

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ \*FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**CuO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> KOMPOZİT KATALİZÖRLERİNE CoO<sub>x</sub>  
İLAVESİNİN ETKİNLİK ve SEÇİMLİLİĞİNE  
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Mühendisi Emel ÖZDEMİR**

**Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği**

**Danışman: Prof. Dr. Ayşe Nilgün AKIN**

**KOCAELİ, 2006**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ\*FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**CuO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> KATALİZÖRLERİNE CoO<sub>x</sub> İLAVESİNİN  
ETKİNLİĞE VE SEÇİMLİLİĞE  
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Mühendisi Emel ÖZDEMİR**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih :14.07.2006**

**Tezin Savunulduğu Tarih :19.10.2006**

**Tez Danışmanı**

**Prof. Dr. A.Nilgün**

**AKIN**

(.....)

**Üye**

**Doç. Dr. Ramazan**

**YILDIRIM**

(.....)

**Üye**

**Yrd.Doç. Dr Nezahat**

**BOZ**

(.....)

**KOCAELİ, 2006**

## TEŞEKKÜR

Her zaman her şekilde yanımda olan ve hayatıma en güzel yönü veren tez danışmanım sayın Prof.Dr. Ayşe Nilgün AKIN'a teşekkür ederim. Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı sayın Prof.Dr. Betül BAŞARAN'a ilgisinden dolayı teşekkür ederim. Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği öğretim üyelerine bana verdikleri destek için teşekkür ederim.

Tez çalışmamın yönlendirilmesinde, bilgi ve yardımlarını benimle paylaşan sayın Doç.Dr.Ramazan YILDIRIM ve Yrd. Doç. Dr. Nezahat BOZ' a çok teşekkür ederim. Sevgili arkadaşlarım Meltem YILDIZ'a, Efgan KİBAR'a, Yasin ERSÖZ'e, Özgür GENCER'e, Oğuzhan İLGEN'e, Şinasi GÖLBAŞI'na gösterdikleri ilgi ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Ayrıca Boğaziçi Üniversitesi Katalizör Teknolojisi ve Reaksiyon Mühendisliği Laboratuvarı' nda çalışma olanağı sağlayan öğretim üyeleri ve çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Şeyma ÖZKARA ve diğer araştırma görevlilerine sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışmanın her safhasında uzakta olmalarına rağmen hep yanımda olduklarını hissettiren babam Sabri ÖZDEMİR, annem Semra ÖZDEMİR, canım kardeşim Esra ÖZDEMİR'e ve canım kardeşim Asel Sude ÖZDEMİR'e çok teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iii
TABLolar DİZİNİ .....	iv
SİMGELER.....	v
ÖZET .....	vi
İNGİLİZCE ÖZET .....	vii
1. GİRİŞ .....	1
2. KAYNAK ÇALIŞMASI.....	3
2.1 Hidrojen ve Yakıt Pili Teknolojisi.....	3
2.2 Karbonmonoksitin PEM Yakıt Piline Etkisi .....	5
2.3 CO Oksidasyonunda Kullanılan Katalizörler .....	7
2.3.1 Kobalt (Co) içerikli katalizörler.....	9
2.3.2 Bakır (Cu) ve Seryum (Ce) içerikli katalizörler .....	10
2.3.3 Bakır ve Kobalt içerikli katalizörler .....	13
2.4 Katalizör Hazırlama Yöntemleri ve Özelliklerinin Belirlenmesi .....	14
2.4.1 Birlikte çöktürme yöntemi ile katalizör hazırlanması.....	16
2.4.2 Katalizörlerin özelliklerinin belirlenmesi .....	17
2.5 Deneysel Tasarım .....	19
3. DENEYSEL ÇALIŞMA .....	22
3.1 Kullanılan Maddeler .....	23
3.1.1 Kullanılan kimyasallar .....	23
3.1.2 Kullanılan gazlar .....	23
3.2 Deneysel Sistem .....	24
3.2.1 Katalizör hazırlama sistemi.....	25
3.2.2 Katalizör özelliklerinin belirlenmesi.....	26
3.2.3 Mikroreaktör akış sistemi .....	27
3.2.4 Ürün analiz sistemi .....	29
3.3 Katalizör Hazırlama.....	29
3.4 Katalitik Etkinlik ve Seçimlilik Ölçümleri.....	31
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	33
4.1 CoO <sub>x</sub> 'in CuO <sub>x</sub> -CeO <sub>2</sub> Katalizörlerine Etkisi.....	35
4.2 En iyi Metal İçeriğinin Belirlenmesi .....	38
4.3 Metal Yüzdesinin Katalizörlerin Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerine Etkisi.....	43
4.4 Hazırlama Koşullarının Etkisi .....	46
4.4.1 Olgunlaştırma sıcaklığının ve zamanının etkisi.....	46
4.4.2 Kurutma koşullarının etkisi.....	49
4.5 Olgunlaştırma ve Kurutma Koşullarının Metal Yüzdesine Etkisi.....	54
4.6 Sonuçlar ve Öneriler .....	55
KAYNAKLAR .....	57
KİŞİSEL YAYINLAR ve ESERLER.....	63
ÖZGEÇMİŞ .....	64

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Proton Değişim Membran Yakıt Pili [14].....	4
Şekil 2.2: Son 30 yıl içinde makalelerde yer alan CO katalizörleri [18] .....	8
Şekil 2.3: Katalizörün sahip olması gereken özellikler [62].....	15
Şekil 2.4: Üç bileşenli bir sistem için karışım bölgeleri [8].....	19
Şekil 2.5: Üç bileşenli karışımlar için klasik karışım tasarımları [8].....	21
Şekil 2.6: İki, üç ve dört karışım faktörlü karışımların düzenli karışım tasarımı bölgeleri [8].....	21
Şekil 3.1: Yapılan çalışmaların şematik olarak gösterimi.....	22
Şekil 3.2: Birlikte çöktürme yöntemini ile katalizör hazırlama düzeneği 1: peristaltik pompa; 2: silikon hortum; 3:büret; 4: çökelti kabı; 5:karıştırıcı; 6: pH elektrodu; 7:sıcaklık ölçüm elektrodu; 8:sıcak su banyosu; 9:çöktürücü besleme kabı; 10: sıcaklık kontrollü pHmetre.....	25
Şekil 3.3: TYA ölçüm sistemi 1: Geri dönüş önleyici, 2: Gaz giderici, 3: Akışölçer, 4: Uzun yol, 5: Kısa yol, 6: Test örneği, 7: Filtre, 8: Septum, 9: Isıl iletkenlik hücreleri, 10: Soğuk kapan, 11: Akış ayarlayıcı vana, 12: Diferansiyel akış kontrol ünitesi, 13: Açma-kapama vanası .....	26
Şekil 3.4: Mikroreaktör akış ve ürün analiz sistemi.....	28
Şekil 4.1: Co'nun dönüşmeye ve TYA'ya etkisi .....	37
Şekil 4.2: Co katalizörlerinin 1, 2 ve 3 saat sonundaki tepkime sonuçları .....	38
Şekil 4.3: Metal yüzdesinin özel kübik model ile eniyilenmesi.....	41
Şekil 4.4: Hedeflenen metal yüzdeleri ile ölçülen metal yüzdesi ilişkisi.....	44
Şekil 4.5: Ölçülen Ce yüzdesi ile TYA-Dönüşme ilişkisi.....	44
Şekil 4.6: TYA için metal yüzdesinin özel kübik model ile eniyilenmesi.....	46
Şekil 4.7: Farklı olgunlaştırma sıcaklığı ve zamanının dönüşmeye etkisi .....	47
Şekil 4.8: Olgunlaştırma yapılan katalizörlerde tepkime süresi-dönüşme ilişkisi .....	48
Şekil 4.9: Olgunlaştırma yapılan katalizörlerin olgunlaştırma koşulları-TYA ilişkisi .....	49
Şekil 4.10: Farklı kurutma sıcaklığı ve zamanının dönüşmeye etkisi.....	50
Şekil 4.11: Kurutma koşulları incelenen katalizörlerde tepkime süresi-dönüşme ilişkisi .....	51
Şekil 4.12: Atmosfer ve vakum altında kurutmanın dönüşmeye etkisi .....	52
Şekil 4.13: Kurutma koşulları-TYA ilişkisi .....	53
Şekil 4.14: Atmosfer ve vakum altında kurutulan katalizörlerin sıcaklık- TYA ilişkisi .....	53

## TABLULAR DİZİNİ

Tablo 2.1: PEM yakıt pili bileşenleri ve işletme koşulları [11].....	4
Tablo 2.2: q bileşen içeren karışım tasarımı için polinom modelleri [9].....	20
Tablo 3.1: Kullanılan kimyasalların özellikleri ve uygulamaları.....	23
Tablo 3.2: Kullanılan gazların özellikleri ve uygulamaları. ....	24
Tablo 4.1: Hazırlanan katalizörlerin metal içerikleri ve tepkime sonuçları.....	34
Tablo 4.2: $\text{CoO}_x$ eklenen $\text{CuO}_x\text{-CeO}_2$ katalizörlerinin CO oksidasyonundaki dönüşmeleri.....	35
Tablo 4.3: $\text{CoO}_x$ eklenen $\text{CuO}_x\text{-CeO}_2$ katalizörlerinin CO oksidasyonundaki seçimlilikleri.....	36
Tablo 4.4: $\text{CoO}_x$ eklenen $\text{CuO}_x\text{-CeO}_2$ katalizörlerinin TYA sonuçları .....	36
Tablo 4.5: Tasarım özeti .....	39
Tablo 4.6: Özel kübik model için varyans analizi sonuçları.....	39
Tablo 4.7: En iyi metal içeriğini belirlemek amacıyla hazırlanan katalizörlerin 3 saat tepkime sonundaki etkinlik ve seçimlilikleri .....	42
Tablo 4.8: $\text{CuO}_x\text{-CoO}_x\text{-CeO}_2$ katalizörlerinin hedeflenen-ölçülen metal içerikleri-TYA ve dönüşme ilişkisi.....	43

## SİMGELER

a	: Sabit
A	: Avagadro sayısı (molekül/mol)
A <sub>g</sub>	: Adsorplanan gaz moleküllerinin alanı (m <sup>2</sup> )
b	: katsayı
B	: Katsay matrisi
F	: Besleme gazının hacimsel akış hızı (ml/dak)
V <sub>m</sub>	: Tek tabaka hacmi (m <sup>3</sup> )
P	: Kısmi basınç
r	: Korelasyon katsayısı
R <sup>2</sup>	: Belirtme katsayısı
S	: Seçimlilik
T	: Sıcaklık
W	: Katalizör miktarı (mg)
x	: Süreç faktörleri
x	: Bağımlı değişken
X	: Dönüşme
y	: Cevap
y	: Bağımsız değişken
ε	: Hata
AAS	: Atomik soğurma spektrometresi
AES	: Atomik emisyon spektrometresi
ANOVA	: Varyans analizi
DT	: Deneysel tasarım
EK	: Ergimiş karbonat
FA	: Fosforik asit
GK	: Gaz kromatograf
KO	: Katı oksit
NMRO	: Asil – metal indirgenbilir oksit
PEM	: Polimer elektrot membran
TYA	: Toplam yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)
XRD	: X – ışını kırınımı

**ÖZET**  
**CuO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> KATALİZÖRLERİNE CoO<sub>x</sub> İLAVESİNİN ETKİNLİK ve**  
**SEÇİMLİLİĞİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**Emel ÖZDEMİR**

**Anahtar Kelimeler:** CuO<sub>x</sub>-CoO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> Katalizörü, Birlikte Çöktürme, CO Oksidasyonu, Olgunlaştırma, Karışım Tasarımı.

**Özet:** Çalışmada hidrojen zengin ortamda seçimli karbon monoksit oksidasyonu için CuO<sub>x</sub>-CoO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> katalizörlerinin hazırlama koşulları geliştirilmiştir. İlk olarak farklı metal bileşimlerine sahip katalizörler karışım tasarımı yöntemi kullanılarak hazırlanmış, etkinlik testleri yapılarak en iyi katalizör belirlenmiştir. Birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörler ağırlıkça % 0-16.67-33.33-50-66,67-100 oranlarında bakır, seryum ve kobalt içermektedir. Hacimce %1 CO, %1 O<sub>2</sub>, %10 H<sub>2</sub>O, %60 H<sub>2</sub>, %25 CO<sub>2</sub> ve dengede He gaz karışımı ile 150 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen seçimli CO oksidasyonu sonucunda % 100 dönüşmeyi ağırlıkça % 16,67 Cu, %16,67 Co ve % 66,66 Ce içeren katalizör sağlamıştır. İkinci aşamada ise en iyi dönüşmeyi sağlayan katalizörün birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlama etkenlerinden olan olgunlaştırma ve kurutma koşullarının katalizör etkinliğine ve özelliklerine etkisi incelenmiştir. Olgunlaştırmanın etkisini incelemek amacıyla katalizörler 20-50-70 °C sıcaklıklarda 0-1-3-5 saat bekletilmiştir. En yüksek dönüşme 70 °C’de olgunlaştırma yapılmayan katalizörde elde edilmiştir. Kurutma ise 12-24-48 saat 80-100-120 °C’de gerçekleştirilmiştir. Ayrıca farklı kurutma ortamının katalizörün etkinliği ve seçimliliği üzerine etkisini incelemek amacıyla katalizörler atmosfer ve vakum ortamında kurutulmuştur. Atmosferde 120 °C’de 12 saat kurutulan katalizör hazırlama koşullarının incelenmesi amacıyla hazırlanan tüm katalizörler arasında en yüksek dönüşmeyi sağlamıştır.



**İNGİLİZCE ÖZET**  
**INVESTIGATION OF CATALYTIC ACTIVITY AND SELECTIVITY ON**  
**CuO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> COMPOSITE CATALYST PROMOTED WITH CoO<sub>x</sub>**

**Emel ÖZDEMİR**

**Keywords:** CuO<sub>x</sub>-CoO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalyst, Co-precipitation, CO Oxidation, Drying, Aging, Mixture Design.

**Abstract:** In this study the preparation conditions of CuO<sub>x</sub>-CoO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts prepared for preferential oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen were developed. In the first part of the study, catalysts were prepared at different metal content by using co-precipitation method and mixture design was used in the experimental design in order to obtain optimum metal loading. Cu, Co, Ce metal contents of the catalysts were 0-16,67-33,33-50-66,67-100 per cent. Activity tests were performed in a microreactor flow system the presence of feed gas containing 1 vol.% CO, 1 vol.% O<sub>2</sub>, 10 vol.% H<sub>2</sub>O, 60 vol.% H<sub>2</sub>, 25 vol.% CO<sub>2</sub> and balance He. W/F ratio was 1 mg.min/ml and reaction temperature was 150 °C for all the experiments. 16,67 wt.% Cu, 16,67 wt.% Co and 66,66 wt.% catalyst gave complete CO conversion. In the second part of the study, the effect of ageing and drying conditions (while preparing CuO<sub>x</sub>-CoO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts by co-precipitation method) on catalyst properties and activities were investigated. Ageing of the catalysts were performed at 20-50-70 °C during 0-1-3-5 hours. The highest conversion was obtained at the catalyst which was prepared at 70 °C without ageing. Drying was performed at 80-100-120 °C during 12-24-48 hours. Also, the effect of drying in vacuum or atmospheric pressure of catalysts on the properties and activities were investigated. The catalyst which was dried at 120 °C during 12 hours at atmospheric pressure gave the highest conversion among the others.

## 1. GİRİŞ

Geleceğin temiz enerji kaynağı olarak düşünülen yakıt pilleri için son derece zehirleyici etkiye sahip olan karbon monoksitin düşük sıcaklıklarda katalitik oksidasyonu ilk olarak 1960'lı yıllarda incelenmeye başlanmış ve özellikle son yıllarda araştırmalar giderek artmıştır [1]. Yakıt pili teknolojisinde en çok sözü edilen polimer elektrolit membran yakıt pilleri için üretilen hidrojen yakıtı depolama sorunu nedeniyle üretildiği anda kullanılmalıdır [2]. Fakat H<sub>2</sub> üretimi esnasında gaz karışımında önemli oranlarda CO bulunmakta bu da yakıt pilinin elektroduna zarar vermektedir. Genel olarak reforme edilmiş gaz % 0,5-2 oranında CO içermektedir. 80-200°C arasındaki sıcaklıklarda CO'nin seçimli oksidasyonu ile bu oran ppm seviyelerine düşürülmektedir [3]. CO'nin hidrojen zengin ortamda seçimli oksidasyonu en basit ve etkili giderme yöntemidir [4].

Bu süreç için kullanılan katalizörler soy metal temelli katalizörler, zeolit destekli platin katalizörleri, metal oksit destekli altın katalizörleridir. Altın temelli katalizörlerin platin katalizörlerine göre daha etkin olması fakat buna rağmen besleme akımının CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O içermesi durumunda etkinliğini kaybetmesi ve maliyetinin yüksek olması nedeniyle araştırmalar geçiş metal oksit katalizörlerine yoğunlaşmıştır [5]. Özellikle CuO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> temelli katalizörler düşük sıcaklıkta daha etkin ve daha seçici özellik göstermektedir. Bakır oksitler CeO<sub>2</sub> ile etkileşerek CeO<sub>2</sub>'nin fiziksel özelliklerini geliştirmektedir [6].

Etkin bir katalizör hazırlamak için özellikleri daha önceden belirlenmiş ve deneysel olarak uygulanmış yöntemleri kullanmak büyük önem taşımaktadır. Katalizör hazırlamada çok farklı yöntemler kullanılmasına rağmen daha çok birlikte çöktürme ve emdirme yöntemleri tercih edilmektedir. Birlikte çöktürme yönteminde oluşan kristal yapıları sıra ile çöktürme yöntemiyle hazırlananlara göre daha küçük olmaktadır. Çökeltme sonucunu etkileyen faktörler sıcaklık, karıştırma şekli ve hızı, çökelticilerin eklenme şekli ve hızı, çözeltilerin iyonik derişimi, pH, işlem zamanıdır.

Katalizör parçacıkları arasında kararlı bir yapı oluşması, etkin yüzeylerin dağılımının kararlı olması ve istenen büyüklüklerde oluşum sağlanabilmesi yönünden çöktürme yöntemi daha avantajlıdır [7].

Katalizör hazırlanmasında istenilen özellikleri sağlayabilecek en uygun katalizörü sağlamak amacıyla deneysel tasarım yöntemleri sıkça kullanılmaktadır. Deneysel tasarım deneylerin planlanması ve uygulanması hakkında bilgi vermekle birlikte sistematik açıdan çözüm bulmada fayda sağlamaktadır [8]. Hazırlama etkenleri ile cevap arasında matematik model kurularak sürecin davranışı belirlenebilmektedir. Deneysel tasarımın uygulamalarından biri olan karışımların tasarımı yöntemi karışımların bileşiminin değiştirilmesinin karışımların özelliklerini ve süreci nasıl etkileyeceği hakkında bilgi vermektedir [9].

Bu çalışmada düşük sıcaklıkta hidrojen zengin ortamda CO oksidasyonu için etkin bir katalizör geliştirmek amacıyla birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak  $\text{CuO}_x\text{-CoO}_x\text{-CeO}_2$  katalizörleri hazırlanmıştır. İlk aşamada katalizördeki metal bileşiminin eniyilemesi deneysel tasarım yöntemlerinden karışımların tasarımı yöntemi kullanılarak yapılmıştır. İkinci aşamada ise en iyi katalizörün hazırlama etkenlerinden olgunlaştırma ve kurutma koşulları değiştirilerek etkinlik ve seçimlilikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Bölüm 2’de yakıt pili teknolojisi, CO oksidasyonu ve oksidasyonda kullanılan katalizörler, katalizörleri hazırlama ve özelliklerini belirleme yöntemleri ve son olarak eniyileme amacıyla kullanılacak olan deneysel tasarım yöntemi hakkında bilgi verilmiştir. 3. bölüm çalışmanın amacının, deneylerde kullanılan kimyasalların ve sistemlerin, katalizör hazırlama reçetesinin ve eniyileme deneyleri ile tepkime koşullarının verildiği bölümdür. Son olarak bölüm 4 elde edilen sonuçları ve gelecekte yapılması önerilen çalışmaları içermektedir.

## 2. KAYNAK ÇALIŞMASI

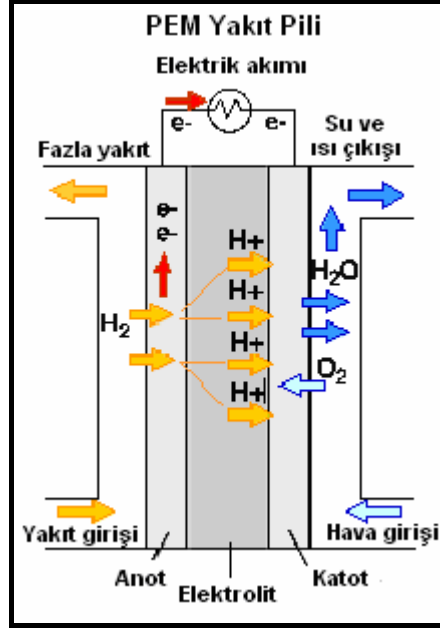
### 2.1 Hidrojen ve Yakıt Pili Teknolojisi

Son yüzyılda elektrik enerjisi ihtiyacının hızla artması kullanılan kaynakların tükenmesine neden olmaktadır. Enerji üretiminde kullanılan kaynaklar göz önüne alındığında katıların (kömür) yerini sıvı yakıtlar (petrol) ve son olarak gaz yakıtlar almıştır. Katı ve sıvı yakıtların çevreyi kirletmesi ve bulunabilirliğinin azalması nedeniyle hidrojen alternatif bir yakıt kaynağı haline gelmektedir. Gerek çevre dostu ve gerekse yenilenebilir olması nedeniyle hidrojen, enerji kaynaklarındaki sistemli değişimde en önemli yere sahip olmuştur. Hidrojeni yakıt olarak kullanan alternatif teknolojilerden biri olan yakıt pili son yılların yoğun olarak çalışılan konularından biridir [10].

Yakıt pilleri kimyasal enerjiyi elektrik ve ısı enerjisine çeviren elektrokimyasal cihazlardır [11]. Temel olarak yakıt pilinde yanma süreci olmaksızın yakıt ve oksitleyici maddenin molekülleri arasında elektrokimyasal olaylar meydana gelerek yakıt hücresinde kimyasal olarak depolanan enerji elektrik akımına çevrilmektedir [12]. Uzay, otomotiv sanayi, bilgisayar, tıbbi cihazlar gibi çeşitli güç gerektiren uygulamalarda kullanılabilen yakıt pilleri, içerisinde bulunan elektrolitin türüne göre sınıflandırılmaktadırlar. Bunlardan proton elektrolit membran (PEM) yakıt pilinde yakıt olarak hidrojen ve elektrolit olarak ince bir polimer zar kullanılmaktadır [11]. PEM yakıt hücresinin sahip olduğu zar protonları geçirmesine karşın elektronları geçirmeyen bir özelliğe sahiptir.

Temel olarak PEM yakıt pillerinde hidrojen gazı anottan beslenmekte ve bu kısımda hidrojen iyonlarına ayrışmaktadır. Proton ve elektronlarına ayrışan hidrojenin protonları zardan geçerek katoda ulaşırken, elektronları dış akım yaratarak güç oluşturmaktadırlar. Diğer yandan oksijen hava olarak katoda beslenmektedir. Bu kısımda elektronları ve protonları oksijen ile birleşen hidrojen suyu oluşturmaktadır.

PEM yakıt pillerinde tepkimeyi hızlandıran elektrotta bulunan ince tabaka halindeki platindir. Şekil 2.1.de PEM yakıt hücresi görülmektedir [13].



