

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ*FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PEROVSKİT-TİPİ $\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Co}_{(2-x-y)}\text{O}_{3\pm\delta}$ KATALİZÖRLERİN
HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE METANIN
KATALİTİK YANMASINDAKİ AKTİFLİĞİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Asuman CELEPÇİ

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nesrin OLTEN

KOCAELİ, 2006

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ*FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PEROVSKİT-TİPİ $\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Co}_{(2-x-y)}\text{O}_{3+\delta}$ KATALİZÖRLERİN
HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE METANIN
KATALİTİK YANMASINDAKİ AKTİFLİĞİNİN İNCELENMESİ**

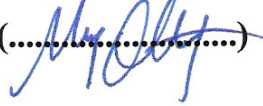
**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Asuman CELEPÇİ**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 28 Aralık 2006

Tezin Savunulduğu Tarih: 20 Şubat 2007

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Nesrin OLTEN

(.....)

Üye

Yrd. Doç. Dr. Asgar KAYAN

(.....)

Üye

Prof. Dr. Hüsnü ATAKÜL

(.....)

KOCAELİ, 2006

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Çevreyi kirletme potansiyeli minimum ve daha ekonomik olan proseslerin geliştirilmesinin önem kazandığı günümüzde, yanma proseslerindeki NO_x emisyonunun düşürülmesinde etkili olacak katalizörü geliştirmeye yönelik yapmış olduğum bu çalışmada, bilgi birikimi ve tecrübesi ile beni yönlendiren değerli hocam tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Nesrin OLTEN'e, katalizör hazırlama aşamasında bilgi birikimi ve fikirlerini benimle paylaşan ve bu aşamada bir kısım deneyler için laboratuvarını kullanma fırsatı veren Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Asgar KAYAN'a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca deneysel çalışmalarım ve tez yazım aşamasında fikirleri ile beni yönlendiren, teşvik eden ve de manevi desteğini esirgemeyen Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü araştırma görevlisi ve daha da ötesi değerli arkadaşım Canan KARAKAYA'ya teşekkür ederim.

Reaktör sistemi tasarımı sırasında karşılaştığım sorunların çözümüne yönelik yardımlarından dolayı eniştem Bünyamin EYÜPOĞLU'na da minnet duygularımı sunarım.

Hayatım boyunca karşılaştığım her türlü zorlukta gerek maddi gerekse manevi olarak her an destekleriyle yanımda bulunan, bütün doğrularımın ve başarılarımın kaynağı olan anneme ve babama teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	vii
ÖZET.....	ix
İNGİLİZCE ÖZET.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. YANMA.....	4
2.1. Emisyonlar.....	4
2.1.1. Azot oksitler.....	5
2.1.1.1. Termal NO _x	6
2.1.1.2. Prompt NO _x	7
2.1.1.3. Nitröz oksit.....	8
2.1.1.4. Yakıt NO _x	8
2.1.2. Düşük-NO _x teknolojileri.....	9
3. KATALİTİK YANMA.....	10
3.1. Metanın Katalitik Oksidasyonu.....	11
4. KATALİZÖR KAVRAMINA GENEL BAKIŞ VE KATALİTİK YANMADA KATALİZÖRLER.....	13
4.1. Giriş.....	13
4.2. Katalitik Yanmada Kullanılan Katalizörler.....	13
4.2.1. Soy metal esaslı katalizörler.....	14
4.2.2. Metal-oksit katalizörleri.....	14
4.2.3. Katalitik yanmada katalizör seçimi.....	15
4.3. Hazırlama Metotları.....	15
4.3.1. Katı-hal (Solid-state) metotları.....	15
4.3.2. Birlikte çöktürme.....	16
4.3.3. Sol-jel prosesi.....	16
4.4. Metanın Katalitik Oksidasyonu İçin Kullanılan Katalizörler.....	18
5. PEROVSKİTLER.....	19
5.1. Giriş.....	19
5.2. Perovskit Yapısı.....	19
5.3. Perovskitlerin Kullanım Alanları.....	23
5.4. Perovskit-tipi Katalizörler.....	23
5.4.1. Perovskit katalizörlerin avantajları.....	24
5.4.2. Perovskit katalizörlerin tasarımı.....	24
5.4.2.1. B-konumu elementlerinin seçimi.....	24
5.4.2.2. Değerlik ve boşluk kontrolü.....	25
5.4.2.3. Sinerjik etkiler.....	28
5.4.2.4. Yüzey alanının artırılması.....	28
5.4.3. Perovskitlerde hidrokarbon oksidasyonu.....	28

5.4.4. Perovskit katalizörlerin hazırlanması.....	30
5.4.5. La-Ce-Co esaslı perovskit katalizörlerle ilgili literatür araştırması	32
6. DENEYSEL ÇALIŞMA	34
6.1. Materyal.....	34
6.1.1. Kullanılan kimyasallar	34
6.1.2. Kullanılan gazlar	35
6.2. Metot	36
6.3. Deneysel Kısım.....	36
6.3.1. Katalizör hazırlama	36
6.3.2. Katalizör karakterizasyonu	39
6.3.2.1. Fourier dönüşümlü-kırmızı ötesi (FT-IR).....	39
6.3.2.2. BET yüzey alanı ölçümü ve gözenek boyutu dağılımı.....	39
6.3.2.3. Taramalı elektron mikroskopu ve yarı kantitatif elementel analiz	39
6.3.2.4. X-ışını kırınımı (XRD)	40
6.3.3. Katalizör aktiflik testleri.....	40
7. BULGULAR VE YORUMLAR	46
7.1. Ön Denemeler.....	46
7.2. Hazırlanan Katalizörlerin Karakterizasyonu	50
7.2.1. Katalizör bileşiminin yüzey alanına ve gözenek boyutu dağılımına etkisi	50
7.2.2. Katalizör bileşiminin partikül boyutuna etkisi ve elementel analiz.....	55
7.2.3. Katalizör bileşiminin kristal yapı üzerine etkisi	59
7.3. Katalizörlerin Aktiflik Testleri	64
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	69
KAYNAKLAR.....	73
EKLER.....	78
EK A. Aktiflik Testlerinde Kullanılan Cihazların Kalibrasyon Eğrileri	78
EK B. Aktiflik Testlerinde Kullanılan GC/MS Cihazında Bileşen Kalibrasyon Eğrileri	79
ÖZGEÇMİŞ.....	81

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Sıcaklığa karşı termal NO_x 'in oluşumu.....	7
Şekil 5.1. (a) ReO_3 birim hücresi, (b)Köşeleri ortak düzgün sekizyüzlüleri gösteren bazı komşu birim hücrelere ait oksijen atomları ile birlikte ReO_3 birim hücresi.....	20
Şekil 5.2. Büyük A iyonunun düzgün onikiyüzlü koordinasyonunu vurgulayan perovskit (ABO_3) yapısının görünüşü	20
Şekil 5.3. Perovskit yapısının A, B ve X pozisyonlarında kararlı olarak bilinen kimyasal elementler	21
Şekil 5.4. Perovskit yapısı (ABO_3)	22
Şekil 5.5. 500K'de propan oksidasyonu için perovskitlerin ve B-konumu oksitlerinin katalitik aktiviteleri	25
Şekil 6.1. LCC tozlarının sol-jel-sitrat prosesi ile hazırlanma şeması.....	38
Şekil 6.2. Mikro-reaktör akış ve ürün gazları analiz sistemi.....	41
Şekil 6.3. Kalibrasyon gaz karışımı hazırlama sistemi	44
Şekil 7.1. Test-2'ye ait FT-IR spektrumu	47
Şekil 7.2. Test-2'ye ait numunenin analiz şartlarında yapılan düzeltmeden sonra alınan FT-IR spektrumu.....	48
Şekil 7.3. Test-3'e ait FT-IR spektrumu	49
Şekil 7.4. Test-4'e ait FT-IR spektrumu	49
Şekil 7.5. Gözenek sınıflandırması	51
Şekil 7.6. Cat-1 numaralı örneğe ait N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	52
Şekil 7.7. Cat-2 numaralı örneğe ait N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	52
Şekil 7.8. Cat-3 numaralı örneğe ait N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	53
Şekil 7.9. Cat-4 numaralı örneğe ait N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	53
Şekil 7.10. Cat-5 numaralı örneğe ait N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	54
Şekil 7.11. Cat-1, Cat-2, Cat-3, Cat-4 ve Cat-5 numaralı örneklerin gözenek dağılımı	55
Şekil 7.12. Cat-1 SEM fotoğrafları (a) x50,000 (b) x250 büyütme oranlarında	56
Şekil 7.13. Cat-2 SEM fotoğrafı (x2,000).....	56
Şekil 7.14. Cat-3 SEM fotoğrafı (x3,000).....	56
Şekil 7.15. Cat-4 SEM fotoğrafı (x75,000).....	56
Şekil 7.16. Cat-5 SEM fotoğrafı (45,000).....	56
Şekil 7.17. $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_{3\pm\delta}$ perovskitin XRD spektrumu (a) alev hidrolizi metodu ile hazırlanmış (b) SGC metodu ile hazırlanmış	59
Şekil 7.18. Cat-1 örneğine ait XRD spektrumu.....	60
Şekil 7.19. Cat-2 örneğine ait XRD spektrumu.....	61
Şekil 7.20. Cat-3 örneğine ait XRD spektrumu.....	62
Şekil 7.21. Cat-4 örneğine ait XRD spektrumu.....	62
Şekil 7.22. Cat-5 örneğine ait XRD spektrumu.....	63
Şekil 7.23. Örneklerin XRD spektrumlarının karşılaştırması	63
Şekil 7.24. Cat-1 numaralı örneğin sıcaklığa karşı % metan dönüşümü	64
Şekil 7.25. Cat-2 numaralı örneğin sıcaklığa karşı % metan dönüşümü	65

Şekil 7.26. Cat-3 numaralı örneğin sıcaklığa karşı % metan dönüşümü	65
Şekil 7.27. Cat-4 numaralı örneğin sıcaklığa karşı % metan dönüşümü	66
Şekil 7.28. Cat-5 numaralı örneğin sıcaklığa karşı % metan dönüşümü	66
Şekil 7.29. Metan dönüşümünün sıcaklık ve katalizör tipiyle değişimi	67
Şekil 7.30. 750°C'daki reaksiyon sonucu açığa çıkan NO _x miktarının katalizörlere göre değişimi.....	68

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1. NO ve NO ₂ 'nin fiziksel özellikleri.....	5
Tablo 6.1. Kullanılan kimyasallar ve özellikleri	34
Tablo 6.2. Kullanılan gazların özellikleri ve kullanım alanları.....	35
Tablo 6.3. Ön deneme çalışmaları için hazırlanan katalizörler ve özellikleri.....	37
Tablo 6.4. Hazırlanan katalizörler ve özellikleri, pH=6, T _{cal} =750°C, t _{cal} =3.5 saat	37
Tablo 7.1. Katalizörlerin toplam yüzey alanları ve ağırlıkça metal yüzdeleri	50
Tablo 7.2. Cat-1 numaralı örneğin elementel analizi.....	57
Tablo 7.3. Cat-2 numaralı örneğin elementel analizi.....	57
Tablo 7.4. Cat-3 numaralı örneğin elementel analizi.....	57
Tablo 7.5. Cat-4 numaralı örneğin elementel analizi.....	57
Tablo 7.6. Cat-5 numaralı örneğin elementel analizi.....	58
Tablo 7.7. Örneklerin teorik ve gerçek atomik oranlarının karşılaştırması	58
Tablo 7.8. Örneklere ait aktiflik verileri	67

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

F	: Akış hızı, (ml/dak)
I	: Şiddet
m/z	: Kütle fragmantasyonu
N _T	: Toplam mol sayısı
P	: Basınç, (atm)
r	: İyonik çap, (nm)
R	: Gaz sabiti, (cm ³ .atm/mol.K)
t	: Tolerans faktörü
t _{cal}	: Kalsinasyon süresi, (s)
T	: Sıcaklık, (°C)
T _{cal}	: Kalsinasyon sıcaklığı, (°C)
W	: Katalizör ağırlığı, (mg)
x,y,z	: Atom sayılarını gösteren indisler
y _i	: i bileşenin mol kesri
δ	: Yapısal ve elektronik kusurları karakterize eden indis
θ	: Kırınım açısı, (°)
Φ	: Ekvivalans oranı
τ	: Zaman faktörü, (mg perovskit.dak/cm ³)
ν	: Dalga sayısı, (cm ⁻¹)
λ	: Dalga boyu, (Angstrom)
ΔH ₂₉₈	: Standart reaksiyon entalpisi, (kJ/mol)

Kısaltmalar

ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
ASTM	: American Society for Testing Materials
B.E.T	: Brunauer Emmett Teller
BJH	: Barrett Joyner Halenda
CAAA	: Clean Air Act Amendments
EI	: Electron Impact
GC/MS	: Gas Chromatography/Mass Spectrometry (Gas Kromatografisi/Kütle Spektrometresi)
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü-Kızıl Ötesi
JPCDS	: International Center for Diffraction Data
LCC	: La-Ce-Co katalizörü
MSD	: Mass Selective Detector
O.D.T.Ü	: Orta Doğu Teknik Üniversitesi
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
PM	: Partikül madde
SEM-EDS	: Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Ayırıcı Spektroskopisi
SGC	: Sol-jel-sitrat
TUBİTAK	: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu

MAM : Marmara Araştırma Merkezi
TPD : Sıcaklık Programlı Desorpsiyon
TYA : Toplam yüzey alanı
UHC : Yanmamış hidrokarbon
IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry
XRD : X-ışını Kırınımı

**PEROVSKİT-TİPİ $\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Co}_{(2-x-y)}\text{O}_{3\pm\delta}$ KATALİZÖRLERİN
HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE METANIN KATALİTİK
YANMASINDAKİ AKTİFLİĞİNİN İNCELENMESİ**

Asuman CELEPÇİ

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

Özet: Bu çalışmada amaçlanan, yanma sırasında açığa çıkan NO_x emisyonlarının düşürülmesinde etkili olan perovskit-tipi metal oksit karışımlarını hazırlayıp karakterize ederek metanın katalitik yanmasındaki aktifliklerini incelemektir. Katalizör olarak kullanılan perovskitin genel formülü $\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Co}_{(2-x-y)}\text{O}_{3\pm\delta}$ şeklindedir. Sol-jel-sitrat (SGC) metodu ile beş farklı bileşimde perovskit-tipi $\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Co}_{(2-x-y)}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x,y = 0.1, 0.4; 0.2, 0.3; 0.3, 0.2; 0.4, 0.1; 0.9, 0.1$) katalizörleri hazırlanmıştır.

Katalizörler FT-IR, SEM-EDS, XRD ve BET yüzey analizi ile karakterize edilmiştir. Karakterize edilen katalizörlerin aktiflik testleri, programlanabilen bir fırına yerleştirilmiş $\frac{1}{4}$ inç'lik kuvars mikro-reaktörde metanın yanma reaksiyonu için incelenmiştir. Reaksiyon ürünleri, reaktör sistemine ısıtılmış bir örnekleme hattı aracılığıyla direkt bağlı GC/MS (Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi) kullanılarak, on-line olarak analiz edilmiştir. Her bir katalizör için dönüşmeler hesaplanıp karşılaştırılmıştır. Katalizörler arasındaki karşılaştırma, en aktif katalizörün, yüzey alanı en fazla olan $\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.4}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ katalizörü olduğunu göstermiştir.

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PEROVSKITE-TYPE
 $\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Co}_{(2-x-y)}\text{O}_{3\pm\delta}$ CATALYSTS AND INVESTIGATION OF THEIR
CATALYTIC ACTIVITY IN METHANE COMBUSTION**

Asuman CELEPÇİ

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

Abstract: The purpose of this work is to prepare and characterize the perovskite-type metal oxide mixtures, which are known to be effective in the reduction of NO_x emissions during combustion, and test their catalytic activity in methane combustion. The general formula of the perovskite which is used as the catalyst is $\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Co}_{(2-x-y)}\text{O}_{3\pm\delta}$. Perovskite-type $\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Co}_{(2-x-y)}\text{O}_{3\pm\delta}$ catalysts at 5 different compositions ($x,y= 0.1, 0.4; 0.2, 0.3; 0.3, 0.2; 0.4, 0.1; 0.9, 0.1$) were prepared by sol-gel-citrate (SGC) method.

The catalysts were characterized by FT-IR, SEM-EDS, XRD and BET surface analysis. Activity tests of the characterized catalysts were performed for methane fuel in a ¼ inch quartz micro-reactor, placed in a temperature programmable furnace. Reaction products were analyzed on-line by using GC/MS (Gas Chromatography/Mass Spectrometry) directly connected to the reactor system through a heated sampling line. Conversions for each catalyst was quantified and compared. The comparison between the catalysts showed that the most active catalyst was $\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.4}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ which had the largest surface area.

1.GİRİŞ

Yanma, günümüzde en fazla kullanılan enerji dönüştürme yöntemi olmasına rağmen, aynı zamanda da en fazla kirliliğe yol açan bir prosestir. Bu kirleticilerin başlıcaları NO_x , SO_x , CO, CO_2 , PAH (Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar) ve PM (Partikül Madde)'dir. Bunlardan NO_x atmosfere atıldığında asit yağmurlarından ozon tabakasındaki incelme ve delinmeye kadar çok önemli çevresel problemlerde büyük rol oynar. Farklı mekanizmalarla açığa çıkan NO_x emisyonlarını azaltmak için kullanılan yöntemlerden biri de katalitik yanmadır [1].

Yanabilen bir bileşen ile oksijenin bir katalizör yüzeyinde reaksiyona girerek yakıtı oksitlemesi prosesine "katalitik yanma" adı verilir. Başka bir ifadeyle katalitik yanma, katalizörün yüzeyindeki oksidasyon reaksiyonu olarak tanımlanabilir. Bu prosese ilginin nedeni kirliliği azaltmasıdır [2,3].

Nüfus artışı ile birlikte motorlu karayolu taşıtları sayısında da büyük artışlar olmuş, bunun sonucunda da özellikle büyük kentlerde motorlu taşıtların hava kirliliğine katkı payı artmış, zararlı emisyonlar çevre sağlığını bölgesel ve küresel ölçekte tehdit etmeye başlamıştır. Bunun yanı sıra, dünya petrol rezervleri azalmakta olduğundan, enerji üretimi için alternatifler geliştirme üzerine yoğun araştırmalar yer almıştır. Enerji üretimi için ana unsuru metan olan doğal gazın optimum kullanımında etkili prosesler ve teknoloji bulmak için büyük çabalar sarf edilmiştir. Doğal gazın diğer yakıtlara göre avantajı, daha temiz yanması ve böylece üretilen birim enerji başına daha küçük miktarlarda kirletici açığa çıkmasıdır. Çoğu güç üretim sistemi, enerji girdisi olarak doğal gaz yanmasını kullanır.

Yanma sırasında ulaşılan 1773-2273K alev sıcaklığı termodinamik olarak azot oksitlerin (NO_x) oluşumuna yol açar. NO_x emisyonu fotokimyasal dumanlı sis (smog) oluşumuna yol açar ve insan sağlığını ve karada ve suda yaşayan ekosistemleri kötü yönde etkiler. 1990 yılında Amerika Birleşik Devletleri'nde

oluşturulan “Clean Air Act Amendments (CAAA)” gereğince NO_x emisyonlarının 25 ppm’i geçmemesi öngörülmüştür. Bazı ABD eyaletleri (örneğin Kaliforniya) daha sıkı NO_x kontrol kurallarını uygulamaktadır. NO_x emisyonlarını azaltmak üzere enerji şirketleri gaz-yakıtlı güç ünitelerinde, endüstriyel kaynakıcılarda ve fırınlarda katalitik yanmanın kullanımını zorunlu kılmıştır. Ayrıca fosil yakıt yakıcıları veya taşıtlarından çıkan gaz emisyonlarına getirilen yasal sınırlamaların artmasından dolayı da katalitik yanmaya olan ilgi son yıllarda artmıştır [2,4].

Günümüzde katalitik yanma, egzoz gazlarındaki kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Bu proses gerçekleşirken bir alev oluşumu söz konusu değildir ve yanma katalitik olmayan yanma reaksiyonlarından çok daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Bu düşük sıcaklık sebebiyledir ki, katalitik yanma çok daha düşük seviyelerde NO_x emisyonuna yol açar.

Katalitik yanmada en aktif katalizörler Pt/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃ veya Rh/Al₂O₃ gibi desteklenmiş soy (asil) metallerdir. Fakat bu katalizörlerin çok pahalı olmaları ve kolaylıkla sinterleşerek daha çok toksik uçucu kirleticiler oluşturup daha fazla kirliliğe yol açmaları gibi dezavantajları vardır [4,5].

Perovskit-tipi geçiş metali oksit karışımları ise, yukarıda sözü geçen katalizörlere alternatif olabilecek katalizörlerdir. Perovskitler uygun şekilde hazırlandığı takdirde; yüksek aktivite gösteren, termal olarak daha kararlı, deaktivasyona karşı çok dirençli ve ucuz malzemelerdir [5,6].

Şu anda katalitik yanmada NO_x seviyesini düşürmeye yönelik katalizör geliştirme araştırmalarındaki en zorlu problem yüksek sıcaklıklarda aktivitesini kaybetmeyen bir katalizör geliştirmektir. Perovskitler bu anlamda gelecek vaat eden malzemelerdendir.

Perovskit katalizörlerin sahip oldukları özellikler ve oksidasyon tepkimelerindeki aktiflikleri hazırlama yöntemine ve içerdikleri etkin metallerin nitelik ve miktarına bağlı olarak büyük farklılıklar gösterir. Perovskitlerin hazırlanmasında değişik

yöntemler olmasına rağmen en çok kullanılan yöntemlerden biri de sol-jel-sitrat yöntemidir.

Bu çalışmanın amacı, çevreyi kirletme potansiyeli minimum ve daha ekonomik olan proseslerin geliştirilmesinin önem kazandığı günümüzde, yanma proseslerindeki NO_x emisyonunun düşürülmesinde etkili olacak katalizörü geliştirmektir. Çalışmada katalizör olarak kullanılan perovskitin genel formülü La_xCe_yCo_(2-x-y)O_{3±δ} şeklindedir. Sol-jel-sitrat (SGC) yöntemi ile farklı bileşimlerde hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonu BET yüzey analizi ve FT-IR, SEM-EDS ve XRD gibi spektroskopik yöntemlerle, aktivitesi ise akış tipi bir reaktörde metanın katalitik yanması reaksiyonu ile incelenmiştir.

Yanma, yanma sonucu açığa çıkan emisyonlar, azot oksitler ve azot oksitlerin oluşum mekanizmaları Bölüm 2’de açıklanmıştır. Bölüm 3’te katalitik yanmaya yer verilmiştir.

Bölüm 4’te katalizör kavramı hakkında genel bilgi verilmiş ve katalitik yanmada kullanılan katalizörlerden bahsedilmiştir. Perovskitler hakkındaki bilgilere ise Bölüm 5’te yer verilmiştir.

Bölüm 6’da katalizör hazırlamada ve aktiflik testlerinde kullanılan kimyasallar ve gazlar, deney düzenekleri, katalizör özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan yöntemler ve katalizörlerin aktiflik testleri açıklanmıştır.

Bölüm 7’de deneylerden elde edilen veriler ve bu verilere göre elde edilen sonuçların tartışması yapılmış ve de ileride yapılabilecek çalışmalar doğrultusunda bazı önerilerde bulunulmuştur.

2. YANMA

Uygarlığın doğuşundan beri insanoğlu ısı ve ışık elde etmek için ateşi kullanmıştır. Başlangıçta ısı sadece ısınma ve pişirme amacıyla kullanılırdı. 18. yüzyılda buhar makinesinin icadıyla yakıtın termal enerjisini, önceleri suyun hareket enerjisinden üretilen yararlı işe dönüştürmek mümkün oldu. Bu icat bugün içinde yaşadığımız dünyaya şekil veren endüstriyel devrimin sebeplerinden biridir. 19. yüzyılın sonlarında ve 20. yüzyılın başlarında yakıtların termal yanması temeline dayalı değişik makinelerin ve nükleer güç gibi güç kaynaklarının geliştirilmesine rağmen bu periyot esnasında enerji ihtiyacı hızla yükselerek bu ihtiyaç yakıtların yanmasından sağlandı. Bugün hala dünyanın enerji dönüşümünün %90'ından daha fazlası yanma yoluyla gerçekleştirilmektedir.

Ateşin kullanımı, medeniyetin direklerinden biri olarak kabul edilse de çoğu tehlikelerle bağlantılıdır. Yani yanmanın kullanımı problemsiz değildir. Yanma prosesi, çoğu çevreye zararlı ve hatta öldürücü çok sayıda emisyon meydana getirir. Bunların bazıları yanma prosesi tamamlanmadığı zaman oluşur. Örneğin; CO, yanmamış hidrokarbon (UHC), PAH'lardan oluşan is ve dioksin bunlardan birkaçıdır. Bununla birlikte yanma prosesi çok iyi ayarlanmış, mükemmel olsa bile emisyonlardan bazıları (NO_x, SO_x ve CO₂ gibi) yine de oluşur [3].

2.1. Emisyonlar

Emisyonlar iki farklı kategoriye ayrılır. Birinci tip emisyonlar yakıtın tamamlanmamış oksidasyonundan oluşur. İkinci tip emisyonlar ise yanma prosesinin kendisiyle ilgilidir. Hidrokarbonların çeşitli emisyonları ve CO'nun oluşumu birinci kategoriye, NO_x ve CO₂'in oluşumu ise ikinci kategoriye aittir [3].

2.1.1. Azot oksitler

Yanma kaynaklarından üretilen en önemli (major) kirleticilerden biri azot oksitlerdir [3]. Azot oksitler deyimi, çoğunlukla altı çeşit, azot (N) içeren gaz için kullanılır ve topluca NO_x olarak gösterilirler. Bu gazlar azot monoksit (NO), azot dioksit (NO_2), diazot monoksit (N_2O), diazot tetraoksit (N_2O_4), diazot trioksit (N_2O_3) ve diazot pentaoksit (N_2O_5)'dir. Hava kirliliği açısından NO ve NO_2 büyük önem taşımaktadır ve sadece bu iki azot oksit türü atmosfere büyük miktarlarda verilmektedir. Dolayısıyla NO_x terimi genel anlamda bu iki gaz ile ilgilidir [7]. NO_x 'ler tipik olarak %95 NO ve %5 NO_2 'den oluşur [1].

NO_x kaynakları, yüksek sıcaklıkta gerçekleşen yakma işlemleri (ısıtma ve enerji üretim amaçlı yakma), motorlu taşıtlar (içten yanmalı motorlar), elektrik ve enerji santralleri, şimşek çakmaları ve diğer endüstriyel, ticari ve yerleşim alanlarında yakılan yakıtlardır. Bu dağılım; %49 motorlu araçlar (ulaşım), %27 elektriksel işlemler, %19 endüstriyel, ticari ve yerleşim alanları, %5 diğer kaynaklar şeklindedir. Bu dağılımdan görüleceği üzere, ulaşım ya da motorlu araçlar en önemli NO_x kaynaklarıdır. ABD'de yapılan bir araştırmaya göre yılda 20 milyon ton NO_x 'in atmosfere bu yolla verildiği saptanmıştır [7]. NO ve NO_2 'nin fiziksel özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1: NO ve NO_2 'nin fiziksel özellikleri [7]

NO_x Türü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Erime Nok. (°C)	Kaynama Nok. (°C)	Suda Çöz. (ml/L)
NO	30.01	-163.6	-151.8	73.40
NO_2	46.01	-11.2	21.2	-

NO_2 'nin düşük kaynama noktasına rağmen kısmi basıncının yüksek olması nedeniyle normal hava sıcaklıklarında gaz formunda bulunmaktadır [7]. Bu emisyonlar hem çevre hem de insanlar için zarar vericidir. Azot oksitler 0.05 ppm gibi çok düşük konsantrasyonlarda bile solunursa insanlar için tehlikelidir [3]. NO_x 'in çoğu NO olarak yanma sonucu ortaya çıkar. NO insan sağlığı üzerinde zararlı etkileri bulunan, ki bu etkiler aynı miktardaki NO_2 'den azdır, renksiz bir gazdır. Çevre havasında NO konsantrasyonu $1.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (~1 ppm) den düşüktür ve sağlık açısından herhangi bir

tehlikeye yol açmazlar. Atmosferde NO, NO₂'ye oksitlenir. NO₂ önemli biyolojik etkilere sahip kırmızı-kahverengi bir gazdır. Akciğer alveollerinde irritasyona yol açan NO₂, 5 ppm civarındaki konsantrasyonlarda solunum yollarındaki hava hareketlerine karşı direncin yükselmesine yol açmaktadır [7]. Ayrıca NO_x suyun ve toprağın asitleşmesinde istenir, çünkü nitrik aside dönüştürülür. NO_x ayrıca güneş ışığı ve hidrokarbonları içeren bir reaksiyon yoluyla toprak-seviyesi (ground-level) ozon oluşumunu kapsar. Toprak-seviyesi ozon, hayvanlar ve bitkiler için tehlikelidir ve ormanların ve bitkilerin büyük miktarlarda zarar görmesinden sorumludur [3].

