. Saracco, G., Cerri, I., Specchia, V., "Catalytic pre-mixed "bre burners", *Chemical Engineering Science*, 54, 3599-3609, (1999).
58. Yamazoe, N., Teraoka, Y., "Oxidation Catalysis Of Perovskites - Relationships To Bulk Structure And Composition", *Catalysis Today*, 8, 175-199, (1990).
59. Singh, U., Li, J., Benneth, J., Rappe, A., "A Pd-doped perovskite catalyst, $\text{BaCe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_{3-\delta}$, for CO oxidation", *Journal of Catalysis*, 249, 347-356, (2007).
60. Cimino, S., Colonna, S., Rossi, S., D., Feticanti, M., "Methane Combustion and CO Oxidation on Zirconia-Supported La, Mn Oxides and LaMnO_3 Perovskite", *Journal of Catalysis*, 205, 309-317, (2001).
61. Mizunu, N., "Supported Perovskites", *Catalysis Today*, 8, 221-230, (1990).
62. Febbrini, L., Rossetti, I., Forni, L., "Effect of primer on honeycomb-supported $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_{3\pm\delta}$ perovskite for methane catalytic flameless combustion", *Applied Catalysis B: Environmental*, 44, 107-116, (2003).
63. Shu, J., Kaliaguine, S., "Well-dispersed perovskite-type oxidation catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 16, L303-L308, (1998).
64. Zhu, G., "Kinetics of Complete Methane Oxidation on Palladium Model Catalysts", *Worcester Polytechnic Institute in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy in Chemical Engineering*, 48-54, (2004).
65. Spivey, J.J., Roberts, G.W., "Catalysis", 17, *RS.C*, 1-96, (2004).
66. Pitchon, V., Murzin, D., Y., "Kinetics of Methane Catalytic Combustion on Mn-Substituted Barium Hexaaluminate Catalysts", *Chem. Eng. Tech.*, 930-7516, 1301-1307, (2001).

67. Belesi, V., C., Ladavos A., K., Armatas, G., S., "Kinetics of methane oxidation over La.Sr.Ce.Fe.O mixed oxide solids", *Phys. Chem. Chem. Phys*, 3856-3862, (2001).
68. Dupont, V., Jones, J., M., Zhang, S., H., Westwood, A., "Kinetics of methane oxidation on Pt catalysts in the presence of H₂S and SO₂", *Chemical Engineering Science*, 59, 17-29, (2004).
69. Dupeyrat, C., B., Ortega, F., M., Ganne, M., "Methane catalytic combustion on La-based perovskite type catalysts in high temperature isothermal conditions", *Applied Catalysis A: General*, 206, 205-215, (2001).
70. Taguchi, H., Nagao, M., "Synthesis of LaMnO₃ by Firing Gels Using Citric Acid", *Journal Of Solid State Chemistry*, 129, 60-65, (1999).
71. Hu, Z., Yang, Y., Shang, X., "Preparation and characterization of nanometer perovskite -type complex oxides LaMnO_{3.15} and their application in catalytic oxidation", *Materials Letters*, 59, 1373-1377, (2005).
72. Cimino, S., Lisi, L., Rossi, S., D., "Methane combustion and CO oxidation on LaAl_{1-x}Mn_xO₃ perovskite-type oxide solid solutions", *Catalysis Today*, 47, 397-406, (2003).
73. Song, K., S., Cui, H., C., Kim, S., D., "Catalytic combustion of CH₄ and CO on La_{1-x}M_xMnO₃ perovskites", *Catalysis Today*, 47, 155-160, (1999).
74. Cimino, S., Lisi, L., Pirone, R., Russo, G., Turco, M., "Methane Combustion on perovskites-based structured catalysts", *Catalysis Today*, 29, 19-31, (2000).
75. Kirchnerova, J., Klvana, D., "Synthesis and characterization of perovskite catalysts", *Solid State Ionics*, 123, 307-317, (1999).
76. Campaglioni, E., Taveras, A., Fabbrini, L., Rossetti, I., "Effect of preparation method on activity and stability of LaMnO₃ and LaCoO₃ catalysts for the flameless combustion of methane", *Applied Catalysis B: Environmental*, 55, 133-139, (2005).
77. Hackenberger, M., Stephan, K., Kiebling, D., Schmits, W., "Influence of the preparation conditions on the properties of perovskite-type oxide catalysts", *Solid States Ionic*, 101-103, 1195,1200, (1997).
78. Valderrama, G., Goldwasser, M., Urbina, C., "Dry reforming of methane over Ni perovskite type oxides", *Catalysis Today*, 107-108, 785-791, (2005).
79. Matei, C., Berger, D., Marote, P., "Lanthanum-based perovskites obtained in molten nitrates or nitrites C", *Progress in Solid State Chemistry*, 35, 203-209, (2007).