Şekil 2.1 Proton Değişim Membran Yakıt Pili [14]

Yakıt pilindeki tüm bu olaylar 80°C’de ve 0,1-1 MPa basınç aralığında gerçekleşmektedir. Tablo 2.1’de PEM yakıt pilinin bileşenleri ve işletme koşulları verilmektedir. Yakıt olarak hidrojenden başka metanol de kullanılmaktadır. Fakat taşınma kolaylığı, taşınma sırasında enerji kaybının az olması, kullanım alanının fazlalığı hafif ve ekonomik olması gibi özellikleri nedeniyle daha çok hidrojen tercih edilmektedir. Bütün bu özelliklere sahip olan hidrojen fosil yakıtlar ve biyokütle gibi değişik hammaddelerden üretilebilmektedir [15].

Tablo 2.1: PEM yakıt pili bileşenleri ve işletme koşulları [11]

Özellik	PEM yakıt pili
Anot	Pt ya da Pt/C
Katod	Pt ya da Pt/C
Basınç, MPa	0,1-1
Sıcaklık, °C	70-90
Elektrolit	Nafyon
Yakıtın içermesi gereken CO miktarı, ppm	0 ya da <1

## 2.2 Karbonmonoksitin PEM Yakıt Piline Etkisi

Düşük ve normal sıcaklıklarda çalışan yakıt pillerinde ideal yakıt hidrojenidir. Bu amaçla kullanılacak hidrojen çeşitli yöntemlerle elde edilebilmektedir. En önemli üretim kaynakları su, hava, kömür, doğal gazdır. Fosil yakıtlardan gazlaştırma ve dönüştürme ile hidrojen üretimi yaygın olarak kullanılan üretim yöntemleridir. Hidrojen elektroliz ile sudan, odun, buğday sapı ve pamuk sapı gibi lignoselülozik maddenin ya direkt buharlaştırılması ya da hızlı bir piroliz ile elde edilen yağların katalitik buhar dönüştürülmesi ile elde edilebilmektedir.

Metanın buhar ile dönüştürülmesi endüstriyel ölçekte hidrojen üretiminde kullanılan standart bir yöntemdir. Yine hidrokarbonların kısmi oksidasyonu ve ototermal dönüştürme ile hidrojen üretmek mümkündür [13].

Üretilen hidrojen farklı yollardan elde edildiği için farklı saflıklara sahip olmaktadır. Yakıt piline beslenen hidrojenin saf olması istenen bir özelliktir. Dönüştürme ve su gazı dönüşümü ile elde edilen hidrojenin yanında karbonmonoksit, karbondioksit gibi safsızlıklar da oluşmaktadır. Su gazı dönüşümünde çıkan gazın içerisindeki CO konsantrasyonu %1–2 oranındadır [12]. Gaz akımındaki en düşük miktarlardaki CO bile, PEM yakıt pilindeki platin katalizörü üzerine adsorplanmakta ve hidrojenin tepkimeye girmesi için gerekli olan etkin merkezleri bloke etmekte ve oksidasyonunu engellemektedir [12].

Karbonmonoksitin Pt katalizörü zehirlenme derecesi sıcaklığa ve CO derişimine bağlıdır. Yakıt pilinin işletme sıcaklıklarında karbonmonoksitin Pt katalizörünün yüzeyini kaplama oranı (0.98-1.00) oldukça yüksektir.

Yapılan çalışmalarda gaz akımındaki karbonmonoksitin pilin performansını etkilediği gözlemlenmiştir [13]. Bu nedenle akımdaki karbon monoksitin giderilmesi (0 ya da 1 ppm'den az) gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Besleme gazındaki CO çeşitli yöntemlerle uzaklaştırılabilmektedir. Bunlar;

- Metanasyon: Karbonmonoksitin hidrojenle 2.2 eşitliği ile gösterilen tepkimeye girerek metan oluşturması olası yöntemlerden biridir. Fakat teoride yöntemin kullanılmasının bazı sakıncaları bulunmaktadır.



CO oranının % 2 olduğu düşünüldüğünde her CO molekülünün üç H<sub>2</sub> molekülü ile tepkimeye girmesi yakıt pilinin etkinliğinde azalmaya neden olmaktadır. Ayrıca tepkime karbonmonoksitten daha yüksek miktarlarda CO<sub>2</sub> içeren ortamda gerçekleşmektedir. Karbonmonoksitin karbondioksit göre çok daha düşük orana sahip olması ve CO<sub>2</sub>' in tepkimeye girme olasılığının yüksek olması CO' in metanasyonunu güçleştirmektedir.

- Seçimli oksidasyon: Metanasyonla CO' i uzaklaştırmaya alternatif yöntem oksidasyonla uzaklaştırmadır. Bu yöntemde en büyük sorun havanın belirli derişimlerde yakıt akımına eklenmesiyle karmaşıklığın artmasıdır. Tepkime (2.3) eşitliği ile gösterildiği gibidir.



Tepkimede genellikle soy metaller kullanılmaktadır. Düşük sıcaklıklarda CO soy metal yüzeyiyle güçlü bağlar kurmaktadır. Son yıllarda ise araştırmalar geçiş metal oksit katalizörlerine yoğunlaşmıştır [12].

- Palladyum membran: Yüksek saflıkta hidrojen üretimi için oldukça etkin bir yöntemdir. Palladyum yalnızca hidrojenin geçişine olanak sağlamakta, azot, karbondioksit, karbon monoksit gibi bileşenleri tutmaktadır. Palladyum saflaştırıcılarda safsızlık oranı 1 ppb'den düşüktür [16]. Yarıiletken süreçlerde tercih edilen bu yöntemin dezavantajı yüksek basınçta gerçekleşmesidir [13].

- Anot değişikliği: Karbon monoksiti uzaklaştırmanın diğer bir yolu da yakıt hücresinde CO' i tolare edebilen katalizör ve elektrodlar kullanılmasıdır. Bu yönde yapılan çalışmalarda PtRu alaşımları yüksek etkinlik göstermişlerdir [12].

Tüm bu yöntemler göz önüne alındığında CO' in hidrojenle zengin ortamda seçimli oksidasyonu ekonomik ve oldukça etkin bir yöntemdir [17].

### 2.3 CO Oksidasyonunda Kullanılan Katalizörler

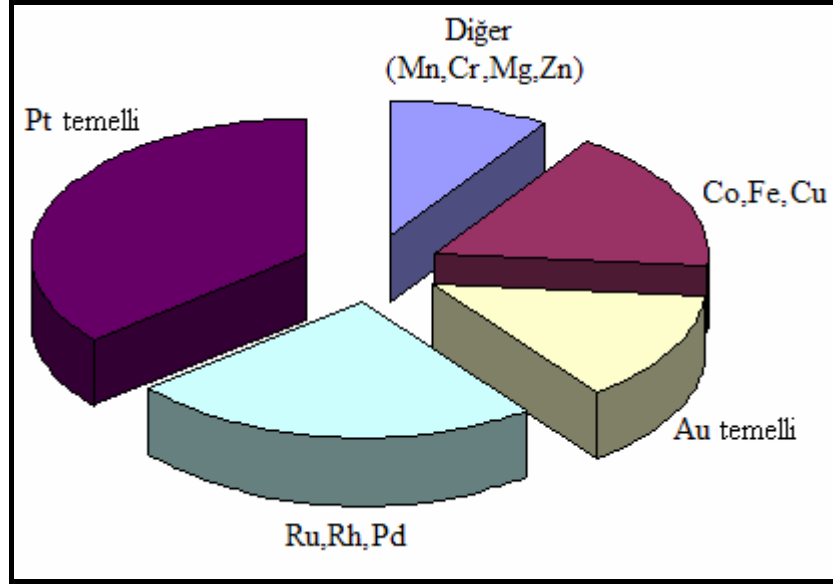
Hidrojenle çalışan polimer elektrolit membran yakıt piline beslenen yakıtın karbonmonoksitten arındırılmasında en basit ve en etkin yol hidrojenle zengin ortamda karbonmonoksitin seçimli oksidasyonudur [4]. Yakıt hücresinin verimini önemli ölçüde etkileyen karbon monoksitin oksidasyonunda kullanılacak katalizör;

- a) Yüksek CO oksidasyonu etkinliği göstermeli,
- b) H<sub>2</sub> oksidasyonuna karşı seçimliliği düşük olmalı,
- c) Yakıt pilinin çalışma sıcaklığının 80-100°C aralığında olması nedeniyle CO oksidasyonu tepkimesi düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmeli,
- d) Besleme akımının CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O içermesi dolayısıyla etkinlik kaybına karşı dirençli olmalıdır [5].

En etkin CO oksidasyonu katalizörü elde etmek amacıyla yapılan çalışmalarda seçimli CO oksidasyonu katalizörlerinin katalitik özellikleri ve yapılarına göre genel olarak 3 grupta toplandığı görülmektedir (Şekil 2.2)[18].

- i. Altın temelli katalizörler: En etkin CO oksidasyonu katalizörü olarak bilinen destekli altın katalizörleri PEM yakıt pillerinin çalışma sıcaklıklarında (353-403K) çok yüksek etkinlik göstermektedirler. Bununla birlikte yapılan çalışmalar, destekli altın katalizörlerinin CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O' ya karşı dirençli olmadıklarını ortaya koymaktadır [3,4,17].



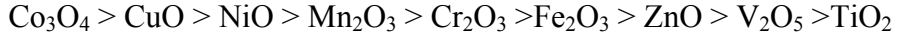


Şekil 2.2: Son 30 yıl içinde makalelerde yer alan CO katalizörleri [18]

- ii. Soy metal katalizörleri: Kaynaklarda sıkça rastlanan seçimli CO oksidasyonu katalizörlerinden biri de soy metal katalizörleridir. 423-473K sıcaklık aralığında yüksek etkinlik göstermelerine karşın seçimlilikleri düşüktür [3,17].
- iii. Metal/Metal oksit katalizörleri: Son yıllarda seçimli CO oksidasyonu katalizörleri üzerine yapılan araştırmalar, soy metallerin oldukça pahalı ve doğada az bulunmaları nedeniyle metal ve metal oksit katalizörlerine yoğunlaşmıştır [19]. Metal oksitler yüksek kararlılık ve yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle hem katalizör hem de destek maddesi olarak kullanılabilir. Özellikle bakır oksit katalizörleri, birim yüzey alanda platin gibi soy metal katalizörleri ile benzer etkinlik göstermektedir [19-21]. CO oksidasyonunda kullanılan en reaktif metal oksit katalizörleri nikel ve kobalt oksit gibi p-tipi yarı iletken karakterdeki katalizörlerdir [22]. Seryum oksit ise oksijen depolayabilme ve ısıl denge sağlaması nedeniyle kaynaklarda oldukça sık rastlanan destek maddelerinden biridir. Bu destek maddesinin bakır oksitle etkileşimi kuvvetli olduğu kadar besleme akımındaki suya yüksek oranda direnç göstermektedir [19].

### 2.3.1 Kobalt (Co) içerikli katalizörler

Metal oksitlerin etkinlikleri metal oksit içindeki oksijen bağlarının kuvvetine bağlıdır. Bu nedenle farklı metal oksitler üzerinde gerçekleşen CO oksidasyonunun etkinliği de farklıdır. Bu etkinlik sırası:



şeklinde belirtilmiştir [10]. Yüksek oksijen bağ kuvvetine sahip kobalt oksit düşük sıcaklıklarda CO oksidasyonunda oldukça etkindir [10,23,24]. Kobalt oksitin farklı yapılarının, yüzey alanı ve CO oksidasyonu üzerinde büyük etkileri bulunmaktadır [21]. Kobalt iyonlarının oksidasyon seviyesindeki artış katalitik etkinlikte artışa neden olmaktadır [25]. Düşük sıcaklıklarda (77 K gibi)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  üzerine fiziksel olarak adsorplanan CO, oda sıcaklığında fiziksel ve kimyasal olarak adsorplanmakta ve böylece oksidasyonda yüksek etkinlik göstermektedir [24]. Karbon monoksitin küçük dipol momenti ve zayıf elektron verici olması nedeniyle CO metal oksit yüzeye tutunmak için bağ yapmamış  $\pi$ -orbitali içeren bir katyon kullanmaktadır. Kristal yapısından dolayı katalizörün yüzey katmanında bulunan  $\text{Co}^{+3}$  katyonları bağ yapar ve  $\text{Co}^{+3}$ 'ün  $\text{Co}^{+2}$ 'ye indirgenmesini sağlar. Yüzeye tutunan CO kafes yapıdaki oksijen ile tepkimeye girerek  $\text{CO}_2$  moleküllerini oluşturur. Diğer yandan kuvvetli bir elektron alıcı olma özelliğine sahip oksijen ve hem moleküler ( $\text{O}_2^{-x}$ ) hem de atomik ( $\text{O}^-$  ve  $\text{O}^{2-}$ ) şekilde yüzeye tutunur ve kobalt tekrar yükseltgenerek  $\text{Co}^{+3}$  katyonunu oluşturur. Bu nedenle  $\text{Co}_3\text{O}_4$  yapısı indirgenme-yükseltgenme tepkimelerinde daha etkindir [23,26].

Kobalt oksitin farklı destek maddeleri üzerine yüklenmesi ve katkı maddelerinin eklenmesi katalizörün yüzey ve katalitik özelliklerini arttırmaktadır [23,25,27]. Destek maddesi olarak çoğunlukla alümina kullanılmasına karşın silika, zeolit, magnezyum oksit, titanyum oksit, seryum oksit gibi desteklerin kullanıldığı çalışmalara da rastlanmaktadır [21,25,28-30]. Etkin fazların sayısı, inert ve yüzey alanı geniş destek üzerine kobalt oksitin yüklenmesi ile artmaktadır [21]. Son yıllarda yapılan araştırmalar seryum oksit içeren kobalt oksit katalizörlerinin alümina destekli katalizörlerden daha etkin olduğunu göstermiştir. Oksijen depolama

kapasitesi yüksek olan seryum oksit ile kobalt oksitin etkileşimi katalizörün etkinliğini arttırmaktadır[26].  $\text{Co}_3\text{O}_4$  çoğunlukla katkı maddesi olarak kullanılmasına karşın Tang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada destek maddesi olarak kullanılmıştır. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan geniş yüzey alanına sahip  $\text{Co}_3\text{O}_4$  katalizörünün üzerine % 20 oranında  $\text{CeO}_2$  emdirilmiştir. En yüksek dönüşmeyi sağlayan katalizör 200 °C'de indirgeme yapılan katalizördür. Bu katalizör en geniş yüzey alanına sahiptir [31].  $\text{Co}_3\text{O}_4$  destek maddesi olarak kullanıldığı diğer çalışma ise Xiuyan ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmadır. Bu çalışmada farklı Ce miktarlarındaki  $\text{CeO}_2$ - $\text{Co}_3\text{O}_4$  katalizörünün CO oksidasyonundaki performansı incelenmiştir. Ce/Co oranı 1/16 olan katalizör ile oda sıcaklığında % 77 ve 45°C'de % 100 dönüşme sağlamıştır [32].

Destekli  $\text{Co}_3\text{O}_4$  katalizörlerine katkı maddesi eklenmesi ile geçiş metal oksiti destek yüzeyinde daha düzgün dağılmakta ve ısıl kararlılığı artmaktadır [29,33]. Oksidasyon sürecinde oksijen türleri öncelikle katkı maddeleri(özellikle soy metaller) ile fazla oksijen ise yakın kobalt fazlarından uzaktaki fazlara doğru hareket etmektedir. Oksijenin bu yayılım etkisi CO oksidasyon tepkimesinin aktivasyon enerjisini düşürmektedir [26]. En düşük etkinliğe sahip olan silika destekli  $\text{Co}_3\text{O}_4$  katalizörlerine katkı maddelerinin eklenmesi ile düşük sıcaklıklarda CO oksidasyonu dönüşmesinin arttığı gözlenmiştir [21,28].

### **2.3.2 Bakır (Cu) ve Seryum (Ce) içerikli katalizörler**

Son yıllarda soy metal katalizörlerinin pahalı olmaları dolayısıyla, geçiş metal oksitleri gibi oksidasyon süreçlerinde yüksek etkinlik ve seçicilik gösteren, daha ucuz katalizörlere yönelik araştırmalar artmıştır. Bu özelliklere sahip bakır içerikli katalizörler ile yapılan çalışmalar genellikle desteksiz bakır oksit katalizörleri, destekli bakır oksit katalizörleri ve destekli bakır metali katalizörleridir [34]. Termodinamik açıdan bakır üç oksidasyon seviyesine sahiptir(Cu, CuO ve  $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Bakır oksit türlerinin etkinliği, oksidasyon seviyelerine ve yüzeydeki kafes yapıdaki oksijen iyonlarının sayısına bağlıdır. Kafes yapıdaki oksijeni kolayca tutma ve serbest bırakma özelliği nedeniyle  $\text{Cu}_2\text{O}$  diğer iki Cu türlerine göre oksidasyonda daha yüksek etkinlik göstermektedir [35,36].

Diğer yandan heterojen katalitik tepkimeler için en önemli destek maddelerinden biri olan seryum oksit üzerinde metal/metal oksit iyi dağılım göstermektedir [37,38]. Termodinamik ve termal açıdan çok kararlı bir yapıdaki seryum oksitin yüksek oranda oksijen değişimi özelliği nedeniyle oksidasyon seviyeleri( $Ce^{+3}$  ve  $Ce^{+4}$  iyonları arasında) birbirine tersinir şekilde dönüşmektedir [39-41].  $CeO_2$ 'nin kafes yapısına  $Si^{+4}$ ,  $Th^{+4}$ ,  $Zr^{+4}$ ,  $Y^{+3}$ ,  $La^{+3}$ ,  $Sc^{+3}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  gibi kationların eklenmesiyle fiziksel özelliklerinde gelişme meydana gelmektedir. Yüksek oksijen hareketliliği, destek-metal arasındaki güçlü etkileşim ve değiştirilebilir özellikleri seryum oksiti daha da ilgi çekici hale getirmektedir [42-44].

Ko ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada hidrojen zengin CO oksidasyonu için metal oksit ( $CoO$  ve  $CuO-CeO_2$ ), destekli altın ( $Au/\gamma-Al_2O_3$ ,  $Au/CuO$ ,  $Au/CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ ,  $Au/CuO-CeO_2$  ve  $Au/CeO_2$ ) ve destekli Pt katalizörleri ( $Pt/\gamma-Al_2O_3$ ,  $Pt-Ni/\gamma-Al_2O_3$ ,  $Pt-Co/\gamma-Al_2O_3$ ) hazırlamışlardır.  $CuO-CeO_2$  katalizörleri düşük sıcaklıkta CO oksidasyonunda yüksek seçicilik göstermiştir.  $CuO-CeO_2$  katalizörlerine Pt, Ru, Ni ve Co eklenmesi  $CO_2$  seçiciliği üzerinde önemli etkiler yaratmamıştır[45].

Destekli bakır oksit katalizörleri CO oksidasyonunda (genellikle  $200^\circ C$  nin üzerindeki sıcaklıklarda) oldukça yüksek etkinliğe sahiptir [34,35,46]. Kaynaklarda  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $ThO_2$  ve  $Al_2O_3$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MgO$  gibi desteklerle hazırlanmış  $CuO$  katalizörleri ile ilgili çalışmalara rastlanmakla birlikte seçimli CO oksidasyonu için yüksek etkinlik ve seçimlilik yönünden önerilen  $CuO-CeO_2$  katalizörü uygun görülmektedir [4,20,35,39,47-49].  $CuO-CeO_2$  katalizörleri Pt temelli katalizörlere göre daha düşük sıcaklıklarda daha seçici ve etkindir [4-6,19,46]. Etkin bir destek olan seryum oksit metal oksitle sinerjik etki yaratarak, katalitik özellikleri artırmakta dolayısıyla  $CuO-CeO_2$  katalizörü üzerinde gerçekleşen CO oksidasyonunun verimini arttırmaktadır [43,50-52]. Bakırla  $CeO_2$  arasında elektronik bir etkileşimin tepkime sıcaklığını düşürücü rolü olduğu bilinmesine karşın metal iyonlarıyla  $CeO_2$  arasında nasıl bir ilişki olduğu ve destekli bakır türlerinin CO oksidasyonundaki görevi tam olarak anlaşılammıştır[51,53]. CO oksidasyonunun metal-destek arayüzeyinde gerçekleştiği yaygın kanılardan biridir. CO'nin indirgeyici olduğu yüzey tepkimesinde  $CeO_2$  indirgenmektedir. Diğer bir deyişle destek maddesinin sahip olduğu oksijen arayüzeydeki metal taneciklerinin üzerine adsorplanmış CO'yi oksitlemektedir. Ek

olarak bu konuda yapılan diğer çalışmalarda ise seryum iyonlarına göre nispeten daha küçük olan  $\text{Cu}^{+2}$  iyonlarının seryumun kafes yapısının içine girdiği ve oksidasyona katkısı olduğu görülmüştür[43]. Bakır türlerinin dağılımındaki ve morfolojideki bu değişim katalitik etkinliği etkileyen en önemli faktörlerdir [53].

Son zamanlarda  $\text{CuO}_x\text{-CeO}_2$  katalizörleri üzerine yapılan çalışmalar destek maddeleri kullanılarak katalizörün özelliklerini geliştirme yönündedir. Zirkonyum oksitle desteklenmiş  $\text{CuO}_x\text{-CeO}_2$  katalizörleri katalizörün redoks özelliklerini geliştirmekle birlikte oksijen depolama kapasitesini de artırmaktadır [20]. Büyük gözenek yapısı nedeniyle yaygın kullanım alanına sahip olan alumina üzerinde seryum oksit ile güçlü etkileşimi olan bakır oksit türleri iyi dağılım göstermekte böylece katalizörün etkinliği artmaktadır [54]. Chen ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada farklı oranlarda Ce ve Zr içeren katalizörlere yine farklı oranlarda CuO eklenmiş ve CO oksidasyonundaki etkinlikleri incelenmiştir. % 7 CuO içeren  $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$  katalizörü 95 °C’de % 100 dönüşme sağlamıştır. Besleme akımına  $\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{CO}_2$  eklenmesi ile dönüşme sıcaklığı 45 °C artmıştır [20].  $\text{ZrO}_2$  desteği ile yapılan çalışmalardan biri de Wang ve arkadaşlarının  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  üzerine desteklenmiş CuO’ in miktarını, kalsinasyon sıcaklığı ve zamanını inceledikleri çalışmadır. 400, 500, 600 ve 800 °C’de kalsine edilen  $\text{CuO-Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  katalizörleri 180–230 °C sıcaklık aralığında tam CO dönüşmesi göstermiştir. Ayrıca 600 °C’de kalsine edilen % 5 CuO-  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  katalizörleri % 5 CuO- $\text{CeO}_2$  katalizörlerine göre daha yüksek sıcaklıkta % 100 dönüşme sağlarken, daha iyi ısı direnç göstermiştir [55].

$\text{CeO}_2$ ’ nin redoks davranışlarını Sn ile geliştirmeyi hedefleyen Chen ve arkadaşları % 7 CuO içeren  $\text{Ce}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2$  katalizörünün % 7 CuO- $\text{CeO}_2$  katalizöründen daha etkin olduğunu bulmuşlardır.  $\text{CuO-Ce}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2$  katalizörü 80-85 °C sıcaklık aralığında % 100 CO dönüşmesi göstermiştir. Ancak  $\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{CO}_2$  ortamında tam dönüşme sıcaklığı 60 °C artmıştır. Katalizörün seçiciliği ise % 100’den % 94’ e düşmüştür [39]. Lin’in yapmış olduğu benzer çalışmada ise % 6 CuO içeren  $\text{CuO/Ce}_{0,7}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$  katalizörü CO oksidasyonunda yüksek etkinlik göstermiştir.  $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  içermeyen ortamda tam dönüşme 90 °C’de sağlanmıştır. CO oksidasyonu için gerekli etkin siteleri oluşturmak için çok az miktarda CuO eklenmesi yeterli olduğu, fazla CuO’ in

ise etkinliğe çok az katkısı olan yığın CuO parçacıkları oluşturduğu görülmüştür [56].