Azot oksitler yanma sırasında 4 farklı yolla oluşur. İlk üçü içinde azot içermeyen yakıtların yanmasında ortaya çıkar ve yanma havasındaki azotu içerir. Sonuncusu azot içeren yakıtların yanmasıyla oluşur ve yakıttaki azot bağımlıdır [3,8].

2.1.1.1. Termal NO_x

Termal NO_x, Zeldovich (1946) tarafından önerilen bir radikal mekanizma yoluyla oluşur [3]. Termal veya Zeldovich mekanizması olarak adlandırılan bu mekanizma, hava içindeki moleküler azotun (N₂) yüksek sıcaklıkta yanma esnasında oksijen ile birleşerek NO_x oluşturmasıdır.

Termal mekanizma iki zincir reaksiyondan oluşur:

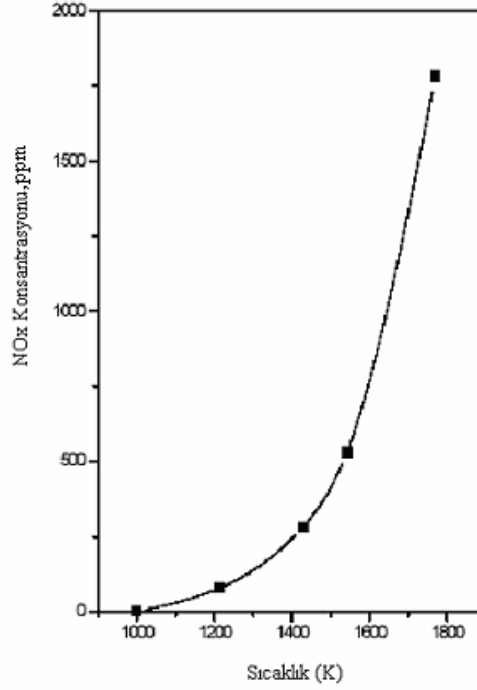


(2.1) ve (2.2) reaksiyonlarına aşağıdaki reaksiyonunun ilave edilmesiyle mekanizma genişletilir [8].



Termal NO_x oluşumunda aktivasyon enerjisi çok önemli bir etkiye sahip olduğundan bu tür NO_x oluşumu sıcaklığa bağlıdır. Yüksek sıcaklık ve yüksek O₂ konsantrasyonu NO_x oluşumunu teşvik etmektedir [7]. Üretim hızı hemen hemen

lineer olarak alıkonma zamanına bağılıdır. Bundan başka oluşum hızı Şekil 2.1’de görüldüğü gibi alev sıcaklığı ile hızlı bir şekilde artar. 1500°C’ın üstündeki sıcaklıklarda termal NO_x oluşumu önem kazanır [3].



Şekil 2.1: Sıcaklığa karşı termal NO_x'in oluşumu [3]

Termal NO_x oluşumu adyabatik alev sıcaklığının 300-400K’e düşürülmesiyle azaltılabilir. Böylece NO_x konsantrasyonu ihmal edilebilecek kadar düşürülmüş olur [1].

2.1.1.2. Prompt NO_x

Prompt NO_x, hava içindeki moleküler azotun hidrokarbon radikalleri ile tepkimeye girerek hidrojen siyanür oluşturduğu reaksiyondan meydana gelir [3]. HCN, sonunda azot oksidi oluşturan ara ürün bileşenlerine dönüşür. Prompt mekanizması şöyle yazılabilir [8]:





Prompt NO_x yakıtça zengin koşullarda ve termal NO_x oluşumundan daha düşük sıcaklıklarda oluşur. Bu nedenle prompt NO_x oluşumu termal NO_x gibi yanma sıcaklığının düşürülmesiyle önlenemez. Onun oluşumuna engel olmanın tek yolu oluşan hidrokarbon radikallerinin miktarını azaltmaktır [3]. Bunun anlamı yanma tamamlanmış olmalıdır. Bunu gerçekleştirebilmek için de katalitik yanma gereklidir [1].

2.1.1.3. Nitröz oksit

Alevlerdeki NO_x 'i oluşturan üçüncü yol nitröz oksit, N_2O , yoluyladır. Ara ürün olarak oluşan N_2O daha sonra NO_x 'e oksitlenir [3]. N_2O -ara ürün mekanizması yakıtça zayıf ($\Phi < 0$) ve düşük sıcaklık koşullarında önemlidir. Bu koşullar CH oluşumunu ve o suretle prompt NO_x oluşumunu bastırır ve sıcaklık termal NO_x oluşumu için eşik sıcaklıktan daha düşüktür.

Bu mekanizmanın üç adımı şöyledir [8]:



1500K üzerindeki bir sıcaklık için N_2O ömrü 10 ms'den daha azdır. Bu nedenle düşük sıcaklık yanması hariç nitröz oksit oluşumu önemsizdir [1].

2.1.1.4. Yakıt NO_x

Yakıtların bünyesindeki azotlu bileşiklerin oksidasyonu da NO_x yayınına neden olur. Buna yakıt NO_x 'i ismi de verilmektedir. Yakıt bileşiminde kimyasal olarak

bağlı azot bileşiklerinin oksidasyonu yakıt NO_x 'i oluşturmaktadır. Atmosferdeki N_2 oldukça stabildir (bağ parçalanma enerjisi 225 kcal/mol'dür). Oysa yakıtta bağlı azot için bu değer 60-150 kcal/mol'dür. Yani yakıtta bağlı azotun aktivasyon enerjisi, moleküler azota göre düşüktür [7]. Yakıt yakıldığında azot içeren moleküller termal olarak daha düşük molekül ağırlıklı bileşiklere ve radikallere ayrışır. Bu radikaller sonra NO_x 'e oksitlenir. Azot içeren moleküllerin oksidasyon süreci çok hızlı olduğu için, azot kaçınılmaz olarak azot oksite oksitlenir [3]. Sonuçta bu tür azot oksijenle sıcaklığa bağlı olmaksızın hızla birleşebilmektedir.



Azot monoksit (NO) oksijen varlığında son derece aktif olan bir gazdır. Hızla oksijen ile reaksiyona girerek NO_2 oluşturur [7].

Bu tür NO_2 'nin oluşumunu önlemenin bir yolu yakıtın hidredenitrojenasyonudur. İkinci alternatif ise doğal gaz ya da düşük azot içerikli petrol fraksiyonları gibi temiz yakıtlar kullanmaktır [1].

2.1.2. Düşük- NO_x teknolojileri

NO_x kontrolü için var olan metotlar yanma ürünlerini kontrol altına alan birinci derecede önlemler ve baca gazından kirleticileri uzaklaştıran ikinci derecede önlemler olmak üzere ikiye ayrılır. Birincil önlemler katalitik yanma, su veya buhar enjeksiyonu, zayıf ön karıştırmalı yanma ve kuru düşük NO_x teknolojilerini içerir. İkincil önlemler ise başlıca indirgeyici ajanların ilavesiyle azot oksitlerin seçimli indirgenmesi esasına dayanır [1].

3. KATALİTİK YANMA

Günümüzde fosil yakıtların giderek azalması, enerji kaynaklarının daha verimli kullanımını gündeme getirirken artan ekolojik problemler ise yanma sonucu ortaya çıkan emisyonların azaltılmasına yönelik yeni yakma yöntemlerini ortaya çıkarmıştır. Bunlardan biri de yüksek yakıt verimi, güvenlik ve daha düşük CO, yanmamış hidrokarbon ve azot oksit emisyonları sağlayan katalitik yanmadır [9,10].

Katalitik yanma, çeşitli proseslerde (genelde gaz türbinlerinde) yüksek kalitede termal enerji üretmek amacıyla yakıtları yakmak için kullanılan ilginç ve çevresel açıdan uygun bir tekniktir. Katalitik yanma, katalitik etki gösteren bir malzeme varlığında yanıcı ve yakıcı gazların ön karıştırılmalı ya da ön karıştırmasız bir yanma odası içinde oksitlenmesidir. Başka bir ifadeyle katalitik yanma, katalizörün yüzeyindeki oksidasyon reaksiyonu olarak tanımlanabilir. Yanma odasına yakıtın hava ile reaksiyona girebileceği katalitik olarak aktif bir yüzeyin (yani bir katalizörün) sokulması yanmanın normal yanabilirlik sınırlarının (hava/yakıt sınırları) dışında gerçekleşmesine yol açar. Böylece kararlı bir yanma sağlanırken adyabatik alev sıcaklığı, termal NO_x oluşumu için gerekli eşik sıcaklığın altına düşürülebilir. Bunun sonucu olarak da çok daha düşük seviyelerde NO_x emisyonları meydana getirir [2,3,11].

Katalitik yanma düşük ya da yüksek sıcaklıkta gerçekleşebilir.

- Düşük sıcaklıkta gerçekleşen katalitik yanma, oda sıcaklığından 300-400°C'a kadar ulaşan sıcaklık aralıklarındaki katalitik yanma olaylarını kapsar. Bu tür prosesler çoğunlukla uçucu organik bileşiklerin bertaraf edilmesinde kullanılır. Bu proseslerde düşük sıcaklıktan dolayı katalitik aktivitenin çok yüksek olması gerekir.

- Yüksek sıcaklık aralıklarında gerçekleşen katalitik yanma prosesine ise türbin yakıcılarındaki yanma örnek gösterilebilir. Maksimum sıcaklık 1000°C üzerindedir [3].

Katalitik yanma, ısı ve güç üretimi için geleneksel alevli yanmaya uygun bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Çalışma sıcaklığı 1400°C'a (veya daha altına) düşürülür [1]. Böylece katalitik yanma alevli yanmadan daha düşük sıcaklıklarda, istenmeyen ürünler (UHC, CO, NO_x ve partikül) meydana getirmeksizin tam ve etkili yakıt yanmasına izin verir. Böylece yanma sonucu ortaya çıkan yüksek sıcaklık gazları olan NO_x gazları ve tam yanmanın sağlanamadığı durumlarda açığa çıkan CO ve hidrokarbon (HC) miktarları azalır. Bunun yanı sıra reaksiyon için gerekli sıcaklığın da daha alt seviyelere çekilmesi katalitik yanmayı seçkin kılan özelliklerdendir. Böylece hem ısıl verim artar hem de çevresel risk taşıyan emisyonlar belirgin düzeyde azaltılmış olur [9,11].

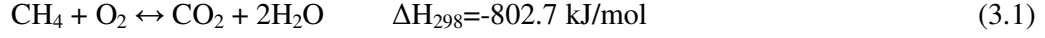
Bir katalitik yüzey üzerindeki toplam oksidasyonda meydana gelen reaksiyon, son ürünler (CO₂ ve su gibi) aynı olsa bile, gaz fazı yanmasında yer alan reaksiyonlardan farklıdır. Gaz fazı yanması yüksek sıcaklıklarda çok sayıda radikal reaksiyonlar yoluyla meydana gelirken, buna karşılık katalitik reaksiyon yakıtta ve seçilen katalizöre bağlı olarak oda sıcaklığı kadar düşük sıcaklıklarda yüzey veya yüzeye yakın reaksiyonlar yoluyla gerçekleşir. Hidrokarbonların katalitik oksidasyonu için tam (doğru) reaksiyon ara adımları bilinmez. Reaksiyon mekanizması yakıt ve kullanılan katalizöre bağlı olarak farklılık gösterebilir [3].

3.1. Metanın Katalitik Oksidasyonu

Çeşitli endüstriyel proseslerde bir yan ürün olarak oluşan, doğal gaz yakan taşıtlar ve güç işletmelerinden hava kirleticisi kabul edilen önemli bir hidrokarbon olan metan, karbondioksitten daha çok zararlı sera etkisine sahip bir gazdır [2]. Çünkü metan, diğer hidrokarbonlar içinde en temiz fosil yakıt olmakla birlikte içerdiği karbon atomundan dolayı CO ve CO₂ yayar. Bununla birlikte metanın kararlı yapısından dolayı yanması oldukça güçtür, yüksek sıcaklıklar gerektirir (>873K) ve hava ile oksidasyonu durumunda karbon türevli emisyonlara ek olarak NO_x (NO+NO₂) açığa

çıkartır [2,12]. Metanın yanma etkinliği (istenen sonucu verebilme yeteneği), reaksiyonun bir katalizör varlığında gerçekleştirilmesiyle ileri derecede artırılabilir.

Katalitik yanmada geleneksel yanmaya göre net reaksiyon değişmediğinden reaksiyon sonucu açığa çıkan enerji de değişmez [13].



Katalitik yanmanın sağlanabilmesi için, katalitik etki gösteren bir malzeme yani bir katalizöre ihtiyaç duyulduğuna göre katalitik yanmada kullanılan katalizörlere geçmeden önce katalizör kavramını biraz aydınlatmak gerekir.

4. KATALİZÖR KAVRAMINA GENEL BAKIŞ VE KATALİTİK YANMADA KATALİZÖRLER

4.1. Giriş

Katalizör, bir tepkimenin hızını etkileyen fakat kendisi prosesten değişmeden çıkan (tüketilmeyen) bir maddedir. Bir katalizör, tepkime için reaksiyon mekanizmasını değiştirerek reaksiyon hızını değiştirir. Kataliz ise katalizörlerin ve katalitik proseslerin kullanıldığı, çalışıldığı olaylar bütünüdür. Katalizörün sadece tepkimenin hızını arttırdığı yolunda genel bir inanış vardır, fakat katalizör ürün bileşenlerinin oluşum hızını artırabilir veya yavaşlatabilir. Diğer bir ifadeyle katalizör sadece tepkimenin hızına etki eder, tepkime dengesini değiştirmez [14].

Katalizörler doğada, endüstride ve laboratuarda geniş ölçüde kullanılmaktadır ve kalkınmış ülkelerdeki mamul ürünlerin altıda birinin yapımına katkıda bulunduğu tahmin edilmektedir. Örneğin temel endüstriyel kimyasallardan sülfürik asidin üretiminde en önemli basamak SO_2 'nin SO_3 'e katalitik yükseltgenmesidir. Endüstrinin ve tarımın temel girdilerinden olan amonyak da, N_2 'nin H_2 ile katalitik indirgenmesi sonucu üretilir. Anorganik katalizörler akaryakıt, petrokimyasal ve poli alken plastikleri gibi temel organik kimyasalların ve petrol ürünlerinin üretimi için de kullanılır. Katalizörler, hem kirleticilerin yok edilmesinde (otomotiv katalitik egzoz dönüştürücülerinde olduğu gibi) hem de daha az yan ürünle biten endüstriyel süreçlerin geliştirilmesiyle temiz çevreye ulaşmada sürekli artan bir rol oynar [15].

4.2. Katalitik Yanmada Kullanılan Katalizörler

Katalitik yanmada kullanılmak için uygun materyallerin bulunması çok önemli bir görevdir [3]. Araştırmalar, yanma için aktif ve dirençli bir katalizör dizayn etme üzerine yoğunlaşmıştır. Kullanılan çeşitli yanma katalizörleri; soy metal esaslı katalizörler ve metal-oksit katalizörleri şeklinde sınıflandırılabilir [2].

4.2.1. Soy metal esaslı katalizörler

Soy metallerin oksidasyon reaksiyonlarında en aktif materyaller olduğu düşünülür ve bu yüzden yanmaya yönelik araştırmaların çoğunluğu soy metalleri içerir. Soy metaller Platin-grubu metallerdir, örneğin; Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Au ve Ag gibi. Diğer soy metallerin çoğundan daha çok aktif, daha az uçucu olduğundan ve daha bol bulunduğundan dolayı Pd ve Pt katalitik yanmada en yaygın olarak kullanılan soy metallerdir. Merkez başına daha yüksek aktiflik ve sülfür zehirlerine karşı daha büyük direnç, metal-oksit katalizörlerine karşı soy metal katalizörlerin başlıca avantajlarıdır. Bununla beraber metal-oksit katalizörleri ekonomik bakımdan daha çekicidir. Yanma reaksiyonu katalizör yüzeyinde gerçekleştiğinden dolayı katalizör relatif olarak büyük bir yüzey alanına sahip olmalıdır. Daha geniş bir metal yüzeyi elde etmek için, metal partiküllerini yaymak üzere soy metaller bazı yaş kaplama (washcoat) materyaller üzerine yerleştirilmelidir [1-3].

4.2.2. Metal-oksit katalizörleri

Ekonomik faktörler ve soy metallerin azlığı, yanma çalışmaları için alternatif materyaller araştırmayı gerektirmiştir. Metal-oksitler nispeten ucuzdur ve ayrıca N içeren yakıtta NO_x oluşumunu bastırdıkları bilinir. Bununla beraber metal-oksitler soy metaller göre daha düşük katalitik aktiflik ve yüksek yanma sıcaklığı gibi dezavantajlara sahiptir.

Çeşitli metal-oksitler (tekli metal-oksitler, doped metal-oksitler, perovskitler, spineller, hekzaalüminatlar ve diğer metal-oksit karışımları) arasında en fazla incelenenler perovskit-tipi metal-oksitlerdir [2]. Perovskit-tipi oksitler hidrokarbonların ve uçucu organik bileşiklerin toplam oksidasyonunu içeren çoğu reaksiyonlarda seçkin katalitik aktiflik göstermiştir [16].

Tekli metal oksitlerin çoğu $1000^{\circ}C$ 'ın üstündeki sıcaklıklarda kolaylıkla sinterleşir. İyi bir dağılım elde etmek için bazı yaş kaplama materyalleri ile desteklenmek zorundadır. Başlıca yaş kaplama materyaller, alümina, zirkonya (zirkonyum dioksit) ve silikadır. Malzemelerin çalışma sıcaklığı yaklaşık $1000^{\circ}C$ ile sınırlıdır. Kararlılık

problemlerinin üstesinden gelebilmek için spineller (AB_2X_4 genel formüllü kompleks metal oksitler), hekzaalüminatlar ve garnetler gibi kompleks oksitler kullanılmalıdır [3].

4.2.3. Katalitik yanmada katalizör seçimi

Yanma proseslerindeki yüksek sıcaklıklar, katalizör seçimini kritik hale getirir. Çünkü aktiflik ve kararlılık arasındaki kaçınılmaz zıtlık materyal seçiminde dikkate alınmak zorundadır. Örneğin PdO düşük sıcaklıklarda aktiftir fakat $800^{\circ}C$ 'dan daha yüksek sıcaklıklara dayanamaz ve bu yüzden aşırı ısınmadan korunmalıdır. Diğer taraftan hekzaalüminatlar yükseltilmiş sıcaklıklarda çok kararlıdır fakat onların aktifliği çok düşüktür. Son yıllarda çok sayıda araştırmacı katalitik yanmada perovskit-tipi oksitler üzerinde çalışmalara yoğunlaşmıştır. Bu materyaller ABO_3 yapısına sahiptir ve orta derecedeki sıcaklıklarda bile oldukça ümit verici aktiflik ve $2000^{\circ}C$ 'a kadar iyi ısı direnci gösterirler [11].

4.3. Hazırlama Metotları

Katalizör hazırlama kompleks bir çalışma alanıdır. Monolitlerin hazırlanması ve ekstrüzyonundan küçük metal nano-grupların (nano-cluster) yaş kaplama materyalleri üzerine emdirilmesine (impregnasyon) kadar uzanır [3].

4.3.1. Katı-hal (Solid-state) metotları

Katı-hal (solid-state) metotları kompleks metal oksitlerin hazırlanması için en basit hazırlama teknikleridir. Metot farklı katı bileşikler arasındaki katı-hal reaksiyonları temeline dayanır. Temel olarak metal oksitlerde bulunan farklı metalleri içeren bileşikler karıştırılır ve katı-hal reaksiyonlarının meydana gelebileceği bir sıcaklığa ısıtılır. Metal içeren bileşikler metal oksitler, nitratlar, v.b. olabilir. Atomik ölçekte bir karışım elde etmedeki zorluk genellikle düşük yüzey alanlı materyaller meydana getirir ve bazı durumlarda saf kristal fazları elde etmek zor olabilir. Bununla birlikte hazırlama kolaylığından dolayı seramik maddelerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılır [3].

4.3.2. Birlikte çöktürme

Birlikte çöktürme tekniği metal iyonların çözünemeyen metal tuzlarına dönüşebilme gerçeğinden faydalanır. Çözünebilen metal tuzları, genelde nitratlar, bir çözücüde çözülür. Çözeltiyeye sonra bazı çöktürücü ajanlar ilave edilir. Metot çok homojen bir materyal meydana getirir ve yüksek yüzey alan elde edilebilir [3].

4.3.3. Sol-jel prosesi

Sol-jel prosesi, kompozit, film, elyaf, cam, seramik ve kaplama maddeleri ve anorganik-organik polimerlerin hazırlanması için uygulanan bir çözelti prosesidir. Sol-jel prosesi bir sıvı “sol” sisteminin bir katı “jel” sistemine geçişini içerir. Sol, sıvı faz içerisinde birkaç yüz nm büyüklükteki katı partiküllerin asılı kalmasıyla oluşur. Katı makromoleküllerin sıvı faz (çözücü) içine daldırılmasıyla, yeni faz içinde (jel) tanecikler yoğunlaşır.

Başka bir deyişle sol-jel prosesi; sıvı faz içerisinde nm büyüklüğünde katı makro moleküller veya partiküllerin asılı bulunduğu koloidal çözelti yani “sol” üzerinden, iki fazlı “jel” konumuna dönmeyi içerir. Jelin düşük sıcaklıklarda (25-100°C) kurutulmasıyla gözenekli katı yapının (xerogel) da elde edilmesi mümkündür [17]. Kurutma metoduna bağlı olarak bir kuru jel (xerogel) veya bir gözenekli jel (aerogel) oluşabilir. Konvensiyonel kurutma kullanılırsa xerogel oluşur ve bu durumda gözenekli başlangıç maddesi (precursor) jel sistemi çöker. Kurutmadan sonra ise aerogel oluşur ve oluşan aerogel’de başlangıç maddesi jelinin özellikleri korunur. Bu büyük yüzey alanlı biraz daha gözenekli materyal ile sonuçlanır [3].

Sol-jel malzemelerine duyulan ilgi sadece onların fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı değil, aynı zamanda koloidal durumunun malzeme üretmede sağladığı kolaylıklardan dolayıdır.

Yeni özelliklere sahip maddelerin (cam, seramik v.b.) hazırlanması için yoğun bir şekilde kullanılan sol-jel prosesinin çalışma prensibi birkaç basamaktan oluşmaktadır:

- Düşük viskoziteye sahip metal türevli (anorganik-organik) çıkış maddelerinin uygun bir çözücüde çözülmesi ile homojen çözeltilerinin hazırlanması,
- Gerekli maddelerin eklenmesiyle, kimyasal homojenliği sağlamak için sol oluşturulması,
- Sol üzerinden kondenzasyon reaksiyonları oluşturularak karışımın jel durumuna geçirilmesi,
- Bu jelin uygun işlemlerden geçirilmesiyle (ısı gibi) tasarlanan malzemeye (cam, seramik) ulaşılması [17].

Sol-jel prosesi diğer proseslerle (çöktürme, v.b.) karşılaştırıldığında daha avantajlıdır. Bu avantajlar şöyle sıralanabilir:

- Reaksiyonlar basit düzeneklerde gerçekleştirilir.
- Reaksiyonlar atmosferik ortamda gerçekleştirilir.
- Reaksiyonlar düşük sıcaklıklarda (oda sıcaklığında) gerçekleşmektedir.
- Çıkış maddelerinin sıvı çözeltileri kullanılarak moleküler seviyede homojenleşme sağlanmaktadır.
- Reaksiyonların akışı üzerinde etkili olan parametrelerin (çözücü, sıcaklık, v.b.) kontrol edilmesi ile elde edilecek ürünün özellikleri kontrol altına alınabilir.
- Bu proses ile çok bileşenli homojen sistemler hazırlanabilmektedir.
- Jellerin kontrollü ısıtılması, gözenekleri kontrol edilebilen seramik ve kristal olmayan çok ince tanecikli katıların oluşmasını sağlar.
- Bu prosesle hazırlanan ürünler hem ekonomiktir hem de uygulama alanları çoktur.

Sol-jel prosesinde kullanılacak başlangıç maddelerinin yeterli oranda reaktif olmaları ve tepkime ortamında kolay çözünmeleri beklenmektedir. Bu maddelerden bazıları asetatlar, nitratlar, formiyatlar, oksitler, hidroksitler, aminler ve alkoksitlerdir [17]. Alkoksitler yaygın olarak başlangıç maddeleri olarak kullanılır. Bir alkoksit bir miktar alkoksi gruplarının bağlandığı bir metalden oluşturulur. Alkoksi grupları sonra hidroliz edilir ve bir polimerik şebeke (yapı) oluşturur [3].

Hazırlama sırasında birkaç parametre (su miktarı, bir niteleyici (modifier) ilavesi ve kurutma tekniği) değiştirilebilir. Asetil aseton veya asetik asit gibi farklı niteleyicilerin kullanılmasıyla hidroliz hızı değiştirilebilir, bu da jelin morfolojisini böylece son tozun morfolojisini değiştirir [3].

4.4. Metanın Katalitik Oksidasyonu İçin Kullanılan Katalizörler

Metanın yanması için kullanılan geleneksel katalizörler Pd/Al₂O₃ ve Pt/Al₂O₃ gibi veya 3-yönlü dönüştürücülerdeki gibi onların Rh veya Ir ile kombinasyonu gibi destekli soy metallerdir. Soy metallerin başlıca avantajı C-H ve O-O bağlarının her ikisini aktive etme özellikleridir. Bu materyaller 350°C'ın altında bile yüksek aktiflik gösterirler. Fakat onların ticari olarak kullanımı, 500°C'ın üstünde kolayca sinterleşmeleri ve pahalı olmalarından dolayı kısıtlanır. Bu sebeple soy metal katalizörlerinin nispeten yüksek uçuculuğa sahip seçilmiş metal oksit karışımlarıyla sübstütüsyonuna çok çaba sarfedilmiştir. Perovskit-tipi karışım oksitleri, ABO₃ genel formülü ile, hafif hidrokarbonların özellikle metanın oksidasyonu için uygun katalizörler olarak görünür [4].

5. PEROVSKİTLER

5.1. Giriş

Orijinal perovskit CaTiO_3 bileşimine sahip bir mineraldir. Rus mineralci Cunt Lev Aleksevich Van Perovski'den sonra ilk kez 1830'larda jeolog Gustav Rose tarafından tanımlanmıştır [18]. CaTiO_3 'ün diğer bir adı perovskittir. Yapısal olarak CaTiO_3 mineraline benzediği için bu grup bileşiklere perovskit ismi verilmiştir. Ferroelektrik, piezoelektrik ve piroelektrik gibi önemli fiziksel özelliklerinden ve elektrooptik etkilerinden dolayı bu maddeler öncelikli olarak çalışılmıştır. Perovskitlerin katalizör olarak kullanıldığı ilk çalışma ise 1952 ve 1953'te Parravano tarafından yürütülmüştür [19].

Bölüm 5.2'de perovskit yapısı basitçe ele alınmıştır. Bölüm 5.3'de perovskitlerin kullanım alanlarına ve diğer bölümlerde de perovskit-tipi katalizörlerle ilgili bilgilere yer verilmiştir.

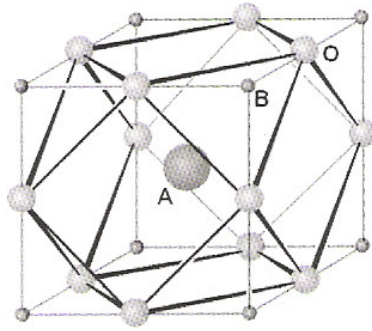
5.2. Perovskit Yapısı

Perovskitlerin yapılarını açıklamak üzere önce köşeleri ortak düzgün sekizyüzlülerden oluşan daha basit bir ReO_3 yapısını inceleyelim (Şekil 5.1a). Bu şekilde ReO_3 birim hücrenin köşelerde Re atomları kenarlarda O atomları içerdiği görülmektedir. Köşeleri ortak düzgün sekizyüzlülerin varlığı, yapıyı birim hücrenin ötesine götürerek açıklanmıştır (Şekil 5.2b). ReO_3 yapısı çok açıktır ve merkezde koordinasyon sayısı 12 olan çok büyük bir boşluk bulunur [15].



