KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ*FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

$La_xA'_yCo_{(2-x-y)}O_{3\pm\delta}$ TİPİ PEROVSKİT KATALİZÖRLERDE Ce VE Ag YER DEĞİŞTİRMESİNİN METANIN YANMA PERFORMANSINA VE KATALİTİK YAPIYA ETKİSİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Emine Emel ÖZER

Ana Bilim Dalı: Kimya Mühendisliği

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nesrin Ekinci MACHIN

KOCAELİ, 2008

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

$La_xA'_y Co_{(2-x-y)}O_{3\pm\delta}$ TİPİ PEROVSKİT KATALİZÖRLERDE Ce VE Ag YER DEĞİŞTİRMESİNİN METANIN YANMA PERFORMANSINA VE KATALİTİK YAPIYA ETKİSİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emine Emel ÖZER

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 26 Mayıs 2008

Tezin Savunulduğu Tarih: 02 Temmuz 2008

Tez Danışmanı	Üye	Üye
Yrd. Doç. Dr.	Yrd. Doç. Dr.	Prof. Dr.
Nesrin EKİNCİ MACHIN	Nezahat BOZ	Seyhan UYGUR ONBAŞIOĞLU
(.....)	(.....)	(.....)

KOCAELİ, 2008

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Nüfus artışı ve ekonomik gelişmelerle birlikte enerji tüketiminin hızla artması beraberinde bir takım sorunlar getirmiştir. Bunlardan ilki enerji eldesinin temel prosesi olan yanma sistemi sonucu oluşan kirletici emisyonlar, diğeri ise mevcut olan enerji kaynaklarının hızla tükenmesidir. Yanma sisteminde yapılan iyileştirilmelerle, hem enerji kaynaklarını maksimum verimle kullanabilmek, hem de yanma ürünü olan kirleticileri minimize etmek mümkündür.

Bu amaca yönelik yaptığım çalışma, metanın tam yanmasını düşük sıcaklıklarda gerçekleştirecek malzemeler sentezlemek, fiziksel karakterizasyonlarını incelemek ve aktifliklerini test etmektir.

Tez çalışmalarım boyunca bilgi birikimleriyle beni yönlendiren ve yetiştiren, çalışmalarımın düzenli bir şekilde yürümesini sağlayan değerli hocam ve tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Nesrin Ekinci MACHIN'e,

Deneysel çalışmalarımda bana desteğini ve yardımlarını esirgemeyen sevgili çalışma arkadaşım Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü araştırma görevlisi Canan Karakaya'ya,

Destek ve ilgileriyle hayatıma yön verdiğim, her türlü zorluk ve sıkıntıda yanımda olan, maddi ve manevi her konuda beni yalnız bırakmayan canım AİLEME ve

Tanıştığımız ilk günden beri hayata bakışı ve sabrıyla beni etkileyen ve her zaman bana destek olan sevgili sözlüm Ahmet Çakırca'ya

Teşekkür ve minnet duygularımı sunarım.

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. 2030 YILINA DOĞRU ENERJİ AKIŞINA KÜÇÜK BİR BAKIŞ……4
2.1. Kullanılan Yakıtlar ve Kirletici Emisyonlar……6
3. YANMA ……10
3.1. Yanma Sonucu Oluşan Kirletici Emisyonlar ……11
3.1.1. Kükürt oksit ……13
3.1.2. Azot oksit ……13
3.1.3. Karbon monoksit ……14
4. KATALİTİK YANMA……15
4.1. Metanın Katalitik Yanması……18
5. KATALİZÖR ……19
5.1. Metanın Katalitik Yanmasında Kullanılan Katalizörler……20
5.1.1. Soy metaller……20
5.1.2. Metal oksitler……21
5.2. Katalizör Hazırlama Yöntemleri ……22
5.2.1. Birlikte çöktürme yöntemi ……23
5.2.2. Yanma sentezi yöntemi……23
5.2.3. Alev hidroliz yöntemi……24
5.2.4. SG (Sol Jel) yöntemi……24
6. PEROVSKİT……27
6.1. Perovskit Katalizör Dizaynı ……30
6.1.1. B - Konumu elementinin seçimi ……30
6.1.2. Değerlik ve boşluk kontrolü……31
6.2. Hidrokarbon Yanmasında Perovskit Katalizörler ……32
6.3. Perovskit Katalizörlerin Kinetiği ……33
7. DENEYSEL ÇALIŞMA ……35
7.1 Materyal……35
7.1.1 Kullanılan kimyasallar……35
7.1.2. Aktiflik testinde kullanılan gazlar……36
7.2. Metot……37
7.3. Deneysel Kısım……37
7.3.1. Katalizör hazırlama……37
7.3.2. Katalizör karakterizasyonları……40
7.3.2.1. Bet yüzey alanı ve gözenek boyutu ölçümü ……40
7.3.2.2. Katalizör yüzey özellikleri ……40
7.3.2.3. Faz analizi(X ışınımı kırınımı) ……40