Bunların dışında tabmilyum oksitin kullanıldığı sistemlere rastlanmaktadır. TbO kullanımı etkinlikte gözle görülür bir artışa neden olmamıştır. Martinez-Arias ve arkadaşları Zr ve Tb destekli katalizörler hazırlayarak CO oksidasyonundaki davranışlarını incelemişlerdir. Buna göre Zr içeren katalizörler Tb içeren katalizörlere göre daha yüksek etkinlik ve daha düşük seçicilik göstermişlerdir. 300–500 °C tepkime sıcaklıklarında Tb ve Zr katalizörlerinde % 100 dönüşmeye ulaşamamıştır [17].

### **2.3.3 Bakır ve Kobalt içerikli katalizörler**

Bakır ve kobalt oksit katalizörleri yüksek seçicilik ve etkinliğe sahip yükseltgenme-indirgenme katalizörleridir. Destek maddelerinin üzerine yüklenen metal oksitlerin redoks özelliklerine ve oksijen hareketliliğine doğrudan etkisi olmasa da yapısal ve elektronik açıdan katkıda bulunduğu bilinmektedir. İki ya da daha fazla elementin birleştirildiğinde yarattığı etkileşimle katalizörün etkinliğinin arttığı göz önüne alınırsa, bakır oksitin arayüzeyde iki metal arasında etkin merkezler oluşturmak amacıyla oksijen boşluklarını kolayca doldurabilme yeteneği, kobalt oksitin ise düşük sıcaklıklarda CO oksidasyonunu gerçekleştirebilmesi bu iki metal oksitin birlikte CO oksidasyonunda oldukça yüksek etkinlik sağlayacağını göstermektedir [40,57].

Sıcaklık ve oksijenin kısmi basıncına bağlı olarak bakırın oksidasyon seviyesi CuO, Cu<sub>2</sub>O ve Cu arasında, kobaltın Co, CoO ve Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> arasında değişmektedir. Oksit yapılarının farklı olmasının katalizörün etkinliği ve seçiciliği üzerinde önemli etkileri bulunmaktadır [57].

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yapısı bazı CuO kristallerini örterek tanecik büyümesini engellemekte böylece katalizörün kararlı halde kalmasını sağlamaktadır [58]. Bakır ve kobalt oksitin katalitik özellikleri kullanılan destek maddesine bağlıdır. Farklı destek maddeleri üzerine aynı miktarlarda yüklenmiş bakır-kobalt oksitleri yüzeyde farklı etkin faz

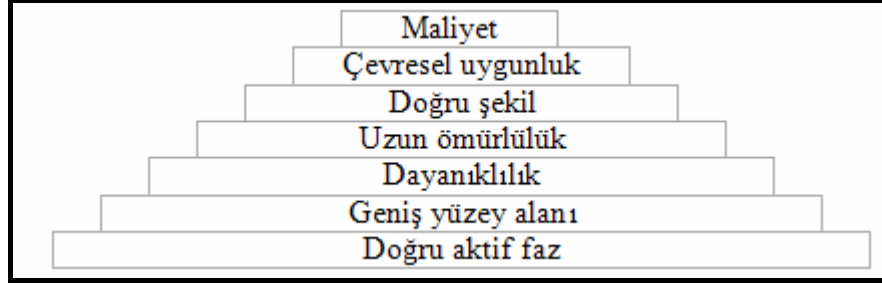
derişimine sahiptir.  $Al_2O_3$  ve  $MgF_2$  destekleri ile yapılan çalışmalarda alumina üzerinde aktif bakır ve kobalt fazlarının daha az olduğu gözlenmiştir.  $MgF_2$  destekli katalizörlerde yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında sinterleşme gözlenirken alumina destekli katalizörlerde kalsinasyon sıcaklığı ile etkinlik artmıştır. Ayrıca katalizörün etkinliğinin kobalt derişimine bağlı olduğu bulunmuştur [59].

Kimyasal ve termal açıdan oldukça kararlı bir yapıya sahip olan seryum ile bu iki metal oksitin birleştirildiği sistemlerle ilgili yapılan alışmardan biri alumina destekli bakır ve seryum oksit katalizörüne farklı miktarlarda eklenen kobaltın etkisinin gözlenmesi yönündedir. Az miktarlarda kobalt eklenmesi oksidasyon sıcaklığını düşürmekte ve etkinliği arttırmaktadır [40]. Kibar' ın yapmış olduğu çalışmada ise ağırlıkça % 20 Cu, % 20 Co ve % 60 Ce içeren birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış  $CuO_x-CoO_x-CeO_2$  katalizörlerinin hazırlama koşullarının (pH ve çöktürme sıcaklığı) CO oksidasyonunun verimine etkisi incelenmiştir. CO oksidasyonu dönüşmeleri ile yapılan eniyileme sonucunda pH 10 ve  $T=37,5$  °C'de hazırlanan katalizörün en iyi katalizör olduğu sonucuna varılmıştır. En iyi katalizör belirlendikten sonra tepkime sıcaklığı, W/F oranı ve besleme akımındaki  $CO_2$  ve  $H_2O$ ' nun etkisi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Buna göre, tepkime sıcaklığı artıa dönüşme artmış ve 150 °C tepkime sıcaklığında tam dönüşme sağlanmıştır. Ayrıca W/F oranının artması ile yine dönüşmede artma gözlenmiştir.  $CO_2$  ve  $H_2O$  ise etkinlik ve seçimliliği azaltma eğilimi göstermiştir [60].

#### **2.4 Katalizör Hazırlama Yöntemleri ve Özelliklerinin Belirlenmesi**

Kimya endüstrisinde geniş bir kullanım alanına sahip olan katalizörlerin etkinliklerini uzun süre koruyabilmeleri yapılan araştırmaların temelini oluşturmaktadır. Bilindiği gibi katalizörler tepkimenin hızını önemli ölçüde arttırmakta ayrıca istenen ürünün elde edilmesine de büyük katkı sağlamaktadırlar. Tepkimelerde üstlendikleri bu önemli roller katalizörlerin hazırlanma koşullarının da ne denli önemli olduğunu göstermektedir. Uzun yıllar tecrübeye dayalı olarak ampirik yöntemlerle hazırlanan katalizörlerin gelişme hikayesi 1909'da amonyak sentezi için katalizör geliştirilmesiyle başlamıştır. Günümüzde çeşitli alanlarda kullanılmak üzere yeni katalizörler geliştirilmekte ve hazırlama koşullarının

katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine etkileri incelenmektedir [61]. En iyi ürün verimini sağlamak amacıyla geliştirilen katalizörlerin sahip olması gereken özellikler Şekil 2.3'te gösterilmektedir.



Şekil 2.3: Katalizörün sahip olması gereken özellikler [62]

Hazırlama yöntemlerinin ve koşullarının katalizörün fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve dolayısıyla etkinlik ve seçimliliklerine büyük etkisi bulunmaktadır. Çoğu zaman bir sanat olarak ifade edilen katalizör hazırlamada belirli basamaklar takip edilmektedir [63]:

- i. Emdirme, çöktürme, iyon değişimi vs. gibi yöntemlerle metal tuzlarının destek üzerinde dağılımının sağlanması.
- ii. Kurutma ve kalsinasyon
- iii. İndirgeme

Katalizörlerin hazırlanmasında en sık kullanılan yöntemler emdirmeye ve çöktürme/birlikte çöktürme yöntemleridir. Emdirme yöntemi katalizör hazırlanmasında kullanılan en kolay yöntemdir, ancak özellikle yüksek metal içeriğine sahip katalizörlerde kararlılık, ürünün homojenliği ve nano-büyükte metal kristallerin elde edilmesi yönünden birlikte çöktürme daha iyi bir yöntemdir [7]. Sınırlı sayıda uygulama alanı bulan diğer yöntemlerden bazıları ise ısıl füzyon, iyon değişimi, katı-sıvı özütleme, sol-gel ve ıslak karıştırma [64].



#### 2.4.1 Birlikte çöktürme yöntemi ile katalizör hazırlanması

Sıvı bir çözeltiliden katı elde etme yöntemi olarak tanımlanan çöktürme yöntemi en çok tercih edilen yöntemlerden biridir. Tek bileşenli, destekli ya da çok bileşenli katalizörler hazırlanabilmesine olanak sağlayan bu yöntem metal veya bileşiklerin çözeltilerinin karıştırma yardımıyla hidroksit ve/veya karbonatları şeklinde çöktürülmesi esasına dayanmaktadır [7,63]. Başlangıç maddelerini seçmede en büyük etken bulunabilme ve suda çözünme özellikleridir. Halojenler genellikle zehirleyici etkilere sahiptir. Sülfatlar sülfütlere dönüşerek metal katalizörleri zehirleyebilirler. Bu nedenle metal nitratlar tercih edilir. Bu maddeler hem ucuz hem de suda çözünürlükleri yüksek olan maddelerdir [63,65].

İki ya da daha fazla bileşene sahip katalizörlerin çöktürme yöntemiyle hazırlanması “sıra ile çöktürme” ya da “birlikte çöktürme” şeklindedir. Birlikte çöktürme yönteminde oluşan kristallerin boyutları, sıra ile çöktürme yöntemiyle hazırlananlara göre daha küçük olmaktadır [7]. Bir kristal katının çökmesi üç adımda gerçekleşmektedir.

- i. Aşırı doyma
- ii. Çekirdek oluşumu
- iii. Büyüme

İlk adımda sistem kararsız yapıdadır. Çökme küçük etkiler sonucu oluşur. Sıcaklık değişimi ya da çözücü buharlaşması gibi fiziksel işlemlerle veya asit-baz eklenmesi gibi kimyasal işlemlerle aşırı doyma ulaşılır. Katı fazın oluşumu ise ikinci ve üçüncü adımda gerçekleşir. Eğer ilk adımda aşırı doyma yüksekse, büyümede o kadar hızlı gerçekleşir. Bu da çok sayıda küçük taneciklerin oluşumuna neden olmaktadır [65].

Sıcaklık, karıştırma şekli ve hızı, başlangıç maddelerinin eklenme şekli ve hızı, çözeltilerin iyonik konsantrasyonu ve pH çöktürmeyi etkileyen başlıca etmenlerdir. Çöktürme yöntemi ile katalizör parçacıkları arasında kararlı bir yapı oluşmaktadır. Ayrıca tanecik boyutunun istenen büyüklükte oluşumunun sağlanması yanında

gözenek boyutunun ve dağılımının daha fazla kontrol edilebilmesi bakımından avantaj sağlamaktadır [66].

Çöktürme işleminden sonra sırasıyla süzme, yıkama, kurutma, şekil verme ve ısıtma işlemleri uygulanmaktadır. Süzme işlemi ile katı faz ile sıvı faz birbirinden ayrılır. Yıkama ile istenmeyen ve hiçbir faydası olmayan iyonik ve moleküler çözeltilerin yok edilmesi, çökeltme sonunda katı üzerinde mevcut olan ya da katı içine karışmış olan iyonların ya da adsorplanmış moleküllerin desorpsiyonu ve istenmeyen iyonların kalsinasyon ile ayrılacak diğer iyonlara değişimi gerçekleşmektedir [64]. Kalsinasyon işlemi ise gözenek boyut dağılımında değişiklik, etkin faz oluşumu, mekanik özelliklerin dengelenmesi, oksit yapıların oluşması amacıyla kırma ve eleme işleminden önce veya sonra tepkime sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda yapılmaktadır [63-65].

#### **2.4.2 Katalizörlerin özelliklerinin belirlenmesi**

Katalizör özelliklerini belirleme bir katalizörün tasarımında en önemli adımdır. Katalizörün yapısal ve elektronik özellikleri ile tepkimelerde gösterdiği etkinlik arasındaki ilişkiyi belirlemek ve hazırlanan katalizörü kontrol etmek amacıyla çeşitli yöntemlerle özellikler belirlenir. Pratikte çoğu katalizörün karmaşık yapıya sahip olmasından dolayı kimyasal ve fiziksel yapısıyla katalizörün davranışı arasındaki bağlantıyı belirlemek temel problemlerden biridir. Yüzeydeki metal atomlarının sayısının belirlenmesi, metal yüzey alanlarının ve ortalama metal tanecik boyutunun belirlenmesi için kullanılan en klasik yöntem ise kimyasal adsorpsiyondur. Kromatografik yöntemler ise katalizörün etkinliğini ve fizikokimyasal özelliklerini belirlemede tercih edilirler.

Katalizör etkinliği ve seçiciliği üzerinde büyük öneme sahip olan fiziksel özelliklerden biri toplam yüzey alanıdır. Gözenekli yapıların toplam yüzey alanını ölçmenin en temel yöntemi gazın veya sıvının katalizör yüzeyine tutunması yoluyla olmaktadır. Fakat sıvılar moleküllerinin büyüklüğü nedeniyle pek tercih edilmez [65]. Langmuir önermeleri baz alınarak sabit sıcaklıkta katı üzerinde tutunan gazın hacmi ile basıncı arasında ilişkiden elde edilen veriler kullanılarak katının yüzey

alanı hakkında bilgi edinilebilir. Brunauer, Emmett ve Teller, Langmuir önermelerini çok katlı adsorpsiyon modeli için uygulayarak ve katı üzerinde fiziksel olarak adsorplanan gaz hacmi ile adsorplayıcı maddenin toplam yüzey alanı (TYA) arasında matematiksel bir model geliştirmişlerdir. Buna göre;

$$\frac{P}{V(P_o-P)} = \frac{1}{c \cdot V_m} + \left[ \frac{(c-1)}{c \cdot V_m} \right] \frac{P}{P_o} \quad (2.4)$$

denkliği yazılabilir.  $\frac{P}{P_o}$  'a karşılık  $\frac{P}{V(P_o-P)}$  doğrusal olarak çizildiğinde eğim ve

kesim noktasının yardımıyla  $V_m$  ve  $c$  hesaplanabilir. Tek tabaka hacmi  $V_m$ , yüzeye tutunan molekül sayısına çevrilip toplam yüzey alanı hesaplanabilmektedir [64].

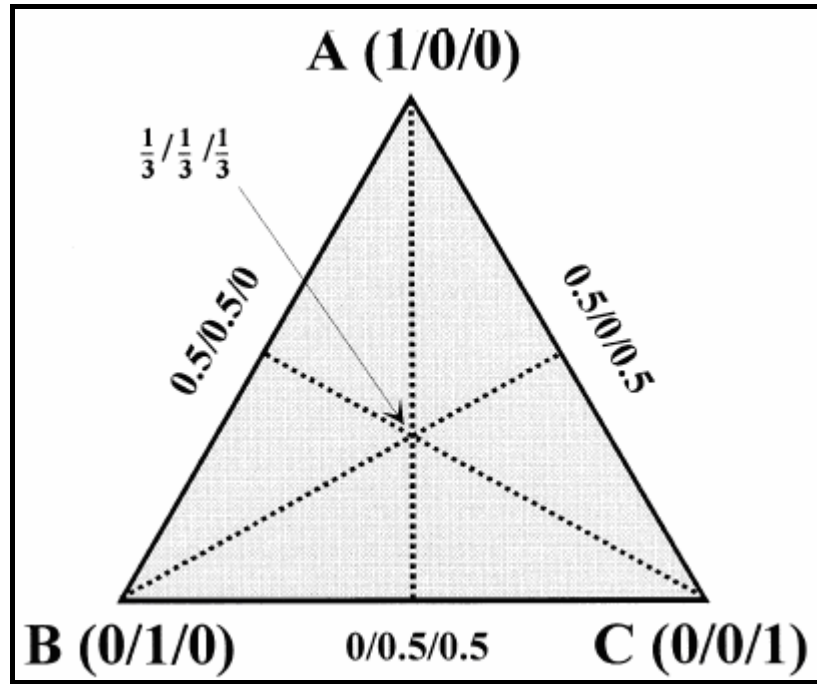
$$S = \frac{A \cdot V_m \cdot A_g}{M} \quad (2.5)$$

Burada  $A$  Avogadro sayısı olan  $6,02 \cdot 10^{23}$  molekül/mol,  $M$  gazın molar hacmi,  $A_g$  ise azot için  $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$  olan tüm adsorplanan gaz moleküllerinin alanıdır [64].

Katalizörün karmaşık yapısı nedeniyle kimyasal özelliklerini belirlemek için farklı analitik yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin en önemlileri X ışını floresans, atomik yayılım spektroskopisi, atomik soğurma spektroskopisidir. Bunların içinde atomik soğurma spektroskopisi (AAS) ve X-ışını yöntemleri en yaygın kullanım alanına sahip olan yöntemlerdir [66]. X ışını kırınımı genellikle metal parçacık boyutu ve parçacık boyutu dağılımını belirlemek için kullanılmaktadır. Küçük açılı X ışını dağılım cihazı tam parçacık boyutunu belirlemekle beraber yüksek dağılıma sahip metal katalizörlerine uygulanabilmektedir. Atomik soğurma spektroskopisi de kimyasal element yapısının belirlenmesi için kullanılan çok hassas yöntemlerden biridir. Temeli ise çukur katot bir lambanın ışık yardımıyla aynı elementin atomlarını belirlemesi esasına dayanır. İncelenen örnek yanma dolayısı ile atomik yapıya dönüşür. Bu da titreşim ve dönüşüm ile elektronik geçişlere neden olur.

## 2.5 Deneysel Tasarım

İstatiksel deney tasarımı olarak da bilinen deneysel tasarım deneylerin planlanması ve uygulanması hakkında bilgi veren araçlardır. Bilindiği gibi deneylerin rasgele verilerle gerçekleştirilmesi elde edilen sonuçların da rasgele olması anlamına gelmektedir. Bu açıdan bakıldığında deneysel tasarım sistematik açıdan çözüm bulmada fayda sağlamaktadır [67]. Doğru bilgiler vermesi açısından yapılacak deneylerin önceden planlanması bir gereksinimdir. Deneysel tasarım birçok uygulamada kullanılabilir. Örneğin, ürün özelliklerini etkileyen süreç değişkenleri (sıcaklık, basınç, zaman gibi) ile ilgili problemlerin çözümünde merkezi kompozit ya da kesirli faktöryel tasarımlarına başvurulabilmektedir [68]. Deneysel tasarımın temel uygulamalarından bazıları karışımların hazırlanmasını ve bileşenlerinin değişimlerini kapsamaktadır. Bu uygulamalardan biri olan karışım tasarımı, karışım bileşimi değiştirildiğinde, karışımın özelliklerini ne derecede etkileyeceği hakkında bilgi vermektedir [8].



Şekil 2.4: Üç bileşenli bir sistem için karışım bölgeleri [8]

Birçok karışım 3-8 arasında bileşen içerirken bazı karışımlar 10 dan fazla bileşen içerebilmektedir. Karışımların bileşen sayısının artması, özelliklerinin de

enişilenmesini güçleştirmektedir. Fazla bileşen içeren karışımlarda, karışımların özelliklerinin ve bileşenlerindeki değişimlerin süreci nasıl etkileyeceği konusunda karışımların tasarımı kolaylık sağlamaktadır [9].

Karışımın genel özelliği tüm bileşenlerin %100( $\sum X_i=1$ ) toplamını vermesidir. Buna göre tüm bileşenler( $X_i$ ), birbirine bağımlı ve bileşenlerin oranları 0 ile 1 arasında değişmektedir. Şekil 2.4 üç bileşenli bir karışımın karışım bölgesini göstermektedir [8].

Karışım problemlerinde, deneysel programın amacı karışımındaki bileşenlerin verdiği cevaplar doğrultusunda matematik bir model oluşturmaktır. Genel olarak, sınırlayıcı etkenlerin olması nedeniyle modellemede polinom model seçilmektedir. Cevap değişkenlerinin ortalaması ( $Y$ ), karışımındaki bileşenlerin ( $X_i$ ) toplamının (karışım faktörü) bir fonksiyonudur. Tablo 2.2’de en çok kullanılan polinom modeller verilmektedir.  $\beta_i$ ,  $\beta_{ij}$  ve  $\beta_{ijk}$  regresyon katsayılarıdır [9].

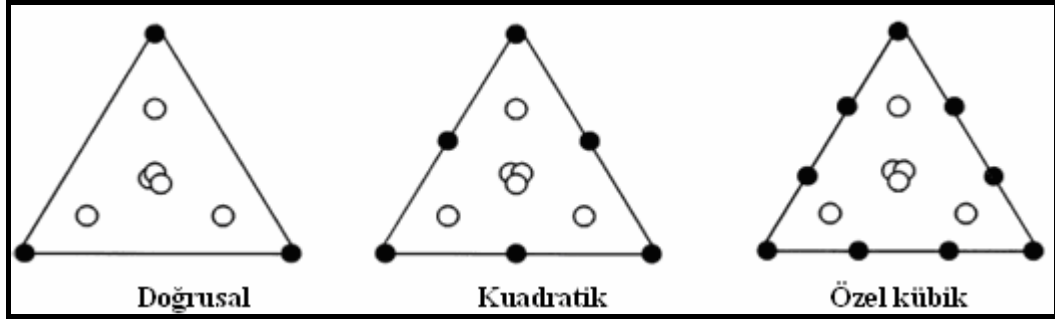
Tablo 2.2: q bileşen içeren karışım tasarımı için polinom modelleri [9]

Doğrusal model	$Y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i$
Kuadratik model	$Y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i<j}^q \beta_{ij} x_i x_j$
Özel kübik model	$Y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i<j}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i<j<m=q}^{k=q} \beta_{ijk} x_i x_j x_m$

Doğrusal model karışımındaki bileşenlerin etkisi kümülatif olduğunda ve cevap değişkenleri bileşenlerin doğrusal kombinasyonu olarak tanımlandığında kullanılmaktadır. Kuadratik model karışımındaki ikili bileşenler arasında zıt( $\beta_{ij}<0$ ) ya da sinerjik ( $\beta_{ij}>0$ ) etkileşim olduğunda, özel kübik model ise üç bileşen arasında etkileşim olduğunda tercih edilmektedir [8]. Şekil 2.5’te üç bileşenli bir karışım için polinom modelleri kullanılarak karışım tasarımları gösterilmektedir.

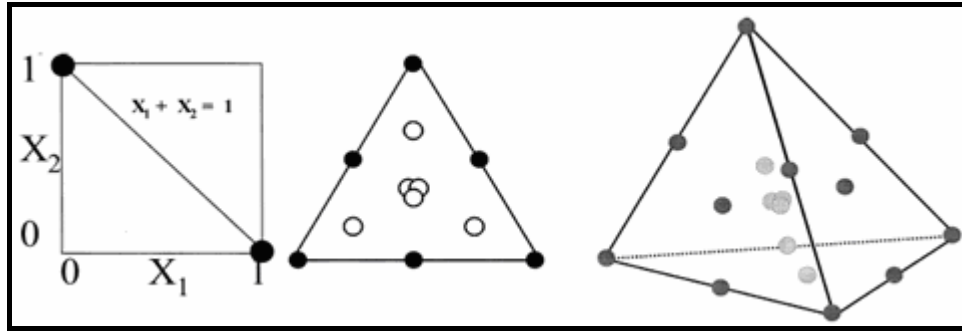
Doğrusal modelle desteklenmiş tasarımlar genellikle tasarım tarama ya da sağlamlık testlerinde kullanılmaktadır. Deneysel yöntemin başlangıç niteliğindeki taramada çok

sayıda bileşenden en önemli olanları seçmek amaçlanmaktadır. Eniyileme yapılmak istediğinde ise kuadratik veya özel kübik model destekli tasarımlara başvurulmaktadır [67].