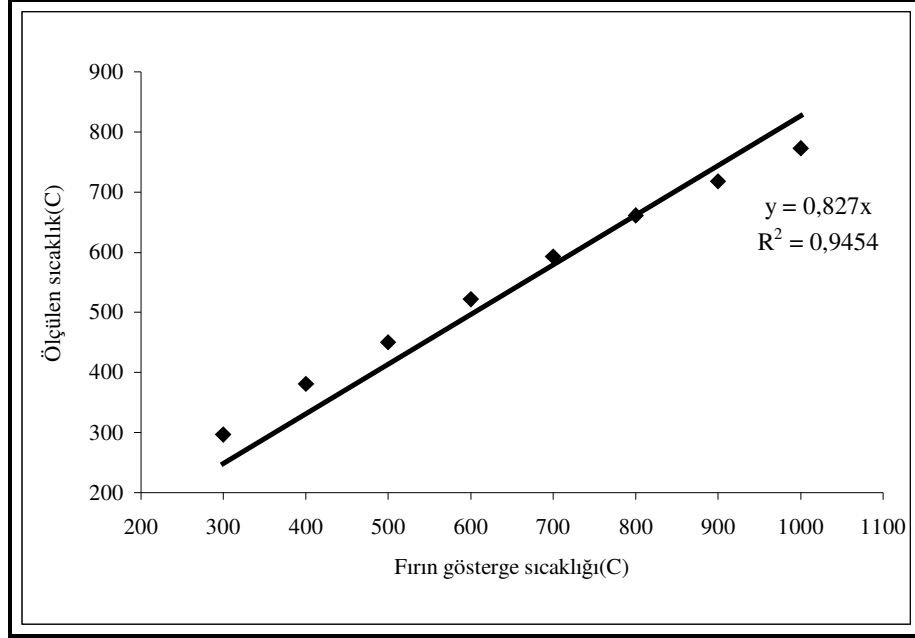
80. Singuin, G., Petit, C., Hindermann, J., P., Kiennemann, A., "Study of the formation of LaMO_3 ($M = \text{Co}, \text{Mn}$) perovskites by propionates precursors: application to the catalytic destruction of chlorinated VOCs", *Catalysis Today*, 70, 183-196, (2001).
81. Machocki, A., Ioannides, T., Stasinka, B., Gac, W., "Manganese–lanthanum oxides modified with silver for the catalytic combustion of methane", *Journal of Catalysis*, 227, 282-296, (2004).
82. Merino, N., A., Barbero, B., P., Grange, P., Cadus, L., E., " $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ perovskite-type oxides: preparation, characterisation, stability, and catalytic potentiality for the total oxidation of propane", *Journal of Catalysis*, 231, 231-244, (2005).
83. Guo, J., Lou, H., Zhu, Y., Zheng, X., "La-based perovskite precursors preparation and its catalytic activity for CO_2 reforming of CH_4 ", *Materials Letters*, 57, 4450-4455, (2003).
84. Simonot, L., Garin, F., Maire, G., "A Comparative Study of LaCoO_3 , Co_3O_4 , and $\text{LaCoO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ ", *Applied Catalysis B: Environmental*, 11, 167-179, (1999).
85. Le, N., T., H., Moreno, J., C., B., Popa, M., Crespo, D., " LaNiO_3 nanopowder prepared by an 'amorphous citrate' route", *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 403-407, (2006).
86. Kircnerova J., Klavana, D., "Perovskite oxidation catalysts and process for their preparation", *EP: 1118383*, 1-11, (2001).
87. Pecchi, G., Reyes, P., Zamora, R., Cadus, L., E., Fierro, J.,L.,G., "Surface properties and performance for VOCs combustion of $\text{LaFe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ perovskite oxides", *Solid State Chemistry*, 181, 905-912, (2008).
88. Nagy, A., Mestl, G., "High temperature partial oxidation reactions over silver catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 188, 337-353, (1999).
89. Kucharczyk, B., Tylus, W., "Partial substitution of lanthanum with silver in the LaMnO_3 perovskite: Effect of the modification on the activity of monolithic catalysts in the reactions of methane and carbon oxide oxidation", *Applied Catalysis A: General*, 335, 28-36, (2008).
90. Song, K., S., Kang, S., K., Kim, S., D., "Preparation and characterization of Ag/MnOx /perovskite catalysts for CO oxidation", *Catalysis Letters*, 49, 65-68, (1997).
91. Kucharczyk, B., Tylus, W., "Effect of Pd or Ag additive on the activity and stability of monolithic LaCoO_3 perovskites for catalytic combustion of methane", *Catalysis Today*, 90, 121,126, (2004).