7.3.3. Katalizör aktiflik testleri ……...41
7.3.3.1. Gaz besleme sistemi……...41
7.3.3.2. Reaktör sistemi……...41
7.3.3.3. Ürün analiz sistemi ……42
7.3.3.4. Aktiflik testleri……...43
8. BULGULAR ve YORUMLAR ……45
8.1. Katalizör Hazırlama Aşaması ……45
8.2. Katalizör Karakterizasyonları ……..46
8.2.1. Katalizörlerin yüzey alanları ve gözenek boyutları……...47
8.2.2. Taramalı elektron mikroskopi (SEM) sonuçları ……..55
8.2.3. X-ışını kırınımı (XRD) sonuçları……..57
8.2.3.1. XRD sonuçlarının literatür ile kıyaslanması……..63
8.2.3.2. Kat-4 Katalizörünün aktiflik testi sonrası faz değişikliği……...64
8.3. Katalizörlerin Metan Yanmasında Katalitik Aktiviteleri ……66
8.3.1. Katalizör aktivitelerinin literatür ile kıyaslanması……72
8.4. Metan Yanmasında Katalizör Kinetiğinin İncelenmesi ……73
9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER……79
KAYNAKLAR ……...83
EKLER……91
ÖZGEÇMİŞ .....……92

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. 2005 – 2030 yılları arasında sektör bazlı enerji tüketimi ……5
Şekil 2.2. Yakıt yanmasında fiziksel gereksinimler ve termokimyasal yol……..8
Şekil 3.1. Genel olarak yanma prosesi……10
Şekil 3.2. Kirletici emisyon seviyelerinin hava/yakıt oranına bağımlılığı……..12
Şekil 4.1. Katalitik ve geleneksel yanmanın sıcaklık profilinin kıyaslanması ……...17
Şekil 5.1. Sol-gel yönteminde sol ve jel oluşumu……...24
Şekil 6.1. ABX_3 ideal perovskit yapısı: (a) katyon A veya (b) katyon B birim hücrenin merkezinde görüntüsü……28
Şekil 6.2. ABO_3 tipi perovskit yapısı: A, B ve O iyonları konumu ……..28
Şekil 7.1: Sol gel sitrat yöntemi için akış diyagramı ……..39
Şekil 7.2: Ürün Analiz sistemi deney düzeneği……..43
Şekil 8.1: Katalizörlerin organiklerin uçurulması öncesi görüntüsü ……..45
Şekil 8.2: Katalizörlerin organiklerin uçurulması esnasındaki gaz çıkışı ……..46
Şekil 8.3: Katalizörlerin (a) kalsinasyon öncesi, (b) kalsinasyon sonrası görüntüleri……..46
Şekil 8.4: Adsorpsiyon İzotermleri ……49
Şekil 8.5: Adsorpsiyon izotermleri için histerisis eğrileri sınıflandırılması ……49
Şekil 8.6: Kat-1 katalizörü adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi……...50
Şekil 8.7: Kat-2 katalizörü adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi……...51
Şekil 8.8: Kat-3 katalizörü adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi……...51
Şekil 8.9: Kat-4 katalizörü adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ……..52
Şekil 8.10: Kat-5 katalizörü adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ……..52
Şekil 8.11: Kat-2 ve Kat-4 katalizörlerinin gözenek boyut dağılımı ……53
Şekil 8.12: Kat-3 ve Kat-5 katalizörlerinin gözenek boyut dağılımı ……..54
Şekil 8.13: Kat-1, Kat-2, Kat-3, Kat-4 ve Kat-5 katalizörlerinin gözenek boyut dağılımı…… ……54
Şekil 8.14: Katalizörlerin x2000 ve x50000'de SEM görüntüleri ……..55
Şekil 8.15: Kat-1katalizörüne ait faz dağılımı ……59
Şekil 8.16: Kat-2 katalizörüne ait faz dağılımı ……..59
Şekil 8.17: Kat-3 katalizörüne ait faz dağılımı ……..60
Şekil 8.18: Kat-4 katalizörüne ait faz dağılımı ……..61
Şekil 9.19: Kat-5 katalizörüne ait faz dağılımı ……..61
Şekil 8.20: Taze Kat-4 katalizörüne ait faz dağılımı ……..65
Şekil 8.21: Aktiflik sonrası Kat-4 katalizörüne ait faz dağılımı ……65
Şekil 8.22: Tüm katalizörlerin sıcaklık ile metan dönüşüm eğrileri ……..68
Şekil 8.23: Tüm katalizörlerin sıcaklık ile karbondioksit dönüşüm eğrileri……...68
Şekil 8.24: Ce miktarındaki artışın metan dönüşümüne etkisi ……...69
Şekil 8.25: Ag miktarındaki artışın metan dönüşümüne etkisi ……...70
Şekil 8.26: y=0.4 değerinde Ag ve Ce yer değiştirmesinin metan dönüşümüne etkisi ……71
Şekil 8.27: y=0.5 değerinde Ag ve Ce yer değiştirmesinin metan dönüşümüne etkisi ……71
Şekil 8.28: Kat-1 katalizörüne ait 1/T'ye karşı lnK grafiği……75