Şekil 2.5: Üç bileşenli karışımlar için klasik karışım tasarımları [8]

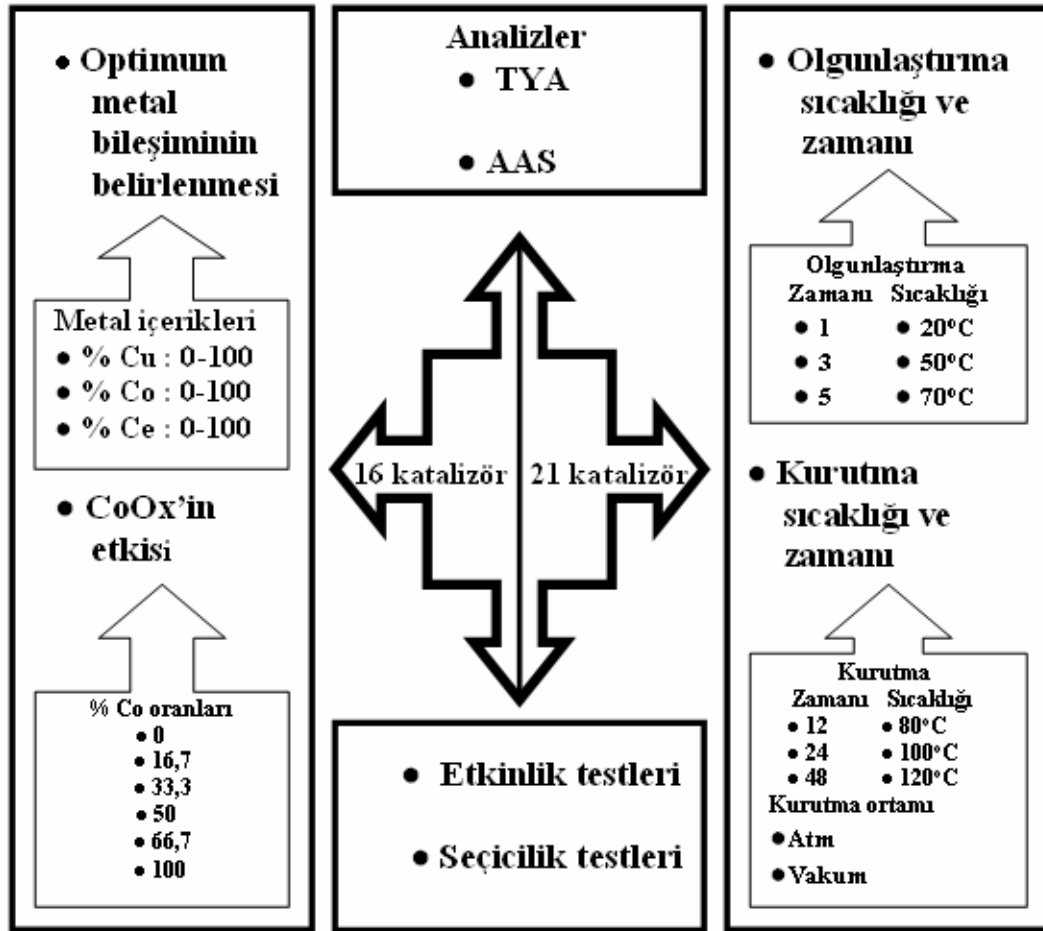
Düzenli geometriye sahip karışım bölgesinin  $K-1$  boyutu bulunmaktadır (Şekil 2.6). Buna göre  $K$  karışım faktörlerinin sayısı  $d$  olduğundan üç bileşenli karışımlarda iki boyut, dört bileşenli karışımlarda ise üç boyut sözkonusudur. Düzenli bölgelere sahip tasarımlarda alt sınır 0 iken üst sınır 1'dir. Aksi durumda düzensiz bölgeler oluşmaktadır [8].



Şekil 2.6: İki, üç ve dört karışım faktörlü karışımların düzenli karışım tasarımı bölgeleri [8]

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada öncelikle en iyi metal bileşimini belirlemek ve  $\text{CoO}_x$ 'in  $\text{CuO}_x$ - $\text{CeO}_2$  katalizörlerinin etkinlik ve seçiciliklerine etkisini görmek amacıyla farklı metal oranlarında katalizörler birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanında hidrojen zengin ortamda seçimli CO oksidasyonu tepkimesindeki etkinlik ve seçicilikleri incelenmiştir. Etkinlik testleri yapılarak en iyi metal oranı belirlenen katalizörde diğer bütün etkenler sabit tutularak farklı kurutma ve olgunlaştırma koşullarının etkisi araştırılmıştır.



Şekil 3.1: Yapılan çalışmaların şematik olarak gösterimi

### 3.1 Kullanılan Maddeler

#### 3.1.1 Kullanılan kimyasallar

Katalizör hazırlamak ve özelliklerini belirlemek için kullanılan kimyasallar Tablo 3.1 de listelenmiştir. Hazırlama sırasında kullanılan su saf sudur.

Tablo 3.1: Kullanılan kimyasalların özellikleri ve uygulamaları.

Kimyasallar	Formülü	Özelliği	Kaynak	Molekül ağırlığı (g/mol)
Bakır nitrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Ekstra saf	Merck	241,5
Hidroklorik asit(%37)	HCl	Saf	Merck	36,5
Kobalt nitrat	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ekstra saf	Merck	290,9
Nitrik asit (%65)	$\text{HNO}_3$	Ekstra saf	Riedel-De Haën	63,0
Perklorik asit	$\text{HClO}_4$	Ekstra saf	Merck	100,5
Seryumnitrat	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ekstra saf	Merck	434,2
Sıvı azot	$\text{N}_2(\text{s})$	Ekstra saf	Merck	28,0
Sodyum hidroksit	NaOH	GR	Riedel-De Haën	40,0

#### 3.1.2 Kullanılan gazlar

Tepkime sırasında ve katalizör özelliklerini belirlemede kullanılan gazlar Tablo 3.2'de gösterilmiştir.



Tablo 3.2: Kullanılan gazların özellikleri ve uygulamaları.

Gaz	Özelliği	Uygulaması
Karbon Monoksit	% 99.99 BOS	Tepken,GK Kalibrasyonu
Oksijen	% 99.99 BOS	Tepken,GK Kalibrasyonu
Hidrojen	% 99.99 BOS	Tepken
Helyum	% 99.99 BOS	Tepken (İnert)
Helyum	% 99.99 BOS	GK taşıyıcı gaz
Helyum	% 99.99 BOS	TYA
Azot	% 99.99 BOS	TYA

### 3.2 Deneysel Sistem

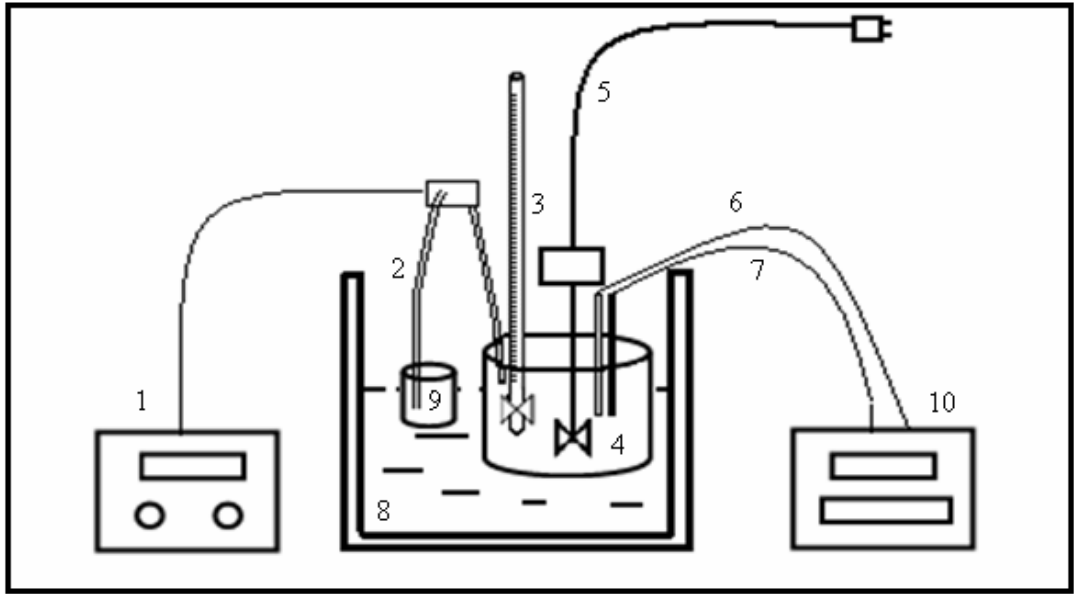
Kullanılan deneysel sistem 4 temel kısımdan oluşmaktadır. Bunlar:

- Katalizör hazırlama sistemi: Birlikte çöktürme yöntemiyle katalizör hazırlamak amacıyla kullanılmıştır.
- Katalizör özelliklerini belirleme sistemi: Hazırlanan katalizörlerin toplam yüzey alanını belirlemek için Azot-Helyum Adsorpsiyon Ünitesi ve metal yüzdelerini tayin etmek için Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi kullanılmıştır.
- Mikroreaktör akış sistemi: Akış ölçerler, sıcaklık kontrol üniteleri, fırın, reaktör, su pompası ve soğuk kapandan oluşan sistemde katalizörlerin katalitik etkinlik testleri gerçekleştirilmiştir.
- Ürün analiz sistemi: Mikroreaktör sistemine doğrudan bağlı olan bu sistem ile kantitatif analiz yapılmıştır. Sistem, gaz örnekleme bölümü ile gaz kromatografisinden oluşmaktadır.

### 3.2.1 Katalizör hazırlama sistemi

En iyi metal bileşimine sahip katalizörü belirlemek amacıyla farklı oranlara sahip  $\text{CuO}_x\text{-CoO}_x\text{-CeO}_2$  katalizörleri Şekil 3.2 de görülen yarı kesikli düzenek kullanılarak birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır. Ayrıca en iyi metal içerikli katalizörlerin hazırlama koşulları üzerinde yapılan çalışmalar [60,69,70] da aynı sistemle hazırlanmıştır.

Banyo sıcaklığı  $37,5\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye ayarlanarak bu değerde sabit kalması sağlanmıştır. Peristaltik pompa tepkimeye girecek olan NaOH çözeltisinin akış hızını ayarlamak amacıyla kullanılmıştır. Hazırlanan katalizör Böhner Hunisi ve vakum pompası ile süzülerek atmosfer ve vakum altında kurutulmuştur.



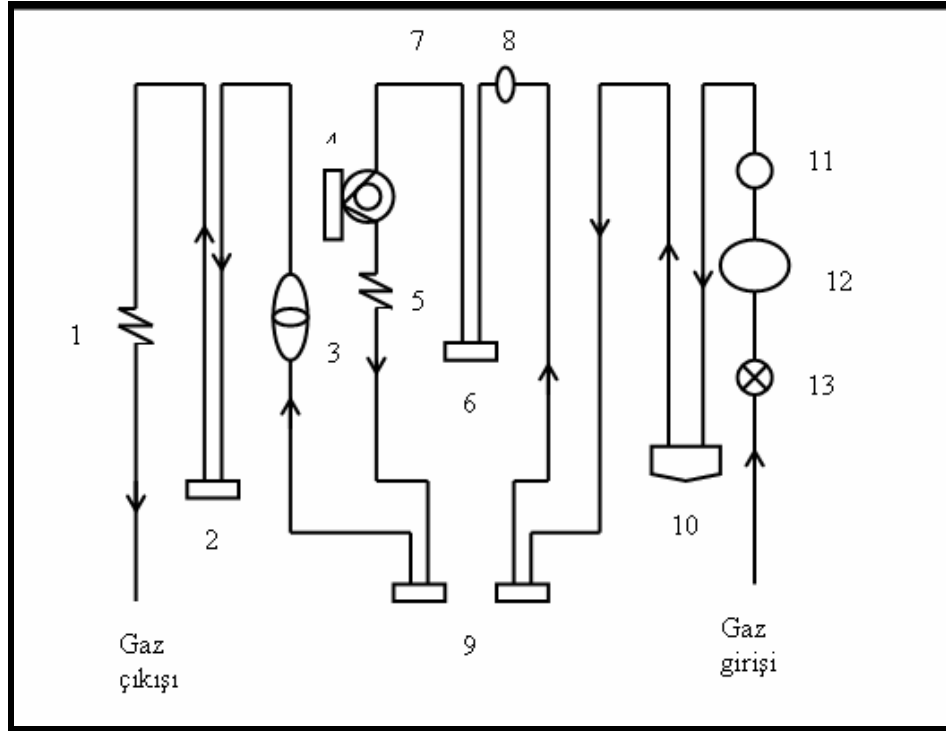
Şekil 3.2: Birlikte çöktürme yöntemi ile katalizör hazırlama düzeneği 1: peristaltik pompa; 2: silikon hortum; 3:büret; 4: çökelti kabı; 5:karıştırıcı; 6: pH elektrodu; 7:sıcaklık ölçüm elektrodu; 8:sıcak su banyosu; 9:çöktürücü besleme kabı; 10: sıcaklık kontrollü pHmetre

Katalizör hazırlama sistemi yalıtılmış su banyosu (Nüve BM302), peristaltik pompa (Masterflex, Model 7518-00), mekanik karıştırıcı (Heidolp Model R2P3), cam tepkime kabı ve pH metre (Hanna Model HI-8521)'den oluşmaktadır.

### 3.2.2 Katalizör özelliklerinin belirlenmesi

Flowsorb II 2300 model cihaz ile hazırlanan tüm katalizörlerin toplam yüzey alanları belirlenmiştir. Şekil 3.3'te TYA belirleme sisteminin akış diyagramı görülmektedir. Cihazla ölçülen adsorblanan azot hacmi ile basıncı arasındaki ilişkiden elde edilen deneysel verilerle toplam yüzey alanı hesaplanmıştır.

Katalizör örnekleri 250 °C derece sıcaklıkta 2,5 saat boyunca gaz giderme işlemi için azot atmosferinde tutulduktan sonra tekrar oda sıcaklığına getirilmektedir. Cihaz 1 ml azot enjekte edilerek kalibre edilmektedir.



Şekil 3.3: TYA ölçüm sistemi 1: Geri dönüş önleyici, 2: Gaz giderici, 3: Akışölçer, 4: Uzun yol, 5: Kısa yol, 6: Test örneği, 7: Filtre, 8: Septum, 9: Isıl iletkenlik hücreleri, 10: Soğuk kapan, 11: Akış ayarlayıcı vana, 12: Diferansiyel akış kontrol ünitesi, 13: Açma-kapama vanası

Çok noktalı BET yöntemi kullanılarak, %14,3 ve %25 arasında değişen miktarlarda azot içeren Azot - Helyum gaz karışımı – 195,6 °C derecede katalizörün üzerinden geçirilmektedir. Böylece katalizör yüzeyinde tutulan ve daha sonra oda sıcaklığında yüzeyden salınan azot gazı miktarları ısıl iletkenlik dedektörü ile ölçülmektedir.

Hazırlanan katalizörlerin metal yüzdesi tayininde Unicam- AAS cihazı kullanılarak içerdikleri Cu ve Co metallerinin ölçümleri yapılmıştır. Ce yüzdesi ise kütle dengesi kurularak hesaplanmıştır. Analiz yapabilmek için öncelikle katalizörlerin çözünürleştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle örnekler kral suyu (hacimce, 3HCl:1 HNO<sub>3</sub>) ve perklorik asit yardımıyla çözülmüştür. Metal tayininden önce saf Cu ve Co ile hazırlanan standartlar kullanılarak kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Daha sonra cihaza katalizör çözeltileri beslenerek absorban değerleri ölçülmüştür. Kalibrasyon grafiği (absorbansa karşılık standart çözeltilerin derişimleri) yardımıyla katalizör örneklerinin metal yüzdesi belirlenmiştir.

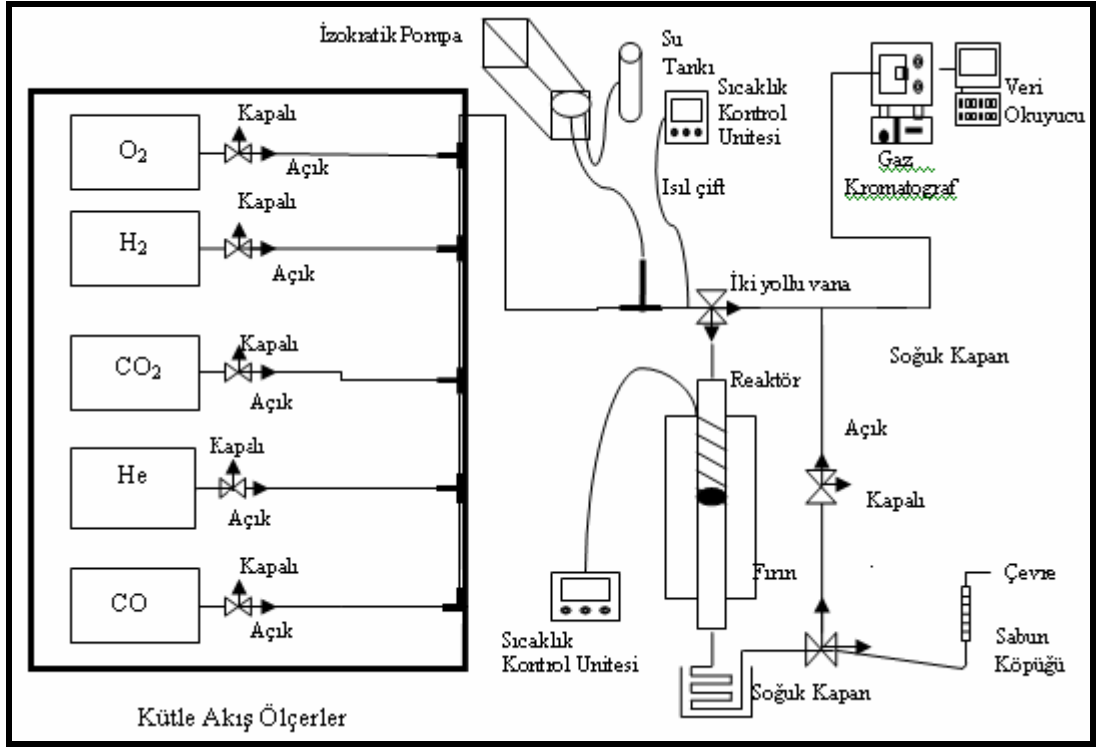
Katalizör içinde tayin edilecek metale ait dalga boyu ve alev tipi cihazda kobalt için alev tipi: hava/asetilen, dalga boyu: 240,7 nm, bakır için alev tipi: hava/asetilen, dalga boyu: 324,8 nm olarak ayarlanmıştır.

### **3.2.3 Mikroreaktör akış sistemi**

Akış sistemi genel olarak 3 bölümden oluşmaktadır.

- Kütle akış kontrol bölümü
- Tepkime bölümü
- Besleme ve oluşan ürün gazı örnekleme bölümü

Çalışmalarda kullanılan sistemde 1/4", 1/8" ve 1/16" paslanmaz çelik boru ve bağlantı parçaları bulunmaktadır. H<sub>2</sub>, He, O<sub>2</sub>, CO ve CO<sub>2</sub> gazları Aalborg DFC26 model kütle akış ölçer ve denetim biriminin yardımıyla sisteme istenilen akış hızlarında beslenmektedir. Besleme akımında bulunması gereken su ise Agilent G1310A izokratik pompa ile sağlanmıştır. Tepken gazları ve 150°C'ye ısıtılan su tepkime sistemine girmeden önce karıştırılmaktadır.



Şekil 3.4: Mikroreaktör akış ve ürün analiz sistemi.

Şekil 3.4’de gösterildiği gibi vanaları açıldıktan sonra birleşerek tepkime bölümüne gelen gazlar 40x2.4 cm(iç çap) boyutlarında tüp fırın ve Eurotherm 2408 sıcaklık kontrol ünitesi ile tepkime sıcaklığına kontrollü olarak ısıtılmıştır. Tepkime sıcaklığı reaktörün çevresine sarılı ve katalizör yatağının merkezine yakın bulunan K tipi ısı çifti ile ölçülmüştür. Katalizör yatağı ve reaktörün konumu her zaman sabit sıcaklık sağlayacak şekilde ayarlanmıştır. Ayrıca ısı kaybını engellemek ve iyi bir sıcaklık profili elde etmek için fırının en üst ve en altına seramik yün konulmuştur. Tepkimenin gerçekleştiği reaktörün uzunluğu 50 cm’dir. Katalizör, cam yünü ile yapılan sabit yatağın üzerindedir. Katalizör yatağının merkezi, her zaman yatağın tam ortasında olmalıdır.

Besleme örnekleme bölümünde, reaktöre giren besleme karışımı, üç yollu vana ile tepkime sistemine veya gaz kromatografına gönderilmektedir. Ürün gazı örneklemede ise sabun köpüklü akış ölçere ya da gaz kromatografına gönderilmesini sağlayan üç yollu vana kullanılmıştır.

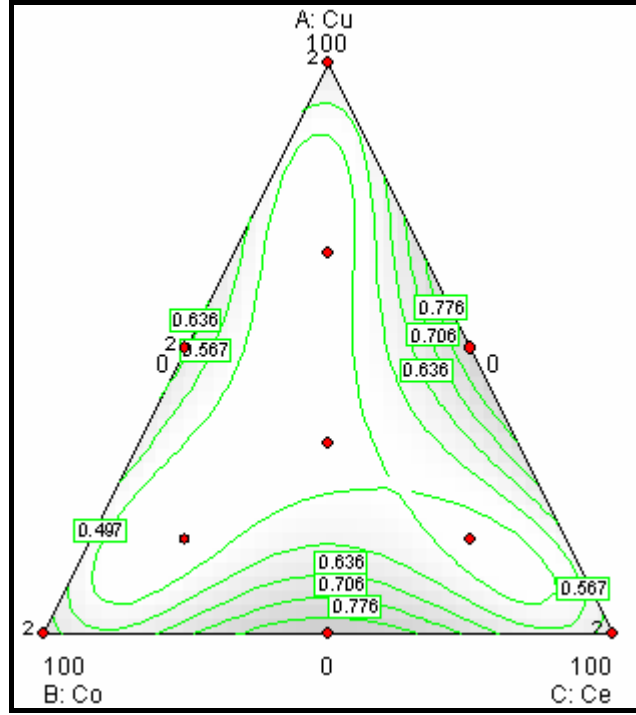
### 3.2.4 Ürün analiz sistemi

Tepkime süresince belirli aralıklarla ürün analizi ve tepkime sonunda besleme gazının analizini yapmak amacıyla (Agilent 5890A) gaz kromatografisi kullanılmaktadır. Isıl iletkenlik dedektörünün örnek gaz karışımındaki sudan zarar görmemesi için kromatografla reaktör çıkışı arasına soğuk su kapağı yerleştirilmiştir. Soğuk kapağı yardımıyla tepkime sonrası ürünün içerisinde bulunan su buharı soğuk ortamla etkileşerek gaz haldeki suyun yoğunlaşması sağlanmaktadır.

### 3.3 Katalizör Hazırlama

CO oksidasyonunda yüksek etkinlik gösteren  $\text{CuO}_x\text{-CoO}_x\text{-CeO}_2$  katalizörlerinin hazırlama reçetesi çıkarılmıştır. Katalizör hazırlanmasında birlikte çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Oksidasyon tepkimesinde kullanılacak olan katalizörlerin metal içerikleri karışım tasarımı yöntemi ile belirlenmiştir (Şekil 3.5). Örnekler kütlece %0-16,7-33,3-50-66,7-100 oranında değişen miktarlarda Cu, Co ve Ce içermektedir. Çalışmanın ilk kısmında, metal içeriği dışında tüm hazırlama koşulları sabittir. Katalizörler Kimya Yüksek Mühendisi Efgan Kibar'ın yaptığı çalışmalar sonucunda en iyi çöktürme sıcaklığında ( $37,5^\circ\text{C}$ ) ve pH'da ( $\text{pH}=10$ ) olarak belirlenen koşullarda çöktürülmüştür [60]. Olgunlaştırma yapılmayan katalizörler, süzme ve yıkama işleminden sonra  $105^\circ\text{C}$ 'de 24 saat kurulmuştur. Çalışmanın ikinci bölümünde ise etkinlik testleri sonucunda en iyi metal bileşenleri belirlenen katalizörlerin farklı olgunlaştırma ve kurutma koşullarındaki etkisi incelenmiştir.

Tüm katalizörler için kalsinasyon sıcaklığı  $650^\circ\text{C}$  ve kalsinasyon zamanı 5 saat olarak belirlenmiştir [5].



Şekil 3.5: Yapılacak olan çalışmanın düzenli tasarım bölgeleri

En iyi metal içeriği ve kurutma koşullarının incelenmesi için hazırlanan katalizörlerin hazırlama basamakları aşağıda belirtilmektedir.