Şekil 5.1: (a) ReO₃ birim hücresi, (b) Köşeleri ortak düzgün sekizyüzlüleri gösteren bazı komşu birim hücelere ait oksijen atomları ile birlikte ReO₃ birim hücresi [15]

Perovskitler, BX₃'ün 12 koordinasyonlu boşluğunun, büyük bir A iyonu tarafından doldurulduğu ABX_{3±δ} genel formülünde metal oksit karışımlarıdır. (Şekil 5.2; bu yapının diğer bir görünüşü Şekil 5.4'de verilmiştir) [15].



Şekil 5.2: Büyük A iyonunun düzgün onikiyüzlü koordinasyonunu vurgulayan perovskit (ABO₃) yapısının görünüşü. B iyonunun düzgün sekizyüzlü çevresi Şekil 5.1'de gösterilmiştir [15]

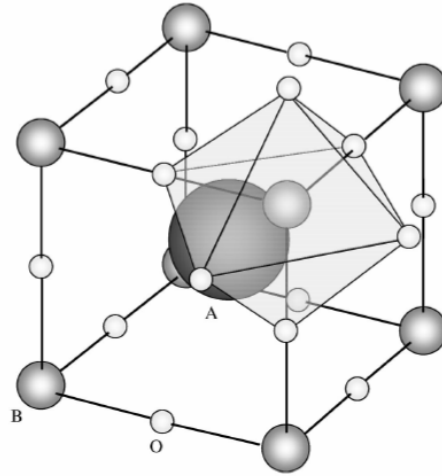
A daha büyük katyon (genellikle bir Lantan iyonu) ve B bir geçiş metali iyonudur. X ise bir anyondur (genellikle Oksijen iyonu) [5]. Şekil 5.3, perovskit yapısında bulunan kararlı elementleri gösterir. Bu elementlerin çoğu hem A hem de B pozisyonlarında bulunabilir [19].

A X H																		A X H	He																																		
A Li B	Be B													X B	X C	X N	X O	X F	Ne																																		
A Na B	A Mg B													Al B	Si B	P	X S	X Cl	Ar																																		
A K B	A Ca B	Sc B	A Ti B	V B	A Cr B	A Mn B	A Fe B	A Co B	A Ni B	A Cu B	A Zn B	Ga B	Ge B	As	X Se	X Br	Kr																																				
A Rb	A Sr B	A Y B	A Zr B	Nb B	Mo B	Tc B	Ru B	A Rh B	Pd	A Ag B	A Cd B	A In B	A Sn B	A Sb B	Te B	X I B	Xe																																				
A Cs	A Ba B	A La B	Hf B	Ta B	W B	Re B	Os B	Ir B	Pt B	A Au B	A Hg B	A Tl B	A Pb B	A Bi B	Po	At	Rn																																				
Fr	Ra	Ac	<table border="1"> <tr> <td>A Ce B</td> <td>A Pr B</td> <td>A Nd B</td> <td>A Pm B</td> <td>A Sm B</td> <td>A Eu B</td> <td>A Gd B</td> <td>A Tb B</td> <td>A Dy B</td> <td>A Ho B</td> <td>A Er B</td> <td>A Tm B</td> <td>A Yb B</td> <td>A Lu B</td> </tr> <tr> <td>A Th B</td> <td>A Pa B</td> <td>A U B</td> <td>A Np B</td> <td>A Pu B</td> <td>A Am B</td> <td>Cm</td> <td>Bk B</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> <td>Lw</td> </tr> </table>																A Ce B	A Pr B	A Nd B	A Pm B	A Sm B	A Eu B	A Gd B	A Tb B	A Dy B	A Ho B	A Er B	A Tm B	A Yb B	A Lu B	A Th B	A Pa B	A U B	A Np B	A Pu B	A Am B	Cm	Bk B	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw							
A Ce B	A Pr B	A Nd B	A Pm B	A Sm B	A Eu B	A Gd B	A Tb B	A Dy B	A Ho B	A Er B	A Tm B	A Yb B	A Lu B																																								
A Th B	A Pa B	A U B	A Np B	A Pu B	A Am B	Cm	Bk B	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw																																								

Şekil 5.3: Perovskit yapısının A, B ve X pozisyonlarında kararlı olarak bilinen kimyasal elementler [19]

İdeal perovskit-tipi yapı kübiktir [20]. A katyonu 12 koordinasyonuna, daha küçük katyon olan B ise 6 koordinasyonuna sahiptir [2]. Yani A-konumundaki katyon 12, B-konumundaki katyon ise 6 oksijen atomu ile çevrilidir [20]. Diğer bir ifadeyle; bir perovskit-tipi oksit, oksijen atomları ile 12 koordinasyona sahip ve A-konumunu işgal eden geniş iyonik çaplı katyonları ve oksijen atomları ile 6 koordinasyona sahip ve B-konumlarını işgal eden daha küçük yarıçaplı katyonları içeren bir ABO_3 tipi kristal yapıya sahiptir (Şekil 5.4) [18].

A ve O, kübik en yakın yapıyı oluşturur ve B yapıdaki oktahedral boşluklarda bulunur. İyonik yarıçaplar r_A , r_B ve r_O ise, bir perovskit kristal yapısının oluşması için tolerans faktörü $[(t) = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O)]$ $0.8 < t < 1.0$ ve $r_A > 0.090$ nm, $r_B > 0.051$ nm olmalıdır [18].



● A-konumu; ● : B- konumu; ○:Oksit

Şekil 5.4: Perovskit yapısı (ABO_3) [18]

Yapı çoğu kez birim hücre simetri merkezli olmayacak şekilde çarpıtılmıştır ve kristal toplam olarak kalıcı bir elektrik polarlaşmaya sahiptir. Bazı polar kristaller, ferromagnetlere benzer şekilde ferroelektriktir, fakat bir bölgede çok sayıda spinin aynı yöne yönelmesi yerine pek çok birim hücrenin elektrik polarlaşmaları paralel yönelmiştir. Sonuçta bir ferroelektrik malzemenin bağıl geçirgenliği 1×10^3 'ü geçebilir ve 15×10^{13} kadar yüksek değerde de olabilir; karşılaştırma için sıvı halde suyun bağıl geçirgenliği oda sıcaklığında 80'dir.

Simetri merkezi bulunmayan pek çok kristalin diğer bir karakteristik özelliği olan piezoelektriklik, kristale bir elektrik alan uygulandığında boyutlarda değişim yapabilme veya kristal basınç altında olduğunda elektrik alanı oluşturabilme yeteneğidir. Piezoelektrik malzemeler basınç göstergeleri, ultramikromanipulatörler, ses dedektörleri ve taramalı tünelleme mikroskopisinde numune desteği gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılır. Bazı önemli örnekler $BaTiO_3$, $NaNbO_3$, $NaTaO_3$ ve $KTaO_3$ 'dür [15].

Ferroelektrik, piezoelektrik ve piroelektrik gibi önemli fiziksel özelliklerinden ve elektrooptik etkilerinden dolayı bu maddeler öncelikli olarak çalışılmıştır [19].

5.3. Perovskitlerin Kullanım Alanları

Periyodik tablodaki çoğu elementler tolerans faktörüne bağlı olarak ideal veya farklı perovskitler oluşturabilir. Perovskit ailesinin bu geniş çeşitliliği onları elektronik materyaller olarak ilgi çekici kılar [18]. Kristal seramikler olarak da bilinen perovskit-tipi metal oksitler elektriksel ve katalitik özelliklerinden dolayı endüstride çeşitli amaçlar için kullanılır.

- Doğal gazın katalitik yanması, otomotiv emisyonlarının kontrolü ve petrokimyasal reaksiyonlar için katalizör olarak
- Katı oksit esaslı yakıt pilleri için elektrot veya ara bağlantı olarak
- Oksijen geçirgenli membranlar olarak
- Gaz dedektör sensörü olarak [21,22].

Perovskitler katalitik uygulamalar ve temel katalizör çalışmaları için ilgi çekici maddelerdir. Çoğu çalışma karışım oksitlerin katalitik aktifliği ile bulk ve yüzeyinin kimyasal ve fiziksel özellikleri arasındaki ilişkiyi açıklamak için yapılmıştır [6,23,24].

5.4. Perovskit-tipi Katalizörler

Perovskit-tipi metal oksitleri üzerinde, öncelikle elektrik, manyetik ve elektro-optik özelliklerinden ötürü yoğun araştırmalar yapılmış, daha sonra katalitik özellikleri fark edilerek soy metallerle alternatif egzoz katalizörü olarak kullanılabilmesi için araştırmalar başlatılmıştır. İlk kez 1972'de Voorhoeve v.d. [25] perovskit-tipi katalizörlerin otomobil eksozunda Platine yakın katalitik aktivite gösterdiğini bulmuştur. Bu öncü çalışmadan beri literatür yanma katalizörleri olarak perovskit oksitleri içeren çalışmalarla dolmuştur. Bu bileşiklerin katalitik özellikleri, metalik elementlerin büyük bir kısmı farklı kombinasyonlarda kullanılarak uygun hale getirilmeye çalışılmıştır. Ayrıca A ve B katyonlarının kısmi yer değiştirmesi ($A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}$) ile katalitik aktifliklerin modifikasyonu sağlanmıştır [2]. La'nın Sr gibi diğer metallerle yer değiştirmesi ve Co'nun Mn ile yer değiştirmesi mümkün olmuştur [1].

5.4.1. Perovskit katalizörlerin avantajları

Perovskit katalizörlerin avantajları aşağıda özetlenmiştir:

- Bileşiği meydana getiren elementlerin ve bileşimlerinin çeşitliliğindeki genişlik esas yapıyı değiştirmez. Yani temel yapı değişmeden değişik elementler kullanılarak pek çok bileşimde hazırlanabilirler.
- Bulk yapı çok iyi karakterize edilebilir ve bu iyi belirlenmiş bulk yapının avantajı olarak da yüzey oldukça iyi tanımlanabilir.
- Değerlik, stokiometri ve boşluk geniş bir skalada çeşitlendirilebilir.
- Fiziksel ve katı-faz (katı-hal) kimyasal özellikleri hakkında literatürde oldukça yaygın bilgi bulmak mümkündür [18].

5.4.2. Perovskit katalizörlerin tasarımı

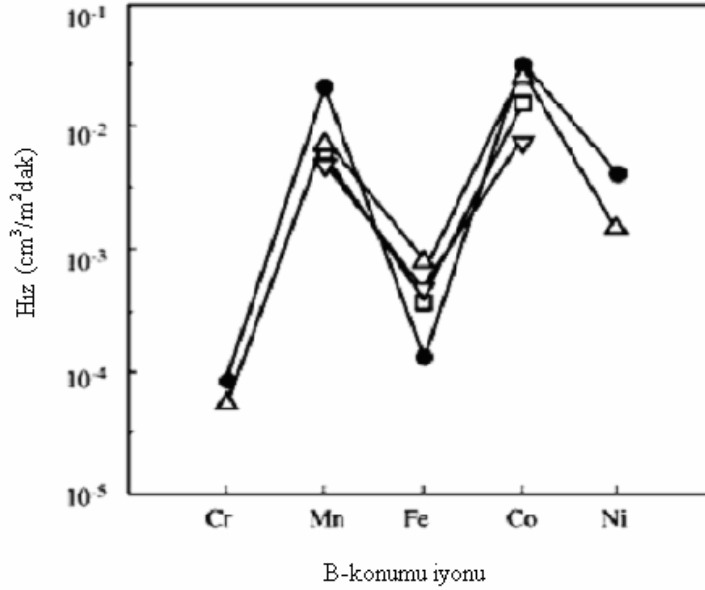
Perovskit-tipi katalizör tasarımının başlıca stratejileri şunlardır:

- Katalitik aktiviteyi belirleyen B-konumu elementlerinin seçimi
- Kısmi yer değiştirmeyi içeren A-konumu elementlerinin seçimi ile değerlik ve boşluk kontrolleri
- Bileşiği oluşturan elementlerin (özellikle B-konumu geçiş elementlerinin) sinerjik etkileri
- Destekler üzerine dağıtmayla veya ince partiküller oluşturmayla yüzey alanının büyütülmesi
- Yüksek performanslı otomotiv katalizörü geliştirmek için onların rejenerasyonuna uygun pahalı (kıymetli) metaller ilavesi [18].

5.4.2.1. B-konumu elementlerinin seçimi

ABO_3 yapısındaki A-konumu elementleri toprak alkali, B-konumu elementleri ise periyodik cetvelin birinci sıra geçiş metalleri olduğu takdirde katalitik aktivite geçiş metalleri ile sağlanır. Dolayısıyla yapıda katalitik aktiviteyi belirleyici olan B-konumundaki elementtir [18]. Çalışmaların çoğu katalitik aktifliklerinin yüksek

olması nedeniyle B-konumunda Mn [26-30] ve Co [31-35] içeren perovskit-oksitler üzerine odaklanmıştır. Şekil 5.5’de görüldüğü üzere propanın %0.83 hava ile oksidasyonunda A-konumundaki elementten bağımsız olarak en çok aktiflik gösteren B pozisyonu elementinin Mn ve Co olduğu saptanmıştır [18].



Şekil 5.5: 500K’de propan oksidasyonu için perovskitlerin ve B-konumu oksitlerinin katalitik aktiviteleri. ●: B-konumu metallerinin oksitleri; Δ: LaBO₃; □: SmBO₃; ▽: GdBO₃ [18]

Bu yüzden, perovskit yapısının oluşmasının avantajlarından biri geçiş metali oksitlerinin termal kararlılığını artırmaktır. En önemli avantajı onların katalitik aktifliğini artırmak için değerlik ve boşluk kontrolüdür [18].

5.4.2.2. Değerlik ve boşluk kontrolü

Perovskit-tipi oksitler çeşitli katıların çözeltilerinden tolerans faktörüne göre oluşabilmesine rağmen, kafes kusurları meydana gelir. Ba_{1-x}Sr_xTiO₃, BaTi_{1-x}Sn_xO₃ ve PbTi_{1-x}Zr_xO₃ gibi örneklerden başka çoğu perovskit-tipi oksitler kafes kusurlarına sahiptir. 12 koordinasyonlu geniş A konumu katyonlarının, perovskit yapısında oluşmuş olan kararlı bir şebekedeki BO₃ düzeninden dolayı kısmen eksik olabileceği iddia edilir. Diğer taraftan, B-konumu boşlukları, B-konumu katyonlarının küçük hacmi ve büyük formal yükünden dolayı enerjik olarak daha az katkıda bulunur.

Ayrıca kristal perovskitteki metal iyonları anormal boşluklara sahip olabilir. Örneğin, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 'deki Co^{4+} , A-konumuna Sr^{2+} 'un katılmasıyla meydana gelir. Bir Co^{4+} anormal boşluklu olduğundan, perovskit örgüsünden oksijenin serbest bırakılmasıyla indirgenir (Eşitlik (5.1)).



Eşitlik (5.1), Sr'un kısmi yer değiştirmesiyle değerlik-kontrolü sağlanmış olan LaCoO_3 'ün, yani $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 'ün, LaCoO_3 'e göre yüksek indirgenliğe ve oksitleyici kabiliyete sahip olduğunu gösterir [18].

A-konumu elementlerinin seçimi katalitik özellikleri etkiler ve bu etkiler değerlik ve boşluk kontrolleriyle açıklanır. A-konumuna dört değerlikli Ce^{4+} iyonu katılmış $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ 'te A-konumunda katı çözeltinin limitinden kaynaklanan boşluklar meydana gelir ve aynı zamanda, Co^{4+} iyonu oluşur. LaNiO_3 olması halinde, La^{3+} kararlı olduğu için, B-konumundaki nikel iyonu Ni^{2+} halde değil Ni^{3+} halde bulunur. Böylece perovskit-tipi oksitler, kararlı yapılarında çok çeşitli metal iyonları içeren yüksek derecede çok esnek maddeler olarak adlandırılabilir ve bileşiği oluşturan elementlerinin yer değiştirmesi (süstitüsyon) ile boşluk olduğu kadar anormal değerlik esnekliği de sağlar [18].

A-konumu elementlerinin seçimi ayrıca perovskit-tipi oksitlerin katalitik özelliklerini etkilediği gibi yapısını da belirli bir derecede etkiler. LnNiO_3 ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}$)'de ortorombik faz $\text{Pr}<\text{Sm}<\text{Eu}$ sırasıyla artar ve ayrıca CO oksidasyonunda katalitik aktiflik $\text{Pr}<\text{Sm}<\text{Eu}$ olacak şekilde paralel olarak artar [18].

Perovskit-tipi oksitler geniş bir katalizör ailesi oluşturmak üzere A-konumu veya B-konumu metal iyonunun ya da her ikisinin de değiştirilmesiyle değişik biçimlerde elde edilebilir [4]. A ve B'nin her ikisi de kısmen yer değiştirebilir. Bu yer değiştirme karışım oksitlerin $\text{A}_x\text{A}'_{1-x}\text{B}_y\text{B}'_{1-y}\text{O}_{3\pm\delta}$ genel formülünde geniş bir çeşitliliğine yol açar. Formüldeki δ alt simgesi ile gösterilen stokiometrik olmayışı sebebiyle yapısal ve elektronik kusurlarla karakterize edilebilir [5].

Gerçekten bir perovskitin katalitik aktifliği, A ve B katyonlarının kısmi yer değiştirmesi ($A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}O_{3\pm\delta}$) ile yani uygun geçiş metali iyonlarının yapıya eklenmesiyle değiştirilebilir [4]. Çalışmaların çoğunda optimum seviyelerdeki kısmi yer değiştirmenin yanma aktifliği üzerinde olumlu etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir [2,4,20,23,36,37]. Örneğin A sitesindeki La'ın Sr veya Ce iyonları ile kısmi yer değiştirmesi ile aktivite daha da artırılır [4].

Bundan başka, A-konumundaki katyonun başka bir A' metal katyonu ile kısmi yer değiştirmesi ($A_{1-x}A'_xB'O_{3+\delta}$), B komponentinin olağandışı oksidasyon hallerinin stabilizasyonu ve de böyle bir yer değiştirmeyle meydana gelen yapısal kusurların eş zamanlı (simultane) olarak oluşması yüzünden katalitik aktifliği şiddetlice etkiler [4].

Yapılan çalışmalarda, bütün oksidasyon reaksiyonları için B-konumu katyonunun katalitik aktiviteden, A-konumundaki iyonun ise katalizörün termal dayanıklılığında sorumlu olduğu ortaya çıkmıştır [4,5]. ABO_3 perovskitlerde, B-konumundaki aktif iyonlar birbirlerinden bir reaktan molekülünün sadece tekli bir merkezle etkileyeceği kadar nispeten geniş mesafede (yaklaşık 0.4 nm) yer aldığı halde, genelde A-konumundaki iyonlar katalitik olarak inaktiftir [16]. A-konumu katyonu özellikle çeşitli değerlikli A' katyonu ile yer değiştirildiğinde, kristal örgü boşluklarının oluşumunu idare eden ve B için olağan dışı, çeşitli katalitik performansa yol açan oksidasyon durumlarını stabilize edebilir [5].

A'nın A' ile yer değiştirmesiyle meydana gelen stokiometrik olmayıştan dolayı oluşan yapısal kusurlar sadece katalitik aktiflik kısmından değil ayrıca katının kristal örgü (lattice) içindeki oksijen hareketliliğinden de sorumludur. İyonik boşlukların varlığı, gaz fazından reaktanın adsorpsiyonunu kolaylaştırarak veya zorlaştırarak katalitik aktifliğe etki eder [4].

A-konumundaki yer değiştirme adsorplanmış oksijen miktarını, B-konumundaki yer değiştirme adsorplanmış oksijen türünü etkiler. Bundan dolayı da perovskitlerin katalitik davranışı değişir [24].

5.4.2.3. Sinerjik etkiler

B-konumunda iki farklı iyonun kombinasyonu birbirini kuvvetlendirme (sinerjistik) etkileri beraberinde getirir ve katalizör dizaynının etkili bir aracı olabilir. Bununla beraber, eğer sinerjistik etki terimi iki metal elementinin katalitik reaksiyonlarda farklı adımlarda işlediği durum için kullanılırsa o iki fonksiyonlu (bifonksiyonel) katalizördür [18].

5.4.2.4. Yüzey alanının artırılması

Perovskitler genellikle küçük yüzey alanına sahiptir ($<10 \text{ m}^2/\text{g}$), çünkü yüksek sıcaklıklarda ($>1073\text{K}$) kalsinasyon ile hazırlanırlar. Katalitik aktifliği artırmak için perovskitlerin yüzey alanını büyütmek üzere değişik metotların kullanılmasıyla $50 \text{ m}^2/\text{g}$ kadar yüksek bir yüzey alanı elde edildiği halde yüksek bir sıcaklığa ısıtıldığı zaman yüzey alanı hızlıca düşer. Perovskitlerin hem mekanik gücünü hem de yüzey alanını artırmak için farklı bir yaklaşım perovskiti uygun bir yüksek yüzey alanlı destek üzerine nanopartikül veya ince tabaka olarak yaymaktır [11,18]. Bu metodun en önemli problemi, destek ve perovskit başlangıç maddeleri arasındaki, perovskiti oluşturmak için uygulanan yüksek sıcaklık kalsinasyonunun sebep olduğu katı-hal reaksiyonudur [18].

5.4.3. Perovskitlerde hidrokarbon oksidasyonu

Perovskitlerin oksidasyon aktifliği onların

- İyonik iletkenliğine
- Örgülerinin içindeki oksijen hareketliliğine
- İndirgenliklerine
- Oksijen sorpsiyon özelliklerine

atfedilmiştir [5].

Hidrokarbonların toplam oksidasyonunun, sürekli bir döngü ile perovskitin oksijen bileşenlerinin (türlerinin) kısmen hidrokarbon tarafından tüketildiği ve sonra gaz fazından yeniden oluşturulduğu bir mekanizma yoluyla perovskit yüzeyinde gerçekleştiği farzedilir. Perovskitlerdeki B geçiş metali iki kararlı oksidasyon hali arasında değişebilirse oksidatif katalizde özellikle aktif olabilir. Bu yol vasıtasıyla elektriksel olarak denge oluşur : (1) Gaz fazı O_2 'den kafese O^{2-} iyonlarının eklenmesi ve elektron yakalama ilgisi ($O_2 + 4e^- \leftrightarrow 2O^{2-}$) ve (2) Kafes O^{2-} 'den hidrokarbona bağlanabilen O radikallerini oluşumu ($2O^{2-} \leftrightarrow 2O + 4e^-$) [16].

Perovskitler üzerindeki oksidasyon prosesleri dış yüzeyler arası (suprafacial) ve iç yüzeyler arası (intrafacial) reaksiyonlar olarak karakterize edilmiştir. Düşük sıcaklıklarda ($<400^\circ C$) ortaya çıkan dış yüzeyler arası mekanizma adsorplanmış oksijenin veya yüzey oksijeninin reaktanlarla etkileşiminden kaynaklanır. İç yüzeyler arası mekanizma ise daha yüksek sıcaklıklarda ($>400^\circ C$) etkilidir ve bir Mars-Van redoks döngüsünü içerir. Mars-Van redoks döngüsünde bulk oksijen adsorplanmış substratın oksidasyonu için uygun olan yüzeye göç eder ve gaz fazından gelen oksijen ile kolaylıkla yer değiştirir. Yani aktif bileşen dış yüzeyler arası mekanizmada yüzey oksijeni, iç yüzeyler arası mekanizmada ise kafes oksijenidir. Kısacası kristal yapı içindeki O^{2-} iyonlarının hareketi katalitik reaksiyonun mekanizmasını belirler [2,5].

Perovskit yapısının, maddenin aktif yüzeyini oluşturan en dış tabakalarından oksijen desorpsiyonuna katıldığı düşünülen iki çeşit oksijeni vardır: α - ve β -oksijeni. α -oksijeni, A-konumu katyonlarının daha düşük değerlikli iyonlarla kısmi yer değiştirmesiyle veya B konumu katyonlarının boşluklarıyla oluşan O^{2-} boşluklarına yerleştirilir ve örgü içinden O^{2-} iyonlarının yüksek değerlikli komşu metal iyonlarının oluşumuyla difüzyonunu içerir. α -oksijeninin β -oksijeninden daha aktif olduğu ve düşük sıcaklıklarda hidrokarbonlarla reaksiyona girdiği düşünülür. Bu türler üzerindeki oksidasyon mekanizması dış yüzeyler arası olarak bilinir çünkü yüzeydeki anyonik boşlukların varlığıyla ilgilidir. İkincisi, β -oksijeni, yer değiştirmemiş örneklerde olduğu kadar yer değiştirmiş örneklerde de gözlenir. Bu tip oksijeni kafes içine difüzyonu A ve/veya B iyonlarının difüzyonuyla refakat ettirilir ve böylece α -oksijenine göre daha yüksek sıcaklıklarda aktif hale gelir. Bu

bileşenler üzerindeki oksidasyon mekanizması genellikle iç yüzeyler arası olarak ifade edilir, çünkü yüzeye yakın tabakalarda kafes bileşenlerinin varlığıyla ilgilidir. α - ve β -oksijeni dengesinin değiştirilmesi A veya B konumlarındaki iyonların düşük değerlikli iyonlarla yer değiştirmesiyle değil aynı perovskit kafesindeki A/B oranının değiştirilmesiyle mümkündür. TPD (Sıcaklık Programlı Desorpsiyon) deneyleri ile oksijen türlerinin yapısı ve dolayısıyla oksidasyon reaksiyonunun mekanizması belirlenebilir [2,16].

Dış yüzeyler arası mekanizmada, reaktan molekülünün adsorpsiyonu ve aktivasyonunda katalizör yüzeyindeki oksijen boşlukları uygun rol oynar. İç yüzeyler arası mekanizmada ise perovskitin metal katyonu, oksidasyon halini değiştirme ve bir redoks döngüsüne katılma kapasitesine sahip olmalıdır [24].

Düşük sıcaklıklarda oksidasyon hızı, gaz fazı oksijeni ile dengede olan zayıf bağlı oksijen türlerine bağlı olduğu için reaksiyon hızı oksijene göre 0.5inci dereceden metana göre birinci derecedendir. Daha yüksek sıcaklıklarda kafes oksijeni aktif olurken zayıf bağlı oksijen türlerinin yüzeyi kaplaması düştüğü için de reaksiyon hızı bu koşullar altında metana göre birinci dereceden iken oksijene göre sıfırıncı dereceye yaklaşır [2].

Çalışılan sıcaklığa bağlı olarak tipik bir katalizör yanması aşağıdaki aşamalardan geçerek ilerler;

- (i) Düşük sıcaklıklarda reaksiyon gerçek yüzey kinetikleriyle kontrol edilir;
- (ii) Orta sıcaklık bölgesinde, reaksiyon hızı-kütle transfer kontrollü olur ve bu yüzden katalitik aktivite karşılaştırması bu bölgede geçerli değildir;
- (iii) Yüksek sıcaklıklarda, gaz fazı homojen reaksiyonlardan toplam reaksiyon hızına önemli bir katkı vardır [2].

5.4.4. Perovskit katalizörlerin hazırlanması

Hazırlama prosedürü, katalizörün aktiflik ve dayanıklılığını belirlemede birincil öneme sahiptir. Literatürde çeşitli hazırlama metotları (sitrata, seramik, birlikte

çöktürme, sol-jel, alev hidrolizi, piroliz, püskürterek kurutma (spray-drying), dondurarak kurutma (freeze-drying), vakumlayarak kurutma (vacuum-drying), v.b.) bulunabilir [2,22].

Katalizörlerin yüzey alanı hazırlama metoduna bağlıdır. Seramik metodu için gereken yüksek kalsinasyon sıcaklıkları perovskit-oksitlerin düşük yüzey alanlı olmasına yol açar. Dondurarak kurutma ve sitrat metotları ise daha düşük sıcaklıklarda kullanılabilir ve bundan dolayı bu metotlar $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ı geçen yüzey alanlı perovskit oksitler elde etmek için kullanılabilir [2]. Perovskit-oksitlerin sentezi için alev hidrolizi metodunu kullanarak, Leanza v.d. [31] nano-yapılı ve kararlı perovskit-oksit katalizörleri sentezlemiştir [31]. Bu metotla elde edilen katalizörlerin partikül boyutu geleneksel (konvensiyonel) metotlarla hazırlananların boyutundan çok daha küçüktür. Zhong v.d. [38] sol-jel metodu ile nano-partikül boyutlu $\text{LaFe}_{1-y}\text{A}_y\text{O}_3$ sentezlemiş ve onların katalitik aktifliğini benzer bileşimli daha büyük partiküllü oksitlerle karşılaştırmıştır [38]. Metanın yanmasında katalitik aktiflik daha küçük boyutlu partiküller için daha yüksek bulunmuştur. Son zamanlarda Song v.d. [37] $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ katalizörlerinin sentezlemek için püskürterek ayrıştırma (spray decomposition) (dondurarak kurutma ve sitrat metotlarının kombinasyonu) metodunu kullanmıştır. Bu prosedür oldukça yüksek yüzey alanlı uniform perovskit yapılarıyla sonuçlanmıştır. Yazarlara göre, püskürterek ayrıştırma metodu dondurarak kurutma ve sitrat metotlarından daha basit ve daha ucuzdur. Ciambelli v.d. [39] çok üst derecede dağıtılmış (ultra-dispersed) tozlarını (La-Ce içeren perovskit yapılı karışım oksitleri) termal olarak kararlı monolitler şeklinde biçimlendirmiş ve onların aktifliğini toz halindeki katalizörlerin aktiflikleriyle karşılaştırmıştır. Geniş bir sıcaklık aralığında yapılan çalışma, aktif bileşenlerin esas katalitik özelliklerini monolit şeklinde bile koruduğunu göstermiştir.