Şekil 8.29: Kat-2 katalizörüne ait 1/T'ye karşı lnK grafiği……..75
Şekil 8.30: Kat-3 katalizörüne ait 1/T'ye karşı lnK grafiği ……76
Şekil 8.31: Kat-4 katalizörüne ait 1/T'ye karşı lnK grafiği ……76
Şekil 8.32: Kat-5 katalizörüne ait 1/T'ye karşı lnK grafiği ……77
Şekil 8.33: Tüm katalizörlerde light off eğrilerinin deneysel ve model verileriyle kıyaslanması…..……...…78

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1: Kimyasal yakıtların faz ve kullanılabilirlik durumlarına göre sınıflandırılması ……..7
Tablo 5.1: Sol jel prosesinin önemli parametreleri ve çeşitli adımları ……...25
Tablo 6.1: ABO_3 perovskit iskeleti oluşturan A ve B konumundaki iyonların yarıçapları……..……29
Tablo 6.2: Metan oksidasyon hızının metan ve oksijen kısmi basınçlarına bağımlılığı…….34
Tablo 7.1: Hazırlanan katalizörler ve bileşimleri……35
Tablo 7.2: Kullanılan metal tuzları ve özellikleri ……...36
Tablo 7.3: Aktiflik testlerinde kullanılan gazlar ve özellikleri ……..36
Tablo 7.4: pH denemeleri ve jel oluşumu ……...38
Tablo 7.5: Katalizör miktarları ve akış hızları ……43
Tablo 8.1: Katalizörler ve yüzey alanları……48
Tablo 8.2: Gözenek çeşitleri ve boyutları ……..53
Tablo 8.3: Katalizörlerin ihtiva ettiği fazlar ve kırınım pik değerleri…….58
Tablo 8.4: Katalizör fiziksel özellikleri ve metan dönüşüm değerleri……67
Tablo 8.5: Katalizör aktivasyon enerjileri ve Arrhenius sabitleri……...77

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

ΔH_R : Standart reaksiyon entalpisi, (kj/mol)
δ : Yapısal kusurlardan oluşan eksik/fazla oksijen
t : iyon boyut tolerans faktörü
r_A, r_B, r_X : İyonik çap, (Aº)
α : Katalizör yüzey oksijen türü
β : Katalizör yüzey oksijen türü
r : Reaksiyon hızı, (mol/g/s)
k : Reaksiyon hız sabiti (mol/bar/g/s)
m : Reaksiyon mertebe değeri
n : Reaksiyon mertebe değeri
x, y : Atom sayılarını gösteren indisler
λ : Dalga boyu, (Angstrom)
N_T : Toplam mol sayısı
P : Gaz basıncı, (torr, atm)
V : Örnekleme haznesi hacmi, (ml)
R : İdeal gaz sabiti, (lt.torr/mol.K, J/mol.K)
T : Örnekleme haznesi sıcaklığı, (ºC)
θ : Kırınım açısı, (°)
F_{CH4} : Metan molar akış hızı, (mol/dk)
W : Katalizör miktarı, (gram)
Q : Hacimsel akış hızını, (litre/dk)
Ea : Aktivasyon enerjisi, (J/mol, kJ/mol)
A : Arrhenius sabiti, (ml/gcat*dk)

Kısaltmalar

BET : Brunauer Emmett Teller
SEM : Taramalı Eektron Mikroskopisi
XRD : X-ışını Kırınımı
PBR : Packed Bed Reactor (Dolgulu yatak reaktör)
MVGP : Milyon Varil/Gün Petrol
UHCs : Yanmamış Hidrokarbonlar
LTCC : Düşük sıcaklıklarda katalitik yanma
VOC : Uçucu Organik Bileşikler
HTCC : Yüksek Sıcaklıklarda Katalitik Yanma
SG : Sol-Jel
SGC : Sol-Jel Sitrat
GC/TCD : Gaz Kromotografi/Termal İletkenlik Dedektörü
FT-IR : Fourier Dönüşümlü-Kızıl Ötesi
O.D.T.Ü. : Orta Doğu Teknik Üniversitesi
TÜBİTAK : Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Arastırma Kurumu