- Belirli miktarlarda  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1000 ml saf suda çözülerek çöktürme yapılacak olan sıcaklıkta, su banyosunda bekletilir.
- 40 gr NaOH 200 ml saf suda çözülür ve aynı sıcaklıkta su banyosunda bekletilir.
- Her iki çözelti  $37,5^\circ\text{C}$  ye geldiğinde tepkime başlatılır.
- Tuz çözeltisi 500 rpm karıştırma hızında karıştırılır. Bu sırada NaOH çözeltisi dakikada 5 ml eklenir.
- Yapılan çalışmalardan elde edilen verilerle PH 10 olarak belirlenmiştir. Bu nedenle pH değerini 10'da sabit tutmak için olduğunda NaOH çözeltisinin yanında  $\text{HNO}_3$  eklenir.
- NaOH çözeltisi bittiğinde tepkime sonlanır.
- Oluşan çökelti + çözelti hiç bekletilmeden süzülür.
- Süzgeç kâğıdı üzerinde bulunan kek 500 ml saf su ile 10 dakika 1000 rpm hızında karıştırılarak yıkanır.

- Süzme + yıkama işlemi 6 kez daha yapıldıktan sonra önceden belirlenmiş sıcaklıklarda ve zamanlarda atmosfer veya vakum altında kurutulur.
- Kurutulan katalizörler elendikten sonra 5 saat 650 °C’de kalsinasyonu yapılır.

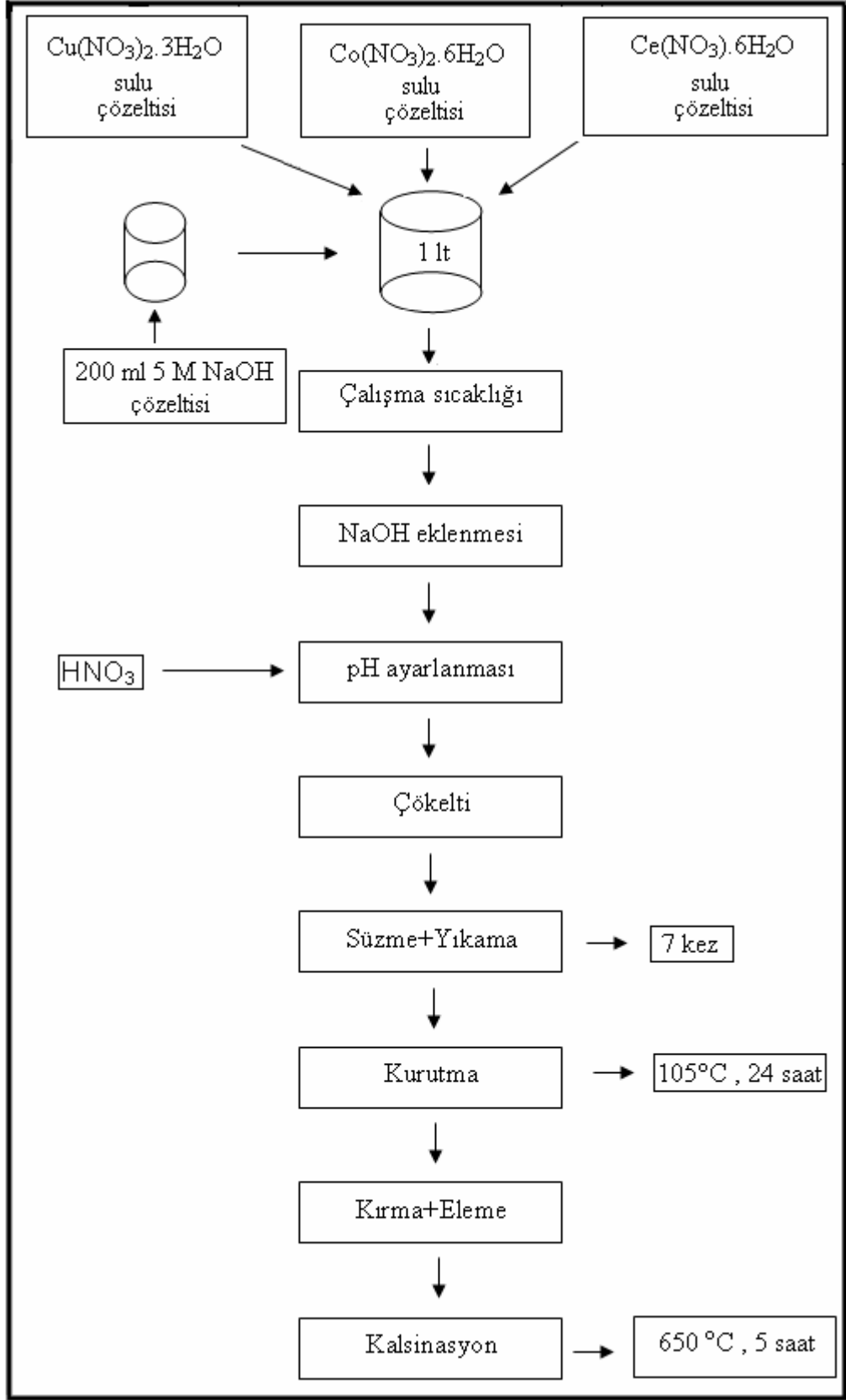
Yukarıdaki yöntemle hazırlanan katalizörlere ait reçete şematik olarak Şekil 3.6’da görülmektedir.

### 3.4 Katalitik Etkinlik ve Seçimlilik Ölçümleri

Hazırlanan otuzyedeki katalizörün CO’in seçimli oksidasyonundaki etkinlik ve seçimlilik testleri “Kocaeli Üniversitesi Katalizör Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarı(KARGEL)”nda kurulan Bölüm 3.2.3’de açıklanan mikroreaktör test ünitesinde yapılmıştır.

Testlerden onaltısı en iyi metal yüzdesini belirlemek, yirmibir tanesi ise olgunlaştırma ve kurutma koşullarının etkisini incelemek amacıyla kullanılmıştır. Tepkime öncesi katalizörlere indirgeme işlemi yapılmamıştır. 344–250 µm (45-60 mesh) büyüklüğüne sahip olan katalizörler mikroreaktöre yerleştirilmiştir. Tepkimede kullanılan katalizörün miktarı  $100 \pm 0,5$  mg ve besleme gazlarının toplam akış hızları 100 ml/dak. olarak belirlenmiştir. Katalizörler mikroreaktöre yerleştirildikten sonra ilk olarak 30 dak. He akımıyla tepkime sıcaklığına ısıtılmıştır. Tepkime sıcaklığı 150 °C’ye ulaşıldıktan sonra tepkenler mikroreaktöre beslenmiştir. Tepken gaz karışımı hacimce %1 CO, %1 O<sub>2</sub>, %60 H<sub>2</sub>, %10 H<sub>2</sub>O, %25 CO<sub>2</sub> ve dengede He’den oluşmaktadır. Yatışkın hale ulaşma süresi üç saat olarak belirlenen tepkime süresi sonunda, analiz verileri ile dönüşmeler ve seçimlilikler hesaplanmıştır. En iyi metal içeriği belirlenen katalizörler farklı olgunlaştırma ve kurutma koşullarında hazırlanarak etkinlik testleri yapılmış ve en iyi kurutma ve olgunlaştırma koşulları belirlenmiştir.





Şekil 3.6: Katalizör hazırlama reçetesi

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

PEM yakıt pilleri gibi düşük sıcaklıkta çalışan yakıt pillerinde ideal yakıt hidrojenidir. Ancak yakıt piline beslenecek olan hidrojenin safsızlık içermemesi gerekmektedir. Bu konuda yoğun olarak yapılan araştırmalar hidrojenin nasıl üretileceği ve üretiminde oluşan safsızlıkların nasıl giderileceğidir. Üretim yöntemleri arasında kısmi oksidasyon en çok kullanılan yöntem olmakla birlikte yakıt çok az miktarda CO içermektedir. Yakıt piline beslenecek olan gaz akımındaki en düşük miktarlardaki CO bile, yakıt pilindeki platin katalizörünü zehirleyerek hidrojenin adsorpsiyonunu ve oksidasyonunu engellemektedir. Bu nedenle hidrojenin CO'dan arındırılması gerekmektedir. Bunun en uygun yolu ise CO'nun katalitik oksidasyon ile seçimli olarak CO<sub>2</sub>'ye dönüştürülmesidir.

Bu çalışmada PEM yakıt pilleri için son derece önemli olan hidrojen zengin ortamda seçimli CO oksidasyonu için düşük sıcaklıklarda yüksek oranlarda dönüşme sağlayabilen ve aynı zamanda hidrojene karşı yüksek seçimliliğe sahip olan etkin CuO<sub>x</sub>-CoO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> katalizörü geliştirilmiştir. Bilindiği gibi hazırlama koşullarının yanında hazırlama yöntemi katalizörün fiziksel ve kimyasal yapısını etkilemekte dolayısıyla katalizörün etkinliğini ve seçiciliğini de değiştirmektedir.

Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan CuO<sub>x</sub>-CoO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> katalizörü farklı metal içeriklerinde hazırlanmış ve etkinlik testleri yapılarak en iyi metal oranı ve CoO<sub>x</sub>'in katalizörün etkinliğine etkileri belirlenmiştir.

Bu çalışmada pH 10 ve 37,5 °C'de 5 M NaOH ile çöktürülen farklı metal yüzdelere sahip 16 katalizör üzerinde 150 °C'de % 1 CO, % 1 O<sub>2</sub>, % 60 H<sub>2</sub>, % 25 CO<sub>2</sub>, % 10 H<sub>2</sub>O ve % 3 He gaz kompozisyonuna ve 100 ml/dak. akış hızına sahip besleme gazı ile CO oksidasyonu tepkimesi gerçekleştirilmiş ve dönüşme sonuçları deneysel tasarım yöntemlerinden karışım tasarımı yöntemi kullanılarak eniyilenmiştir. Tepkimede 100 mg katalizör kullanılmıştır. Tepkime sonuçları Tablo 4.1'de

görülmektedir. En iyi dönüşme % 16,67 Cu, % 16,67 Co ve % 66,67 Ce içeren katalizör ile yapılan deneylerde elde edilirken, % 100 Cu içeren katalizör en düşük dönüşmeyi vermiştir.

Tablo 4.1: Hazırlanan katalizörlerin metal içerikleri ve tepkime sonuçları

D deney Sayısı	% Cu	% Co	% Ce	% Dönüşme
1	0,00	0,00	100,00	1,9
2	16,67	16,67	66,67	100,00
3	33,33	33,33	33,33	87,62
4	16,67	66,67	16,67	84,97
5	50,00	0,00	50,00	71,67
6	50,00	50,00	0,00	2,73
7	0,00	50,00	50,00	2,05
8	0,00	0,00	100,00	0,70
9	0,00	100,00	0,00	6,49
10	0,00	50,00	50,00	10,75
11	100,00	0,00	0,00	0,23
12	0,00	100,00	0,00	8,41
13	66,67	16,67	16,67	86,87
14	100,00	0,00	0,00	4,45

Tablo 4.1’de görülmekte olan dönüşme ve seçimlilikler 4.1 ve 4.2 denklemleriyle hesaplanmıştır.

$$CO \text{ Dönüşme } (\%) = \frac{[CO]_{giren} - [CO]_{çikan}}{[CO]_{giren}} \times 100 \quad (4.1)$$

$$CO \text{ Seçimlilik } (\%) = \frac{0.5x([O_2]_{giren} - [O_2]_{çikan})}{[CO_2]_{giren} - [CO_2]_{çikan}} \times 100 \quad (4.2)$$

#### 4.1 CoO<sub>x</sub>'in CuO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> Katalizörlerine Etkisi

Bu çalışmada CuO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> katalizörlerine eklenen CoO<sub>x</sub>' in düşük sıcaklıkta hidrojen zengin ortamda CO oksidasyonu tepkimesinin etkinlik ve seçiciliğine etkileri incelenmiştir. Tablo 4.2'de katalizörlerde hedeflenen Co miktarı ve elde edilen Co yüzdesi ve tepkime sonuçları görülmektedir. Buna göre tam dönüşmeyi ağırlıkça % 16,67 Co içermesi hedeflenen ancak gerçekte 8,05 olarak ölçülen katalizör sağlamıştır. CoO<sub>x</sub> ilavesinin CuO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> katalizörlerinin etkinliğini artırdığı görülmüştür. CuO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> katalizörüne CoO<sub>x</sub> eklenmesi dönüşmeyi % 80' in üzerine çıkarmıştır.

Co miktarının belirli bir orana kadar artırılması etkinliği artırmakta fakat belirli bir noktadan sonra etkinlikte düşüş gözlenmektedir. Öte yandan Co' nun yalnız Cu veya Ce ile birlikte çöktürüldüğü ikili katalizörlerde dönüşme oldukça düşüktür, bunların içinde CoO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> katalizörü en düşük etkinliği göstermiştir.

Tablo 4.2: CoO<sub>x</sub> eklenen CuO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> katalizörlerinin CO oksidasyonundaki dönüşmeleri

Deney Sayısı	Hedeflenen % Co (ağ.)	Ölçülen % Co	Hedeflenen % Cu (ağ.)	Ölçülen % Cu	Hedeflenen % Ce (ağ.)	Ölçülen % Ce	% Dönüşme
1	0,00	0,00	50,00	33,62	50,00	66,38	71,65
2	16,67	8,05	16,67	11,07	66,66	80,88	100,00
3	33,33	28,81	33,33	23,33	33,33	47,86	87,85
4	50,00	28,83	0,00	0,00	50,00	71,17	2,05
5	66,66	34,78	16,67	10,62	16,67	50,60	84,97
6	100,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,49

Tablo 4.3'de gösterilen seçicilik sonuçları incelendiğinde ise katalizörün içerdiği Co miktarının artırılması seçiciliği artırmaktadır. En yüksek seçiciliği % 33,33 olarak Co hedeflenen % 28,81 oranında Co içeren örnek göstermektedir. % 100 Co içeren katalizörün seçimli olmadığı görülmektedir.

Tablo 4.3: CoO<sub>x</sub> eklenen CuO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> katalizörlerinin CO oksidasyonundaki seçimlilikleri

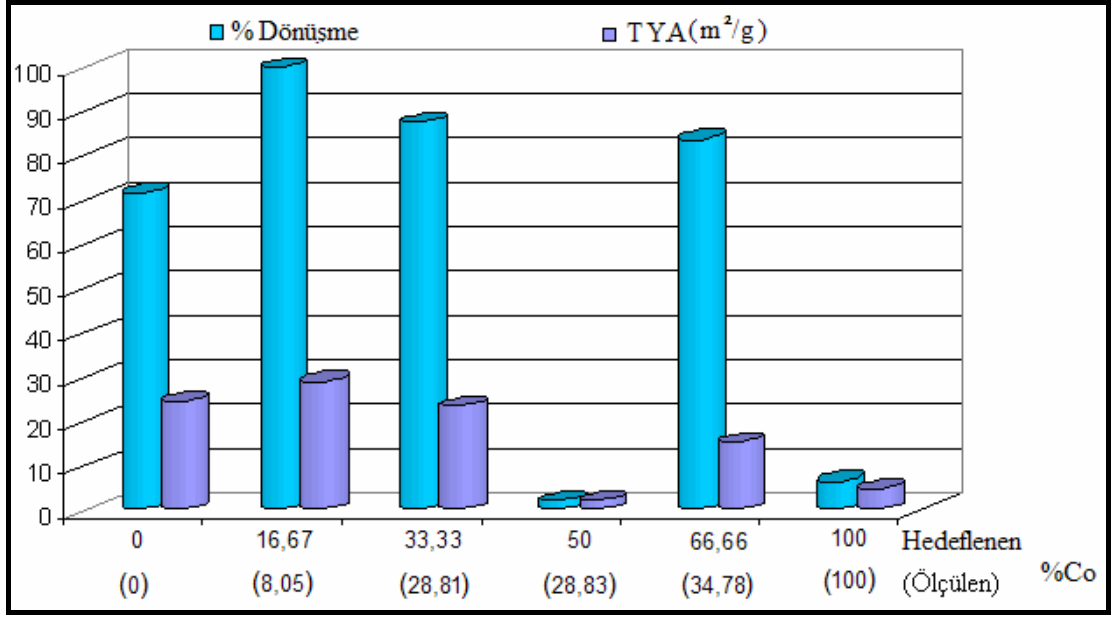
Deney Sayısı	Hedeflenen % Co (ağ.)	Ölçülen % Co	Hedeflenen % Cu (ağ.)	Ölçülen % Cu	Hedeflenen % Ce (ağ.)	Ölçülen % Ce	% Seçimlilik
1	0,00	0,00	50,00	33,62	50,00	66,38	24,05
2	16,67	8,05	16,67	11,07	66,66	80,88	31,97
3	33,33	28,81	33,33	23,33	33,33	47,86	33,81
4	50,00	28,83	0,00	0,00	50,00	71,17	0,00
5	66,66	34,78	16,67	10,62	16,67	50,60	83,86
6	100,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

CoO<sub>x</sub>-CuO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> katalizörlerinin Co yüzdesi ve TYA arasındaki ilişki Tablo 4.4'de verilmektedir. % 100 dönüşmeyi sağlayan % 8,05 Co içeren katalizör en geniş yüzey alanına sahiptir. Katalizörlerde Co miktarı artıka toplam yüzey alanlarında düşüş gözlenmektedir.

Tablo 4.4: CoO<sub>x</sub> eklenen CuO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> katalizörlerinin TYA sonuçları

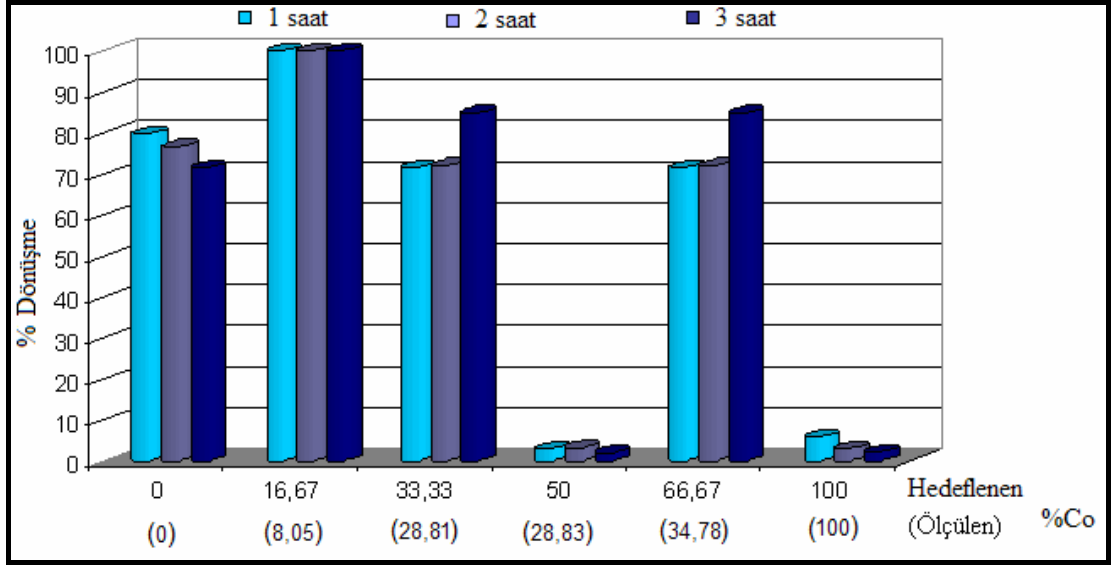
Deney Sayısı	Hedeflenen % Co (ağ.)	Ölçülen % Co	Hedeflenen % Cu (ağ.)	Ölçülen % Cu	Hedeflenen % Ce (ağ.)	Ölçülen % Ce	TYA (m <sup>2</sup> /g)
1	0,00	0,00	50,00	33,62	50,00	66,38	24,54
2	16,67	8,05	16,67	11,07	66,66	80,88	29,18
3	33,33	28,81	33,33	23,33	33,33	47,86	23,42
4	50,00	28,83	0,00	0,00	50,00	71,17	2,03
5	66,66	34,78	16,67	10,62	16,67	50,60	15,08
6	100,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,92

Şekil 4.1 ise CuO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> katalizörlerine eklenen Co miktarı ile dönüşme ve TYA arasındaki ilişki hakkında bilgi vermektedir. Düşük yüzey alanına sahip katalizörler düşük dönüşme göstermektedirler. Benzer dönüşme gösteren fakat farklı yüzey alanına sahip % 33,33 ve % 66,66 Co olarak hedeflenen katalizörler incelendiğinde gerçekte hedeflenenin aksine bu iki katalizörün birbirine yakın Co ve Ce yüzdesi içerdiklerini fakat Cu miktarının farklı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.1: Co'm dönüşmeye ve TYA'ya etkisi

Düşük sıcaklıkta hidrojen zengin ortamda gerçekleştirilen CO oksidasyonunun tepkime süresi 3 saat olarak belirlenmiş ve her saat yapılan analizler sonucu % 100 dönüşme sağlayan katalizörün aynı zamanda en kararlı katalitik etkinliğe sahip olduğu görülmüştür. Şekil 4.2'de farklı oranda Co içeren CuO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> katalizörlerinin tepkime süresi boyunca dönüşmelerindeki değişimler görülmektedir. CuO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> katalizörü (% 0 CoO<sub>x</sub>) ile gerçekleştirilen tepkimede zamanla dönüşme azalırken % 33,33 ve 66,66 Co içermesi hedeflenen katalizörlerde artmaktadır. Sonuç olarak % 16,67 Co-% 16,67 Cu-% 66,66 Ce içermesi hedeflenen en geniş yüzey alanına sahip katalizör en yüksek dönüşmeyi sağlamakla birlikte en kararlı katalitik etkinliğe sahip katalizördür.



Şekil 4.2: Co katalizörlerinin 1, 2 ve 3 saat sonundaki tepkime sonuçları

#### 4.2 En iyi Metal İçeriğinin Belirlenmesi

Deneysel tasarım yöntemlerinden biri olan karışım tasarımı, birçok bileşen içeren karışımların bileşimlerinin değiştirilmesinin, karışımın özelliklerine etkisi hakkında bilgi vermektedir. Katalizör tasarımı ise temel anlamda karışım problemi kategorisine girmektedir. Birden fazla bileşen içerebilen katalizörlerin deneysel tasarım yöntemi kullanarak en az deney sayısı ile eniyilemek ve bileşenler arasındaki etkileşimi matematiksel olarak ifade etmek mümkündür.

Bu çalışmada CO oksidasyonunda yüksek etkinlik göstermesi hedeflenen  $\text{CuO}_x\text{-CoO}_x\text{-CeO}_2$  katalizörlerinin en iyi metal içeriğinin belirlenmesi Design Expert 7 programı kullanılarak karışım tasarımı yöntemi ile istatistiksel olarak incelenmiştir. Tablo 4.5’de yapılan tasarımın özeti görülmektedir.

Tablo 4.5: Tasarım özeti

<b>Çalışma</b>	Karışım		
<b>Tasarım Modeli</b>	Özel Kübik		
<b>Deney Sayısı</b>	14		
<b>Cevap</b>	<b>İsim</b>	<b>Minimum</b>	<b>Maksimum</b>
Y1	Dönüşme	0,23	100
<b>Faktör</b>	<b>İsim</b>	<b>Minimum</b>	<b>Maksimum</b>
A	Cu	0	100
B	Co	0	100
C	Ce	0	100

Tasarım, karışım tasarım yöntemlerinden simplex centroid yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Polinom modeli olarak ise özel kübik model seçilmiştir. Metal içerikleri farklı katalizörler ile dönüşme arasındaki ilişki yardımıyla  $CuO_x-CoO_x-CeO_2$  katalizörü için en iyi metal bileşimi bulunmuştur. Tablo 4.6'da özel kübik modelin varyans analizi verilmektedir.