92. German, R.M., Sarıtaş, S., Türker, M., Durlu, D., “Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri”, *Uyum Ajans*, 40-43, Ankara, (2007)
93. Cimino, S., Lisi, L., Pirone, R., Russo, G., Turco, M., “Methane combustion on perovskites-based structured catalysts”, *Cataysis Today*, 59, 19-31, (2000).
94. Sipinacci, R., Delmastro, A., Ronchetti, S., Tofanari, A., “Catalytic behaviour of stoichiometric and non-stoichiometric LaMnO₃ perovskite towards methane combustion”, *Materials Chemistry and Physics*, 78, 393-399, (2002).
95. Alifanti, M., Kirchnerova, J., Delmon, B., “Effect of substitution by cerium on the activity of LaMnO₃ perovskite in methane combustion”, *Applied Catalysis A: General*, 245, 231-243, (2003).
96. Arai, H., Yamada, T., Eguchi, K., Seiyama, T., “Catalytic Combustion Of Methane Over Various Perovskite-Type Oxides”, *Applied Catalysis*, 26, 265-276, (1986).
97. Ponce, S., Pena, M., A., Fierro, J., L., G., “Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 24, 193-205, (2000).
98. Marchetti, L., Forni, L., “Catalytic Combustion Of Methane Over Perovskites”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 15, 179-187, (1998).
99. Fierro, J., L., G., “Structure And Composition Of Perovskite Surface In Relation To Adsorption And Catalytic Properties”, *Catalysis Today*, 8, 153-174, (1990).
100. Lima, S., M., Assaf, J., M., “Synthesis and Characterization of LaNiO₃, LaNi_(1-x)FexO₃ and LaNi_(1-x)CoxO₃ Perovskite Oxides for Catalysis Application”, *Metarials Research*, 5, 392-335, (2002).
101. Stajanovic, M., Mims, C., A., Maudallah, H., Yang, Y., L., “Reaction Kinetics of Methane Oxidation over LaCr_{1-x}NixO₃ Perovskite Catalysts”, *Journal of Catalysis*, CA971510, 324-332, (1997).
102. Vaz, T., Salker, A., V., “Preparation, characterization and catalytic CO oxidation studies on LaNi_{1-x}CoxO₃ system”, *Material Science and Engineering B*, 143, 81-84, (2007).
103. Kirchnerova, J., Tofan, C., Klvana, D., “Recent Res. Devel. Immunology”, ISBN: 81-7736-073-63, 145-159, (2001).
104. Ciambelli, P., Cimino, S., v.d., “AMnO₃ (ADLa, Nd, Sm) and Sm_{1-x}Sr_xMnO₃ perovskites as combustion catalysts: structural, redox and catalytic properties”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 24, 243-253, (2000).
105. Biciuman, F., C., Patcas, F., v.d., “Catalytic properties of La_{0.8}A_{0.2}MnO₃ (A = Sr, Ba, K, Cs) and LaMn_{0.8}B_{0.2}O₃ (B = Ni, Zn, Cu) perovskites 1. Oxidation of