MAM : Marmara Arastırma Merkezi
GHSV : Gaz Boşluk Hızı
IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry
BJH : Barett Joyner Halenda
XPS : X-Işınımı Fotoelektron Spektroskopisi
TEM : İletmeli Elektron Mikroskopi
TPR : Sıcaklık Programlı İndirgeme
TPD : Sıcaklık Programlı Desorpsiyon

$La_xA'_yCo_{(2-x-y)}O_{3\pm\delta}$ TİPİ PEROVSKİT KATALİZÖRLERDE Ce VE Ag YER DEĞİŞTİRMESİNİN METANIN YANMA PERFORMANSINA VE KATALİTİK YAPIYA ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Emine Emel ÖZER

Anahtar Kelimeler: perovskit yapılı karışık oksitler, Ag ve Ce yer değiştirmesi, metan, katalitik yanma, sol jel sitrat metot

Özet: Bu çalışmada amaçlanan, metanın tam yanmasını düşük sıcaklıklarda gerçekleştirecek, soy metallere alternatif olarak gösterilen perovskit tipi karışık metal oksitleri sentezlemek ve aktifliklerini incelemektir.

$La_xA'_yCo_{(2-x-y)}O_{3\pm\delta}$ tipi perovskit katalizörler SGC (sol jel sitrat) yöntemine uygun olarak hazırlanmış ve karakterizasyon testleri BET, SEM ve XRD tekniği ile analiz edilmiştir. Katalizörlerin aktiflik testleri sıcaklıkla programlanabilir bir fırın içine yerleştirilmiş 0.37 cm iç çapa sahip reaktörde, 60000 h^{-1} GHSV'de kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ürün gazları reaktör çıkışına on line bağlı GC/TCD ile yapılmıştır. Elde edilen dönüşüm-sıcaklık değerleri katalizörlerin aktiflik sıralamasında kullanılmıştır

Ce ve Ag yer değiştirmesinin incelendiği $La_xA'_yCo_{(2-x-y)}O_{3\pm\delta}$ tipi perovskit katalizörlerden x=0.1 ve y=0.5 değerinde en aktif katalizörün Ce içerikli bileşim olduğu görülmüştür. En yüksek yüzey alanı bu katalizörle elde edilmiş ve % 50 ve 100 % metan dönüşümlerine de sırasıyla 353°C ve 500°C'de ulaşılmıştır ki bu değerler ticari katalizörlerle karşılaştırılabilecek ölçülerdedir.

INVESTIGATION THE EFFECT OF THE Ce AND Ag SUBSTITUTION IN $La_xA'_yCo_{(2-x-y)}O_{3\pm\delta}$ TYPE PEROVSKITE CATALYST ON THE COMBUSTION PERFORMANCE OF METHANE AND THE CATALYTIC STRUCTURE

Emine Emel ÖZER

Key Words : Perovskite structured mixed oxides, Ag and Ce substitution, methane, catalytic combustion, sol jel citrate method

Summary : In this work, an alternative to noble metal catalysts was searched and perovskite like mixed oxides were synthesized and tested for complete methane combustion at low temperatures to achieve this purpose.

$La_xA'_yCo_{(2-x-y)}O_{3\pm\delta}$ type perovskite like catalysts were prepared by using the sol-gel citrate method and characterized by BET, SEM and XRD tests. Activity tests of the catalysts were tested in a 0.37 cm ID quartz reactor placed in a temperature programmed furnace at 60,000 h^{-1} GHSV. Reaction products were analized by on–line system of GC/TCD which is connected outlet of the reactor. The conversion- temperature data were used to judge the activity of the catalysts.

The activity test results after exchanging Ce and Ag showed that, the most active catalyst contained Ce in $La_xA'_yCo_{(2-x-y)}O_{3\pm\delta}$ structure with x= 0.1 and y=0.5. The highest surface area was obtained with this composition and 50 and 100% methane conversions were obtained at 353 and 500ºC, respectively. These results shows that, the catalyst prepared in this work for methane combustion shows comperable activity with noble metal based catalysts.

1. GİRİŞ

Global enerji ihtiyacının yaklaşık % 90'ı fosil yakıtlarının yanması sonucu üretilmektedir ve yanma sonucu NO_x, CO ve yanmamış hidrokarbonlar gibi çok sayıda kirletici oluşumu söz konusudur. Bu yüzden son çeyrek yüzyılda yapılan araştırmaların çoğu yanma prosesinin iyileştirilmesi üzerine olmuştur.