Tablo 4.6: Özel kübik model için varyans analizi sonuçları

	<b>Kareler Toplamı</b>	<b>Serbestlik Derecesi</b>	<b>Ortalama</b>	<b>F Değeri</b>	<b>Olabilirlik &gt; F (p değeri)</b>
Model	19621,230	4	4905,306	18,123	0.0002
Doğrusal Karışım	305,157	2	152,579	0,564	0.5880
AC	4462,926	1	4462,926	16,488	0.0028
ABC	6661,592	1	6661,592	24,612	0.0008
Artık	2435,991	9	270,666	-	-
LOF	2386,822	5	477,364	38,834	0.0017
Hata	49,169	4	12,292	-	-
Toplam	22057,220	13	-	-	-

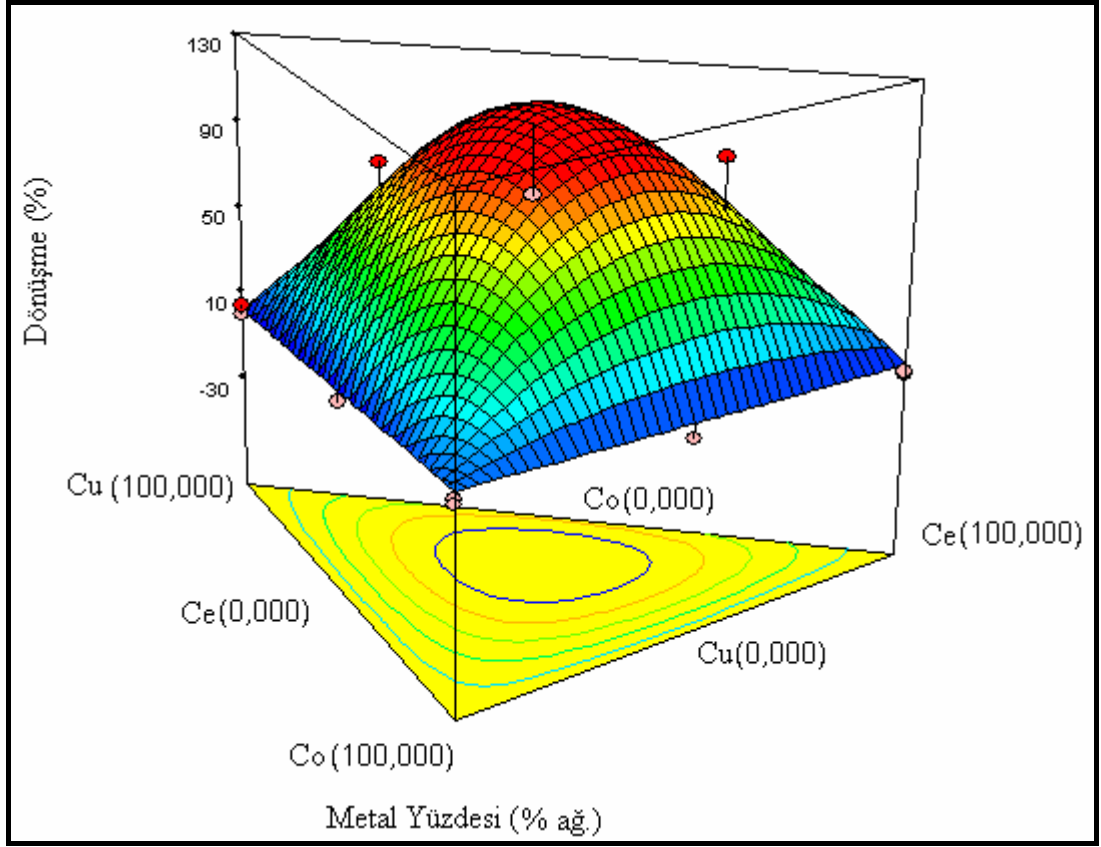


Modelde F değerleri modelin kullanılabilirliği hakkında bilgi vermektedir. Özel kübik modelin F değerinin yüksek değere sahip olması modelin kullanılabileceğini göstermektedir. Ek olarak p değerinin 0,05'ten küçük olması % 95' lik güvenlik sınırlarında modelin uygun olduğunu göstermekte ve aynı zamanda model terimlerinin anlamlı olup olmadığı hakkında bilgi vermektedir. Özel kübik model F değerinin yüksek ve p değerinin 0,05'ten küçük olması nedeniyle tasarım için en uygun modeldir. Bu modelde AC (Cu-Ce) ve ABC (Cu-Co-Ce) terimleri önemli terimlerdir. Terimlerin p değerlerinin 0,1'den büyük olması önemli olmadıklarını işaret etmektedir. Buna göre kullanılan modelde AB ve BC olarak kodlanan terimler model denklemi için önem arz etmemektedir.  $R^2$  değeri 0,88956 olan bu modelin denklemi 4.3 eşitliği ile verilmektedir.

$$\begin{aligned} \text{Dönüşme} = & 2,721008. A + 12,05941. B + 4,764607. C + 289,182. A. C \\ & + 2136,678 A. B. C \end{aligned} \quad (4.3)$$

Kodlanmış şekilde verilen model eşitliğinin gerçek değerler şeklindeki ifadesi ise 4.4 eşitliğinde gösterildiği gibidir.

$$\begin{aligned} \text{Dönüşme} = & 0,02721. Cu + 0,120594. Co + 0,047646. Ce + 0,028918. Cu. Ce \\ & + 0,002137. Cu. Co. Ce \end{aligned} \quad (4.4)$$



Şekil 4.3: Metal yüzdesinin özel kübik model ile eniyilenmesi

Bu çalışmanın amacı, CO oksidasyonunu en yüksek şekilde sağlayacak olan katalizörün tasarlanması olarak belirlenmiştir. Şekil 4.3'te, dönüşme için katalizörün metal içerikleri eniyilenmiştir.

Programa göre kırmızı bölgeler % 100 dönüşmenin sağlanabileceği bölgeler olarak nitelendirilmektedir. Özel kübik modelde yüksek dönüşmenin sağlanabileceği bölgeler orta bölgelerdir. Hazırlanan katalizörlerden % 33,33 oranında Cu, Co, Ce oranına sahip olan örnek bu bölgenin içinde yer almaktadır. Ancak CO oksidasyonunda % 100 dönüşmeyi sağlayan % 16,67 Cu, % 16,67 Co ve % 66,66 Ce içermesi hedeflenen  $\text{CuO}_x\text{-CoO}_x\text{-CeO}_2$  katalizörü model grafiğinde kırmızı bölgenin içinde bulunmamaktadır.

Tablo 4.7: En iyi metal içeriğini belirlemek amacıyla hazırlanan katalizörlerin 3 saat tepkime sonundaki etkinlik ve seçimlilikleri

Deney No:	Hedeflenen % Cu	Hedeflenen % Co	Hedeflenen % Ce	Dönüşme (%)	Seçimlilik (%)
1	0,00	0,00	100,00	1,69	0,00
2	16,67	16,67	66,67	100,00	31,97
3	33,33	33,33	33,33	87,85	33,81
4	16,67	66,67	16,67	84,97	83,86
5	50,00	0,00	50,00	71,65	24,05
6	50,00	50,00	0,00	2,73	33,72
7	0,00	50,00	50,00	2,05	0,00
8	0,00	0,00	100,00	0,69	0,00
9	0,00	100,00	0,00	2,20	0,00
10	0,00	50,00	50,00	10,75	43,77
11	100,00	0,00	0,00	0,23	0,00
12	0,00	100,00	0,00	8,41	0,00
13	66,67	16,67	16,67	86,87	28,07
14	100,00	0,00	0,00	4,45	0,00

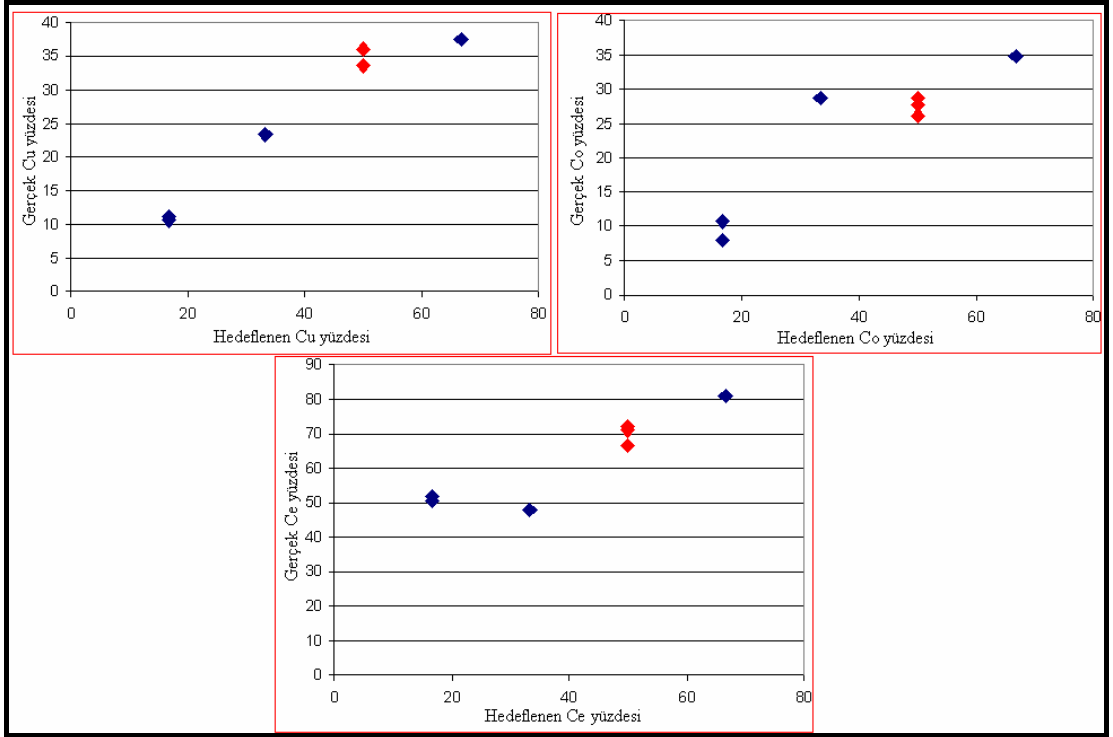
Tablo 4.7’de tepkime sonuçları verilen katalizörlerin seçimlilikleri incelendiğinde % 100 Cu, Co ve Ce içeren katalizörlerin seçimliliğinin çok düşük ya da hiç olmadığı görülmektedir. Bu katalizörler aynı zamanda en düşük dönüşmeye sahip katalizörlerdir. Yapılan analizlerde çıkış akımında besleme akımından daha az miktarda CO<sub>2</sub> bulunmaktadır. Bu da katalizörün üzerinde CO<sub>2</sub> birikmesi ihtimalini güçlendirmektedir. Aynı durum % 50 Cu ve % 50 Co içeren örnekte de görülmektedir. Bazı katalizörlerde ise O<sub>2</sub> miktarının çıkış akımında daha fazla olduğu gözlenmektedir. 3 saat tepkime süresi sonrasında % 16,67 Cu- % 66,66 Co- % 16,67 Ce örneğinde en yüksek seçimlilik, % 16,67 Cu- % 16,67 Co- % 66,66 Ce örneğinde ise en yüksek dönüşme sağlanmaktadır. İkili olarak hazırlanan örnekler tekli oksit katalizörlerine göre nispeten daha yüksek dönüşme sağlanırken üçüncü metal oksitin eklenmesi ile dönüşme % 80’nin üzerine çıkmaktadır. Üçüncü metal oksitin eklenmesi seçimliliği etkilememektedir.

### 4.3 Metal Yüzdesinin Katalizörlerin Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerine Etkisi

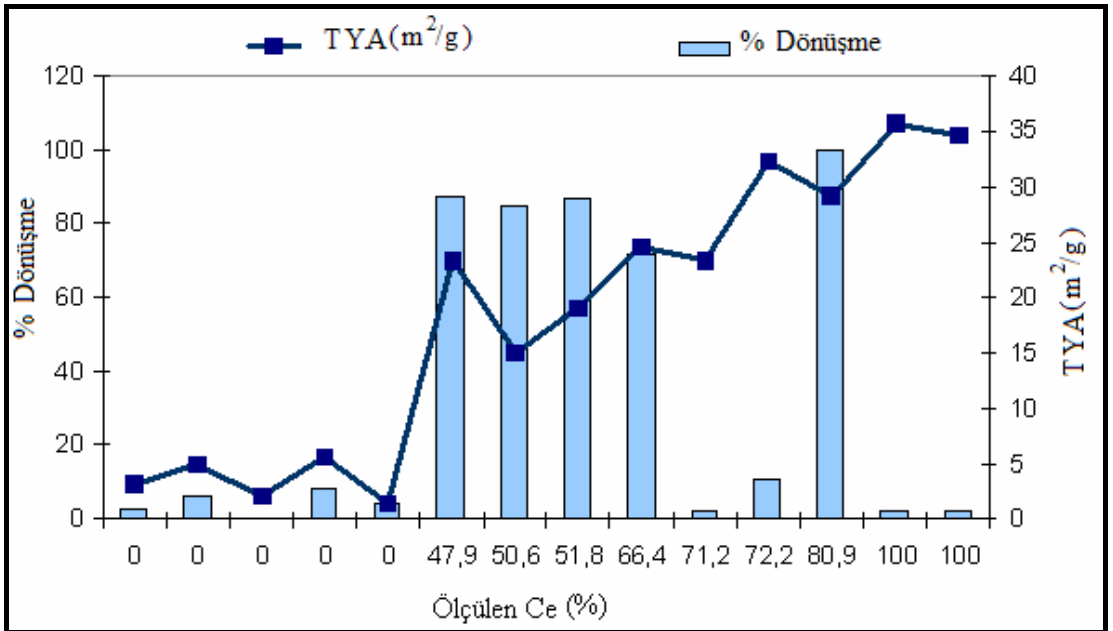
Katalizörlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri hazırlama yöntemi ve hazırlama koşulları ile doğrudan ilgilidir. Tablo 4.8’de deneysel tasarım yöntemlerinden karışım tasarımı uygulanan katalizörlerin TYA ve hedeflenen ve ölçülen metal yüzdeleri gösterilmektedir. Buna göre hiçbir katalizörde hedeflenen metal yüzdelere ulaşılamamıştır. Şekil 4.4’de hedeflenen Cu, Co ve Ce yüzdeleri ile ölçülen metal yüzdesi arasındaki ilişki verilmektedir. Hedeflenen metal yüzdesine ulaşabilmek için çöktürmede kullanılan çöktürme ajanının miktarı artırılmalıdır. Ayrıca farklı katalizörlerde aynı miktarda metal içermesi hedeflenen katalizörlerin ölçülen metal yüzdelere bakıldığında birbirine yakın değerler elde edildiği görülmektedir.

Tablo 4.8: CuO<sub>x</sub>-CoO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> katalizörlerinin hedeflenen-ölçülen metal içerikleri-TYA ve dönüşme ilişkisi

Deney No:	Hedeflenen % Cu	Ölçülen % Cu	Hedeflenen % Co	Ölçülen % Co	Hedeflenen % Ce	Ölçülen % C e	TYA (m <sup>2</sup> /g)	Dönüşme (%)
1	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	100,00	35,80	1,9
2	16,67	11,07	16,67	8,05	66,67	80,88	29,18	100,00
3	33,33	23,33	33,33	28,81	33,33	47,86	23,42	87,62
4	16,67	10,62	66,67	34,78	16,67	50,60	15,08	84,97
5	50,00	33,62	0,00	0,00	50,00	66,38	24,54	71,67
6	50,00	36,18	50,00	26,11	0,00	0,00	3,71	2,73
7	0,00	0,00	50,00	28,83	50,00	71,17	23,43	2,05
8	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	100,00	34,69	0,70
9	0,00	0,00	100,00	100,00	0,00	0,00	4,92	6,49
10	0,00	0,00	50,00	27,78	50,00	72,22	32,32	10,75
11	100,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,10	0,23
12	0,00	0,00	100,00	100,00	0,00	0,00	5,61	8,41
13	66,67	37,55	16,67	10,68	16,67	51,77	19,13	86,87
14	100,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,40	4,45



Şekil 4.4: Hedeflenen metal yüzdeleri ile ölçülen metal yüzdesi ilişkisi



Şekil 4.5: Ölçülen Ce yüzdesi ile TYA-Dönüşme ilişkisi

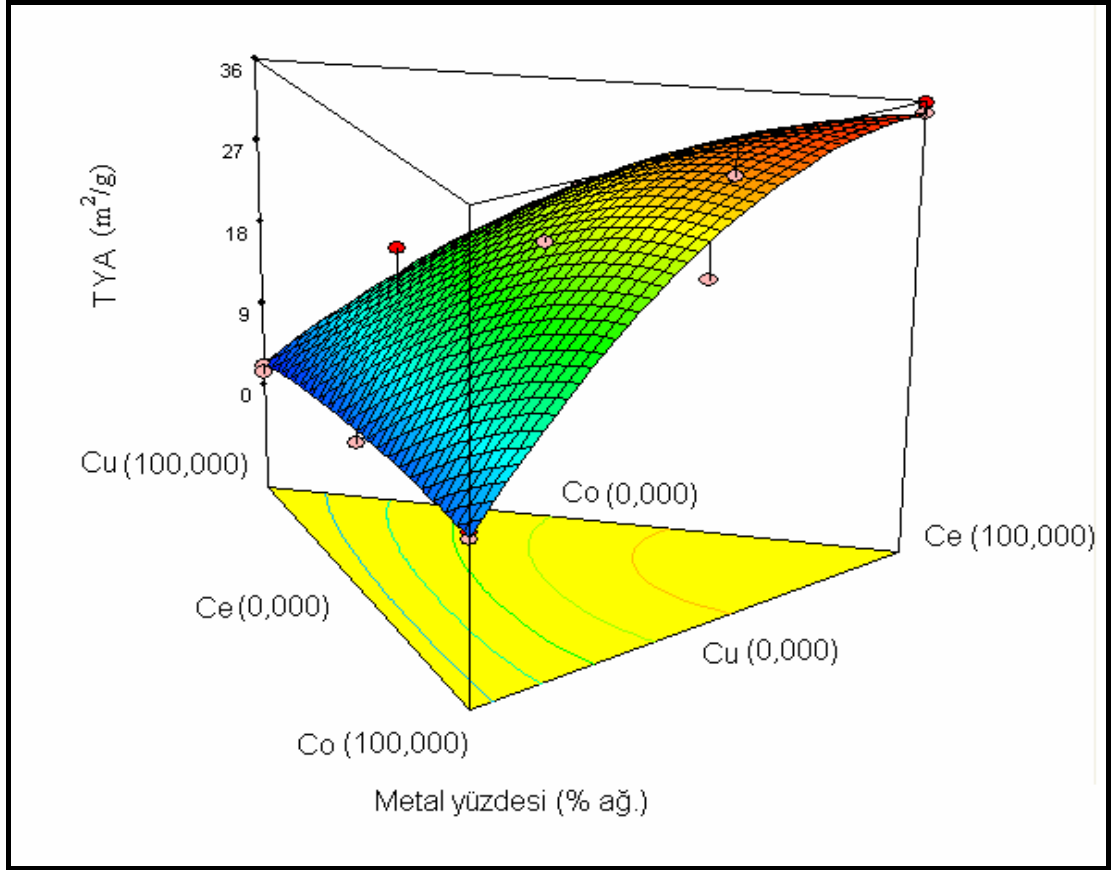
TYA sonuçları incelendiğinde CeO<sub>2</sub> oranının TYA alanı üzerinde büyük etkisi olduğu gözlenmektedir. Katalizörlerde CeO<sub>2</sub> oranının artırılması TYA alanını artırmaktadır. CeO<sub>2</sub> metal oksit katalizörüne Cu ve Co metal oksitlerinin eklenmesi TYA alanını düşürmekte ve belli oranlarda eklenmesi ile yüksek dönüşme sağlanabilmektedir. Şekil 4.5’de ölçülen CeO<sub>2</sub> yüzdesinin TYA ve dönüşme üzerindeki etkileri görülmektedir. 3 komponentli katalizörler göz önüne alındığında CeO<sub>2</sub> miktarının artışı ile TYA arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmektedir. Şekil 4.6’da ise hedeflenen metal yüzdeleri ile TYA arasında Design expert 7 programı kullanılarak yapılan eniyileme sonuçları görülmektedir. Buna göre TYA, kompozit katalizöründe Ce miktarının artması ile artmaktadır.

Yapılan çalışmada TYA ile metal yüzdesi arasında doğrusal bir ilişki olduğu gözlenmiştir. Özel kübik model uygulanan modelin denklemi;

$$TYA = 2,538944 \cdot A + 5,12026 \cdot B + 34,69188 \cdot C + 4,739226 \cdot A \cdot B + 25,64894 \cdot A \cdot C + 29,09828 \cdot B \cdot C + 89,23145 \cdot A \cdot B \cdot C \quad (4.5)$$

ifade edilmiştir. Gerçek değerlerle ifadesi ise;

$$TYA = 0,025389 \cdot Cu + 0,051203 \cdot Co + 0,3469188 \cdot Ce + 0,000474 \cdot Cu \cdot Co + 0,002565 \cdot Cu \cdot Ce + 0,00291 \cdot Co \cdot Ce + 8,92 \cdot 10^{-5} \cdot Cu \cdot Co \cdot Ce \quad (4.6)$$



Şekil 4.6: TYA için metal yüzdesinin özel kübik model ile eniyilenmesi

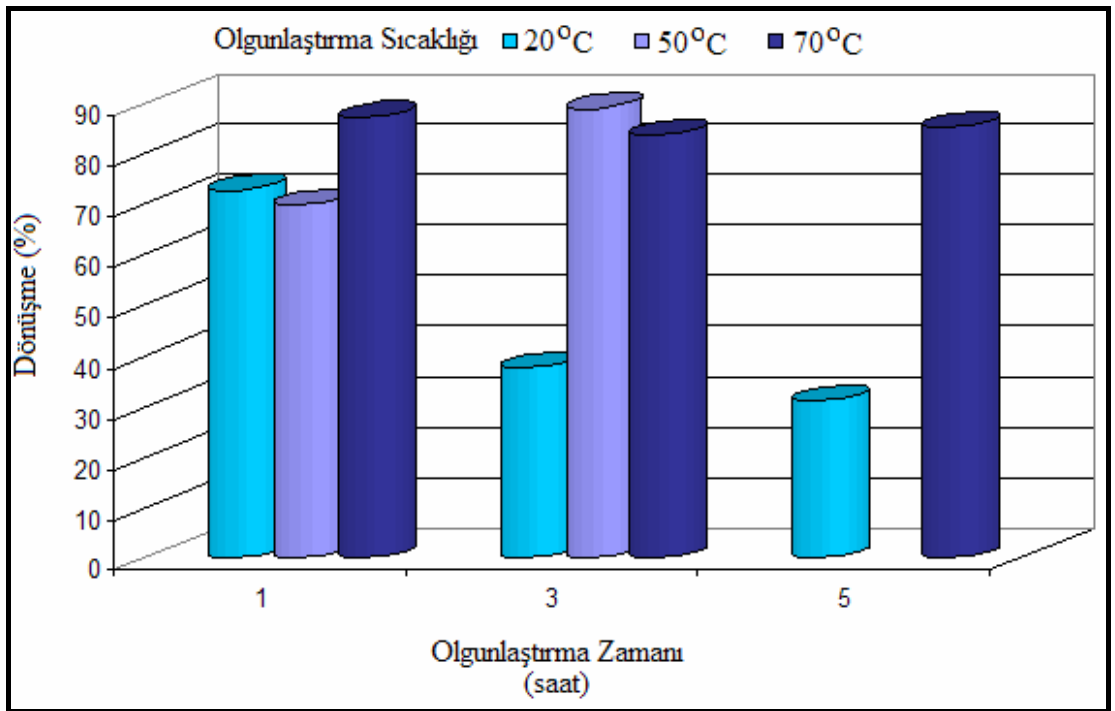
Modelin F değerinin 29,18 olması, modelin anlamlı olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca p değerinin 0,05'ten küçük olmasının model terimlerinin anlamlı ve modelin uygulanabilirliği hakkında bilgi vermektedir. TYA için optimize edilen modelin  $R^2$  değeri 0,9615 ve uyarlanmış belirtme katsayısı (adjusted  $R^2$ ) 0,9286'dır.