Bazı araştırmalar perovskit-oksitlerin yüzey alanının ve bunu sonucu onların metanın yanmasındaki aktifliklerinin hidrotermal işlemlerle epeyce artırılabilirliğini göstermiştir. Bu çalışmada birlikte çöktürme metoduyla hazırlanmış düşük yüzey alanlı LaCoO_3 ve LaMnO_3 perovskit-tipi oksitler 398-573K'de basınç altında su ile veya yüksek sıcaklıklarda (773-1073K) buhar ile muamele edilmiştir. Sonuçlar

hidrotermal işlemin iki katalizör üzerindeki olumlu etkisini açıkça göstermektedir. Yüzey alanı artışı LaCoO_3 katalizörleri için daha büyük olmuştur [40].

Yüksek sıcaklıklardaki operasyon perovskit-oksitlerin sinterleşmesiyle sonuçlanır. Bu problemi önlemek için perovskitler yüksek yüzey alanlı destekler üzerine dağıtılmıştır [2]. LaCrO_3 katalizörünün Al_2O_3 veya MgAl_2O_4 gibi bir destek üzerine dağıtılması ile daha yüksek metan yanma aktifliği göstermiştir. Bununla beraber destekli katalizörlerin yüksek sıcaklık yaşlandırma deneyleri sonucu aktifliklerinde çok büyük bir düşüş meydana gelmiştir [41].

Sonuçta yüksek yüzey alanlı ve sinterleşmeye karşı termal dirençli katalizörü eş zamanlı olarak bu prosedürlerle elde etmek kolay değildir. Geleneksel hazırlama metodları ile ABO_3 yapısını elde etmek için uzun zaman ve yüksek sıcaklıklara ihtiyaç vardır. Bunun sonucu da çok düşük yüzey alanlı katalizörler elde edilir. Bu yüzden bu problemin üstesinden gelebilmek için birkaç teknik geliştirilmiştir. En yaygın olarak kullanılan SGC metodudur. Bu metot katalizörlerin yüksek yüzey alanlı ($50 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a kadar), böylece oldukça aktif olmasına yol açar. Bununla beraber, hazırlama sırasında elde edilen çok düşük sıcaklıktan ($<800^\circ\text{C}$) dolayı genel katalitik yanma koşulları altında hızlıca sinterleşir. Bu probleme bir çözüm alev hidrolizi tekniği ile elde edilebilen çok iyi dağıtılmış nanometre boyutlu tozların sentezi olabilir. Alev hidrolizi metodu nanometre boyutunda yüksek yüzey alanlı partikülleri hazırlamada başarılı olmuştur [5,11].

5.4.5. La-Ce-Co esaslı perovskit katalizörlerle ilgili literatür araştırması

Emisyon kontrolü için kararlı ve aktif metan yanma katalizörleri sentezlemek için büyük çabalar sarf edilmektedir. Soy metal esaslı katalizörler metan yanmasında kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır. Soy metal katalizörlerinin daha yüksek aktifliğe sahip olmasına rağmen, uçuculuk ve pahalılık gibi dezavantajlarından dolayı metal-oksit katalizörleri alternatif olmuştur. Bunlar içerisinde de perovskitler uygun şekilde hazırlandığı takdirde; yüksek aktivite gösteren, termal olarak daha kararlı, deaktivasyona karşı çok dirençli ve ucuz malzemeler olduğu için tercih edilmiştir.

$La_{1-x}A'_xBO_3$ genel formülünde birkaç perovskit karışım oksitleri sitrat metodu ile hazırlanmış ve metan yanmasında test edilmiştir. A konumunda Eu, Sr, Ce ve B-konumunda Fe, Co, Ni metal katyonunun yer değiştirmesi, katalitik aktivitede azalmaya veya artmaya yol açmıştır. $La_{0.9}Ce_{0.1}CoO_3$ en aktif katalizör olarak bulunmuştur [4]. Ön destek malzemesi (primer) olarak La_2O_3 veya Al_2O_3 kullanılarak ticari kordierit monolitler üzerine desteklenmiş $La_{0.9}Ce_{0.1}CoO_3$ katalizörleri farklı aktif faz/primer kombinasyonlarında hazırlanmıştır. Başlangıç maddesi olarak nitrat ve asetat kullanılmıştır. Bal peteği görünümlü destek maddesi (honeycomb) üzerine desteklenmiş $La_{0.9}Ce_{0.1}CoO_{3\pm\delta}$ üzerinde ön destek malzemesinin ve başlangıç maddesi çeşidinin etkisi incelenmiştir. La_2O_3 ön destek malzemesi ve nitrat başlangıç maddesi ile hazırlanan örnek en aktif katalizör olarak test edilmiştir [42].

Şimdiye kadar yakıt yanmasında en iyi katalitik performanslar B katyonu olarak Co, Fe veya Mn içeren, La veya La-Sr temelli (A pozisyonunda) perovskitlerle elde edilmiştir [11]. A konumunda La ve B konumunda Co içeren bir perovskit katalizör oksidasyon için çok iyi katalitik aktivite sağladığı için bu çalışmada A-konumunda La, B-konumunda Co içeren bir katalizör seçilmiştir [1,43]. Giacomuzzi v.d. [44] La'nın Ce veya Eu ile kısmi yer değiştirmesinin etkisini araştırmış ve Ce ile yer değiştirme sonucu aktifliğin daha fazla arttığını tespit etmiştir. Ayrıca A-konumundaki La'nın Sr veya Ce iyonları ile kısmi yer değiştirmesi ile aktivite daha da artırılabilirdiği için [43] Ce iyonları ile kısmi yer değiştirilmiş katalizör hazırlama tercih edilmiştir. Son zamanlarda literatürde bildirildiğine göre stokiometrik olmayan materyaller kolaylıkla oksijeni serbest bırakır ve bundan dolayı stokiometrik olandan daha aktif olur [16]. Bu sebeple ve ayrıca La-Ce-Co esaslı katalizörlerle yapılan çalışmalarda [5,24,35,] denenmiş olan bileşimlerden farklı olması adına $La_xCe_yCo_{(2-x-y)}O_{3\pm\delta}$ ($x,y=0.1, 0.4; 0.2, 0.3; 0.3, 0.2; 0.4, 0.1; 0.9, 0.1$) örnekleri hazırlanmış ve aktiflikleri test edilmiştir. Ayrıca referans olması için Fabbrini v.d. tarafından [42] en aktif bileşim olarak tespit edilen bileşimde katalizör de hazırlanmıştır.

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

Yapılan deneysel çalışmalar ön deneme çalışmaları sonrasında $La_xCe_yCo_{(2-x-y)}O_{3\pm\delta}$ ($x,y=0.1,0.4; 0.2,0.3; 0.3,0.2; 0.4,0.1; 0.9,0.1$) katalizörlerinin SGC yöntemiyle hazırlanması, hazırlanan katalizörlerin FT-IR, BET, SEM-EDS ve XRD ile karakterizasyonu ve karakterize edilen katalizörlerin aktifliklerinin akış tipi bir reaktörde metanın katalitik yanması reaksiyonu ile incelenmesi adımlarını içerir.

6.1. Materyal

6.1.1. Kullanılan kimyasallar

Katalizör hazırlamak ve katalizör özelliklerini belirlemek için kullanılan kimyasallar ve özellikleri Tablo 6.1’de listelenmiştir.

Tablo 6.1: Kullanılan kimyasallar ve özellikleri

Kimyasal madde	Formül	Özellik	Kaynak	Molekül ağırlığı (g/mol)
Lantan nitrat hekza hidrat	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	% 99	Merck	433.01
Seryum nitrat hekza hidrat	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	% 98.5	Merck	434.23
Kobalt nitrat hekza hidrat	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	% 97	Merck	291.04
Sitrik asit mono hidrat	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	% 99.5	Merck	210.14
Amonyum karbonat	$(NH_4)_2CO_3$	J.T.B sertifikası	J.T.Baker	96
Potasyum bromür	KBr	FT-IR için	Merck	119.01

6.1.2. Kullanılan gazlar

Aktiflik testlerinde kullanılan gazlar, bu gazların özellikleri ve kullanım alanları Tablo 6.2’de gösterilmiştir.

Tablo 6.2: Kullanılan gazların özellikleri ve kullanım alanları

Gaz	Özelliği	Kullanım alanı
Metan	%99.95, HABAŞ	Aktiflik testi (reaktan)
Kuru Hava	Yüksek saflıkta, HABAŞ	Aktiflik testi (reaktan)
Kuru Hava	Yüksek saflıkta, HABAŞ	GC/MS (gaz örnekleme bloğu çoklu-valf döndürücü)
Helyum	Yüksek saflıkta, BOS	Aktiflik testi (inert reaktan)
Helyum	Yüksek saflıkta, BOS	GC/MS (taşıyıcı gaz)
Azot	Saf, HABAŞ	GC/MS (taşıyıcı gaz)
Azot oksit+Azot Karışımı	%0.5 NO _x , %99.5 N ₂ , BOS	GC/MS (bileşen kalibrasyonu)
Kalibrasyon Gazı	HABAŞ	GC/MS (bileşen kalibrasyonu)

Yüksek saflıktaki helyum, hem ürün analiz sisteminde GC/MS için taşıyıcı hem de reaktör sisteminde aktiflik testleri için inert reaktan olarak kullanılmıştır. Kuru hava ise aktiflik testlerinde reaktan olarak kullanılmış olmakla birlikte ayrıca GC/MS’e gönderilen numunenin valf-bloğu içerisinde yer alan örnekleme haznesine (sampling loop) gönderilmesini sağlayan pnömatik çoklu vanaları döndürmek için kullanılmıştır.

GC/MS’in CO/CO₂ kalibrasyonu için %10 CO ve %3 CO₂ içeren kalibrasyon gaz karışımı kullanılmıştır. Kalibrasyon gaz karışımında yer alan bileşen türleri ve miktarları şöyledir: %0.1 Benzen (C₆H₆), %0.05 1,3-Bütadien (C₄H₆), %2 Asetilen (C₂H₂), %0.15 Propadien (C₃H₄), %0.5 n-Bütan (C₄H₁₀), %0.7 Propan (C₃H₈), %0.5 (Etan C₂H₆), %5 Metan (CH₄), %2 Etilen (C₂H₄), %10 Hidrojen (H₂), %3 Karbon dioksit (CO₂), %10 Karbon monoksit (CO) ve %66 Argon (Ar).

Metan kalibrasyonu için gerekli olan gaz karışımları Şekil 6.3'te gösterilen gaz karışımı hazırlama sistemi ile elde edilmiştir.

6.2. Metot

Katalizör hazırlamada metot olarak SGC prosesi kullanılmıştır. Katalizör özelliklerinin belirlenmesi için FT-IR, BET, SEM-EDS ve XRD karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır. Aktiflik testlerinde reaksiyon ürünlerinin analizi için ise GC/MS kullanılmıştır.

6.3. Deneysel Kısım

Yapılan çalışmadaki deneysel kısım; katalizör hazırlama, katalizör özelliklerinin belirlenmesi, mikro-reaktör sistemi tasarımı ve katalizör aktiflik testleri adımlarını içermektedir.

6.3.1. Katalizör hazırlama

Katalizörler SGC metoduna göre hazırlanmıştır. Başlangıç maddeleri olarak lantan nitrat, seryum nitrat ve kobalt nitrat, kompleksleştirici ve çözücü olarak ise sitrik asit kullanılmıştır. Bu yüzden katalizör hazırlamak için kullanılan sol-jel metodu burada sol-jel-sitrat prosesi şeklinde adlandırılmıştır. Geri besleme (reflux) 70°C'daki su banyosunda manyetik karıştırıcı kullanılarak yapılmıştır. Buharlaştırma işlemi ise 90 rpm'de sabit hızda gerçekleştirilmiştir.

Katalizör hazırlama sırasında kullanılan ekipmanlar; terazi (Scaltec, SBP 42), pH metre (Jenway, 3010), karıştırıcılı ısıtıcı (Arex, Velp scientifica), vakumlu (10^{-5} bar) döner buharlaştırıcı (Heidolph, Laborota 4001), döner buharlaştırıcı vakum pompası (Edwards, E2M1.5) ve kül fırını (Protherm, PLF 120/5)'ndan oluşmaktadır.

Literatür çalışmaları sonunda ön denemeler için çalışmaya karar verilen bileşimler Tablo 6.3'te verilmiştir. Bileşimlerin kararlaştırılmasında, daha önce çalışılmamış olması ve her bir elementin karışım içindeki rolü dikkate alınmıştır. Bu ön deneme

çalışmalarında katalizör olarak hazırlanan perovskitin genel formülü $La_xCe_yCo_zO_{3\pm\delta}$ şeklindedir.

Tablo 6.3: Ön deneme çalışmaları için hazırlanan katalizörler ve özellikleri

Test	x	y	z	Formülasyon	pH	Jel oluşumu	T_{cal} °C	t_{cal} S	FT-IR sonucu
1	0.3	0.2	0.5	$La_{0.3}Ce_{0.2}Co_{0.5}O_{3\pm\delta}$	3	Gözlenmedi	-	-	-
2	0.3	0.2	0.5	$La_{0.3}Ce_{0.2}Co_{0.5}O_{3\pm\delta}$	6	Gözlendi	800	2	Sorun pik
3	0.3	0.2	0.5	$La_{0.3}Ce_{0.2}Co_{0.5}O_{3\pm\delta}$	6	Gözlendi	650	2.5	Daha şiddetli sorun pik
4	0.3	0.2	1.5	$La_{0.3}Ce_{0.2}Co_{1.5}O_{3\pm\delta}$	6	Gözlendi	750	3.5	Daha düşük şiddetli sorun pik

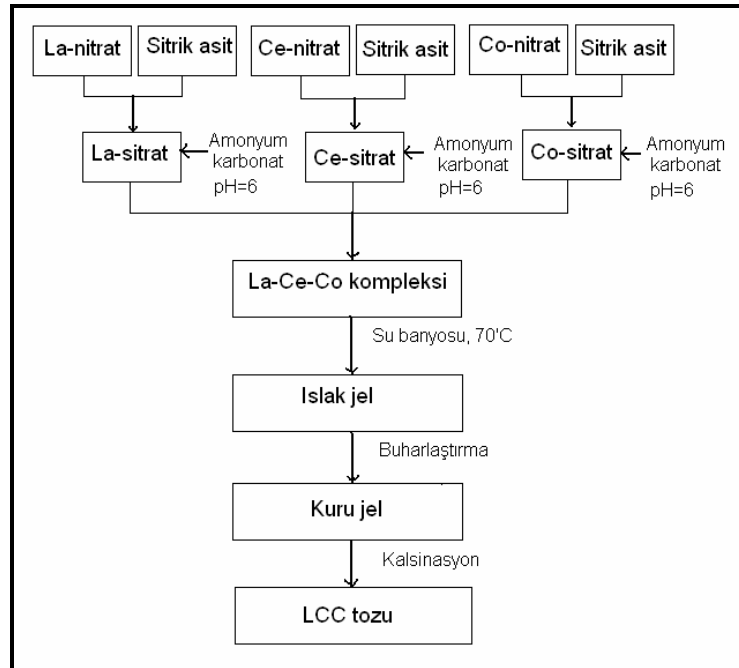
Tablodan da görüldüğü gibi, düşük pH'da jel oluşumu gözlenmemiştir. Yüksek pH'da ise FT-IR analizinde beklenmeyen bir pik gözlenmiştir. Karboksilat anyonundan geldiği düşünülen bu piklerin varlığının, çözücü sitrik asidin hazırlama esnasında sistemden tam olarak uzaklaşmamasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Son olarak Co fazlası ile hazırlanan bileşimde, hazırlama şartlarında hem jelleşmenin kolaylıkla gerçekleşmesi, hem de teorik olarak Co fazlasının katalitik aktiviteyi artıracığı düşünüülerek, z'nin 1.5, x ve y'nin ise 0.5'e tamamlandığı kombinasyonlarda çalışılmaya karar verilmiştir. Ön deneme çalışmalarından elde edilen veriler doğrultusunda pH=6 ve kalsinasyon sıcaklığı 750°C olarak belirlenmiştir. Kalsinasyon süresi 3.5 saat olarak seçilmiştir. Bu koşullar altında farklı bileşimlere sahip $La_xCe_yCo_{(2-x-y)}O_{3\pm\delta}$ genel formülünde beş farklı katalizör hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörler ve özellikleri Tablo 6.4'te verilmiştir.

Tablo 6.4: Hazırlanan katalizörler ve özellikleri, pH=6, $T_{cal}=750^\circ\text{C}$, $t_{cal}=3.5$ saat

Örnek numarası	x	y	Formülasyon
Cat-1	0.9	0.1	$La_{0.9}Ce_{0.1}CoO_{3\pm\delta}$
Cat-2	0.1	0.4	$La_{0.1}Ce_{0.4}Co_{1.5}O_{3\pm\delta}$
Cat-3	0.2	0.3	$La_{0.2}Ce_{0.3}Co_{1.5}O_{3\pm\delta}$
Cat-4	0.3	0.2	$La_{0.3}Ce_{0.2}Co_{1.5}O_{3\pm\delta}$
Cat-5	0.4	0.1	$La_{0.4}Ce_{0.1}Co_{1.5}O_{3\pm\delta}$

Katalizör hazırlama işlemi aşağıdaki basamaklar izlenerek gerçekleştirilmiştir. Ayrıca LCC jellerini ve tozlarını hazırlama prosedürü şematik olarak da Şekil 6.1’de gösterilmektedir.

- Elde edilecek katalizördeki x, y ve z değerlerini elde edecek şekilde hesaplanan miktarlarda başlangıç nitratları alınır.
- Başlangıç nitratları, 0.1M’lık sitrik asit çözeltisinde çözündürülür. Lantan ve seryum için 10ml, kobalt için ise 15ml sitrik asit çözeltisi kullanılır.
- 0.1M’lık amonyum karbonat çözeltisi ile pH’ları 6’ya ayarlanır.
- Hepsi bir balona konarak karıştırılır ve 70°C’deki su banyosunda 1.5 saat geri besleme (reflux) işlemi uygulanır.
- Jel oluşumu için bir gün beklenir.
- Son çözelti 70-85°C’da döner buharlaştırıcıda vakum altında 1 saat buharlaştırılarak çözücü uzaklaştırılır.
- Etüvde 100°C’da 1 saat kurutulur.
- Elde edilen kuru jeller kül fırınında porselen kroze içerisinde 750°C’da 3.5 saat kalsine edilerek organikler uzaklaştırılır ve perovskit yapısının oluşması sağlanır.



Şekil 6.1: LCC tozlarının sol-jel-sitrat prosesi ile hazırlanma şeması

6.3.2. Katalizör karakterizasyonu

Katalizörlerin hazırlanmasından sonra özelliklerinin belirlenmesi gerekir çünkü yüzey alanı, gözeneklilik, gözenek boyutu ve dağılımı gibi özellikler katalizörün aktifliğini belirleyen parametrelerdir.

6.3.2.1. Fourier dönüşümlü-kırmızı ötesi (FT-IR)

Ön denemeler sonunda elde edilen katalizörlere ait pikler “KOÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Laboratuvarı”nda Shimadzu 8201/86601 PC spektrometre ($\nu=400-4000\text{cm}^{-1}$) ile elde edilmiştir. Katı tozların spektrumları KBr tekniği ile alınmıştır. Bu teknikte katalizör tozu ağırlığının 100 katı KBr kristalleri ile karıştırılarak agat havanda ince toz haline gelinceye kadar homojen bir şekilde öğütülmüş ve basınç altında özel kalıp içinde disk haline getirilerek aletin örnekleme bölümüne yerleştirilip FT-IR’ı alınmıştır.

6.3.2.2. BET yüzey alanı ölçümü ve gözenek boyutu dağılımı

Hazırlanan katalizörlerin yüzey özellikleri “O.D.T.Ü Merkez Laboratuvarı”nda N_2 gazının adsorpsiyonuna dayalı bir Quantachrome Corporation, Autosorb-1-C/MS yüzey karakterizasyon cihazı ile elde edilmiştir. Toplam yüzey alanları çok noktalı (7 nokta) azot adsorpsiyon-desorpsiyon (B.E.T. metodu) ile belirlenmiştir. Ayrıca gözenek büyüklük dağılımları da Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metodu ile desorpsiyon verileri kullanılarak hesaplanmıştır.

6.3.2.3. Taramalı elektron mikroskobu ve yarı kantitatif elementel analiz

Örnekler “Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Marmara Araştırma Merkezi (TÜBİTAK MAM) Malzeme Enstitüsü Elektron Mikroskobu ve X-ışınları Laboratuvarı”nda JEOL/JSM-6335F/INCA-EDS’te incelenmiştir. Partikül şekli, boyutu ve bileşiği oluşturan elementlerin relatif miktarları hakkında bilgi edinilmiştir.

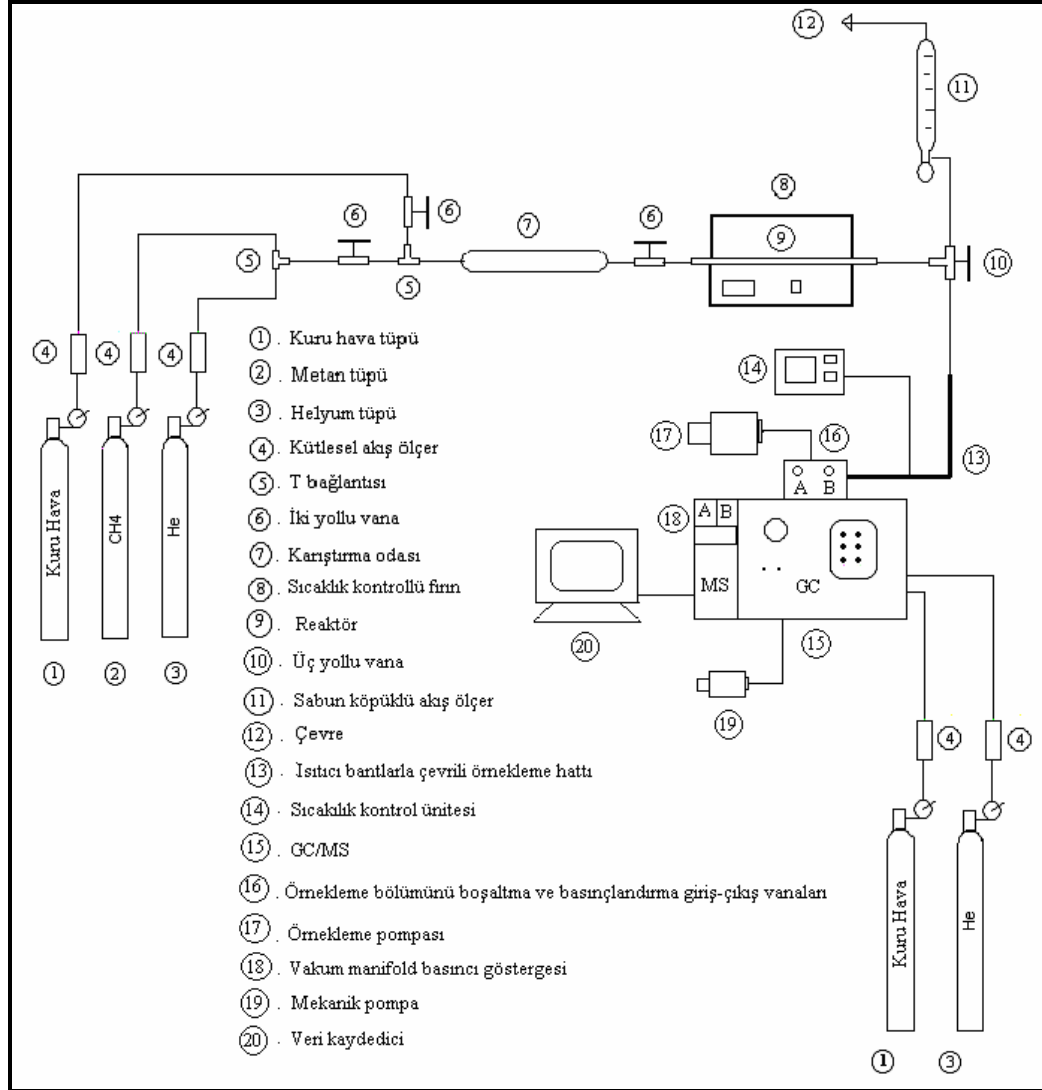
6.3.2.4. X-ışını kırınımı (XRD)

XRD örnekleri “TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü Elektron Mikroskobu ve X-ışınları Laboratuvarı”nda elde edilmiştir. SHIMADZU XRD-600 cihazı ile Cu X-ışını tüpü ($\lambda=1.5405$ Angstrom) kullanılarak kalitatif faz (minerolojik) analizi yapılmıştır.

6.3.3. Katalizör aktiflik testleri

Katalizörlerin, metanın katalitik yanmasındaki aktiflik testleri, “Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Reaksiyon Mühendisliği Laboratuvarı”nda tasarlanan sabit yataklı ¼ inç’lik (0.635 cm) kuvars mikro-reaktörde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık programlı bir fırın (Lindberg, Model 55035) içine yerleştirilen mikro reaktör sistemi, gaz analizinin yapıldığı GC/MS sistemine ısıtılmış bir örnekleme hattıyla on-line olarak bağlanmıştır. Gaz örnekleme özel olarak tasarlanmış, vakum uygulanan ve pnömatik olarak çalışan otomatik çoklu valf sistemi ile 0.5 ml’lik örnek hacmine sahip gaz örnekleme hazneleri (sampling loop) kullanılarak sağlanmıştır. Proje yürütücüsü tarafından orijinal olarak çapraz akışlı homojen gaz yanmasında alev içinden örnek almak üzere tasarlanan bu sistem, katalitik yanma mikro-reaktör sisteminde de başarıyla uygulanmıştır.

Gaz fazındaki reaksiyon ürünleri, reaktör sistemine ısıtılmış bir hatla direkt olarak bağlanmış GC/MS (Gas Chromatography/Mass Spectrometry, HP 5890 Series II Plus) ile on-line olarak analiz edilmiştir. Kapiler kolonun direkt olarak bağlı olduğu (directly interfaced) MS’de CH₄ için 15, NO_x için 30, CO₂ için 44, CO için 28 kütle fragmanları esas alınmıştır. Önceden kalibre edilmiş gazların örnek içindeki derişimleri kalibrasyonlar yardımıyla hesaplanarak, % metan dönüşümü her bir katalizör için elde edilmiştir. Sonuçlar grafik olarak Şekil 7.24-7.28’de verilmiştir. Tasarlanan deneysel set (mikro-reaktör akış ve ürün gazları analiz sistemi) Şekil 6.2’de gösterilmiştir.



Şekil 6.2: Mikro-reaktör akış ve ürün gazları analiz sistemi

Kullanılan sistemde 0.6 ve 0.635 cm dış çaplı paslanmaz çelik borular (ASTM 316) ve bağlantılar (ultrator, union) kullanılmıştır. Ultrator bağlantı elemanı, vakum uygulanan sistemlerde sızdırmazlık sağlayan, kolay kullanılabilen bir bağlantı elemanı olması dolayısıyla tercih edilmiştir. Ultrator septumu olarak da, yüksek sıcaklıklara dayanıklı (300°C) özel septum kullanılmıştır. Gazların akış hızları CH₄ (5 ml/dak), He (245 ml/dak) ve kuru hava (250 ml/dak) MKS Model 247C kontrol ünitesi ve kütleli akış ölçerlerle (MKS Type 1179) ayarlanmıştır. Bu şartlarda zaman faktörü, $\tau=0.4$ 'e karşılık gelmektedir.

Metan, kuru hava ve helyum gazları karıştırma tankında (O.D.=5 cm, L=30 cm) karıştıktan sonra reaktöre beslenmiştir.