Katalitik yanma geleneksel alevli yanmaya göre daha cazip ve dikkatleri üzerine çeken bir prosestir. Bunun sebebi yalnızca geniş aralıklarda hava/yakıt oranlarında yanmaya olanak tanıması değil; ayrıca toplam dönüşümü düşük sıcaklıklarda gerçekleştirerek, NO_x emisyonlarını mükemmel bir şekilde indirgemesidir [1].

Katalitik yanma prosesinde anahtar rolündeki malzeme yüksek verimlilikteki katalizördür. Çoğu materyal değişik aktiviteler sergiler, fakat yalnızca bir kısmı yüksek sıcaklıklara dayanabilmektedir. Yanma katalizörlerinin sıcaklığa duyarlılıkları veya termal dayanıklılıkları, katalizör aktif yüzeylerinin direncine ve faz kararlılığına bağlıdır [2].

Katalitik yanma katalizör yüzeyinde gerçekleştiğinden, katalizör seçiminde yüzey özellikleri ve yüzeydeki faz dağılımı önemli bir konudur. Yüksek sıcaklıklara maruz kalındığında yapının sinterleşmesi ve yüzey alanının düşmesi yanma sistemlerinde kritik bir problemdir [3]. Yanma prosesleri için geliştirilen katalizörler arasında soy metaller başlangıçta iyi bir aday olarak görünmüştür. Hidrokarbonların yanı sıra hidrojen ve karbon monoksit oksidasyonunda da aktif olan bu malzemeler ne yazık ki yüksek sıcaklıklarda sinterleşme göstermişlerdir [3]. Soy metallere alternatif olan metal oksitler hem daha ucuz, hem de azot içerikli emisyonları indirgemede daha yetenekli malzemelerdir. Fakat bu malzemelerin de aktiflikleri soy metallere nazaran daha düşüktür [4].

Metal oksit ailesinin bir üyesi olan perovskit tipi katalizörler 1970 yılından beri geniş bir şekilde araştırılan ABO_3 tipi karışık oksitlerdir [3]. Bu katalizörler düşük maliyetleri, yüksek sıcaklıklarda termokimyasal dayanıklılıkları ve katalitik aktiviteleriyle soy metallere alternatif olarak düşünülmektedir [1]. Özellikle uygun hazırlama yöntemleri ile sentezlendiklerinde soy metallerle kıyaslanabilecek aktivite sergilemektedirler. Perovskit yapısı iyon yer değiştirme ve kompozisyonsal değişikliklere izin verdiğinden geniş ölçüde çalışılabilme imkanı sunmaktadır. Bu geniş çalışma yelpazesiyle, sadece metan yanmasında değil, hidrokarbon oksidasyonu ve karbon monoksit yanmasında da oldukça etkili malzeme sentezi mümkündür.

Bu çalışmada amaçlanan, metanın tam yanmasını düşük sıcaklıklarda gerçekleştirecek etkin ve dayanıklı malzemeler sentezlemektir. Bu amaç için $La_xA'_yCo_{(2-x-y)}O_{3\pm\delta}$ yapısındaki perovskit katalizörüne A' pozisyonunda Ce ve Ag ilavesi yapılmıştır. Böylece Ag ve Ce'nin katalizör yapısına ve metan yanmasına etkileri incelenmiştir. Belirlenen bileşimler literatürde oldukça sık kullanılan sol jel sitrat prosedürüne uygun olarak hazırlanmıştır. Katalizörlerin fiziksel karakterizasyonlarından yüzey alanları ve gözenek dağılımı BET tekniği ile, katalizör yüzey özellikleri ve faz dağılımları sırası ile SEM ve XRD teknikleri ile belirlenmiştir. Katalizörlerin aktiviteleri PBR (dolgulu yatak reaktör) tipi reaktörde metanın katalitik yanma reaksiyonuyla incelenmiştir.

Bu kapsamda, ilk olarak enerji ve temel kullanım alanları hakkında bilgi verilmiştir. Bu bölüm, geleceğe yönelik enerji tahminleri, enerjinin en sık kullanıldığı sektörler ve kullanılan yakıtlar hakkında bilgi içermektedir. Bölüm 3'te yanma prosesleri, çevresel etkileri ve yanma sonucu oluşan kirleticiler detaylı olarak ele alınmıştır. Katalitik yanma ve uygulamaları, geleneksel yanmaya göre avantajları ve metanın katalitik yanması Bölüm 4'te açıklanmaktadır. Bunu takiben Bölüm 5'te, katalizör kavramına bir giriş yapılmış ve katalitik yanmada kullanılan katalizörler hakkında bilgi verilmiştir. Ayrıca literatürdeki katalizör hazırlama yöntemlerine kısaca değinilmiş ve sol jel yöntemi detaylandırılarak anlatılmıştır.