- hydrogen and propene”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 35, 175-183, (2002).
106. Sarocco, G., Geobaldo, F., Baldi, G., “Methane combustion on Mg-doped LaMnO₃ perovskite catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 20, 277-288, (1999).
 107. Song, K., S., Klvana, D., Kirchnerova, J., “Kinetics of propane combustion over La_{0.66}Sr_{0.34}Ni_{0.3}Co_{0.7}O₃ perovskite”, *Applied Catalysis A: General*, 213, 113-121, (2001).
 108. Cimino, S., Pirone, R., Lisi, L., “Zirconia supported LaMnO₃ monoliths for the catalytic combustion of methane”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 35, 243-254, (2002).
 109. Giebelier, L., Kiebling, D., Wendth, G., “LaMnO₃ Perovskite Supported Noble Metal Catalysts for the Total Oxidation of Methane”, *Chem. Eng. Technol*, 30, No. 7, 889-894, (2007).
 110. Miao, S., Deng, Y., “Au–Pt/Co₃O₄ catalyst for methane combustion”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 31, L1-L4, (2001).
 111. Baylet, A., Royer, S., v.d., “Effect of Pd precursor salt on the activity and stability of Pd-doped hexaaluminate catalysts for the CH₄ catalytic combustion”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 81, 88-96, (2008).
 112. Isupova, L., A., v.d., “Honeycomb-supported perovskite catalysts for high-temperature processes”, *Catalysis Today*, 75, 305-315, (2002).
 113. Goldwasser, M., R., Rivas, M., E., v.d., “Combined methane reforming in presence of CO₂ and O₂ over LaFe_{1-x}CoxO₃ mixed-oxide perovskites as catalysts precursors”, *Catalysis Today*, 107-108, 106-113, (2005).
 114. Kundakovic, L., Stephanopoulos, M., F., “Deep oxidation of methane over zirconia supported Ag catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, 183, 35-51, (1999).
 115. Rittidech, A., Khotsonkram, P., “Effect of ball milling times on phase formation of Mg_{0.7}Zn_{0.3}Fe₂O₄”, *American Journal of Applied Sciences*, 3, 1760-1762, (2006).
 116. Ciombelli, P., Palma, V., v.d., “Catalytic activity of powder and monolith perovskites in methane combustion”, *Catalysis Today*, 47, 199-207, (1999).
 117. McCarty, J.G., “Durability of Xonon Combustion Catalyst Modules”, *Advanced Turbines System Annual Program Review Meeting*, Catalytica Energy System Inc., Alexandria, (2000).
 118. Euze, P., Herve Le Gal, J., Reburs, B., “Deactivation of palladium catalyst in catalytic combustion of methane”, *Catalysis Today*, 47, 19-27, (1999).