Metan oksidasyonu bir sabit yataklı kuvars reaktörde (O.D.=0.635 cm, L=45 cm) gerçekleştirilmiştir. Reaktör, 41 cm uzunluğunda, 4 cm iç çapında sıcaklık programlı fırına (Lindberg Model 55035) yerleştirilmiştir. Fırın kalibrasyonu EK-A'da verilmiştir. Reaktör boyu yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi fırın uzunluğundan daha büyük olacak şekilde ayarlanmıştır. Çelik borular ile kuvars reaktör arasındaki bağlantı elemanında yer alan sızdırmazlığı sağlayan contalar 300°C sıcaklığa kadar dayanıklıdır. Bu nedenle bağlantı kısımlarının fırının dışarısında kalması sağlanmıştır.

Katalizör tozu (0.2 g), gaz karışımına ve gaz katı arasındaki ısı transferine yardımcı olması için aynı miktarda ve aynı büyüklükteki kuvars tozu ile karıştırılmış ve reaktöre yerleştirilmiştir. Katalizör yatağını sabit tutmak amacıyla katalizör yatağının her iki ucu kuvars yünü ile kapatılmıştır. Katalizör yatağı reaktörün tam ortasına gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Hazırlanan bazı bileşimler daha küçük tanecikli olduğundan, katalizör yatak boyu katalizörden katalizöre değişiklik göstermiştir (4-7 cm). Ayrıca fırından ısı kaybını önlemek için fırının her iki tarafı cam yünü ile kapatılmıştır.

Reaktör besleme gazları debileri MKS akış ölçerlerle ölçülerek 250 ml/dak %2 metan+helyum ve 250 ml/dak kuru hava olacak şekilde ayarlanmıştır. İki ayrı hattan gelen besleme gazları, karıştırma tankında karıştırıldıktan sonra reaktöre beslenmiştir. Reaksiyon ürünleri üç yollu vana yardımıyla analiz yapılmak istendiğinde GC/MS'e gönderilmek üzere örnekleme hattına, diğer zamanlarda da atmosfere verilmektedir. Reaksiyon ürünlerinde suyun örnekleme hattı boyunca yoğunlaşmasını engellemek ve örneği bozulmadan analiz sistemine transfer edebilmek için reaktör çıkışından başlayarak örnekleme hattı dahil örnekleme haznesine kadar ısıtıcı bantlar sarılmış ve sıcaklık kontrol ünitesi yardımıyla sıcaklığın 130-150°C arasında tutulması sağlanmıştır.

Aktiflik testlerine başlamadan önce katalizörler kalsinasyon sıcaklığının 150°C altındaki sıcaklıkta 250 ml/dak hava akışı ile 1 saat boyunca aktive edilmiştir. Sıcaklık 10°C/dak'lık bir artış ile 300°C'dan 600°C'a çıkacak şekilde fırın programlanmıştır. Hava akışı ile 250°C'a soğutulduktan sonra hacimce %2 metan içerecek şekilde helyum ve metan gaz karışımı ve kuru hava karıştırma tankına gönderilmiştir. Gazların akış hızları 250 ml/dak kuru hava, 245 ml/dak helyum ve 5 ml/dak metan olacak şekilde kütleli akış ölçerlerle ayarlanmıştır. 250-750°C sıcaklık aralığında 50°C'lık artışlarla her sıcaklık noktasında dörder kez olmak üzere GC/MS ile on-line olarak ortalama her 12 dak'da bir reaktörden çıkan gaz analiz edilmiştir. Katalizörün akışa maruz kaldığı süre (time-on-stream) 9.5 saattir.

GC/MS analiz koşulları: Ürün analizinde kullanılan cihaza ait analiz koşulları aşağıda verilmiştir.

Detektör tipi	: MSD
Detektör sıcaklığı	: 300°C
EI voltajı	: 70 eV
Gaz enjeksiyon sıcaklığı	: 300°C
Valf bloğu sıcaklığı	: 300°C
Fırın sıcaklığı	: 36-40°C
Taşıyıcı gaz	: Helyum
Taşıyıcı gaz akış hızı	: 1 ml/dak
Kolon tipi ve boyutları	: HP-5MS (Crosslinked 5% PH ME Siloxane) 60 m x 0.32 mm x 0.25 µm
Kolon sıcaklığı	: 300°C

GC/MS kalibrasyonu: GC/MS kalibrasyonu için gerekli gaz karışımları Şekil 6.3'te gösterilen sistemle hazırlanmış ve GC/MS'e gaz fazda enjekte edilmiştir. Bu sistemde ¼" lik paslanmaz çelik borular ve bağlantı elemanları kullanılmıştır. Gaz karışım tankındaki (L=45 cm, O.D=10 cm) basıncı göstermek üzere MKS Instruments Inc. Type 122A basınç algılayıcı (transdüser) kullanılmıştır. Ayrıca MKS Instruments Inc. Type PDR-C-2C dijital gösterge (readout) ile basınç değerleri okunmuş ve istenilen değerlerde gaz karışımı elde edilmesi sağlanmıştır.

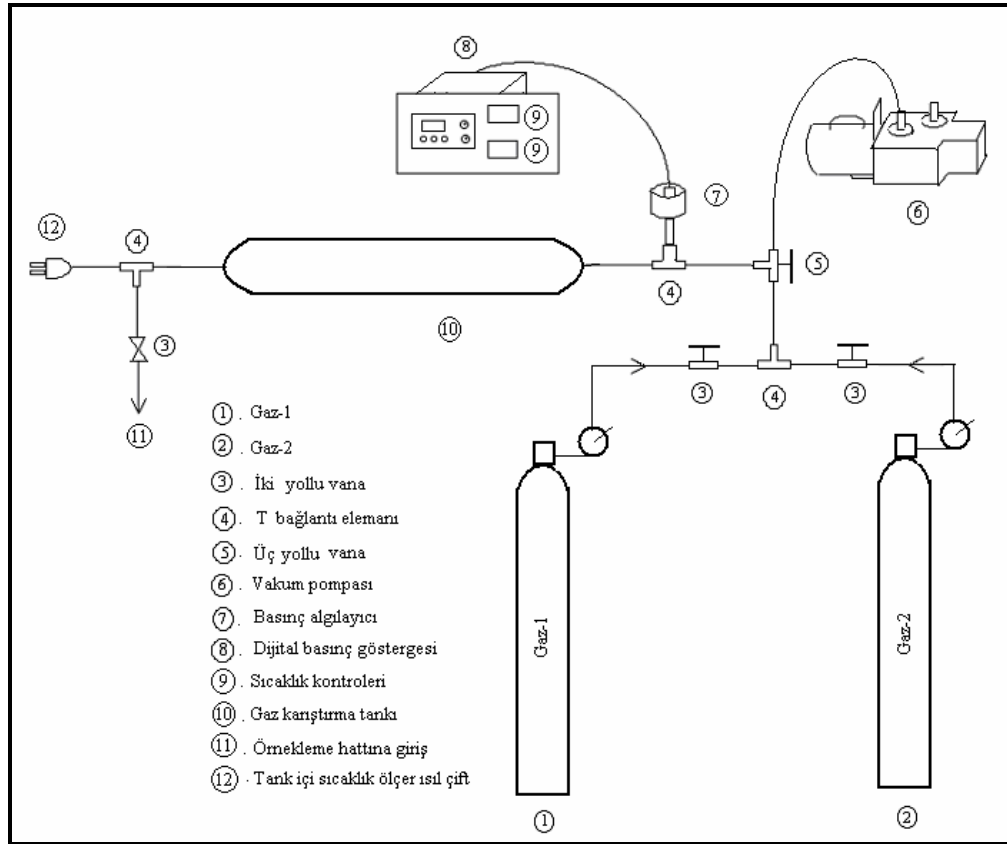
Metan kalibrasyonu için $y_i = \%0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5,$ ve 3.0 metan içeren metan+helyum karışımı hazırlanmış ve A ve B vanaları yardımıyla enjeksiyon basıncı ayarlanarak örnekleme bölümüne gönderilmiştir. Metanın MS'de kütle parçalanma fragmantasyonunu, oksijen fragmantasyonundan gelen 16 fragmanı ile karıştırmamak için $m/z = 15$ kütlesi metan için esas alınmış ve her bir enjeksiyon için HPCHEM işletim programı (software) veri analizi kısmında manuel olarak entegre edilmiştir. İdeal gaz yasasını kullanarak, 0.5 ml'lik örnek hacmindeki toplam mol sayısı $N_T = P.V/RT$ denklemi yardımıyla, bu toplam mol sayısındaki metan miktarı ise $N_{\text{CH}_4} = y_i \cdot N_T$ formülü ile hesaplanarak, alana karşılık metan molü grafiğe geçirilmiştir (EK-B). Değerler hesaplanırken aşağıdaki veriler dikkate alınmıştır.

P: Örnekleme haznesine doldurulan gaz basıncı (atm)

V: Örnekleme hacmi (0.5 cm^3)

R: Gaz sabiti ($\text{cm}^3 \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K}$)

T: Örnekleme haznesi sıcaklığı (573K)



Şekil 6.3: Kalibrasyon gaz karışımı hazırlama sistemi

NO_x ve CO₂ kalibrasyonları da aynı prosedür takip edilerek gerçekleştirilir. Bunlara ait kalibrasyon grafikleri de EK-B'de verilmiştir.

%CH₄ dönüşmesi: Tepkime sonucu ürünlere dönüşen metan miktarının beslemedeki metan miktarına oranı metan dönüşmesini verir. Tepkime sonrası çıkış gazları gaz kromatografisi ile analiz edilmiş ve elde edilen piklerin alanlarına karşılık gelen metan miktarı metan kalibrasyonundan hesaplanarak, % metan dönüşmesi aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Metan Dönüşmesi, \%} = \frac{(\text{Beslemedeki metan miktarı} - \text{Ürün gazlarındaki metan miktarı}) \times 100}{\text{Beslemedeki metan miktarı}}$$

7. BULGULAR VE YORUMLAR

Bu bölümde öncelikle ön denemelerle hazırlanan katalizörlerin FT-IR spektrumları değerlendirilmiştir. Daha sonra karşılaştırılan bileşimlerde elde edilen katalizörlerin özellikleri yukarıda belirtilen karakterizasyon yöntemleri kullanılarak belirlenmiş ve bileşimin katalizör özelliklerine etkisi incelenmiştir. Son olarak da karakterize edilen katalizörlerin metanın katalitik yanmasındaki aktiflikleri karşılaştırılmıştır.

7.1. Ön Denemeler

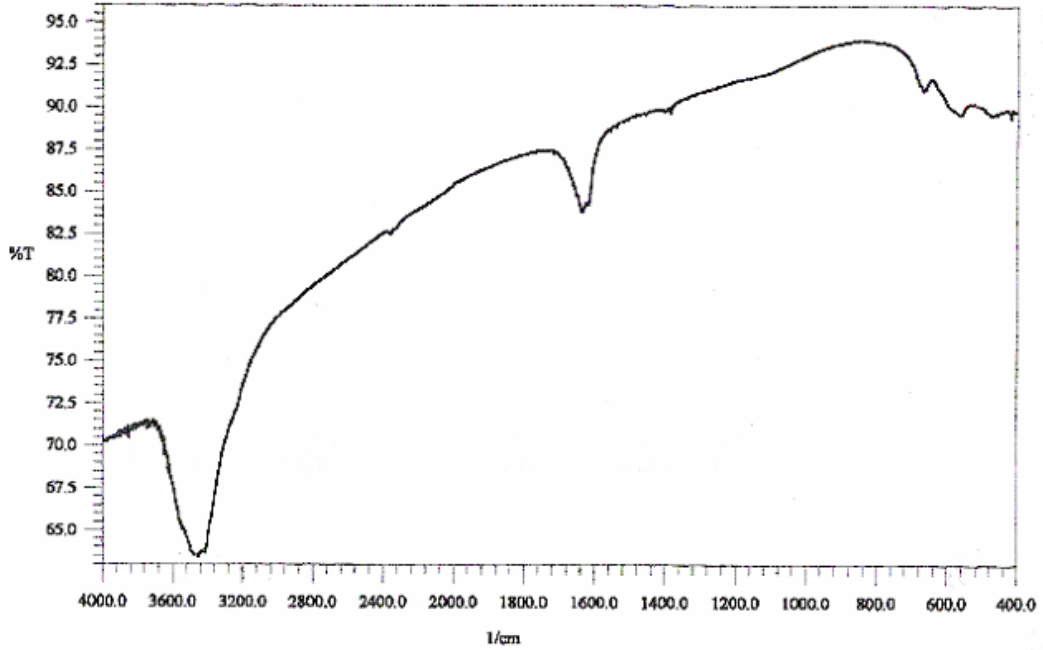
Ön deneme çalışmalarında pH=3'te jel oluşumu gözlemlenememiştir. Sitrik asit üç bazlı (tribazik) bir asittir yani üç tane -OH grubu içerir [45]. Sulu çözeltilerde çözeltinin pH'sına bağlı olarak H_2Cit^- , $HCit^{2-}$ ve Cit^{3-} verecek şekilde ayrışabilir. Düşük pH'larda H_2Cit^- baskın iyondur ve AH_2Cit^+ için denge sabiti küçük olduğundan A katyonu ile zayıf olarak etkileşir. pH=6'da Cit^{3-} iyonları baskındır ve bu iyon A katyonları ile daha güçlü etkileşir ve kararlı bir $ACit^-$ kompleksi oluşur. A katyonları ve Cit^{3-} iyonları arasındaki kararlı etkileşim çözeltideki serbest A katyonlarının konsantrasyonunu azaltır. Böylece buharlaştırma esnasında çökme yerine belirgin bir jel oluşur ki arzu edilen de budur. Bu durumda katalizörler pH=6'ya ayarlanarak hazırlanmıştır.

Şekil 7.1'de verilen, Test 2'ye ait FT-IR spektrumunda;

- 472.5 cm^{-1} 'deki pik La-O bağının
- 565.1 cm^{-1} 'deki pik Ce-O bağının
- 667.3 cm^{-1} 'deki pik Co-O bağının

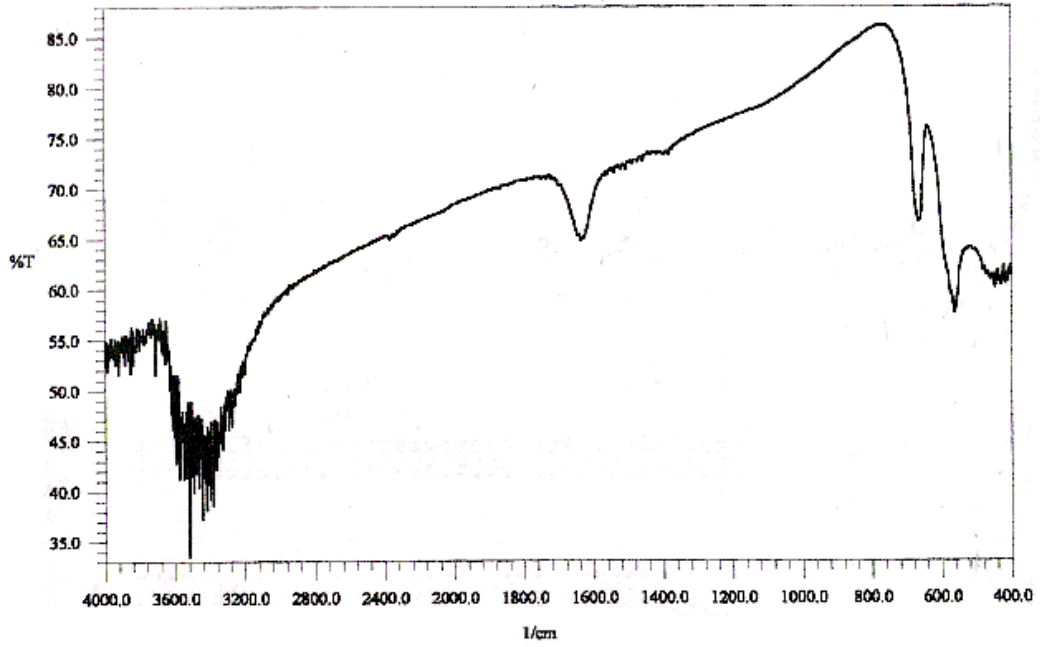
varlığını göstermiştir [46]. Bu piklerin daha belirgin olması gerekirdi. 1620.1 cm^{-1} ve 1637.5 cm^{-1} 'deki pikler ise beklenmeyen sorun piklerdir. Bu pikler C=C, karboksilat veya nitrat gerilmesi olabilir ve deneysel sistemde yaşanan bazı sorunlar buna sebep

olmuş olabilir. Analiz sırasında disklere bulaşmış olan yağın esterlerdeki karboksilat gerilmesine sebep olabileceği düşünülmüştür. Ayrıca 3456.2 cm^{-1} 'de pik O-H grubuna karşılık gelen kuvvetli bir bant içermiştir. O-H pikinin nedeni de KBr'ün nemli olması olabilirdi. Bu nedenlerle KBr kurutuldu ve diskler iyice temizlendikten sonra FT-IR ile tekrar analiz edildi.



Şekil 7.1: Test-2'ye ait FT-IR spektrumu

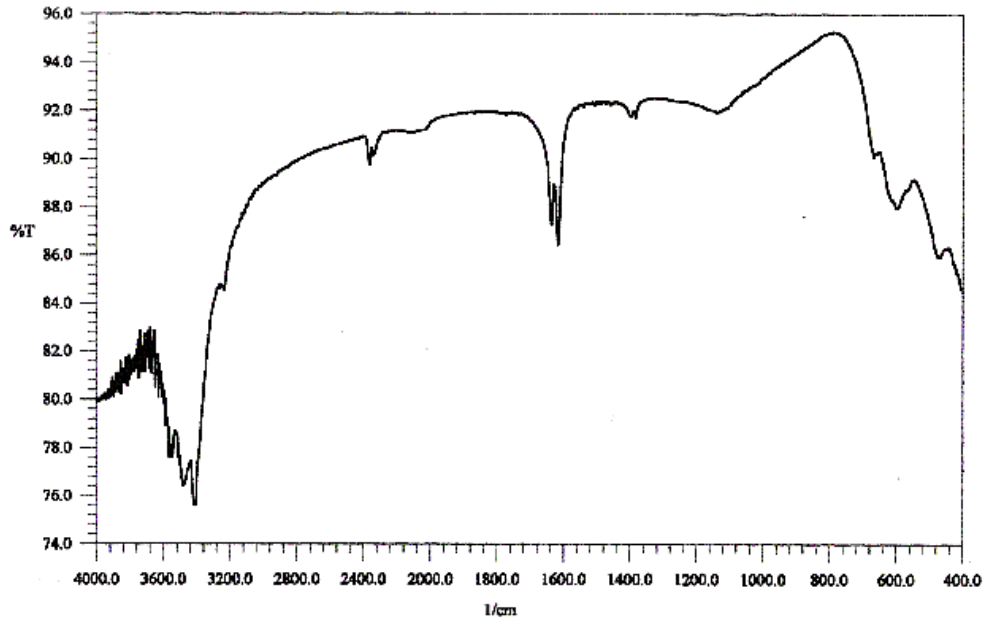
Analiz sisteminden kaynaklanan sorunların giderilmesinden sonra alınan FT-IR spektrumu Şekil 7.2'de verilmiştir. 3200-3600 cm^{-1} 'deki pikler numunedeki havadan kaynaklanan gürültü pikleridir. Çünkü disk oluşumu sırasında gerekli basınca (6 ton) çıkılamadığından diskler içinde hava kaldığı düşünülmektedir. Bu spektrumda 400-800 cm^{-1} 'de La, Ce ve Co'a ait pikler biraz daha belirginleşmiştir. 1635.5 cm^{-1} 'deki pikin nitrattan gelebileceği düşünülüp, örnek 800°C'da tekrar kalsine edilmiştir. Fakat sorun pik yine gözlenmiştir.



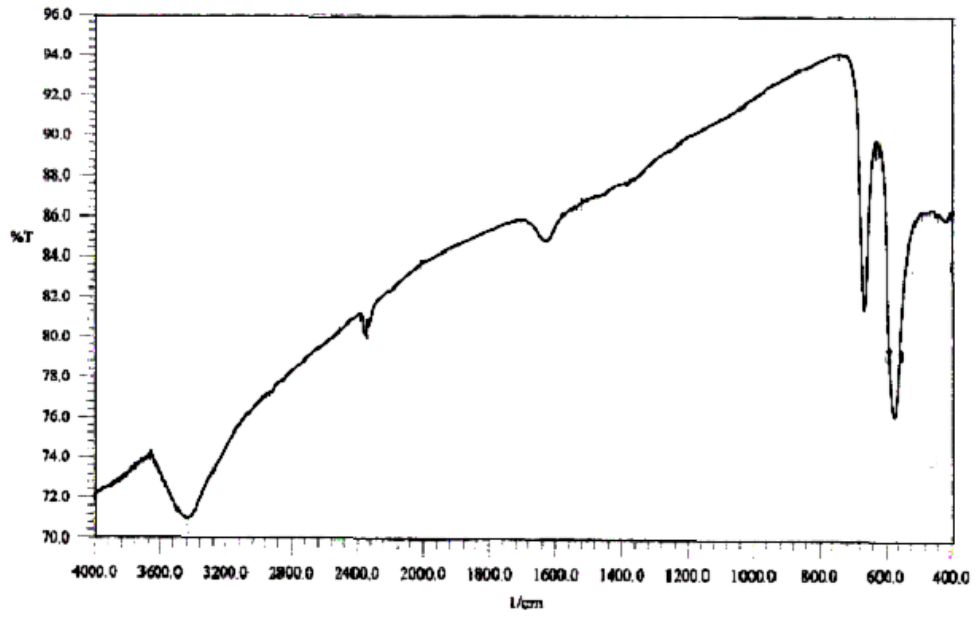
Şekil 7.2: Test-2'ye ait numunenin analiz şartlarında yapılan düzeltmeden sonra alınan FT-IR spektrumu

Daha sonra aynı bileşimde katalizör hazırlanmış fakat 800°C olan kalsinasyon sıcaklığı 650°C'a düşürülmüş ve FT-IR ile spektrumu alınmıştır. Test-3'e ait FT-IR spektrumunda (Şekil 7.3) La, Ce ve Co'a ait pikler düşük şiddetlidir. 1618.2 ve 1637.5 cm⁻¹'deki sorun pikler daha da şiddetli hale gelmiştir. Hazırlama esnasında jel oluşumu yerine çökelme gözleendiğinden, bu örneğin pH'ının set edilmek istenen 6 değerinden daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

Sonraki denemede ise bileşim değiştirilmiştir. Bu değişimin kobaltı arttıracak yönde olmasına karar verilmiştir. Bu örnekte elde edilen FT-IR spektrumunda (Şekil 7.4) La, Ce ve Co'a ait pikler çok daha belirgin hale gelmiş ve sorun pik şiddeti ise düşmüştür. Bundan sonraki çalışmalarda lantan ve seryum miktarları $x+y+z = 2$ olacak şekilde değiştirilerek katalizörler hazırlanmıştır. Bir katalizör bileşimi ise (Cat-1) karşılaştırma için referans olması açısından literatür ile aynı bileşimde hazırlanmıştır [4, 42].



Şekil 7.3: Test-3'e ait FT-IR spektrumu



Şekil 7.4: Test-4'e ait FT-IR spektrumu

7.2. Hazırlanan Katalizörlerin Karakterizasyonu

Beş farklı bileşimdeki katalizörler Bölüm 6.3’de verilen hazırlama prosedürüne uygun olarak hazırlanmıştır. Bileşimin yüzey alanına ve gözenek boyutu dağılımına olan etkisi BET metodu ile, partikül boyutuna etkisi ve metal yüzdeleri SEM-EDS ile, kristal yapı üzerindeki etkisi ise XRD ile incelenmiştir.

7.2.1. Katalizör bileşiminin yüzey alanına ve gözenek boyutu dağılımına etkisi

BET metodu ile belirlenen toplam yüzey alanları Tabo 7.1 de gösterilmiştir. Bu tabloda yer alan metal yüzdeleri SEM-EDS ile elde edilen sonuçlara göre hesaplanmıştır. Cat-5 numaralı örnek dışında seryum miktarının azalmasıyla yüzey alanının azaldığı gözlenmektedir. Seryum içeren malzemeler yüksek oksijen hareketliliğine ve yüksek oksijen boşluk konsantrasyonuna sahiptir [47]. En yüksek seryum konsantrasyonuna sahip olan $La_{0.1}Ce_{0.4}Co_{1.5}O_{3\pm\delta}$ katalizörde en büyük yüzey alanına ulaşılmıştır.

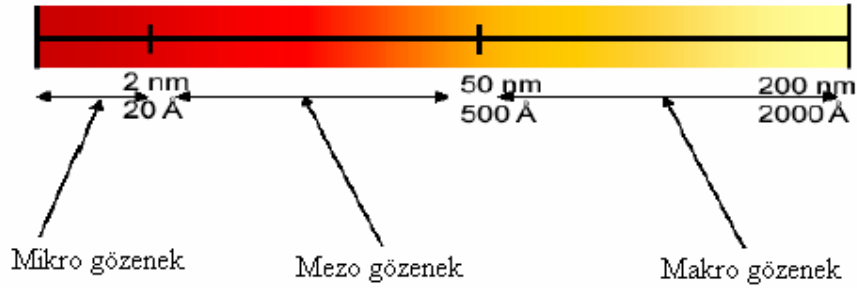
Tablo 7.1: Katalizörlerin toplam yüzey alanları ve ağırlıkça metal yüzdeleri

Örnek numarası	Katalizör	TYA (m ² /g)	La (%)	Ce (%)	Co (%)
Cat-1	$La_{0.9}Ce_{0.1}Co_{1.0}O_{3\pm\delta}$	8.7	55.65	6.03	23.16
Cat-2	$La_{0.1}Ce_{0.4}Co_{1.5}O_{3\pm\delta}$	16.8	7.225	30.79	44.27
Cat-3	$La_{0.2}Ce_{0.3}Co_{1.5}O_{3\pm\delta}$	14.1	16.295	25.185	40.03
Cat-4	$La_{0.3}Ce_{0.2}Co_{1.5}O_{3\pm\delta}$	10.5	23.28	15.735	42.62
Cat-5	$La_{0.4}Ce_{0.1}Co_{1.5}O_{3\pm\delta}$	12.6	31.075	7.96	41.71

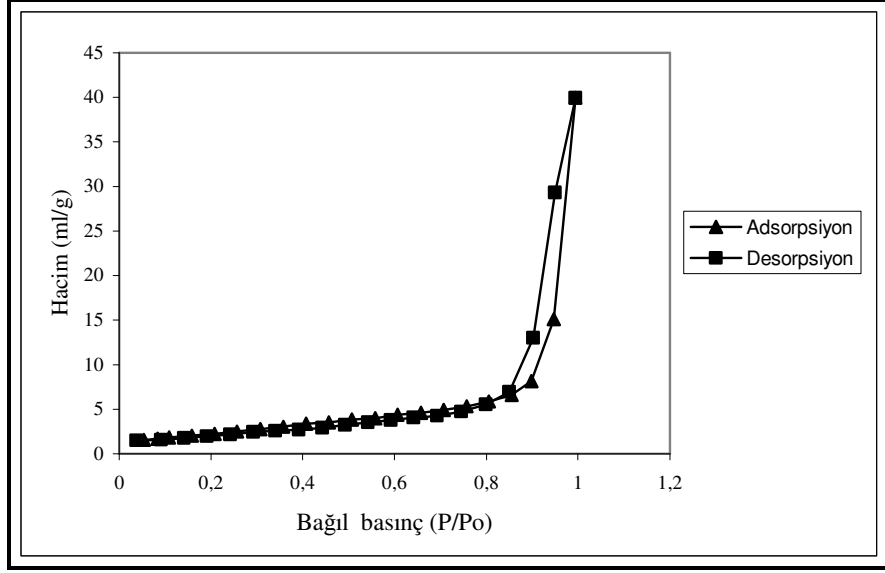
N₂ gazının adsorpsiyonuna dayalı yüzey karakterizasyon cihazı ile elde edilen adsorplanan miktarlar P/Po bağıl basınca karşı grafiğe geçirilmiştir. Şekil 7.6-7.10 farklı bileşimlerdeki örneklerin gaz (N₂) adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerini gösterir. Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri tüm örnekler için benzerlik göstermektedir. Adsorplanan gaz miktarı Cat-2 kodlu örnekte en yüksek değerine ulaşırken Cat-1 kodlu örnekte en düşük değeri vermiştir.

Tüm örnekler IUPAC sınırlandırmasına göre V-tipi izoterm ve H1-tipi desorpsiyon histerezis gösterir [48]. Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin farklı yollar izlemesine histerezis denir. Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin aynı yolu izlemesi, katı örneklerinin gözenek yapılarına bağlıdır. Bu tür izotermeler oldukça büyük olan gözenekli katılarda görülmektedir [49].