Bölüm 6, çalışmamızda elde etmek istediğimiz perovskit malzemeler üzerine geniş bir bilgi içermektedir. Bölüm 7, deneysel süreçte kullanılan malzemelerden, kimyasallardan, deney düzeneklerinden ve analiz metotlarından bahsetmektedir. Bölüm 8'de elde edilen malzemelerin analiz sonuçları yorumlanmış ve Bölüm 9'da önerilerde bulunulmuştur.

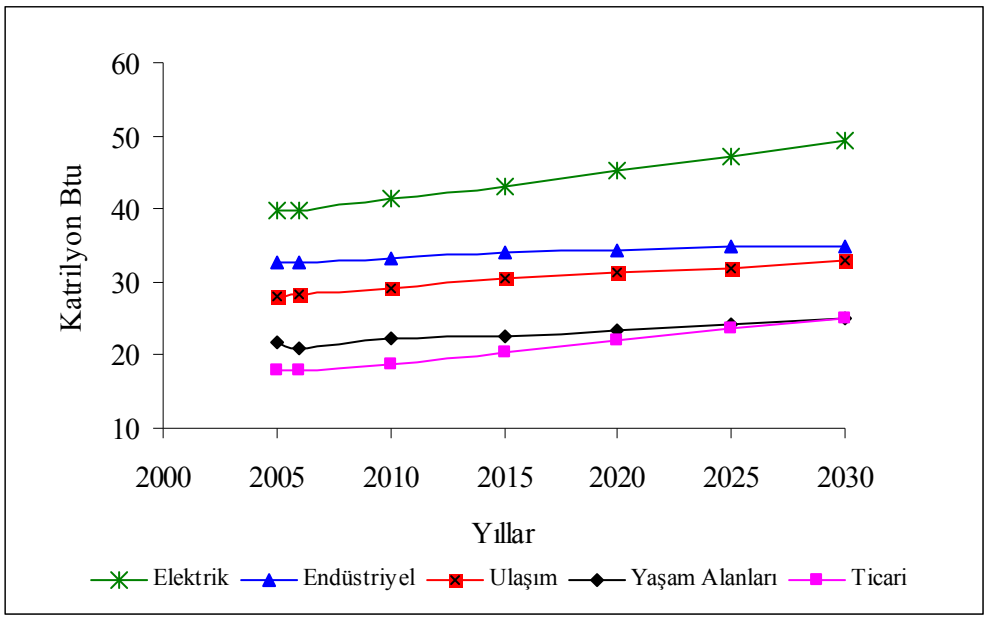
2. 2030 YILINA DOĞRU ENERJİ AKIŞINA KÜÇÜK BİR BAKIŞ

Enerji, günümüzde insan hayatının vazgeçilmez bir parçası ve dünyadaki sürdürülebilir kalkınma çabalarının en önemli araçlarından biridir [5]. Elli yıl öncesine kadar enerji talebi oldukça düşük ve dolayısıyla daha ucuzdu; fakat şuan mühendislik bilimi ve teknoloji, dünyanın sınırlı karasal kaynaklara sahip olduğunu ve bu kaynakların çevre ile çok hassas bir denge içinde bulunduğunu göstermektedir. Yarının enerji kaynağı belki de şu şekilde ikiye bölünecektir [6].

1. Tükenebilir enerji kaynakları olarak adlandırılan fosil yakıtları (kömür, petrol, doğalgaz gibi). Nükleer enerji kaynakları, uranyum ve toryum rezervleri de tükenebileceğinden bu grup içinde düşünülebilir.
2. Sürekli enerji veya bitmeyecek enerji kaynağı da diyebileceğimiz rüzgâr, güneş, hidrolik, atık ve suni olarak elde edilen yakıtlar vb. türden elde edilen enerji kaynakları.

Enerji talebindeki temel gelişmeleri anlatabilmek için öncelikle enerjinin kullanıldığı başlıca alanları tespit etmek çok önemlidir. Dört temel enerji kullanım amacı aşağıda verilmektedir [6]. Ayrıca 2005 – 2030 yılları arasındaki enerji tüketiminin hangi alanlarda olduğu ve olacağı da Şekil 1.1'de gösterilmektedir.

- Elektrik hizmetleri
- Ulaşım
- Ev ve endüstriyel proseslerde ısınma amaçlı
- Güç üretimi



Şekil 2.1: 2005 – 2030 yılları arasında sektör bazlı enerji tüketimi [7]

Grafikten, önümüzdeki 20 yıl içerisinde enerji tüketiminin en fazla olduğu sektörün elektrik olduğu görülmektedir. Bununla birlikte toplam enerji tüketiminin yaklaşık % 44'ünü sıvı yakıtlar ve petrol ürünleri, % 25'ini doğal gaz, % 27'sini de kömür oluşturacaktır. Nükleer enerji, toplam enerji tüketiminde % 1'lik kısmı oluşturmaktadır ve tümü elektrik için kullanılacağı düşünülerek hesaplanmıştır [7].