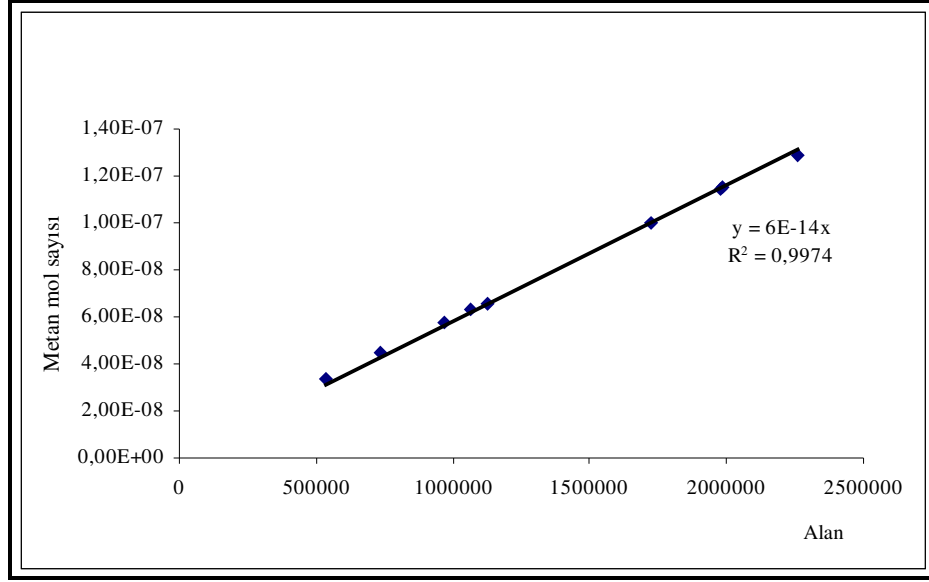
EKLER

EK-A. Aktiflik Testlerinde Kullanılan Cihazların Kalibrasyon Eğrileri

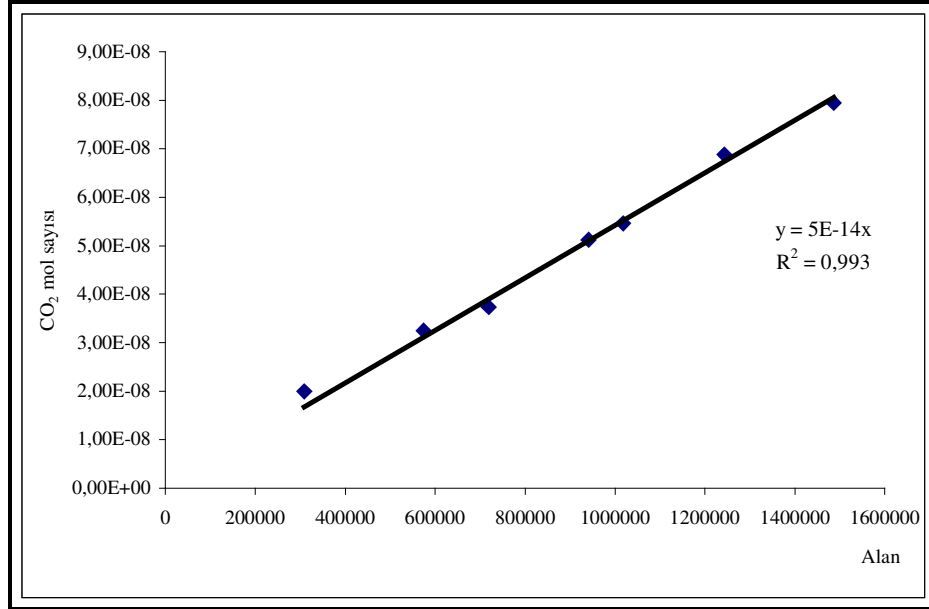


Şekil A1. Aktiflik testleri için mikroreaktör akış sisteminde kullanılan fırın sıcaklıklarının kalibrasyon eğrisi.

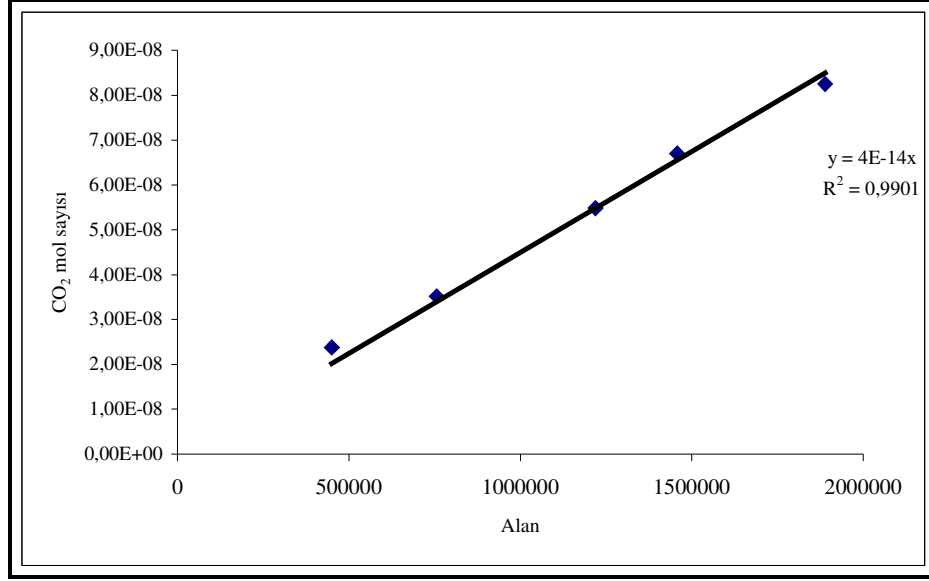
EK-B. Aktiflik Testlerinde Kullanılan GC/TCD Cihazının Kalibrasyon Eğrileri



Şekil B1. CH₄'ün kalibrasyon eğrisi.



Şekil B2. CO₂'in kalibrasyon eğrisi.



Şekil B3. %2 CO₂'in kalibrasyon eğrisi

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Ardahan'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Gebze'de tamamladı. 1999 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nünden 2003 yılında bölüm birincisi ve fakülte ikincisi olarak mezun oldu. İki yıl süre ile Ar-Ge mühendisi olarak çalıştığı SANDOZ İlaç Sanayi ve Tic. A.Ş den 2005 yılında ayrılıp Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisansa başladı. Aynı yıl göreve başladığı Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.