#### 4.4 Hazırlama Koşullarının Etkisi

##### 4.4.1 Olgunlaştırma sıcaklığının ve zamanının etkisi

Kaynaklarda en çok tercih edilen yöntemlerden biri olarak göze çarpan birlikte çöktürme yönteminde başlangıç maddelerinin eklenme şekli çöktürme sıcaklığı, pH'sı, olgunlaştırma sıcaklığı ve zamanı gibi etmenler çöktürmeyi etkileyen başlıca etmenlerdir. En uygun metal içerikleri belirlenen  $CuO_x-CoO_x-CeO_2$  katalizörlere ek olarak bu çalışmada olgunlaştırma sıcaklığı ve zamanının düşük sıcaklıkta hidrojenle

zengin ortamda CO oksidasyonu tepkimesinin etkinlik ve seçiciliği üzerine etkileri incelenmiştir. Ağırlıkça % 20 Cu, % 20 Co ve % 60 Ce içermesi hedeflenen  $\text{CuO}_x\text{-CoO}_x\text{-CeO}_2$  katalizörleri pH 11 ve 70 °C'de 5 M NaOH ile çöktürülmüştür. Olgunlaştırma sıcaklıkları 20-50 ve 70 °C ve 1, 3 ve 5 saat olarak belirlenmiştir. 12 saat 100 °C'de kurutulup kalsine edilen katalizörlerin etkinlik testleri 150 °C'de 100 mg katalizör ile gerçekleştirilmiştir. Tepkimeye giren gazların kompozisyonu % 1 CO, % 1 O<sub>2</sub>, % 60 H<sub>2</sub>, % 25 CO<sub>2</sub>, % 10 H<sub>2</sub>O, % 3 He şeklinde ve toplam akış hızı 100 ml/ dak' dır.

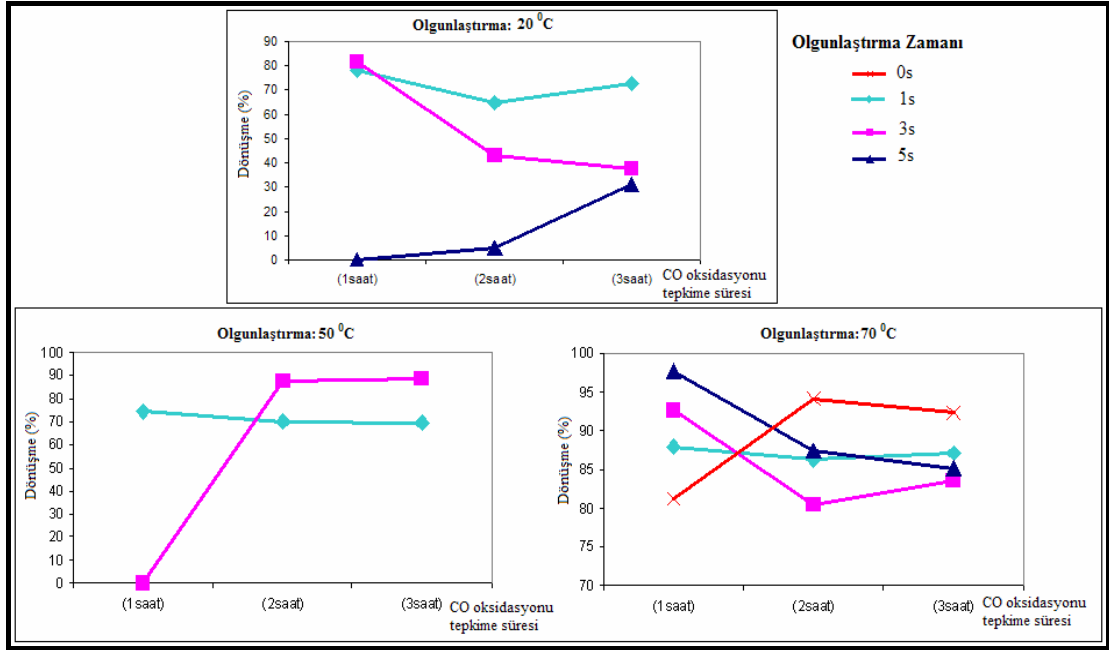


Şekil 4.7: Farklı olgunlaştırma sıcaklığı ve zamanının dönüşmeye etkisi

Şekil 4.7'de 20, 50 ve 70 °C'de 1,3 ve 5 saat olgunlaştırılan  $\text{CuO}_x\text{-CoO}_x\text{-CeO}_2$  katalizörlerinin CO oksidasyonundaki etkinlikleri gösterilmiştir. 70 °C'de olgunlaştırma yapılan katalizörlerde dönüşme olgunlaştırma zamanıyla pek fazla değişmemiştir. 20 °C'de ise zamanla etkinliğin azaldığı görülmüştür. Aynı olgunlaştırma zamanında olgunlaştırma sıcaklığı ile dönüşme arasında ilişki gözlenmemiştir.

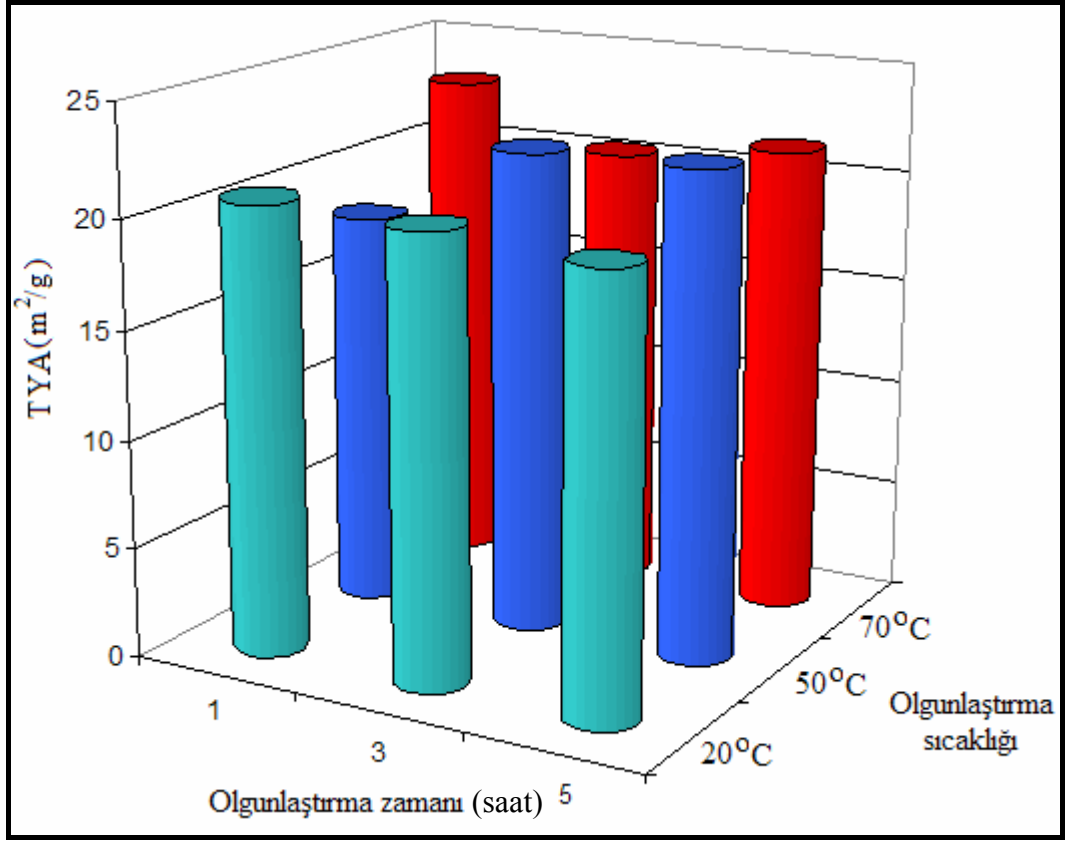


Şekil 4.8’de olgunlaştırma yapılan katalizörlerin CO oksidasyonu tepkimesindeki dönüşmeleri zamana bağlı olarak verilmektedir. 3 saat sonunda en yüksek dönüşme hiç olgunlaştırma yapılmayan katalizörde elde edilmiştir.



Şekil 4.8: Olgunlaştırma yapılan katalizörlerde tepkime süresi-dönüşme ilişkisi

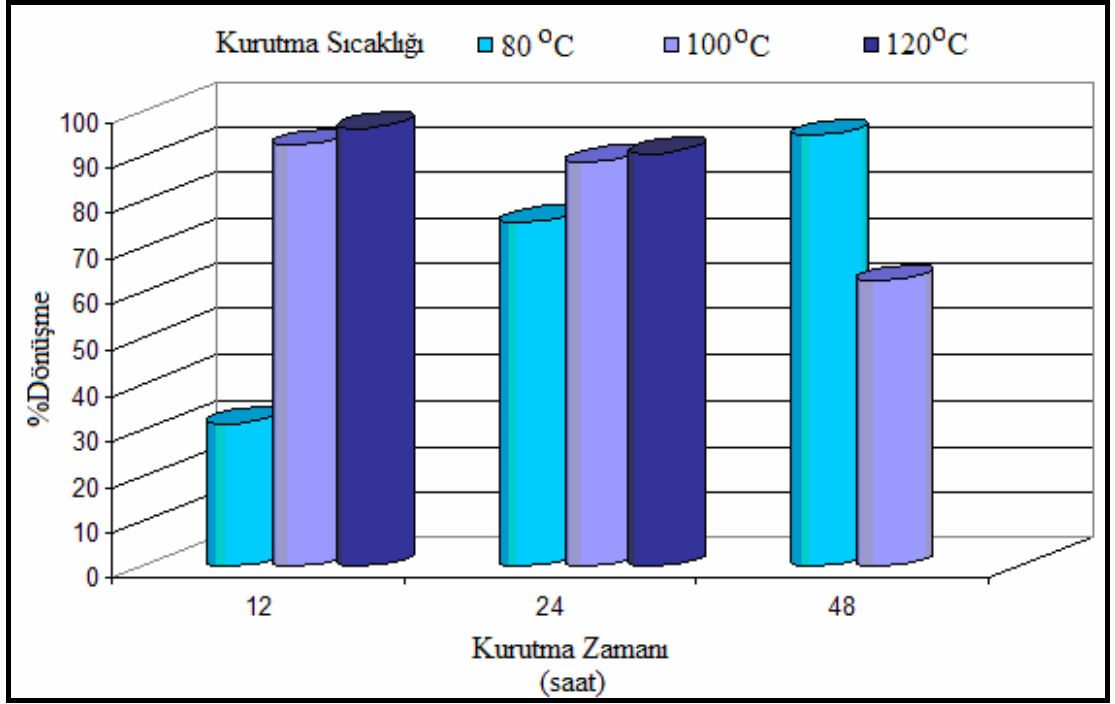
Şekil 4.9’da olgunlaştırma koşulları ile TYA ilişkisi gösterilmektedir. Hazırlanan katalizörlerin yüzey alanlarının 18-27 m<sup>2</sup>/g arasında olduğu görülmüştür. Yapılan analizler 70°C ve 50°C’de olgunlaştırılan katalizörlerin yüzey alanlarının olgunlaştırma zamanı ile arttığını göstermektedir. 20°C’de olgunlaştırılan katalizörde ise kayda değer bir farklılık görünmemektedir. Ayrıca en yüksek yüzey alanı 70°C’de 5 saatte olgunlaştırılan katalizöre aitken en düşük toplam yüzey alanı 50°C’de 1 saat olgunlaştırılan katalizördür.



Şekil 4.9: Olgunlaştırma yapılan katalizörlerin olgunlaştırma koşulları-TYA ilişkisi

#### 4.4.2 Kurutma koşullarının etkisi

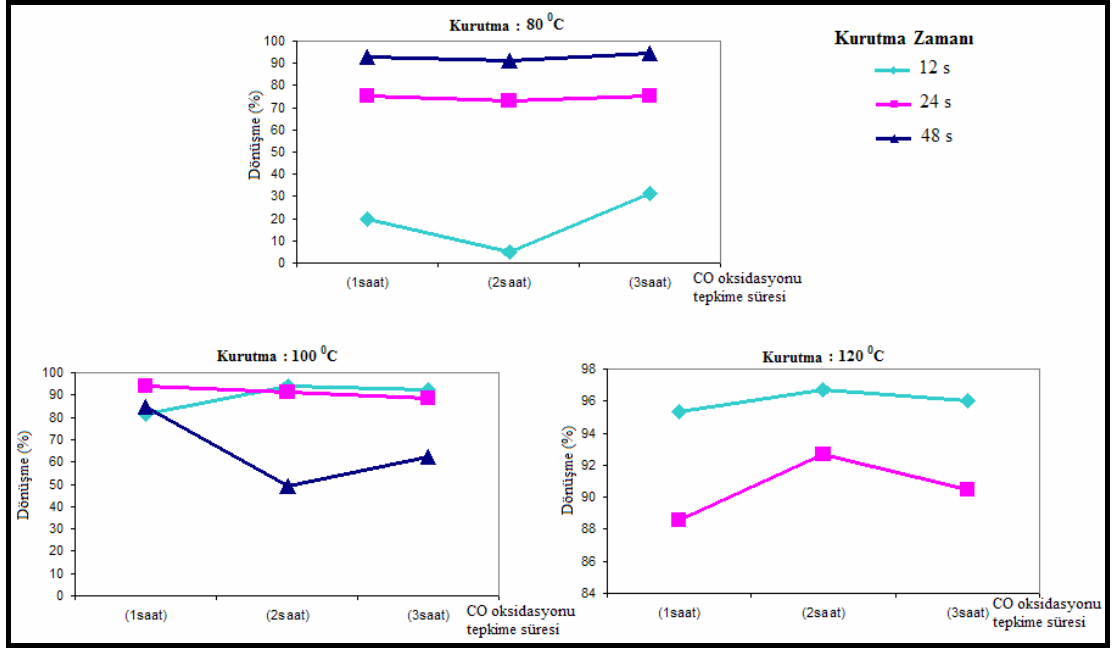
Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan 11 farklı kurutma şartlarında kurutulan katalizörlerde kurutma koşullarının etkisini görmek amacıyla hazırlanan katalizörler 80, 100 ve 120 °C'de 12, 24 ve 48 saat kurutularak 150 °C'de hidrojen zengin ortamda CO oksidasyonu tepkimesinde etkinlik testleri yapılmıştır. % 1 CO, % 1 O<sub>2</sub>, % 60 H<sub>2</sub>, % 25 CO<sub>2</sub>, % 10 H<sub>2</sub>O ve % 3 He içeren besleme gazları reaktöre 100 ml/dak akış hızında beslenmiş ve tepkime 100 mg katalizör varlığında gerçekleşmiştir.



Şekil 4.10: Farklı kurutma sıcaklığı ve zamanının dönüşmeye etkisi

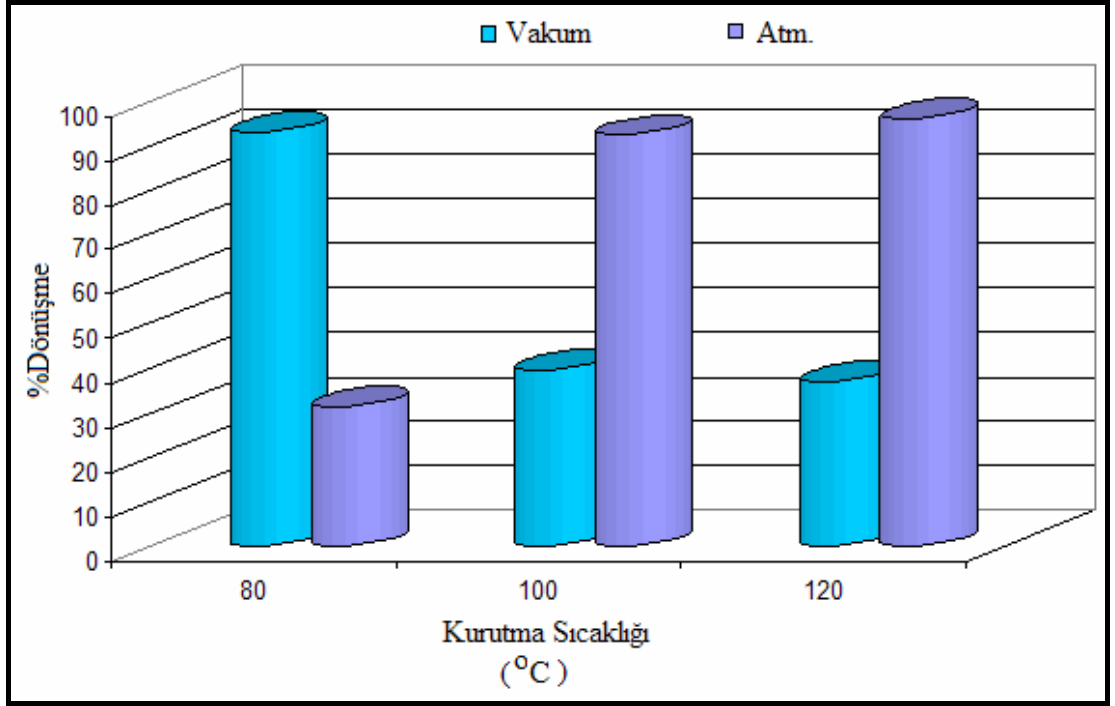
Şekil 4.10’da farklı sıcaklık ve zamanlarda kurutulan katalizörlerin dönüşme ile ilişkisi verilmektedir. Buna göre, 12 ve 24 saat kurutulan katalizörlerde sıcaklık artırıldığında dönüşmenin arttığı görülmektedir. 48 saat kurutulan katalizörde ise sıcaklıkla dönüşmenin azaldığı gözlenmiştir. Sıcaklık sabit tutulup kurutma zamanı değiştirildiğinde 80 °C’de kurutulan katalizörlerde kurutma zamanıyla dönüşme artmıştır. 100 ve 120 °C’de kurutma zamanının artışı dönüşmenin azalmasına neden olmuştur. En yüksek dönüşme 120 °C’de 12 saat kurutulan katalizöre aittir. 80 °C’de 12 kurutulan katalizör ise en düşük dönüşmeyi vermiştir.

Şekil 4.11’de kurutma koşullarının katalizörlerin CO oksidasyonu tepkimesi sırasındaki katalitik etkinlik ve kararlılıklarına etkisi görülmektedir. 80 °C’de 24 ve 48 saat kurutulan katalizörler ile 100 °C’de 24 saat kurutulan katalizörler en kararlı etkinlik göstermişlerdir. Bunların içerisinde 100 °C’de 24 saat kurutulan katalizör en yüksek dönüşmenin elde edildiği katalizördür.



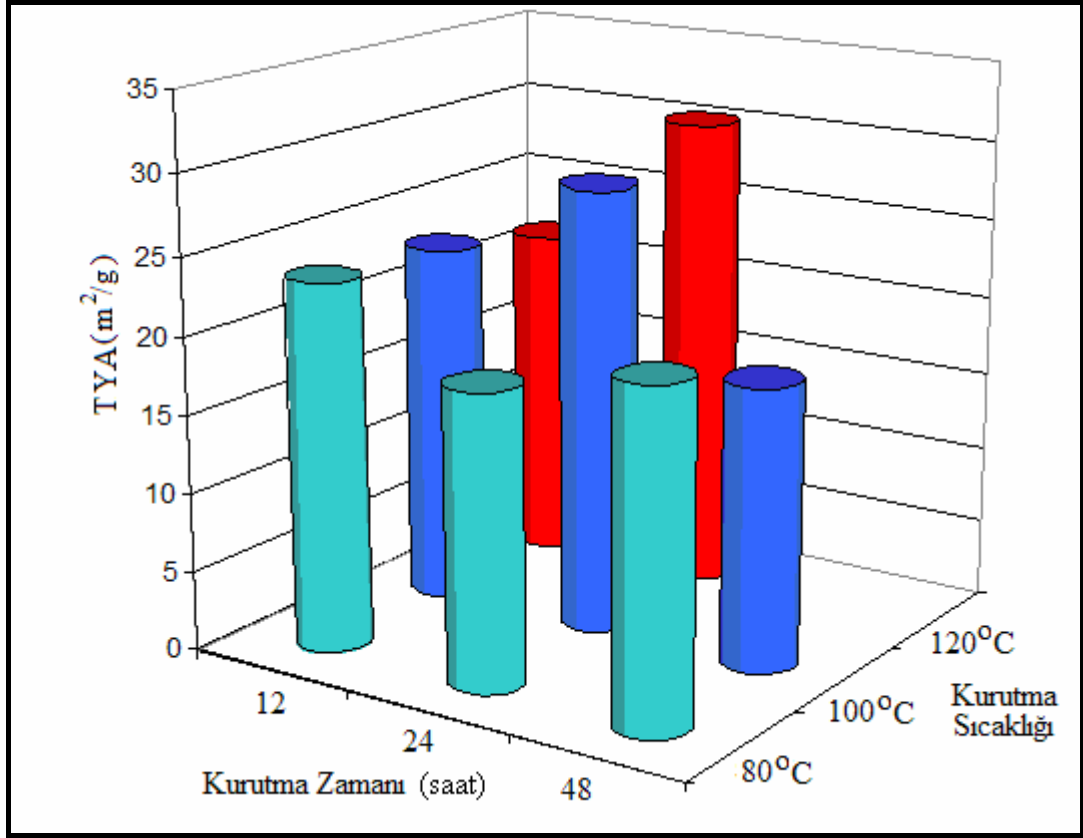
Şekil 4.11: Kurutma koşulları incelenen katalizörlerde tepkime süresi-dönüşme ilişkisi

Yukarıda bahsedilen tüm katalizörler atmosfer koşullarında kurutulmuştur. Kurutma ortamının etkisini görmek amacıyla kurutma zamanı sabit tutulan katalizörler atmosferik ortamda ve vakum altında kurutulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde vakum altında kurutulan katalizörlerin sıcaklığı artırıldığında dönüşme azalmıştır. Fakat atmosfer ortamında kurutulan katalizörlerde sıcaklıkla CO oksidasyonu dönüşmelerinde artış meydana gelmiştir. Şekil 4.12’de atmosfer ve vakum altında kurutulan katalizörlerin CO oksidasyonundaki dönüşmeleri verilmiştir.

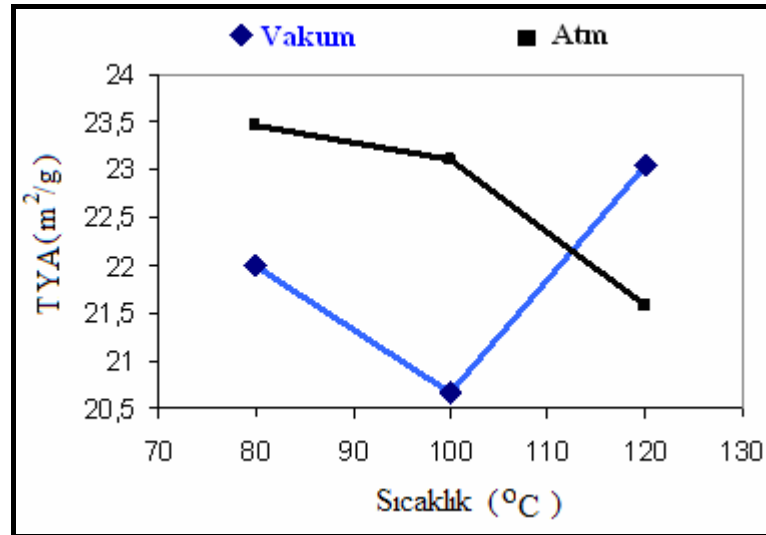


Şekil 4.12: Atmosfer ve vakum altında kurutmanın dönüşmeye etkisi

Bu çalışmada diğer bütün koşulları sabit tutularak kurutma sıcaklığı, ortamı ve zamanı değiştirilerek hazırlanan katalizörlerin toplam yüzey alanları da incelenmiştir. Şekil 4.13’de kurutma koşulları TYA ilişkisi gösterilen katalizörlerde sıcaklıkla artma ya da azalma net olarak belirlenememektedir. 24 saat atmosfer ortamında kurutulan katalizörlerde en yüksek yüzey alanına sahip olan katalizör 120 °C’de kurutulan katalizördür. Bu sıcaklık aynı zamanda hazırlanan katalizörlerde gözlenen en geniş yüzey alanıdır 100 °C’de 24 saat kurutulmuş olan katalizörün de yüzey alanı oldukça geniştir. Ayrıca bu katalizörler en yüksek dönüşmenin elde edildiği katalizörlerdir.