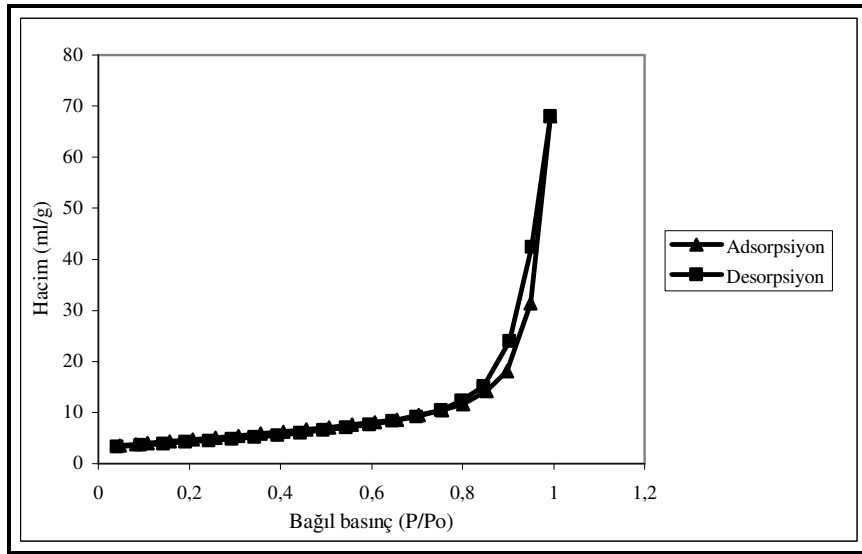
Örneklerin H1 tipi histerezis göstermesi aglomerasyona uğramış küresel partiküllerin varlığını ortaya koyar [48]. Tüm örneklerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinde görülen histerezisler, gözenek açıklıkları 20Å (2 nm)- 500Å (50 nm) ve 500Å (50 nm)'den büyük, mezo ve makro gözeneklere karşılık gelir. Gözenekler; çapı 2nm'den küçük ise mikro gözenek, çapı 2 nm ile 50 nm arasında ise mezogözenek, çapı 50 nm'den büyük ise makro gözenek olarak adlandırılırlar (Şekil 7.5) [50]. (Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara gözenek adı verilir [49]. Şekil 7.6-7.10'daki izotermeler düşük bağıl basınçlarda çok keskin bir şekilde artar ve belli bir adsorpsiyon hacmine ulaşır. Bağıl basıncın artmasıyla izotermeler hemen hemen lineer hale gelir.



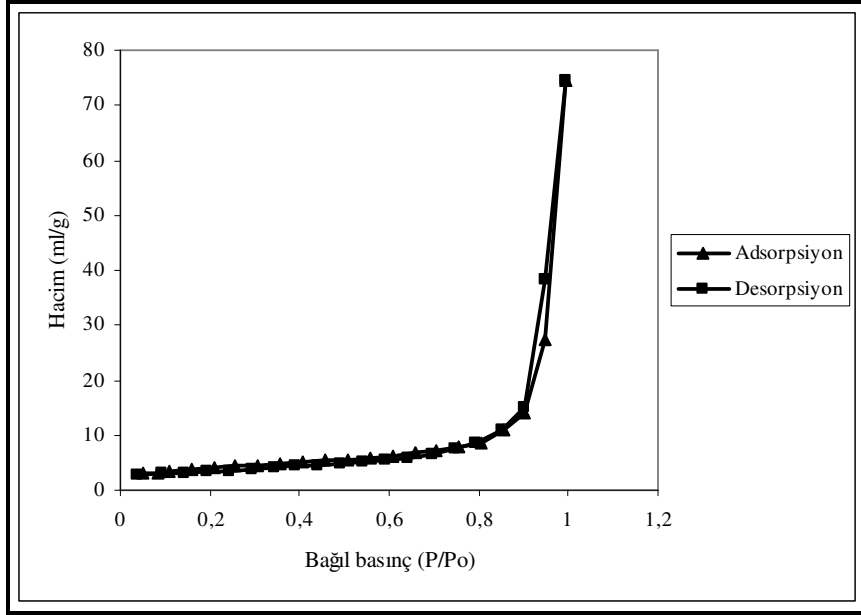
Şekil 7.5: Gözenek sınıflandırması [48]



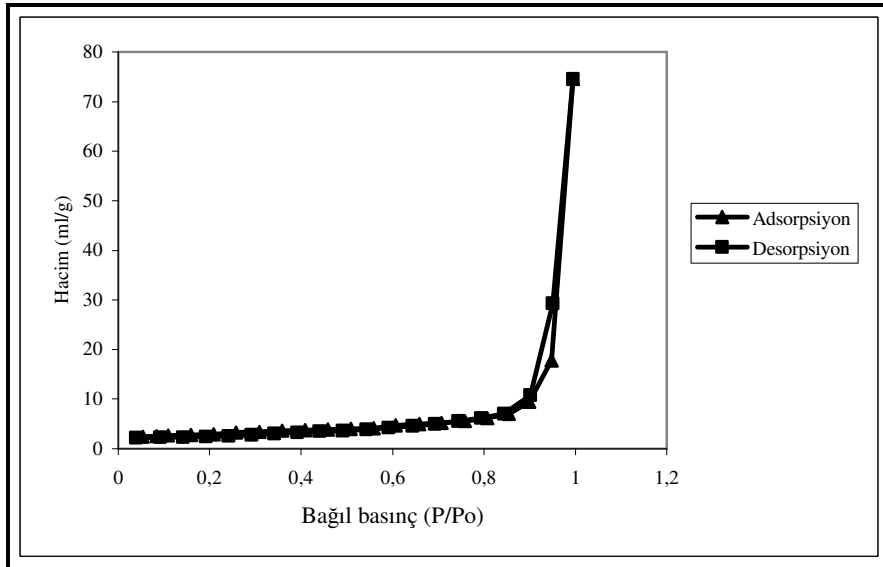
Şekil 7.6: Cat-1 numaralı örneğe ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



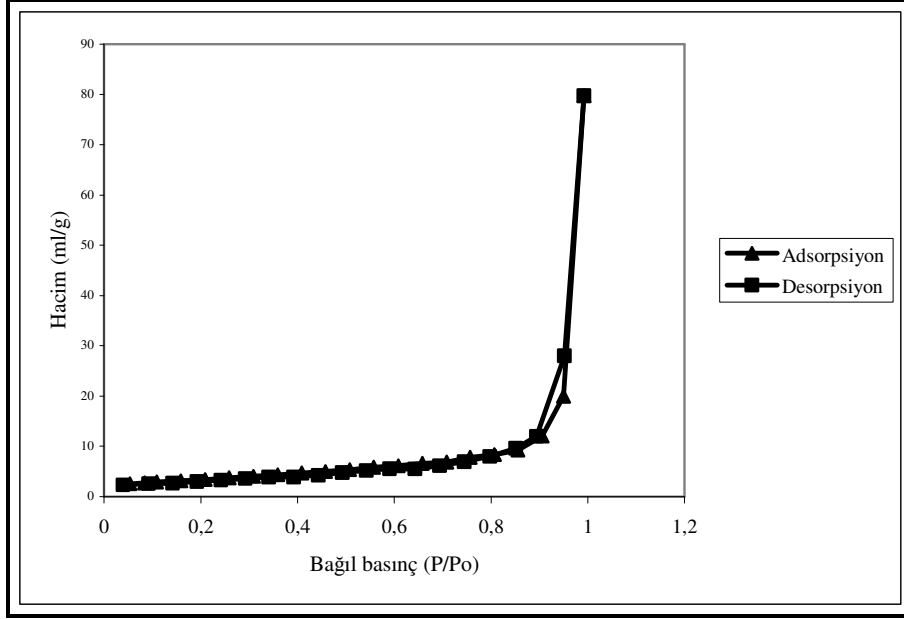
Şekil 7.7: Cat-2 numaralı örneğe ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 7.8: Cat-3 numaralı örneğe ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



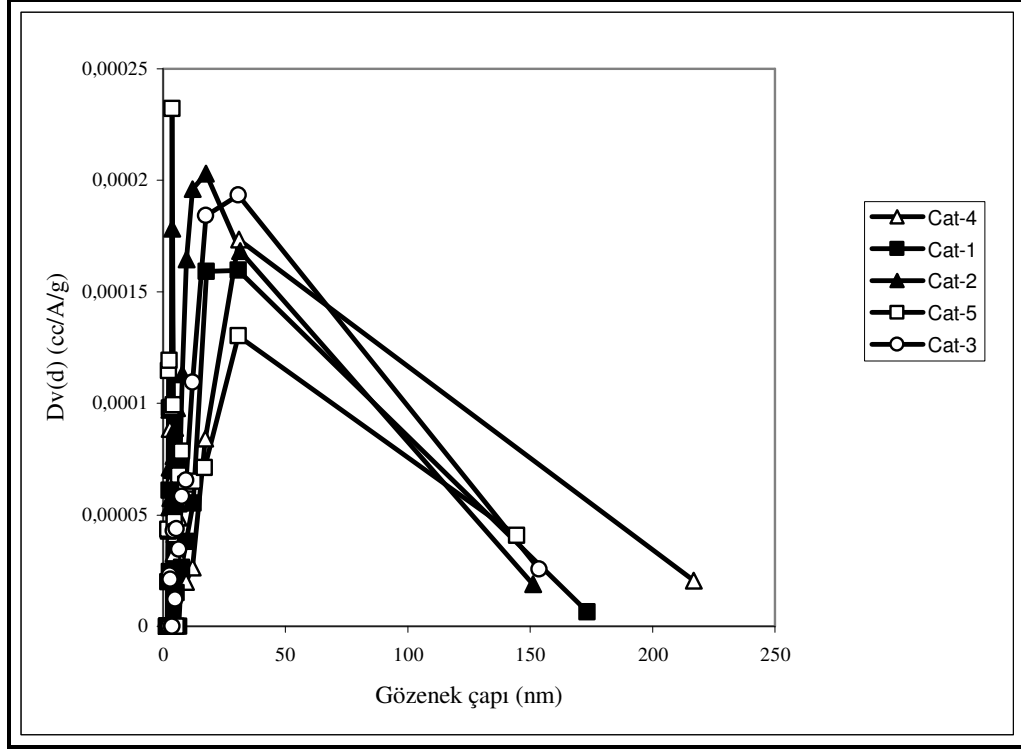
Şekil 7.9: Cat-4 numaralı örneğe ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 7.10: Cat-5 numaralı örneğe ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Mezo gözenek ve makro gözenek dağılım analizi için ayrıca Baret-Joyner-Halendar (BJH) teorisi kullanılmıştır. SEM görüntüleri partiküllerin boyutunu gösterir fakat boyut dağılımları hakkında kantitatif bilgi vermez. Gözenek parametrelerinin ve gözenek boyutu dağılımının karakterizasyonu katalizörlerin gözenek yapısı hakkında kantitatif ve ayrıntılı bilgi sağlar [51]. Şekil 7.11'de görüldüğü üzere belirtilen örneklerin mezo ve makro yapıda olduğu ve ortalama gözenek boyutunun (BJH grafiğindeki tepe değere karşılık gelen çap) da 2-50 nm olduğu gözlenmektedir. Yani büyük çoğunluğu mezo yapıdadır.

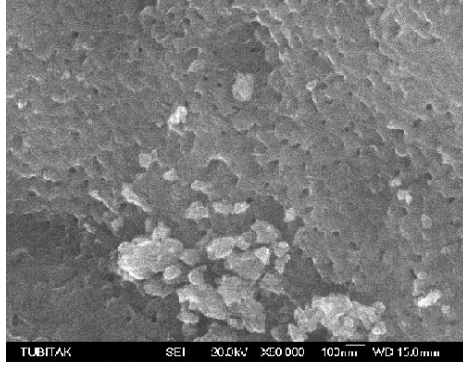
En büyük yüzey alanına sahip olan örnekte ($\text{La}_{0,1}\text{Ce}_{0,4}\text{Co}_{1,5}\text{O}_{3\pm\delta}$) 50 nm'den küçük gözenek çaplı partikül miktarının en fazla olduğu gözlenmektedir.



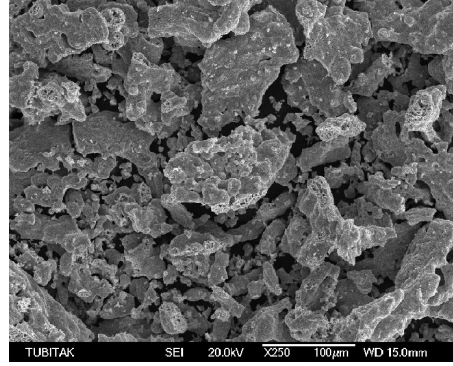
Şekil 7.11: Cat-1, Cat-2, Cat-3, Cat-4 ve Cat-5 numaralı örneklerin gözenek dağılımı

7.2.2. Katalizör bileşiminin partikül boyutuna etkisi ve elementel analiz

Hazırlanan katalizörlerin elde edilen çok sayıdaki SEM görüntülerinden birkaçı Şekil 7.12-7.16'de gösterilmiştir. Yapılan değerlendirmeler sonucu 30-120 nm çaplı küresel partiküllerin varlığı tespit edilmiştir. Tüm örneklerde aglomerasyon (10-150 μm 'lik kümeler halinde) meydana gelmiştir. En fazla aglomerasyon Cat-1 örneğinde gözlenmiştir. Aglomerasyon istenmeyen bir durumdur ve taneciklerin bir araya gelerek tek bir tanecikmiş gibi davranmasına yol açar. Cat-1 numaralı örnek çok düşük gözenekli yapıdadır. Cat-2 ve Cat-3 numaralı örneklerin diğerlerine göre daha gözenekli yapıya sahip oldukları görüntülerden açıkça gözlenmektedir.

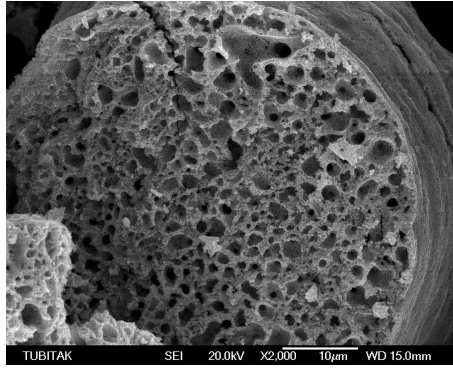


(a)

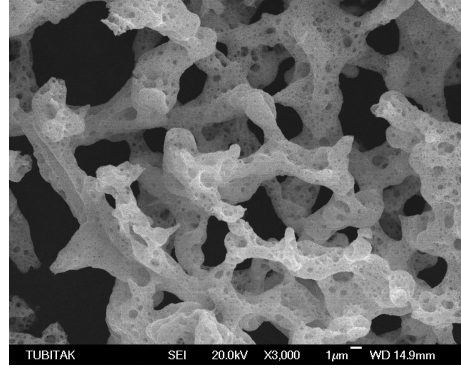


(b)

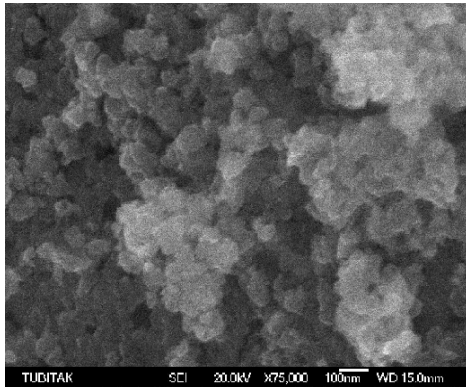
Şekil 7.12: Cat-1 SEM fotoğrafları (a) x50,000 (b) x250 büyütme oranlarında



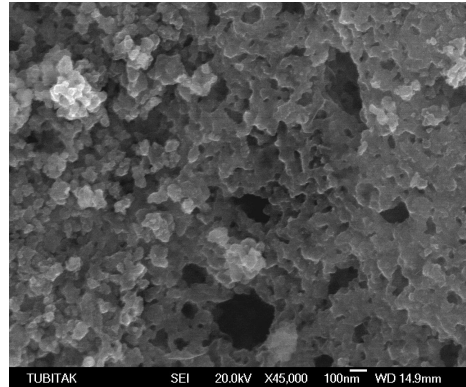
Şekil 7.13: Cat-2 SEM fotoğrafı (x2,000)



Şekil 7.14: Cat-3 SEM fotoğrafı (x3,000)



Şekil 7.15: Cat-4 SEM fotoğrafı (x75,000)



Şekil 7.16: Cat-5 SEM fotoğrafı (45,000)

Yarı kantitatif elementel analiz sonuçlarına göre hesaplanan element yüzdeleri, ağırlıkça ve atomik olarak her örnek için ayrı tablo halinde Tablo 7.2-7.6'da verilmiştir.

Tablo 7.2: Cat-1 numaralı örneğin elementel analizi

Element	Ağırlıkça %	Atomik %
O	15,16	52,935
Co	23,16	22,11
La	55,65	22,53
Ce	6,03	2,42

Tablo 7.3: Cat-2 numaralı örneğin elementel analizi

Element	Ağırlıkça %	Atomik %
O	17,87	52,24
Co	44,27	35,05
La	7,225	2,425
Ce	30,79	10,285

Tablo 7.4: Cat-3 numaralı örneğin elementel analizi

Element	Ağırlıkça %	Atomik %
O	18,49	54,205
Co	40,03	31,86
La	16,295	5,505
Ce	25,185	8,435

Tablo 7.5: Cat-4 numaralı örneğin elementel analizi

Element	Ağırlıkça %	Atomik %
O	16,43	48,94
Co	42,625	35,67
Cu	1,93	1,49
La	23,28	8,31
Ce	15,735	5,59

Tablo 7.6: Cat-5 numaralı örneğin elementel analizi

Element	Ağırlıkça %	Atomik %
O	17,495	51,55
Co	41,715	33,77
Cu	1,75	1,31
La	31,075	10,675
Ce	7,96	2,7

Yapılan analizlerde Cat-4 ve Cat-5 için elementler arasında Cu varlığı dikkat çekmektedir. Hazırlama esnasında bakır kullanılmadığı halde bu örneklerde ağırlıkça yaklaşık %2'lik Cu test edilmiştir. Tüm katalizörler aynı şartlarda ve aynı kimyasallar kullanılarak hazırlandığından, bakır varlığının testler esnasında kullanılan ve katalizör tozlarının üzerine yerleştirildiği plakadan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Yarı kantitatif elementel analiz (EDS) sonuçları teorik olarak amaçlanan metal yüzdelerine (bileşimlerine) ulaşıldığını göstermektedir. Teorik olarak yola çıkılan ve elde edilen gerçek La/Ce ve La/Co oranları tüm örnekler için Tablo 7.7'de verilmiştir.

Tablo 7.7: Örneklerin teorik ve gerçek atomik oranlarının karşılaştırması

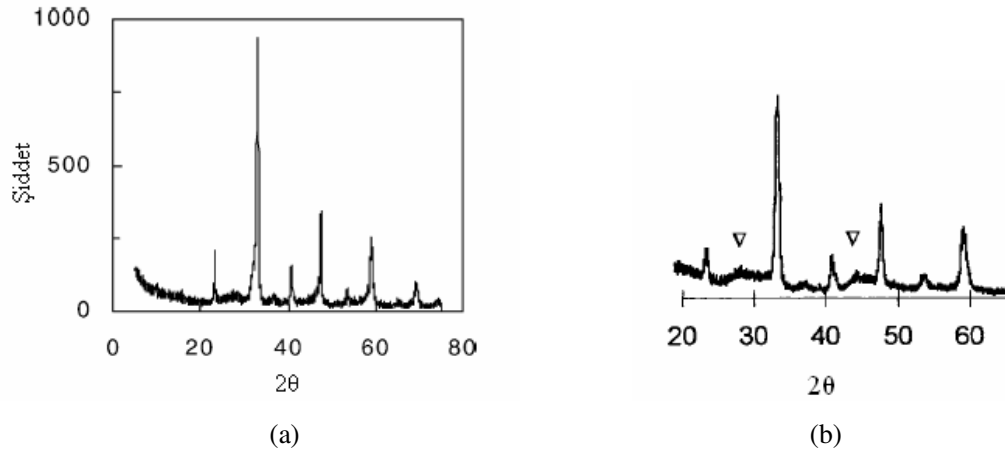
Örnek numarası	EDS sonucu atomik oran (La/Ce)	Teorik atomik oran (La/Ce)	EDS sonucu atomik oran (La/Co)	Teorik atomik oran (La/Co)
Cat-1	9.3	9.0	1.0	0.9
Cat-2	0.24	0.25	0.07	0.06
Cat-3	0.65	0.67	0.17	0.13
Cat-4	1.49	1.5	0.23	0.2
Cat-5	3.95	4.0	0.31	0.27

Tablodan da görüldüğü üzere, hazırlanmak istenen bileşimlere ulaşılmıştır.

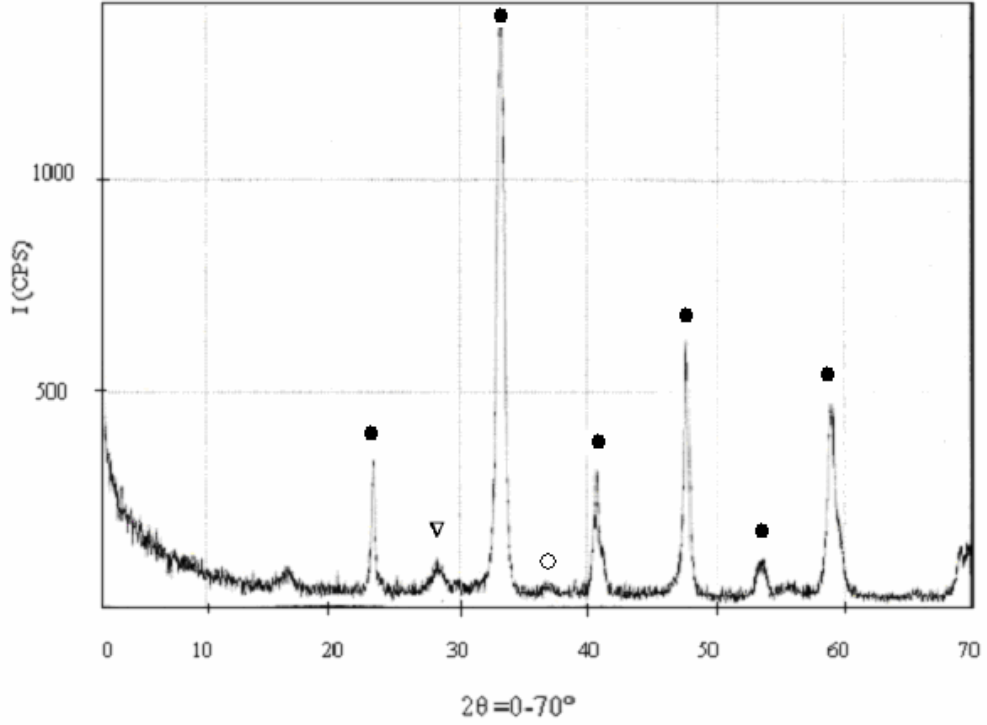
7.2.3. Katalizör bileşiminin kristal yapı üzerine etkisi

Faz oluşumları çoğunlukla kalsinasyon sıcaklığına bağlıdır ve 750°C kalsinasyon sıcaklığında katalizörlerin tümünde LaCoO_3 , CeO_2 ve Co_3O_4 fazları gözlenmektedir. LaCoO_3 rhombohedral, CeO_2 ve Co_3O_4 fazları ise basit kübik yapıya sahiptir. Tüm örneklerin difraktogramında $2\theta=0-70^\circ$ 'de karakteristik pikler elde edilmiştir. Yapıda bulunan LaCoO_3 difraksiyon (kırınım) pikini (JCPDS PDF No: 48-123) $2\theta=23.2, 32.9, 33.3, 40.7, 47.5, 53.3$ ve 59° , CeO_2 kırınım pikini (JCPDS PDF No:34-394) $2\theta=28.6, 33.1, 47.5, 56.3, 59.1$ ve 69.4° ve Co_3O_4 ise kırınım pikini (JCPDS PDF No:42-1467) $2\theta=31.5, 37.0, 45.0, 55.9, 59.4$ ve 65.4° civarında vermektedir [47,52,53].

Cat-1 numaralı örneğe ait XRD spektrumu, Forni v.d. tarafından alev hidrolizi metodu [42] ve SGC metodu [4] ile hazırlanan aynı bileşimdeki perovskitin spektrumları ile uyumlu pikler göstermektedir. Şekil 7.17 (a) saf ve kristal perovskit fazının varlığını, Şekil 7.17 (b) ise saf perovskit-tipi yapı ile birlikte küçük miktarda CeO_2 varlığını gösterir. Saf ve kristal perovskit fazının oluşması hiçbir başlangıç maddesinin diğerine göre öncelikli ayrışmanın (dekompozisyon) olmadığını gösterir [42].



Şekil 7.17: $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_{3\pm\delta}$ perovskitin XRD spektrumu (a) alev hidrolizi metodu ile hazırlanmış [42] (b) SGC metodu ile hazırlanmış [4] (▽) CeO_2

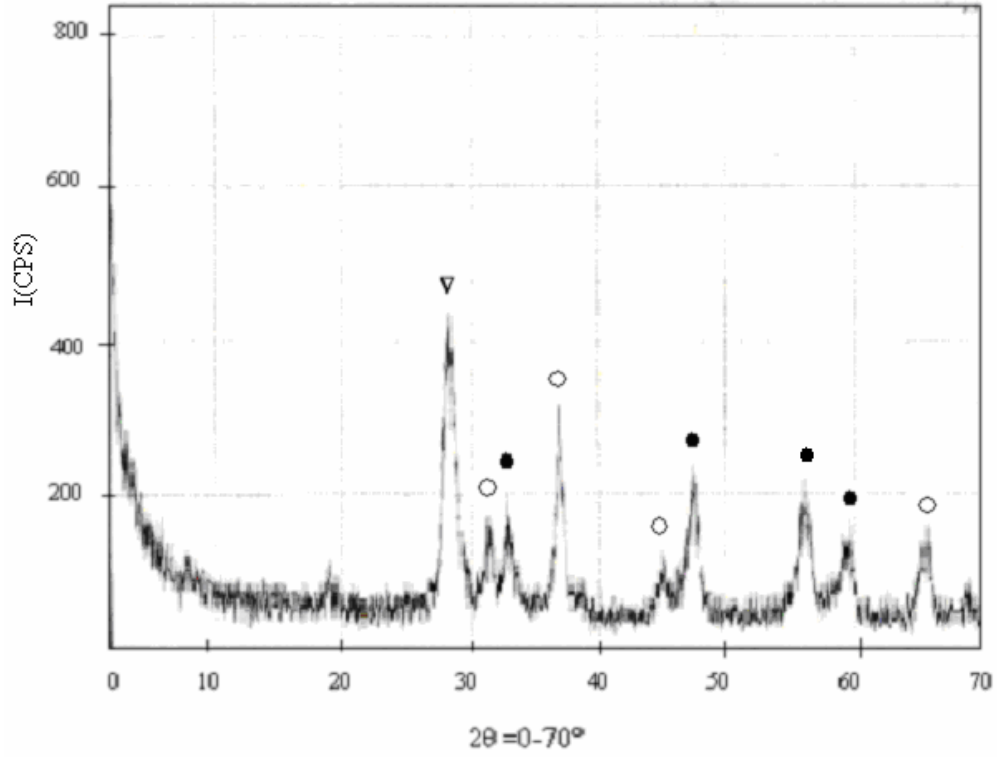


Şekil 7.18: Cat-1 örneğine ait XRD spektrumu (■) LaCoO_3 , (▼) CeO_2 , (○) Co_3O_4

Şekil 7.18-7.22 karşılaştırıldığında, faz oluşumlarının katalizör bileşimi ile olan ilişkisi gözlenebilmektedir. Hazırlanan katalizörlerin tümünde aynı fazlar farklı bileşimler için farklı büyüklükte pik şiddetleri göstermiştir.

Şekil 7.18’de gösterilen Cat-1 örneğine ait XRD spektrumunda LaCoO_3 fazının karakteristik kırınım pikleri $2\theta=23.2$, 33.05 , 40.7 , 47.5 , 53.5 ve 58.9° dedir. Perovskit fazı baskındır. Çok küçük miktarlarda Co_3O_4 ve CeO_2 karakteristiklerine atfedilen tipik pikler sırasıyla $2\theta=37.0^\circ$ ve $2\theta=28.2^\circ$ de gözlenmiştir.