Nüfus ve ekonomik büyümeler, toplam enerji talebinin temel sürücüleri olsa da, enerji türleri değişik faktörlerden de etkilenmektedir. Bunlar ekonomiler, kullanılabilirliğin sağlanması, gelir seviyesi ve kamu politikalarını içerir.

2005 yılında birincil global enerji tüketimi yaklaşık 230 milyon varil/gün petrole (MVGP) denkti; fosil yakıtları-petrol, doğal gaz, kömür ve bunlara ilaveten nükleer güç ve sürekli enerji kaynakları bu tüketimin içinde yer almaktadır. 2030 yılı ile birlikte enerji talebinin 325 MVGP olması tahmin edilmektedir; bu da yaklaşık olarak 2005 yılının % 40 fazlası demektir [8]. Toplam global talep ve farklı enerji türleri ihtiyacı güç üretimi, ulaşım, endüstri ve yaşamsal alanlar olarak adlandırılan major enerji ihtiyacı olan sektörlerin büyümesinden ve farklı ihtiyaçlara gereksinim duymasından da ayrıca etkilenmiştir. 2030 yılında bu major sektörlerde hatır sayılır bir büyüme gözlemlenecektir. Bugün, en büyük ve geniş büyüme hacmine sahip olan sektör güç üretimidir. En hızlı ve en önemlilerinden biri de petrol talebiyle ulaşım

sektörüdür. Bu iki sektör 2030 yıllarında enerji akımı üzerinde çarpıcı etkiye sahip olacaktır [8].

Enerji üretiminde kullanılan fosil yakıtları (petrol, doğalgaz, kömür) sadece enerji hammaddesi olarak değil; aynı zamanda birçok sanayinin (boya, plastik, eczacılık, kozmetik, demir-çelik, alüminyum, vs gibi) ana girdilerinin üretildiği hammaddelerdir. Bugünkü tüketim seviyeleri ile dünya petrol rezervlerinin 40 yıl, doğalgaz rezervlerinin 60 yıl ve kömür rezervlerinin ise 230 yılda tükeneceği tahmin edilmektedir [9]. Enerji talebindeki bu önemli artış ve kaynak sıkıntısı, tüm dünyayı yeni enerji kaynaklarını aramaya ve mevcut enerji kaynaklarının ekonomik ve etkin bir şekilde kullanılması için arayışlara yönlendirmiştir.

Global enerji ihtiyaçlarının istenilir düzeyde karşılanmasının yanında, çıktılarının da çevre ve insan ekolojisi üzerindeki olumsuz etkilerinin minimuma indirilmesi gerekmektedir. Hem eldeki kaynakları etkili bir şekilde kullanmak, hem de çevresel etki boyutunu azaltmak için önemli teknolojilerin geliştirmek artık bir zorunluluk haline gelmiştir.

Gelecek yıllardaki enerji talebine ilişkin yapılan bu girişten sonra bir de toplam enerji kaynaklarının % 90'ını oluşturan fosil yakıtlarının kullanımıyla oluşan kirlilik ve tarihsel süreci hakkında da kısaca bilgi sahibi olalım.

2.1. Kullanılan Yakıtlar ve Kirletici Emisyonlar

Bir yakıt, karmaşık kimyasal reaksiyonlar yoluyla serbest bırakılan, moleküler yapıda depolanmış kimyasal olası/muhtemel enerjinin sınırlı bir kaynağı olarak tanımlanabilir [6]. Tablo 2.1'de yakıtların sınıflandırılması görülmektedir. Yakıtların sınıflandırılması faz, doğal ve sentetik olarak kullanılabilirliklerine göre hazırlanmıştır.

Tablo 2.1: Kimyasal yakıtların faz ve kullanılabilirlik durumlarına göre sınıflandırılması [6]