Şekil 4.13: Kurutma koşulları-TYA ilişkisi



Şekil 4.14: Atmosfer ve vakum altında kurutulan katalizörlerin sıcaklık- TYA ilişkisi

Kurutma ortamının etkisini görmek amacıyla atmosfer ve vakum ortamında kurutulan katalizörlerde değerlendirme yapılabilecek veriler elde edilememiştir. Şekil 4.14’de kurutma ortamının TYA’ya etkisi verilmektedir. Vakum altında kurutulan katalizörlerde sıcaklığın artmasıyla toplam yüzey alanı değerlerinde azalma gözlenmektedir. 12 saat vakum altında kurutulan katalizörlerde ise sıcaklığın artışı ile toplam yüzey alanı arasında doğrudan bir ilişki olmadığı görülmektedir. 12 ve 24 saat atmosfer basıncında kurutulan katalizörlerde sıcaklıkla toplam yüzey alanı doğru orantılı olarak değişmektedir. 12 saat kurutulan katalizörlerde kurutma sıcaklığı artırıldıkça toplam yüzey alanı küçülmekte 24 saat kurutulan katalizörlerde ise sıcaklık arttıkça yüzey alanı genişlemektedir.

#### 4.5 Olgunlaştırma ve Kurutma Koşullarının Metal Yüzdesine Etkisi

Hidrojen zengin ortamda karbonmonoksitin düşük sıcaklıktaki oksidasyonu için katalizör geliştirilmesinde hazırlama yönteminin yanı sıra hazırlama koşulları katalizörün fiziksel ve kimyasal yapısını önemli derecede etkilemektedir. Yapılan çalışmada, tüm koşullar sabit tutularak olgunlaştırma ve kurutma koşullarının metal yüzdesine etkisi belirlenmiştir.

Tablo 4.9: Kurutma sıcaklığının metal yüzdesine etkisi

<b>Kurutma zamanı/ sıcaklığı / ortamı</b>	<b>Cu (ağırlıkça %)</b>	<b>Co (ağırlıkça %)</b>	<b>Ce (ağırlıkça %)</b>
12 saat/ 100°C/ atmosfer	18,2	21,3	60,5
12 saat/ 120°C/ atmosfer	19,3	19,3	61,4

Tablo 4.10: Olgunlaştırma zamanının metal yüzdesine etkisi

<b>Olgunlaştırma sıcaklığı/zamanı</b>	<b>Cu (ağırlıkça %)</b>	<b>Co (ağırlıkça %)</b>	<b>Ce (ağırlıkça %)</b>
70°C/ 0 saat	18,2	21,3	60,5
70°C/ 1 saat	18,5	19,5	62,0
70°C/ 3 saat	18,9	18,7	62,4
70°C/ 5 saat	16,9	17,0	66,1

Tablo 4.9 ve 4.10'da olgunlaştırma ve kurutma koşullarının metal yüzdesine etkisi görülmektedir. Başlangıçta hedeflenen ağırlıkça % 20 Cu, % 20 Co ve % 60 Ce metal yüzdesi değerlerine yakın yüzdelerde katalizörler elde edilmiştir. 70°C'de olgunlaştırma yapılan katalizörlerde olgunlaştırma zamanı artmasıyla Ce oranında artma, Co miktarında ise azalma meydana gelmektedir.

#### 4.6 Sonuçlar ve Öneriler

Yapılan çalışmada hidrojen zengin ortamda CO'nin seçimli oksidasyonu için farklı miktarlarda  $\text{CuO}_x\text{-CoO}_x\text{-CeO}_2$  katalizörleri hazırlanmıştır. En iyi katalizörün belirlenmesi amacıyla deneysel tasarım yöntemi kullanılmıştır. Deneysel çalışmanın ilk kısmı en iyi metal yüzdesine sahip katalizörü elde etmektir. Çalışmanın ikinci kısmında ise en iyi metal içerikleri belirlenen katalizörün olgunlaştırma ve kurutma koşulları incelenmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

1) Karışım tasarımı yöntemi kullanılarak optimize edilen katalizörler arasında en iyi metal içeriğine sahip katalizör % 100 dönüşmenin elde edildiği ağırlıkça % 16,67 Cu, % 16,67 Co ve % 66,66 Ce içeren  $\text{CuO}_x\text{-CoO}_x\text{-CeO}_2$  katalizörüdür. Bu katalizör aynı zamanda geniş yüzey alanına sahiptir.

2)  $\text{CuO}_x\text{-CoO}_x\text{-CeO}_2$  kompozit katalizörlerinde  $\text{CeO}_2$  miktarının artırılması ile toplam yüzey alanının arttığı gözlenirken,  $\text{CoO}_x$  miktarının artırılmasının toplam yüzey alanında düşüşe neden olduğu görülmüştür.

3)  $\text{CuO}_x\text{-CeO}_2$  katalizörüne  $\text{CoO}_x$  eklenmesinin CO oksidasyonu tepkimesinde dönüşmeyi % 80' in üzerine çıkarttığı gözlenmiştir. Ancak Co miktarının belirli bir orana kadar artırılmasının etkinliği artırdığı, belirli bir noktadan sonra etkinlikte düşüşe neden olduğu sonucuna varılmıştır.

4) Hazırlama koşulları değiştirilen katalizör örneklerinde tüm olgunlaştırma sıcaklıklarında olgunlaştırma zamanının artmasıyla dönüşme azalmıştır. Toplam yüzey alanı ise 20 °C'de olgunlaştırma zamanının artmasıyla azalmakta 50 °C ve 70



°C'de artmaktadır. 70 °C'de olgunlaştırma yapılmayan katalizör geniş yüzey alanı ve en yüksek dönüşmeye sahiptir.

5) Kurutma koşulları incelenen katalizörlerde ise 80°C'de kurutma zamanının artmasıyla dönüşme artmakta 100 ve 120 °C'de ise azalmaktadır. 100°C ve 120°C kurutulan katalizörlerin CO oksidasyonu dönüşmeleri birbirine yakın değerlerdir. Bu nedenle kurutma sıcaklığı 100°C ve kurutma zamanı 24 saat olarak belirlenmiştir.

Çalışmanın konusu ile ilgili olarak gelecekte yapılacak diğer çalışmalara ışık tutması amacıyla katalizör hazırlama koşullarından olan kalsinasyon ve indirgeme işlemlerinin koşullarının incelenmesi yararlı olabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Hulteberg, P.C., Brandin, J.G.M., Silversand, F.A., “Preferential oxidation of carbon monoxide on mounted and unmounted noble-metal catalysts in hydrogen-rich streams”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 1235-1242, (2005).
- [2] Jimenez, S., Soler, J., Valenzuela, R.X., Daza, L., “Assessment of the performance of a PEMFC in the presence of CO”, *Journal of Power Sources*, 151, 69-73, (2005).
- [3] Bae, M.B., Ko, J.B., Kim, D.H., “Selective catalytic oxidation of carbon monoxide with carbon dioxide, water vapor and excess hydrogen on CuO–CeO<sub>2</sub> mixed oxide catalysts”, *Catalysis Communications*, 6, 507-511, (2005).
- [4] Avgouropoulos, G., Ioannides, T., Matralis, H., “Influence of the preparation method on the performance of CuO–CeO<sub>2</sub> catalysts for the selective oxidation of CO”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 56, 87-93, (2005).
- [5] Avgouropoulos, Ioannides, T., Matralis, H.K., Batista, J., Hocevar, S., “CuO–CeO<sub>2</sub> mixed oxide catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen”, *Catalysis Letters*, 73, 33-40, (2001).
- [6] Marban, G., Fuertes, A.B., “Highly active and selective CuOx/CeO<sub>2</sub> catalyst prepared by single-step citrate method for preferential oxidation of carbon monoxide”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 57, 43-53, (2005).
- [7] Campanati, M., Fornasari, G., Vaccari, A., “Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts”, *Catalysis Today*, 77, 299-314, (2003).
- [8] Eriksson, L., Johansson, E., Wikström, C., “Mixture design-design generation, PLS analysis, and model usage”, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 43, 1-24, (1998).
- [9] Santafe-Moros, A., Gozalvez-Zafrilla, J.M., Lora-Garcia, J., Garcia-Diaz, J.C., “Mixture design applied to describe the influence of ionic composition on the removal of nitrate ions nanofiltration”, *Desalination*, 185, 289-296, (2005).
- [10] Jansson, J., “Studies of Catalytic Low-Temperature CO Oxidation over Cobalt Oxide and Related Transition Metal Oxides”, Doktoral Thesis, *Chalmers University of Technology Department of Chemical Reaction Engineering*, (2002).
- [11] Hess, W.T., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”, Fourth edition, *John Wiley&Sons Inc.*, Vol. 6,(1991-1998).

- [12] Hoogers, G., "Fuel Cell Technology Handbook", First edition, *CRC Pres LLC*, Vol. 5,6, (2003).
- [13] Hirschenhofer, J.H., Stauffer, D.B., Engleman, R.R., Klett, M.G., "Fuel Cell Handbook", Fourth edition, *Federal Energy Technology Business/Technology Books Center*, Vol. 1,6, (1998).
- [14] <http://www.personal.psu.edu/sbk142/PEM.gif> (**Ziyaret Tarihi : 22.05.2006**).
- [15] [http://www.mmo.org.tr/muhendismakina/arsiv/2003/ekim/makale\\_hydrogen.htm](http://www.mmo.org.tr/muhendismakina/arsiv/2003/ekim/makale_hydrogen.htm) (**Ziyaret Tarihi : 25.05.2006**).
- [16] <http://www.hydrogentechnology.com/html/faq.html> (**Ziyaret Tarihi: 19.05.2006**).
- [17] Arias, A.M., Hungaria, A.B., Garcia, M.F., Conesa, J.C., Munuera, G., "Preferential oxidation of CO in a H<sub>2</sub>- rich stream over CuO/ CeO<sub>2</sub> and CuO/ (Ce,M)O<sub>x</sub> (M=Zr, Tb) catalysts", *Journal of Power Sources*, 151, 32-42, (2005).
- [18] Choi, Y., Stenger, H.G., "Kinetics, simulation and insights for CO selective oxidation", *Journal of Power Sources*, 129, 246-254, (2004).
- [19] Luo, M.F., Zhong, Y.J., Yuan, X.X., Zheng, X.M., "TPR and TPD studies of CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts for low temperature CO oxidation", *Applied Catalysis A: General*, 162, 121-131, (1997).
- [20] Chen, Y., Liaw, B., Chen, H., "Selective oxidation of CO in excess hydrogen over CuO/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 427-435, (2006).
- [21] Wang, C., Tang, C., Tsai, H., Chien, S., "Characterization and catalytic oxidation of carbon monoxide over supported cobalt catalysts", *Catalysis Letters*, Vol. 107, 223-230, (2006).
- [22] El-Shobaky, H.G., "Surface and catalytic properties of Co, Ni and Cu binary oxide systems, *Applied Catalysis A: General*, 278, 1-9, (2004).
- [23] Jansson, J., Palmqvist, A.E.C., Fridell, E., Skoglundh, M., Österlund, L., Thormählen, P., Langer, V., 2002. On the Catalytic Activity of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in Low-Temperature CO Oxidation", *Journal of Catalysis*, vol.211, 387-397, (2002).
- [24] Grillo, F., Natile, M.M., Glisenti, A., "Low temperature oxidation of carbon monoxide: the influence of water and oxygen on the reactivity of a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> powder surface", *Applied Catalysis B:Environmental*, 48, 267-274, (2004).
- [25] El-Shobaky, L.G., Shouman, Attia, A.A., "Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doping of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system on its surface and catalytic properties", *Colloids and Surfaces A*, 274, 62-70, (2006).

- [26] Kang, M., Song, M.W., Lee, C.H., “Catalytic carbon monoxide oxidation over  $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$  composite catalysts”, *Applied Catalysis A:General*, 251, 143-156, (2003).
- [27] El-Shobaky G.A., Shouman, M.A., El-Khouly, S.M., “Effect of silver oxide doping on surface and catalytic properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  system”, *Materials Letters*, 58,184-190, (2003).
- [28] Xu, X., Li, J., Hao, Z., Zhao, W., Hu, C., “Characterization and catalytic performance of Co/SBA-15 supported gold catalysts for CO oxidation”, *Materials Letters Bulletin*, 41, 406-413, (2006).
- [29] Mokhtar, M., El-Shobaky, H.G., Ahmed, A.S., “Surface and catalytic properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  as influenced by ZnO”, *Colloids and Surfaces A*, 203, 87-95, (2002).
- [30] Deraz, N.M., “Effect of  $\text{Ag}_2\text{O}$  doping on surface and catalytic properties of cobalt-magnesia catalysts”, *Materials Letters*, 51, 470-477, (2001).
- [31] Tang, C., Kuo, C., KuO, M., Wang, C., Chien, S., “Influence of pretreatment conditions on low temperature carbon monoxide oxidation over  $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$  catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, 309, 37-43, (2006).
- [32] Xiuyan, X., Jinjun, L., Zhengping, H., “ $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  Catalysts for CO Oxidation”, *Journal of Rare Earths*, 24, 172-176, (2006).
- [33] Meng, M., Zha, Y., Luo, J., Hu, T., Xie, Y., Liu, T., Zhang, J., “A study of the catalytic synergy effect between noble metals and cobalt phases in Ce-Al-O supported catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, 301, 145-151, (2006).
- [34] Zhu, H., Shen, M., Kong, Y., Hong, J., Hu, Y., Liu, T., Dong, L., Chen, Y., Jian, C., Liu, Z., “Characterization of copper oxide supported on ceria-modified anatase”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 219, 155-164, (2004).
- [35] Pillai, U.R., Deevi, S., “Room temperature oxidation of carbon monoxide over copper oxide catalyst”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 64, 146-151, (2006).
- [36] Huang T., Tsai, D., “CO oxidation behavior of copper and copper oxides”, *Catalysis Letters*, Vol. 87, 173-178, (2003).
- [37] Yang, Z., Woo, T.K., Hermansson, K., “Strong and weak adsorption of CO on  $\text{CeO}_2$  surfaces from first principles calculations”, *Chemical Physics Letters*, 396, 384-392, (2004).
- [38] Marino, F., Descorme, C., Duprez, D., “Supported base metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of excess hydrogen (PROX), *Applied Catalysis B:Environmental*, 58, 175-183, (2005).
- [39] Chen, Y., Liaw, B., Chen, H., “ Selective oxidation of CO in excess hydrogen over  $\text{CuO/Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$  catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, 302, 168-176, (2006).

- [40] Park, J.W., Jeong, J.H., Yoon, W.L., Kim, C., Lee, D.K., Park, Y., Rhee, Y.W., "Selective oxidation of CO in hydrogen-rich stream over Cu-Ce catalysts promoted with transition metals", *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 209-220, (2005).
- [41] Tibiletti D., Graaf B., Teh, S.P., Rothenberg, G., Farrusseng, D., Mirodatos, C., "Selective CO oxidation in the presence of hydrogen: fast parallel screening and mechanistic studies on ceria-based catalysts", *Journal of Catalysis*, 225, 489-497, (2004).
- [42] Liu, Y., Hayakawa, T., Tsunoda, T., Suzuki, K., Hamakawa, S., Ishii, T., Kumagai, M., "Steam reforming of methanol over Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts studied in comparison with Cu/ZnO and Cu/Zn(Al)O catalysts", *Topics in Catalysis*, Vol. 22, 205-213, (2003).
- [43] Skarman B., Grandjean, D., Benfield, R.E., Hinz, A., Andersson, A., Wallenberg L.R., "Carbon monoxide oxidation on nanostructured CuO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> composite particles characterized by HREM, XPS, XAS and High-Energy Diffraction", *Journal of Catalysis*, 211, 119-133, (2002).
- [44] Pintar, A., Batista, J., Hočevár, S., "TPR, TPO, and TPD examinations of Cu<sub>0.15</sub>Ce<sub>0.85</sub>O<sub>2-y</sub> mixed oxides prepared by co-precipitation, by the sol-gel peroxide route, and by citric acid-assisted synthesis", *Journal of Colloid and Interface Science*, 285, 218-231, (2005).
- [45] Ko, E., Park, E.D., Seo, K.W., Lee, H.C., Lee, D., Kim, S., "A comparative study of catalysts for the preferential CO oxidation in excess hydrogen", *Catalysis Today*, 116, 377-383, (2006).
- [46] Pillai, U.R., Deevi, S., "Copper-zinc oxide and ceria promoted copper-zinc oxide as highly active catalysts for low temperature oxidation of carbon monoxide", *Applied Catalysis B: Environmental*, 65, 110-117, (2006).
- [47] Kramer, M., Schmidt, T., Stöwe, K., Maier, W.F., "Structural and catalytic aspects of sol-gel derived copper manganese oxides as low temperature CO oxidation catalyst", *Applied Catalysis A: General*, 302, 257-263, (2006).
- [48] Radwan N.R.E., "Influence of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> as promoters on surface and catalytic properties of CuO/MgO system prepared by sol-gel method", *Applied Catalysis A: General*, 299, 103-121, (2005).
- [49] Luo, M., Fang, P., He, M., Xie, Y., "In situ XRD, Raman and TPR studies of CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO oxidation", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 239, 243-248, (2005).
- [50] Kim, D.H., Cha, J.E., "A CuO-CeO<sub>2</sub> mixed-oxide catalyst for CO clean-up by selective oxidation in hydrogen-rich mixtures", *Catalysis Letters*, Vol.86, 107-112, (2003).

- [51] Bera P., Mitra, S., Sampath, S., Hedge, M.S., “Promoting effect of CeO<sub>2</sub> in a Cu/CeO<sub>2</sub> catalyst: lowering of redox potentials of Cu species in the CeO<sub>2</sub> matrix”, *Chemical Communication*, 927-928, (2001).
- [52] Tang, X., Zhang, B., Li, Y., Xu, Y., Xin, Q., Shen, W., “Carbon monoxide oxidation over CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts”, *Catalysis Today*, Vol. 93-95, 191-198, (2004).
- [53] Tang, X., Zhang, B., Li, Y., Xu, Y., Xin, Q., Shen, W., “CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts: Redox features and catalytic behaviors”, *Applied Catalysis A*, 288, 116-125, (2005).
- [54] Shiau C., Ma, M.W., Chuang, C.S., “CO oxidation over CeO<sub>2</sub>-promoted Cu/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Effect of preparation method”, *Applied Catalysis A: General*, 301, 89-95, (2006).
- [55] Wang, S., Wang, X., Huang, J., Zhang, S., Wang, S., Wu, “The catalytic activity for CO oxidation of CuO supported on Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> prepared via citrate method” *Catalysis Communications*, 8, 231-236, (2007).
- [56] Lin, R., Luo, M., Zhong, Y., Yan, Z., Liu, G., Liu, W., “Comparative study of CuO/Ce<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>, CuO/CeO<sub>2</sub> and CuO/SnO<sub>2</sub> catalysts for the low-temperature CO oxidation” *Applied Catalysis A: General*, 255, 331-336, (2003).
- [57] Radwan, N.R.E., Mokhtar, M., El-Shobaky, G., “Surface and catalytic properties of CuO and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> solids as influenced by treatment with Co<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> species”, *Applied Catalysis A: General*, 241, 77-90, (2003).
- [58] Deraz, N.M., “Surface and catalytic properties of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-doped CuO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”, *Colloids and Surfaces A*, 207, 197-206, (2002).
- [59] Wojciechowska, M., Zielinski, M., Malczewska, A., Przystajko, W., Pietrowski, M., “Copper-cobalt oxide catalysts supported on MgF<sub>2</sub> or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- their structure and catalytic performance”, *Applied Catalysis A: General*, 298, 225-231, (2006).
- [60] Kibar, E., “Karbon monoksitin düşük sıcaklıkta seçimli oksidasyonu için CoO<sub>x</sub>-CuO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> katalizörlerinin deneysel tasarım yöntemi ile hazırlama koşullarının incelenmesi”, Yüksek lisans tezi, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2005).
- [61] Hagen, J., “Industrial catalysis a practical approach”, Fourth edition, *Wiley-VCH*, 1-13, (1999).
- [62] Bowker, M., “The basis and applications of heterogeneous catalysis”, First edition, *Oxford University Press*, 36, (1998).
- [63] Pinna, F., “Supported metal catalysts preparation”, *Catalysis Today*, 41, 129-137, (1998).
- [64] Yıldız, M., “Kobalt Alümina Katalizörünün Etkinlik Kaybı ve Etkinliğini Kaybetmiş Katalizörlerden Kobalt Metalinin Geri Kazanım Koşullarının İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kocaeli, (2002).

- [65] Satterfield, C.N., “Heterogeneous catalysis in practice”, Second edition, *McGraw Hill Companies*, 93-108, (1991).
- [66] Akın, A.N., “Development of Coprecipitated Cobalt-Alumina Catalysts for the Production of C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Hydrocarbons by Carbon Monoxide Hydrogenation”, Ph. D. Thesis, *Boğaziçi University Chemical Engineering Department*, İstanbul, (1996).
- [67] Lundstedt, T., Seifert, E., Abramo, L., Thelin, B., Nyström, A., Pettersen, J., Bergman, R., “Experimental design and optimization”, *Chemometrics And Intelligent Laboratory Systems*, 42, 3-40, (1998).
- [68] Cafaggi, S., Leardi, R., Parodi, B., Caviglioli, G., Bignardi, G., “An example of application of a mixture design with constraints to pharmaceutical formulation”, *Chemometrics And Intelligent Laboratory Systems*, 65, 139-147, (2003).
- [69] Gölbaşı, Ş., “Birlikte çöktürme yöntemiyle katalizör hazırlanmasında olgunlaştırma zamanı ve sıcaklığının katalizör özelliklerine etkisi”, Bitirme Tezi, *Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü*, (2000).
- [70] Özdemir, E., “Birlikte çöktürme yöntemiyle katalizör hazırlanmasında kurutma zamanı ve sıcaklığının katalizör özelliklerine etkisi”, Bitirme Tezi, *Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü*, (2000).

## KİŞİSEL YAYINLAR ve ESERLER

1. Emel ÖZDEMİR, Şinasi GÖLBAŞI, Ayşe Nilgün AKIN, “CuO-CoO-CeO<sub>2</sub> Katalizörlerinin Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Hazırlanması ve Özelliklerinin Belirlenmesi” , **6. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi**, ÖP 27, 7-10 Eylül 2004, İzmir,
2. M. Efgan KİBAR., Emel ÖZDEMİR, Ramazan YILDIRIM, A. Nilgün AKIN, "An effective CoO<sub>x</sub>-CuO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalyst for preferential oxidation of CO", **XVII International Conference on Chemical Reactors**, CHEMREACTOR-17, 15-19 May 2006, Athens-Crete, Greece
3. Emel ÖZDEMİR, Razaman YILDIRIM, A. Nilgün AKIN, “CuO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> Katalizörlerine CoO<sub>x</sub> Eklenmesinin PROX Reaksiyonundaki Etkinliğinin İncelenmesi”, **7. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi**, RM09, 5-8 Eylül 2006, Eskişehir



## **ÖZGEÇMİŞ**

1982 yılında Zonguldak'ta doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Zonguldak'ta tamamladı. 2000 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2004 yılında mezun oldu. 2004 yılından beri Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Yüksek Lisans'a devam etmektedir.