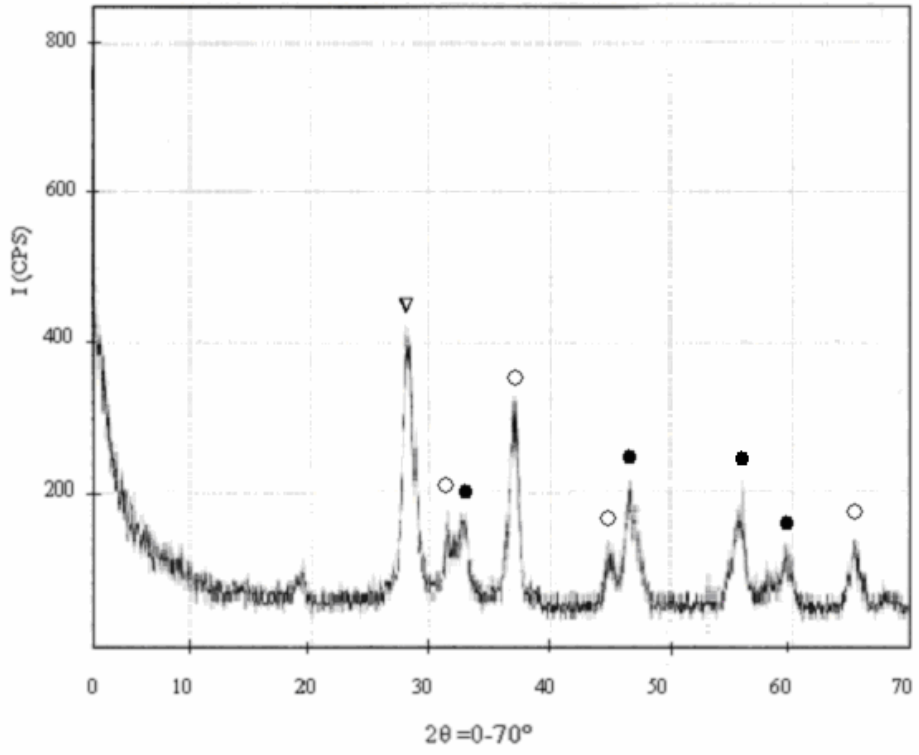
Şekil 7.19’da verilen Cat-2 örneğine ait XRD spektrumunda CeO_2 ($2\theta=28.4^\circ$) ve Co_3O_4 ($2\theta=31.4$, 36.9 , 44.9 ve 65.4°) fazları baskındır. LaCoO_3 fazına ait kırınım pikleri ($2\theta=32.9$, 47.2 , 55.9 ve 59.4°) ise Cat-1’e göre çok düşük şiddettedir.



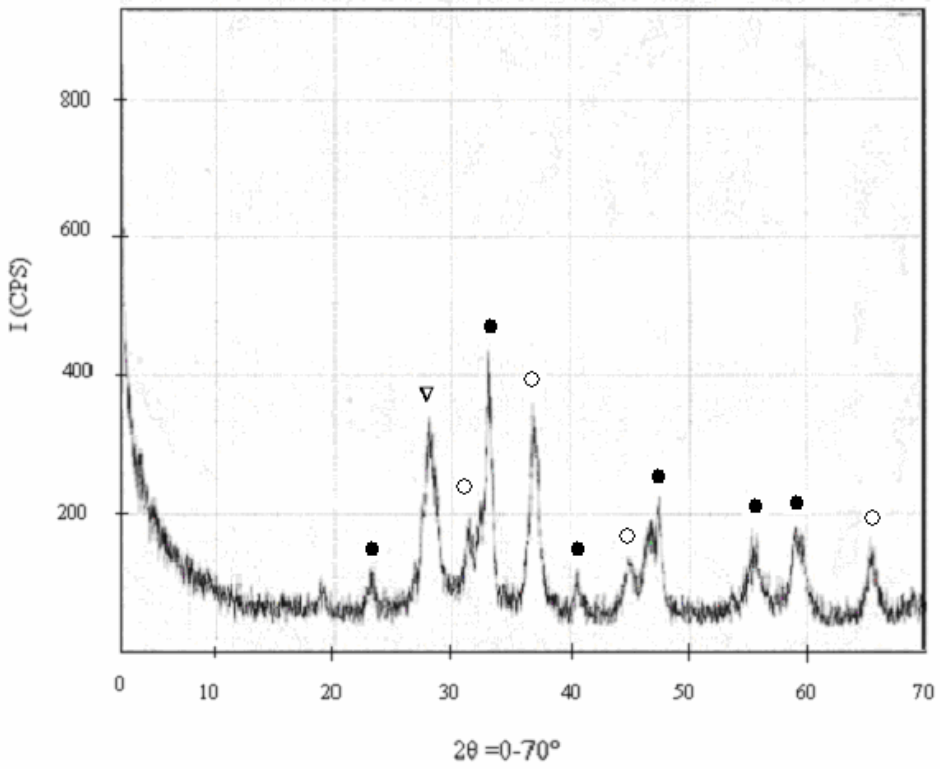
Şekil 7.19: Cat-2 örneğine ait XRD spektrumu (●) LaCoO_3 , (▼) CeO_2 , (○) Co_3O_4

Cat-3 örneğine ait XRD spektrumu (Şekil 7.20) yukarıdaki örnekle hemen hemen aynıdır. CeO_2 kırınım pikini $2\theta=28.09^\circ$, Co_3O_4 $2\theta=31.3, 36.9, 44.9$ ve LaCoO_3 $2\theta=32.5, 46.7, 55.4$ ve 59.4° civarında vermiştir.

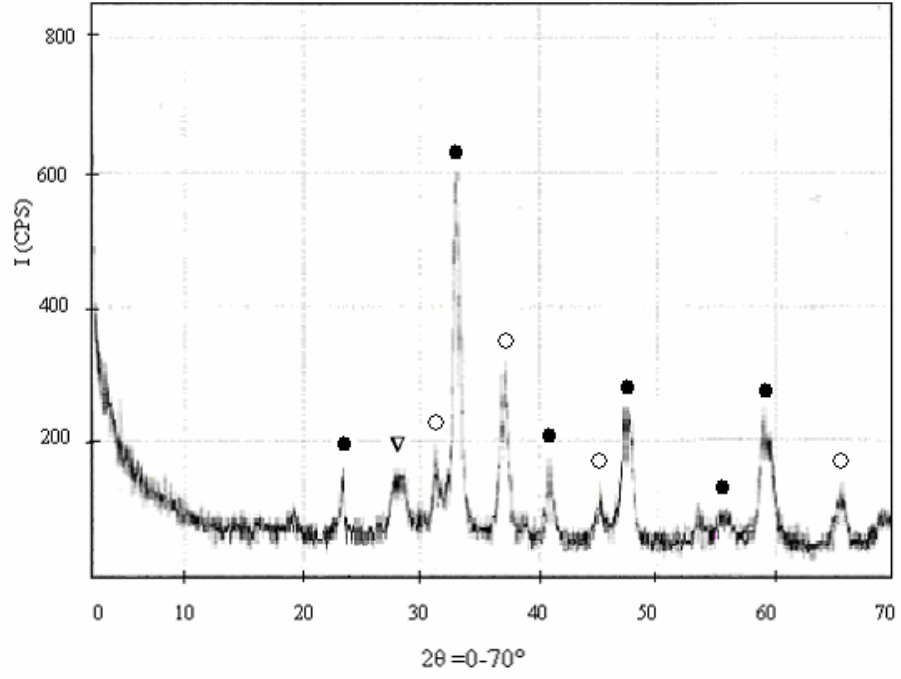
Şekil 7.21 ve Şekil 7.22’de gösterilen Cat-4 ve Cat-5 numaralı örneklere ait XRD spektrumları da yukarıdaki iki spektruma benzemektedir. Bunlarda gözlenen farklılık fazların şiddetlerinde meydana gelen az miktardaki değişimlerdir. Bu iki Cat-4 ve Cat-5 örneklerinde meydana gelen fazlara ait kırınım pikleri sırasıyla LaCoO_3 için $2\theta=23.2, 32.9, 40.6, 47.4, 55.4, 59.5^\circ$ ve $23.2, 33.04, 40.7, 47.4, 55.4, 59.1^\circ$; CeO_2 için $2\theta=28.06^\circ$ ve 28.07° ; Co_3O_4 için ise $2\theta=31.4, 36.9, 45, 65.4^\circ$ ve $31.3, 36.9, 46.5, 65.5^\circ$ ’de gözlenmiştir.



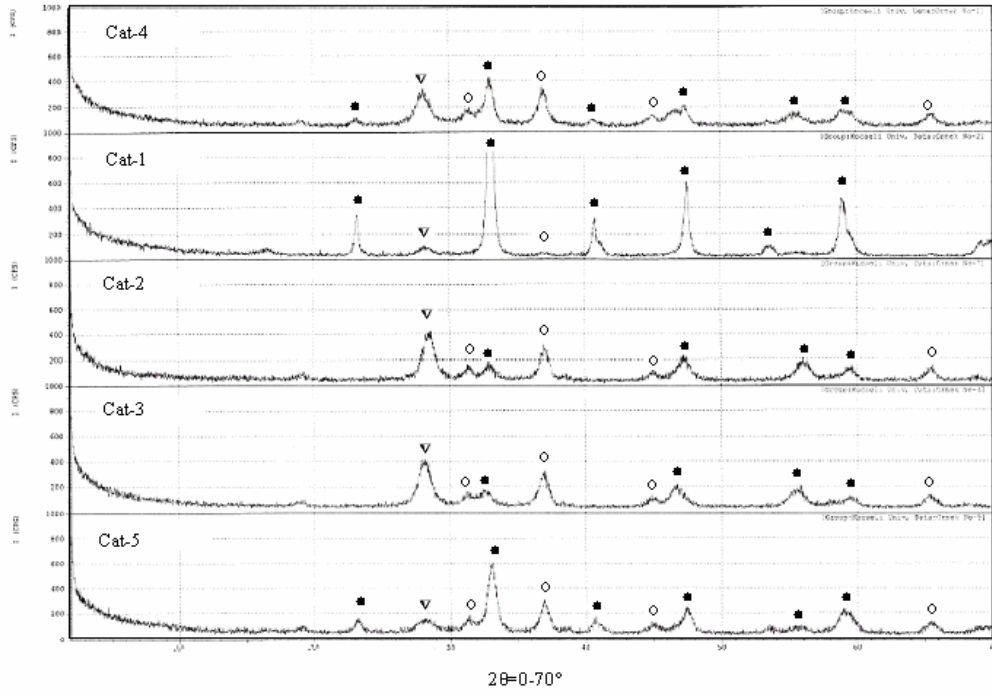
Şekil 7.20: Cat-3 örneğine ait XRD spektrumu (●) LaCoO₃, (▼) CeO₂, (○) Co₃O₄



Şekil 7.21: Cat-4 örneğine ait XRD spektrumu (●) LaCoO₃, (▼) CeO₂, (○) Co₃O₄



Şekil 7.22: Cat-5 örneğine ait XRD spektrumu (●) LaCoO_3 , (▼) CeO_2 , (○) Co_3O_4



Şekil 7.23: Örneklerin XRD spektrumlarının karşılaştırması

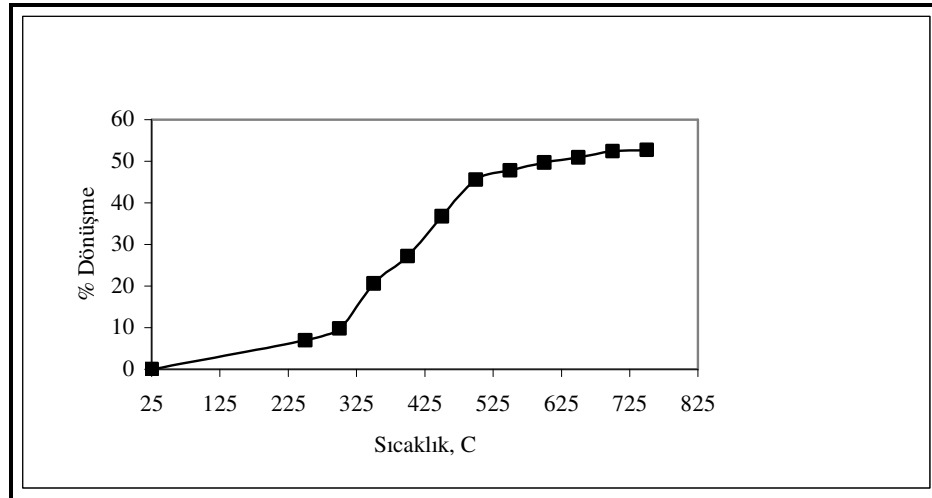
(●) LaCoO_3 , (▼) CeO_2 , (○) Co_3O_4

Katalizörler kendi içlerinde değerlendirildiğinde Cat-1 dışında çok büyük farklılıklar göstermemektedir. Tüm örneklerde CeO_2 fazına ait pik şiddetinin artmasıyla $LaCoO_3$ fazına ait pik şiddetinde orantılı olarak azalma gözlenmiştir (Şekil 7.23). Seryum miktarının en fazla olduğu Cat-2 ve Cat-3 numaralı örneklerde $LaCoO_3$ 'e ait piklerin sayısında ve şiddetlerinde azalma olmuştur. Yapıda CeO_2 ve Co_3O_4 fazlarının ortaya çıkması perovskit fazını azaltma yönünde etkili olmuştur.

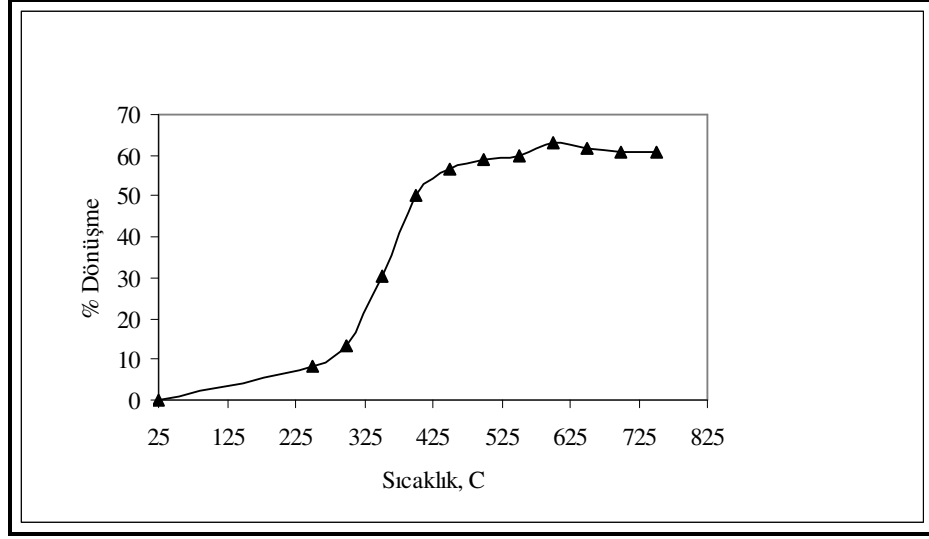
Piklerin keskin ve şiddetli olması o fazın yüzeyde çok iyi dağılmış olduğunu gösterir. Geniş ve yaygın difraksiyon pikleri ise o fazın küçük kristalit büyüklükte olduğunu gösterir [47]. Keskin ve şiddetli pikler sadece Cat-1 numaralı örnekte gözlenmiştir.

7.3. Katalizörlerin Aktiflik Testleri

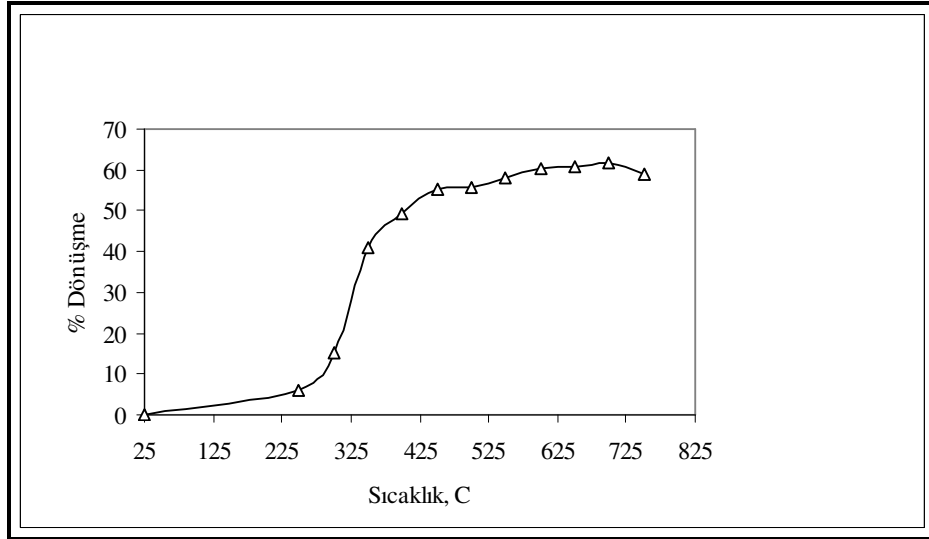
Tüm katalizörlerde maksimum metan dönüşmesi $600-750^{\circ}C$ 'da gerçekleşmiştir. Metan dönüşümlerinin örneklerin yüzey alanları ile orantılı olarak arttığı gözlenmektedir. En yüksek metan dönüşümü, yüzey alanı en büyük olan Cat-2 ve Cat-3 nolu örneklerde elde edilmiştir. Yapıda bulunan seryum miktarı arttıkça katalizörün aktifliği de artmıştır. Ayrıca Şekil 7.29'da görüldüğü gibi bu iki örnek diğerlerinden daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek dönüşümler vermiştir.



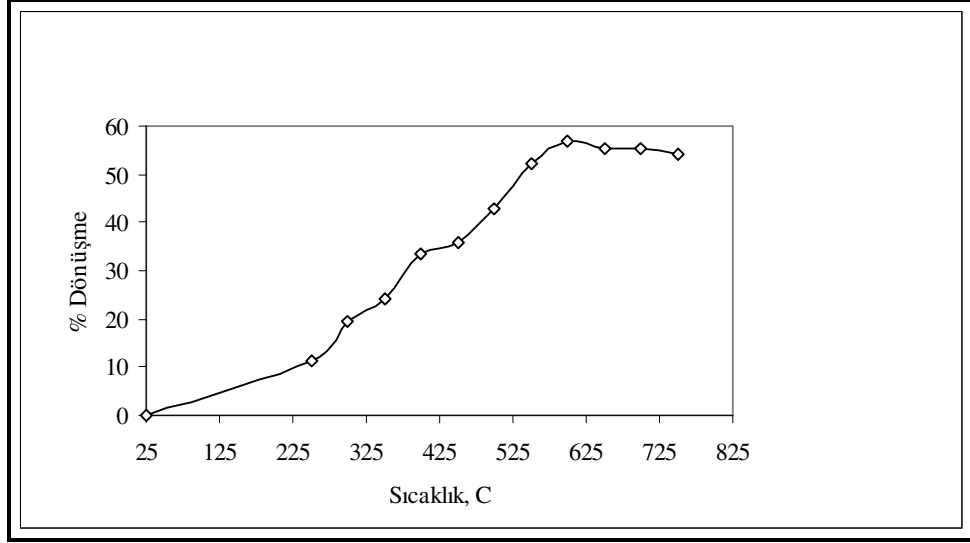
Şekil 7.24: Cat-1 numaralı örneğin sıcaklığa karşı % metan dönüşümü



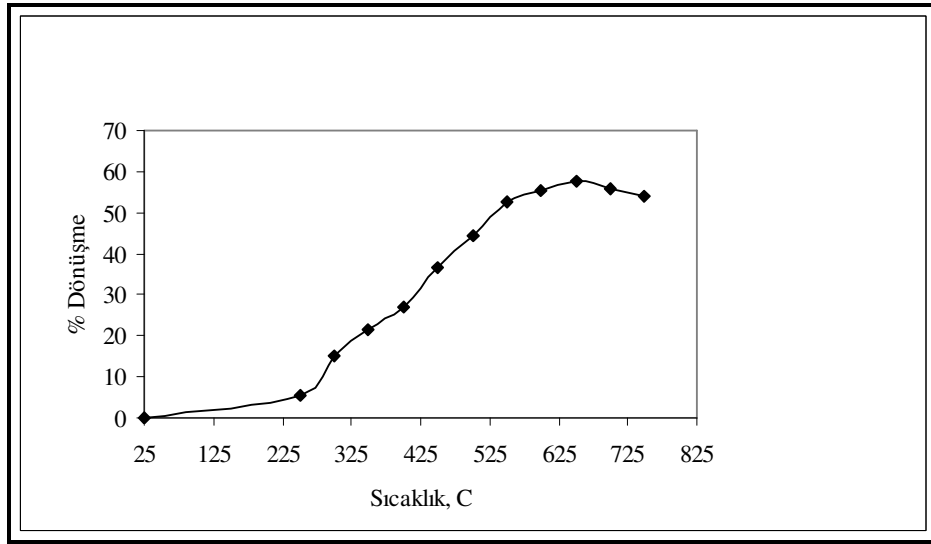
Şekil 7.25: Cat-2 numaralı örneğin sıcaklığa karşı % metan dönüşümü



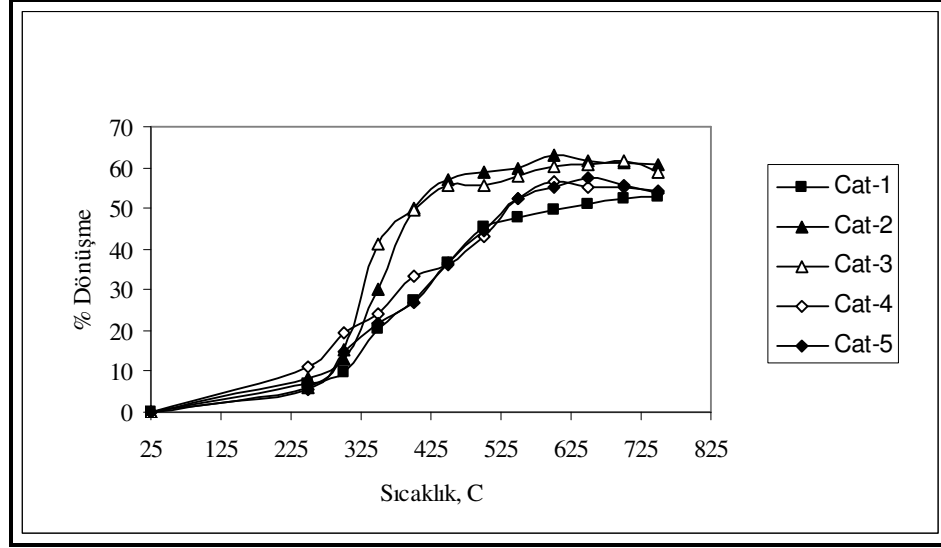
Şekil 7.26: Cat-3 numaralı örneğin sıcaklığa karşı % metan dönüşümü



Şekil 7.27: Cat-4 numaralı örneğin sıcaklığa karşı % metan dönüşümü



Şekil 7.28: Cat-5 numaralı örneğin sıcaklığa karşı % metan dönüşümü



Şekil 7.29: Metan dönüşümünün sıcaklık ve katalizör tipiyle değişimi

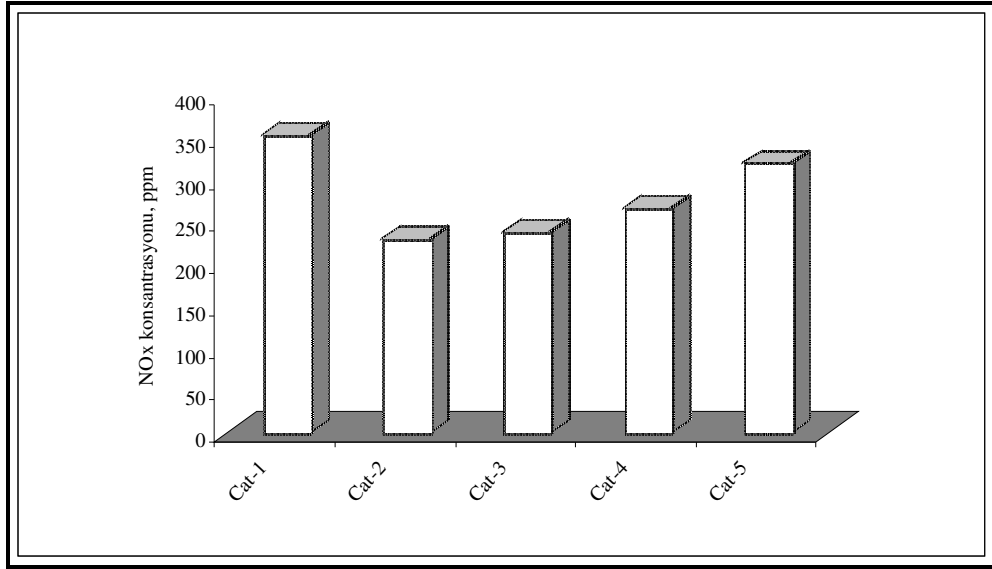
Tablo 7.8: Örneklere ait aktiflik verileri

Örnek numarası	T ₅₀ ,(°C)	T _{max} ,(°C)	Maksimum metan dönüşmesi, (%)
Cat-1	612	750	52,7
Cat-2	400	600	63
Cat-3	404	700	61,5
Cat-4	537	600	56,7
Cat-5	534	650	57,5

Katalizörlere ait aktiflik verileri Tablo 7.8’de verilmiştir. En aktif katalizör olan Cat-2 ($\text{La}_{0,1}\text{Ce}_{0,4}\text{Co}_{1,5}\text{O}_{3\pm\delta}$) ve ona yakın aktiflik gösteren Cat-3 ($\text{La}_{0,2}\text{Ce}_{0,3}\text{Co}_{1,5}\text{O}_{3\pm\delta}$) örneklerinde %50 metan dönüşmesi diğer katalizörlere göre daha düşük sıcaklıkta (400°C) gerçekleşmiştir. Bu sıcaklık katalizör “light-off” sıcaklık değerini verdiğinden önemli bir karşılaştırma parametresidir. Light-off sıcaklığı, katalizörün dışardan enerji girişi olmaksızın reaksiyonla açığa çıkan ısıyla reaksiyonu sürdürmeye başladığı sıcaklık olarak ifade edilebilir. Genellikle %50 dönüşmenin gerçekleştiği sıcaklık değerine karşılık gelir. Bu sıcaklık değeri ne kadar düşükse, katalizör o kadar aktif demektir.

Ferri v.d. [4] tarafından aynı yöntemle hazırlanan $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{3\pm\delta}$ katalizöründe $T_{50}=450^\circ\text{C}$ ve %100 metan dönüşümünün gerçekleştiği sıcaklık 500°C 'dir. Reaktör testi için kullandıkları $\tau=5$ mg perovskit.dak/cm³'tür. Bu deneysel çalışmada ise aktiflik testlerinde kullanılan zaman faktörü değeri 12.5 kat daha düşük olmasına rağmen en aktif olarak tespit edilen katalizörde $T_{50}=400^\circ\text{C}$ olduğu gözlenmiştir. Bu durumda elde edilen dönüşme değerinin bu kıyaslamadan yola çıkılarak oldukça yüksek olduğu söylenebilir.

Metanın dönüşümü sırasında açığa çıkan NO_x miktarının katalizöre bağlı değişimi Şekil 7.30'da gösterilmiştir. Bu değerler 750°C 'daki reaksiyon için belirlenmiştir. En aktif katalizör olan $\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.4}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ için en düşük NO_x miktarı yaklaşık 231 ppm elde edilmiştir. Katalizörlerin aktifliği arttıkça açığa çıkan NO_x miktarları da azalmıştır.



Şekil 7.30: 750°C 'daki reaksiyon sonucu açığa çıkan NO_x miktarının katalizörlere göre değişimi

En aktif katalizörün kullanılmasıyla 750°C 'daki reaksiyon sonucu açığa çıkan ürün gazlarında %0.87 CO_2 ve %0.05CO ölçülmüştür. Bu katalizörün NO_x oluşumunu azaltmakla birlikte CO miktarını da düşürdüğü gözlenmiştir.

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında metanın katalitik yanmasında etkin olacağı düşünülen katalizörler SGC metoduyla hazırlanmış, hazırlanan katalizörlerin özellikleri belirlenmiş ve katalitik aktiflikleri test edilmiştir. Ön denemeler sonucunda pH=6, kalsinasyon sıcaklığı 750°C olarak belirlenmiş ve beş farklı bileşimde $La_xCe_yCo_{(2-x-y)}O_{3\pm\delta}$ katalizörleri hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerde bileşimin katalizör özelliklerine ve katalizör aktifliğine etkisi incelenmiştir.

Toplam yüzey alanı ile metan dönüşmesi arasında kuvvetli bir ilişki olduğu sonucuna varılmıştır. Dolayısıyla katalizör bileşiminin katalizörün toplam yüzey alanını bunun sonucu olarak da katalizörün aktifliğini etkilediği açıkça gözlenmiştir.

SEM görüntülerinden elde edilen veriler toplam yüzey alanı sonuçları ile uyumludur. Çok gözenekli ve küçük tanecik boyutlu olan Cat-2 ve Cat-3 örneklerinin yüzey alanlarının da büyük olması bu uyumu destekler niteliktedir.

XRD analiz sonuçlarına göre tüm katalizörlerde $LaCoO_3$, CeO_2 ve Co_3O_4 fazlarının varlığı gözlenmiştir. La ve Ce miktarlarındaki değişiminin oluşan fazların çeşidine etki etmediği ancak miktarını değiştirdiği sonucu ortaya çıkmıştır. Aynı Co miktarına sahip örneklerde seryum oranının artmasıyla aynı olan fazlara ait difraksiyon piklerinin şiddetleri değişmiş ve özellikle perovskit fazı azalmıştır. Bir katalizörün etkinliği yüzeyde bulunan aktif merkezlerin türlerine bağlıdır. Hazırlanmış olan katalizörlerin etkinliği bu metal oksit fazlar sayesinde. Aktiflik testi sonuçlarına göre seryum miktarı fazla olan katalizör en aktif olarak bulunmuştur. XRD sonuçlarına göre bu katalizörde CeO_2 fazı en fazladır. Dolayısıyla buradan şu sonuç çıkarılabilir. CeO_2 fazı katalitik aktifliği etkiler. Seryum oksit (CeO_2) içeren malzemeler yüksek oksijen hareketliliğine ve yüksek oksijen boşluk konsantrasyonuna sahiptir. Ce^{+3}/Ce^{+4} değerlikli iyonların varlığı CeO_2 yapısında bulunan oksijenin gaz fazı oksijeni ile yer değiştirmesini sağlar [47]. Yani Ce^{+3}/Ce^{+4}

redoks çifti ile sağlanan oksijen depolama kapasitesi sayesinde oksidasyon proseslerine daha fazla oksijen sağlar [54]. CeO_2 , +2 ya da +3 değerlikli katyonlarla yer değiştirdiği zaman oksijen boşlukları oluşur [47].

En aktif katalizörün $\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.4}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ bileşimine sahip olan katalizör olduğu sonucuna varılmıştır. Yapılan karakterizasyon çalışmaları da bunu destekleyici yöndedir.

Metanın dönüşmesi sırasında ortaya çıkan NO_x miktarı katalizör bileşimine bağlı olarak değişmiştir. En aktif katalizör olan $\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.4}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ bileşimine sahip katalizörün kullanıldığı deneyde 750°C 'daki reaksiyon sonucu en düşük NO_x miktarı elde edilmiştir.

Bundan sonraki çalışmalarda bu bileşimdeki katalizörün yüzey alanını artıracak yönde etki edecek olan hazırlama koşulları araştırılabilir. SGC yöntemiyle 750°C kalsinasyon sıcaklığı ile hazırlanan katalizörler farklı kalsinasyon sıcaklıklarında hazırlanabilir böylece daha büyük yüzey alanlı katalizörler elde edilebilir. Farklı sıcaklıklar denenerek optimum kalsinasyon sıcaklığı belirlenebilir. Ayrıca yüzey alanını artırmanın diğer bir yolu da toz halinde hazırlanan katalizörlerin destek maddesi üzerine dağıtılmasıdır. Uygun bir destek maddesi kullanılarak hazırlanacak olursa düşük olan yüzey alanları oldukça artırılabilir. Destekli katalizörler katalizör yatağı boyunca basınç düşüşünü önemli derecede azaltırlar. Genellikle aktif fazın kordieritten yapılmış bal peteği görünümlü monolitler üzerine kaplanması ile hazırlanırlar. Aktif fazın desteğe kaplanmasını kolaylaştırmak için önceden ön destek malzemesi ile kaplanırlar. Ön destek malzemesi yüzey alanını artırır ve katalizörün kararlılığını artırır [6]. Hazırlanan toz katalizörler bal peteği görünümlü yapıya kaplanarak artan yüzey alanının dönüşme üzerine etkisi incelenebilir.

Öğütme ile de yüzey alanı dolayısıyla aktiflik artırılabilir.

Yüzey alanı en büyük ve en aktif olan $\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.4}\text{Co}_{1.5}$ katalizöründeki kobalt miktarları değiştirilerek farklı bileşimlerde katalizörlerde hazırlanabilir. Aynı bileşime sahip örneklerde Co miktarının etkisi araştırılabilir.

Örnekler SEM ile analiz edilmeden önce demanyetize edilmelidir. Çünkü perovskitlerin sahip oldukları manyetik özellikler net görüntüler elde edilmesini zorlaştırmaktadır. Ayrıca SEM görüntülerinde tüm örneklerde gözlenen aglomerasyonların nedenleri araştırılabilir.

Ayrıca XRD ile yığın yapıdaki faz dağılımları belirlenir. Daha sonraki çalışmalarda XPS ile bu fazların katalitik reaksiyonların gerçekleştiği katalizör yüzeyindeki dağılımı araştırılabilir.

Bundan sonraki çalışmalarda maksimum dönüşmenin gerçekleştiği bileşimdeki katalizör üzerine yoğunlaşılabilir. Dönüşmeyi artıracak koşulları araştırmaya yönelik farklı çalışmalar yapılabilir. Katalizör hazırlama yöntemi ve koşulları ya da aktiflik test koşulları üzerinde değişiklikler yapılabilir.

Katalizörlerin metanın katalitik yanmasındaki aktiflik testlerinde yüksek akış hızlarında (500mL/dak) çalışılmıştır ($W/F=0.4\text{mg perovskit.dak/cm}^3$). Daha düşük akışlarla alıkonma zamanı artırılarak daha yüksek metan dönüşümleri elde edilebilir. Yani farklı hızlarla reaktanlar gönderilerek dönüşmeye olan etkisi araştırılabilir. Bunun için de kinetik çalışmalar yapılarak zaman faktörü, $\tau=W/F$ ($\text{mg perovskit.dak/cm}^3$) hesaplanabilir ve buradan da optimum toplam akış hızı belirlenebilir.

Ayrıca katalizörler ağırlıklarının iki katı kadar kuvars tozu ile karıştırılarak reaktöre yerleştirilmiştir. Kuvars tozu miktarının dolayısıyla seyrelmenin etkisini araştırmak amacıyla farklı oranlarda katalizör yatağı hazırlanabilir. Çünkü katalizörlerin özelliklerine göre kullanılması gereken miktarlar değişebilmektedir. Testler sırasında bir katalizörde (Cat-5) aynı miktar kuvars seyreltmesinde yüksek basınç düşüşü nedeniyle gaz akışında düşüş yaşanmıştır. Bu durumu elimine etmek için, katalizör daha fazla miktarda kuvars ile seyreltilmiştir ve diğer katalizörlerle aynı şartlarda sabit akış, ancak 7 katı kadar kuvars ile seyreltme durumunda elde edilmiştir. Buradan, katalizörün partikül özelliğine uygun seyreltme yapmak gerektiği sonucuna varılmıştır.

Katalizör örnekleri düşük sıcaklıklarda (<400°C) kafes içindeki yüksek iyonik hareketliliğe atfedilen düşük aktiflik göstermiştir. Bölüm 5.4.3'te belirtildiği gibi oksijen hareketliliği düşük olduğunda dış yüzeyler arası mekanizma genellikle aktiftir. Yüksek iyonik hareketlilik yığın oksijenin katılımını kolaylaştırır böylece iç yüzeyler arası mekanizma tercih edilir. Örneklerin >400°C'da aktif olduğu sonucuna dayanarak burada iç yüzeyler arası mekanizma yoluyla oksijenin sağlandığı söylenebilir. İleride yapılacak olan çalışmalarda TPD (Sıcaklık Programlı Desorpsiyon) deneyleri ile oksijen türlerinin yapısı ve dolayısıyla oksidasyon reaksiyonunun mekanizması belirlenebilir.

Son olarak, katalizörlerin üç yollu katalizör olarak kullanılabilirliğinin test edilebilmesi için açığa çıkan NO_x, CO ve HC emisyonları ve çalışma koşullarının bu emisyonlara etkisi de bir başka çalışma konusu olabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Thevenin P., “Catalytic combustion of methane”, PhD Thesis, *Kungliga Tekniska Högskolan Department of Chemical Engineering and Technology*, Stockholm, 17-35, (2002).
- [2] Choudhary, T.V., Banerjee, S., Choudhary, V.R., “Catalysts for combustion of methane and lower alkanes”, *Applied Catalysis A: General*, 234, 1–23, (2002).
- [3] Ersson A., “Materials for High-Temperature Catalytic Combustion”, PhD Thesis, *KTH-Kungliga Tekniska Högskolan Department of Chemical Engineering and Technology*, Stockholm, 1-55, (2003).
- [4] Ferri, D., Forni, L., “Methane combustion on some perovskit-like mixed oxides”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 16, 119-126, (1998).
- [5] Forni, L., Rossetti, I., “Catalytic combustion of hydrocarbons over perovskites”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 38, 29–37, (2002).
- [6] Fabbrini L., Rosetti I., Forni L., “La₂O₃ as primer for supporting La_{0.9}Ce_{0.1}CoO_{3±δ} on cordieritic honeycombs”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 56, 221-227, (2005).
- [7] Taşpınar, F., “İzmit klinik ve tehlikeli atıkları yakma ve enerji üretim tesisinden atmosfere verilen azot oksit (NO_x) emisyonlarının dağılımının modellenmesi”, Yüksek lisans tezi, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmit, 5-16, (2002).
- [8] Turns, S. R., “An Introduction to Combustion”, Second edition, *Mc Graw-Hill International Editions*, 168-171, (2000).
- [9] Emonts, B., Bøgild, Hansen J., Schmidt, H., Grube, T., Hohlein, B., Peters, R. Tschauder, A., “Fuel cell drive system with hydrogen generation in test”, *Journal of Power Sources*, 86, 228–236, (2000).
- [10] Mel’gonov M.S., 2002, Possibility of Application of Adsorption and Catalytic Processes in Gas Hydrate Development and Further Gas Utilization [online], Scientific-Engineering Center, <http://dod.nic.in/pro/chapter-1.doc>, (**Ziyaret tarihi: 14 Ekim 2006**).
- [11] Cimino, S., Lisi L., Pireno, R., Russo, G., Turco, M., “Methane combustion on perovskites-based structured catalysts”, *Catalysis Today*, 59, 19-31, (2000).

- [12] Akansu, S. O., Dülger, Z., Kahraman, N., Veziroğlu, T. N., “Internal combustion engines fueled by natural gas-hydrogen mixtures”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 1527–1539, (2004).
- [13] Elterm M., “Partial and Total Oxidation of Methane in Monolithic Catalysts at Short Contact Times”, PhD Thesis, *Ruprecht Karls Universität*, Heidelberg, 2, (2005).
- [14] Fogler H.S., “Elements of Chemical Reaction Engineering”, Third edition, *Prentice Hall*, , 581-582, (1999).
- [15] Shriver D. F., Atkins P. W., “Anorganik Kimya”, Üçüncü baskı, Özkar S., Çetinkaya B., Gül A., Gök Y., *Bilim Yayıncılık Ankara*, (519-522,485-508), (1999).
- [16] Spinicci, R., Delmastro, A., Ronchetti, S., Tofanari, A., “Catalytic behaviour of stoichiometric and non-stoichiometric LaMnO_3 perovskite towards methane combustion”, *Materials Chemistry and Physics*, 78, 393–399, (2002).
- [17] Mercancı, E., “Sol-jel prosesi ile zirkonyum tetra butoksitin 3-pentenoik asit ile kompleksleştirilmesi, oluşan ürünlerin reaksiyonlarının incelenmesi”, Yüksek lisans tezi, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmit, 2-13, (2005).
- [18] Tanaka, H., Misono, M., “Advances in designing perovskite catalysts”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5, 381–387, (2001).
- [19] Tejuca L.G., Fierro J.S., Tascon J.M.D., “Structure and Reactivity of Provskite-Type Oxides”, 36, *Advances in Catalysis*, 237-328, (1989).
- [20] Goldwasser, M.R., Rivas, M.E., Pietri, E., P´erez-Zurita M.J., Cubeiro, M.L., Grivobal-Constant A., Leclercq, G., “Perovskites as catalysts precursors: synthesis and characterization”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 228, 325–331, (2005).
- [21] Kirchnerova, J., Klvana, D., “Synthesis and characterization of perovskite catalysts”, *Solid State Ionics*, 123, 307–317, (1999).
- [22]. Shu, J., Kaliaguine, S., “Well-dispersed perovskite-type oxidation catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 16, L303-L308, (1998).
- [23] Alifanti M., Kirchnerova J., Delmon B., Klvana D., “Methane and propane combustion over lanthanum trnsition-metal perovskites: role of oxygen mobility”, *Applied Catalysis A: General*, 262, 167-176, (2004).
- [24] Merino N. A., Barbero B. P., Grange P., Cadús L. E., “ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ perovskite-type oxides: preparation, characterisation, stability, and catalytic potentiality for the total oxidation of propane”, *Journal of Catalysis*, 231, 232-244. (2005).

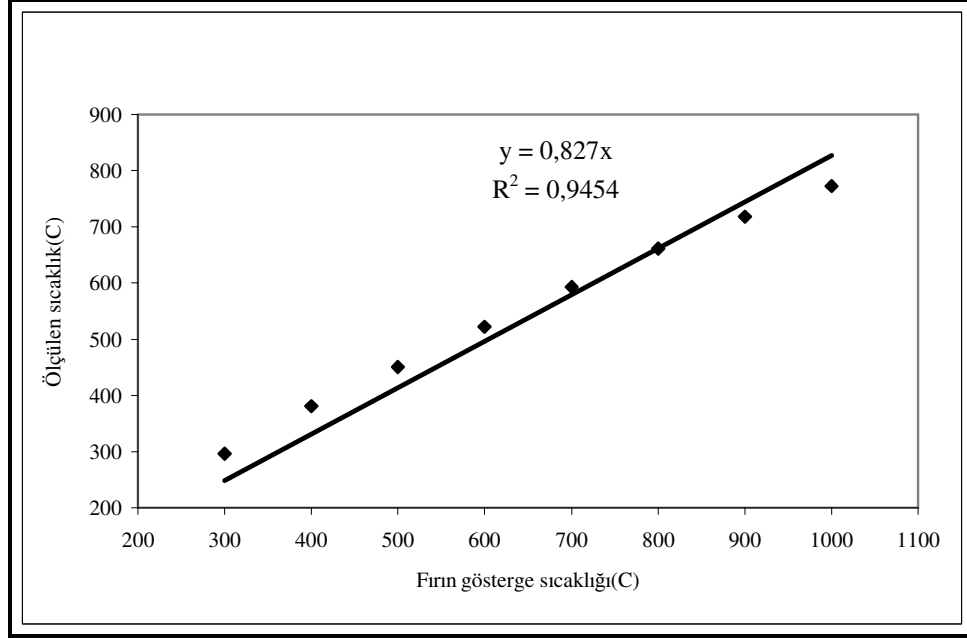
- [25] Voorhoeve R. J. H., Remeika J. P., Freeland P. E., Matthias B.T., “Rare-earth oxides of manganese and cobalt rival platinum for the treatment of carbon monoxide in auto exhaust”, *Science*, 177, 353-354, (1972).
- [26] Ponce S., Peña M.A., Fierro J. L. G., “Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 24, 193–205, (2000).
- [27] Ciambelli P., Cimino S., Rossi S. D., Faticanti M., Lisi L., Minelli G., Pettiti I., Porta P., Russo G., Turco M., “ $AMnO_3$ (A=La, Nd, Sm) and $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$ perovskites as combustion catalysts: structural, redox and catalytic properties”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 24, 243–253, (2000).
- [28] Oliva C., Forni L., Pasqualin P., D’Ambrosia A., Vishniakov A. V., “EPR analysis of $La_{1-x}M_xMnO_{3+y}$ (M = Ce, Eu, Sr) perovskitic catalysts for methane oxidation”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 355-360, (1999).
- [29] Marchetti L., Forni L., “Catalytic combustion of methane over perovskites”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 15, 179-187, (1998).
- [30]. Marti P.E., Baiker A., “Influence of the A-site cation in $AMnO_{3+x}$ and $AFeO_{3+x}$ (A=La, Pr, Nd and Gd) perovskite-type oxides on the catalytic activity for methane combustion”, *Catalysis Letters*, 26, 71, (1994).
- [31]. Leanza R., Rosetti I., Fabbrini L., Oliva C., Forni L., “Perovskite catalysts for the catalytic flameless combustion of methane Preparation by flame-hydrolysis and characterisation by TPD-TPR-MS and EPR”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 28, 55-64, (2000).
- [32] Baiker A., Marti P. E., Fritsch P. Reller A., “Influence of the A-site cation in $ACoO_3$ (A = La, Pr, Nd, and Gd) perovskite-type oxides on catalytic activity for methane combustion”, *Journal of Catalysis*, 146 ,268-276, (1994).
- [33] Oliva C., Forni L., Vishniakov A.V., “Spin glass formation in $La_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$ catalyst for flameless combustion of methane”, *Spectrochimica Acta Part A*, 56, 301–307, (2000).
- [34] O’Connell M., Norman A.K., Hüttermann C. F., Morris M.A., “Catalytic oxidation over lanthanum-transition metal perovskite materials”, *Catalysis Today*, 47, 123-132, (1999).
- [35] Oliva C., Forni L., D’Ambrosio A., Navarrini F., Stepanov A. D., Kagramanov Z. D., Mikhailichenko A. I., “Characterisation by EPR and other techniques of $La_{1-x}Ce_xCoO_{3+\delta}$ perovskite-like catalysts for methane flameless combustion”, *Applied Catalysis: General* , 205, 245-252, (2001).
- [36] Feri D., Forni L., “Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 16, 119-126, (1998).

- [37] Song K.-S., Cui H. X., Kim S. D., Kang S.-K., “Catalytic combustion of CH₄ and CO on La_{1-x}M_xMnO₃ perovskites”, *Catalysis Today*, 47, 155-160, (1999).
- [38] Zhong Z., Chen K., Ji Y., Yan Q., “Methane combustion over B-site partially substituted perovskite-type LaFeO₃ Prepared by sol-gel method”, *Applied Catalysis A: General*, 156, 29-41, (1997).
- [39] Ciambelli P., Palma V., Tikhov S.F., Sadykov V.A., Isupova L.A., Lisi L., “Catalytic activity of powder end monolith perovskites in methane combustion”, *Catalysis Today*, 47, 199-207, (1999).
- [40] Choudhary V. R., Banarjee S., Uphade B. S., “Activation by hydrothermal treatment of low surface area ABO₃-type perovskite oxide catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, 197, L183-L186, (2000).
- [41] Collongue B. D., Garbowski E., Primet M., “Catalytic combustion of methane over bulk and supported LaCrO₃ perovskites”, *Journal of Chemical Society, Faraday Trans.*, 87, 2493, (1991).
- [42] Fabbrini L., Rosetti I., Forni L., “Effect of primer on honeycomb-supported La_{0.9}Ce_{0.1}CoO_{3±δ} perovskite for methane catalytic flameless combustion”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 44, 107-116, (2003).
- [43] Tanaka H., Mizuno N., Misono M., “Catalytic activity and structural stability of La_{0.9}Ce_{0.1}Co_{1-x}Fe_xO₃ perovskite catalysts for automotive emissions control”, *Applied Catalysis A: General*, 244, 371-382, (2003).
- [44] Giacomuzzi, R. A. M., Portinari M., Rosetti I., Forni L., “A new method for preparing nanometer-size perovskitic catalysts for CH₄ flameless combustion”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 130, (2000).
- [45] Shen C., Liu Q. -F., Liu Q., “Sol-gel synthesis and spark plasma sintering of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃”, *Materials Letters*, 58, 2302-2305, (2004).
- [46] Khalil M. S., “Synthesis, X-ray, infrared spectra and electrical conductivity of La/Ba-CoO₃ systems”, *Material Sciences and Engineering A*, 352, 64-70, (2003).
- [47] Pintar A., Batista J., Hočevár S., “TPR, TPO, and TPD examinations of Cu_{0.15}Ce_{0.85}O_{2-y} 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).
- [48]. Costech, 2006, Mikro-yapı Karakterizasyonu [on-line], <http://www.terralab.com.tr/downloads/microsurface2%20.pdf>, Terra Lab, (Ziyaret tarihi: 14 Ekim 2006).
- [49] Kafkas Ş. Ş., “Anilin ve 2,4,6-triklorfenolün Değişik Adsorplayıcılara Adsorpsiyonunun İncelenmesi”, Yüksek lisans tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 14-63, (2003).

- [50] Thommes M., 2002, Pore Size Analysis by Gas Adsorption [online], Quantachrome Inst., http://www.yuasaionics.co.jp/tec/pdf/qci_tech/qci_powdertech_31.pdf, (**Ziyaret tarihi: 14 Ekim 2006**).
- [51] Fu, R., Zheng, B., Liu, J., Weiss, S., Ying, J. Y., Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Satcher, J., Baumann, T., “Studies of the Chemical and Pore Structures of the Carbon Aerogels Synthesized by Gelation and Supercritical Drying in Isopropanol”, *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 3060–3067, (2004).
- [52] Sharma A.K., “Synthesis and Characterization of Non-noble Metal-based Catalysts for Vehicular Exhaust Purification”, *IE (I) Journal-CH*, 84, 83-85, (2004).
- [53] Zhou G., Jiang Y., Xie H., Qiu F., “Non-noble metal catalyst for carbon monoxide selective oxidation in excess hydrogen”, *Chemical Engineering Journal*, 109,141-145, (2005).
- [54] Kang M., Song M. W., Lee C. H., “Catalytic carbon monoxide oxidation over CoO_x/CeO₂ composite catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, 251, 143–156, (2003).

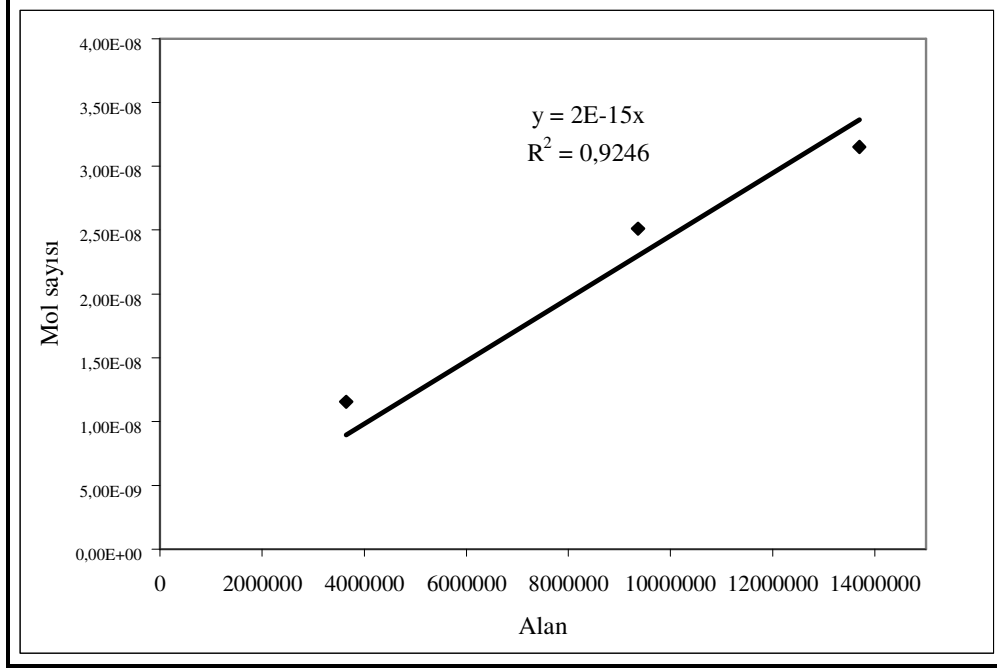
EKLER

EK-A. Aktiflik Testlerinde Kullanılan Cihazların Kalibrasyon Eğrileri

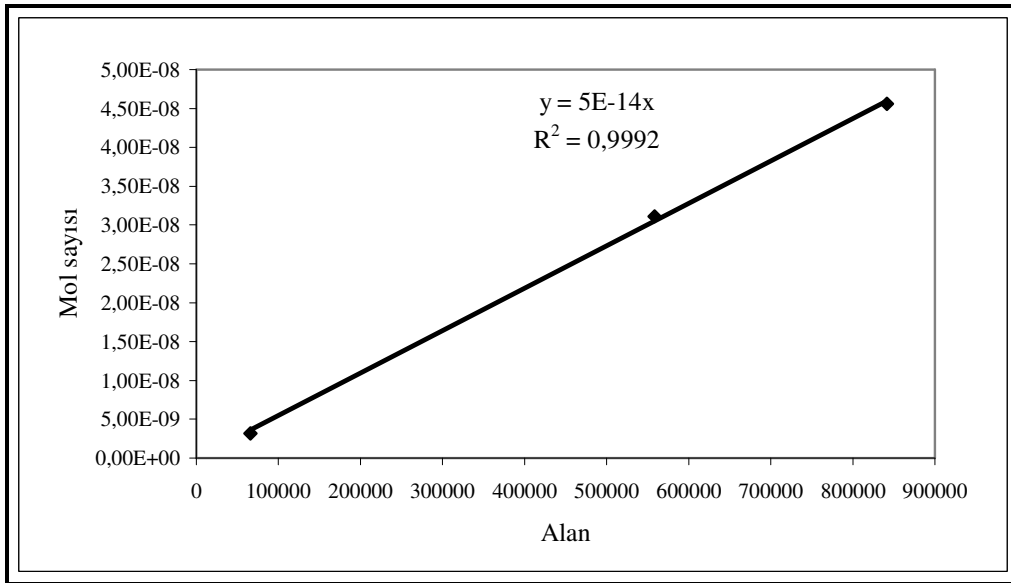


Şekil A1. Aktiflik testleri için mikro-reaktör akış sisteminde kullanılan fırın sıcaklıklarının kalibrasyon eğrisi

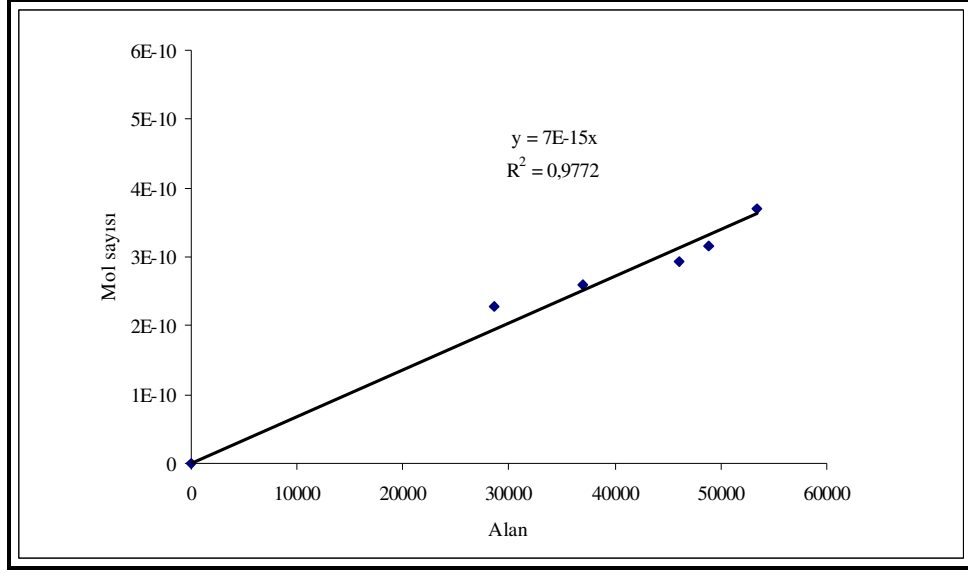
EK-B. Aktiflik Testlerinde Kullanılan GC/MS Cihazında Bileşen Kalibrasyon Eğrileri



Şekil B1. CO₂'nin kalibrasyon eğrisi



Şekil B2. CH₄'ün kalibrasyon eğrisi



Şekil B3. NO_x'in kalibrasyon eğrisi

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında İzmit'te doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İzmit'te tamamladı. 1997 yılında Ege Üniversitesi Biyoloji Bölümünü kazandı. Burada bir yıllık İngilizce hazırlık programından sonra kaydını dondurup tekrar sınava girdi. 1999 yılında girdiği Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2003 yılında bölüm birincisi, fakülte birincisi ve üniversite ikincisi olarak mezun oldu. 2003 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.