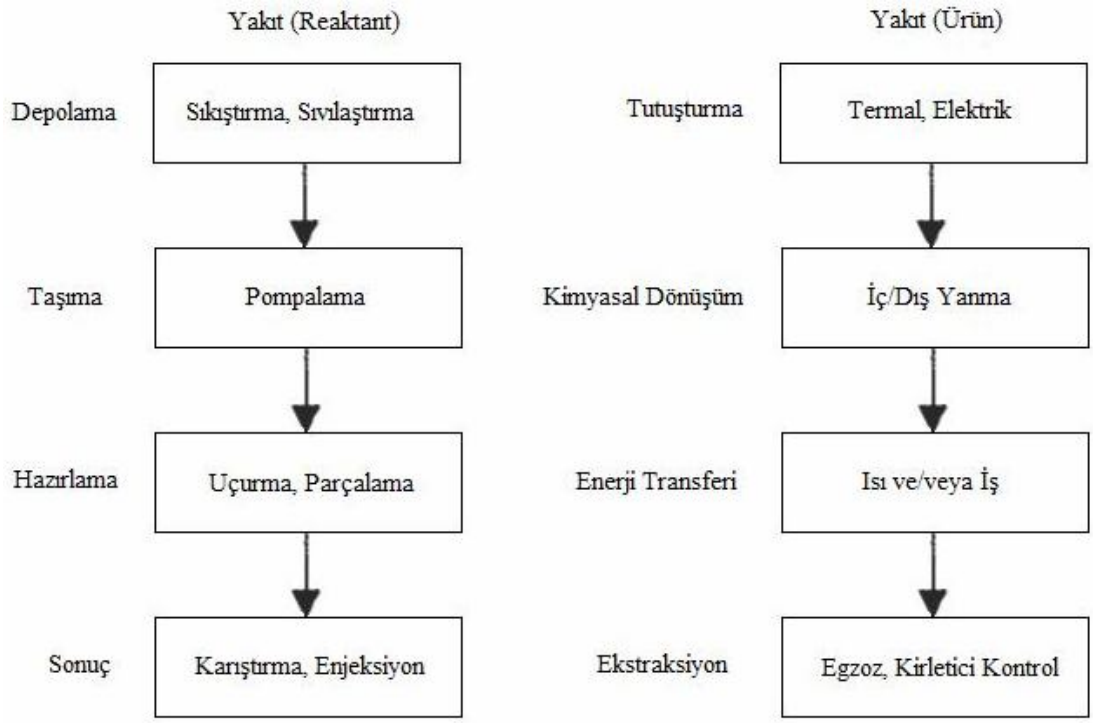
Doğal Kullanılabilirlik	Sentetik Olarak Üretilen
Katı Hal	Kok Kömürü Odun Kömürü
Kömür Odun Bitkiler Organik Katı Atıklar	
Sıvı Hal	Damıtılmış Petrol Kolloid Yakıtlar Alkoller Benzen
Ham Petrol Biyolojik Yağlar Yakıt Bitkileri	
Gaz Hal	Doğal Gaz Hidrojen Metan Propan Gazlaştırılmış Kömür
Doğal Gaz Biogaz Batak Gazı	

Bir yakıtın taşıması gereken temel özellikleri şunlardır; yüksek enerji hacmi, yanma sonucu yüksek ısı serbest bırakımı, termal dayanıklılığının iyi olması, düşük buhar basıncı ve toksik özelliğinin olmamasıdır.

Herhangi bir yanma sistemi yakıtın katı, sıvı ve gaz halleriyle gerçekleştirilir. Yakıtların özellikleri, yapıları, güvenilirlikleri ve kimyasal davranışları yanma performansını etkileyen önemli parametrelerdir. Gaz yakıtlar iyi yanma koşulları altında diğer yakıtlara göre daha az tortu bırakırlar, fakat otomotiv için büyük taşıyıcı kapların kullanım zorunluluğu ve operasyon alanının sınırlılığı söz konusudur [2].

Sıvı yakıtlar çoğu yanma sistemlerinde katı ve gaz yakıtlara göre daha geniş alanda kullanılmaktadırlar. Fakat bu tür yakıtların buharlaştırılma veya parçalanma gibi süreçlerden geçmeleri gerekmektedir [2].

Reaktif karışımların yanma prosesinde reaktandan yanma ürünü oluşuncaya kadar izlenen yol Şekil 2.2'de gösterilmektedir.



Şekil 2.2: Yakıt yanmasında fiziksel gereksinimler ve termokimyasal yol [2]

Sıvı, katı veya gaz formunda kullanılan yakıtların tümünde atık oluşumu söz konusudur. Hidrokarbon içerikli yakıtların oksijen (O_2) ile yanması sonucu su (H_2O) ve karbondioksit (CO_2) yanında mutlaka az miktarda da olsa hidrokarbonlu bileşikler, karbon monoksit (CO), azot oksit (NO_x) ve sülfür içerikli bileşikler de oluşmaktadır. Enerji kullanımının artmasıyla birlikte bu kirleticilerin hem çevre hem de insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri dikkat çekmeye başlamıştır.

Enerji talebi ve tüketimindeki artış yalnızca gelişmiş ülkelerde değil; gelişmekte olan ülkelerde de artmaya devam etmektedir. Bunun birincil sebebi hızlı endüstrileşme, nüfus yoğunluğunun artması ve bununla birlikte yaşam standartlarının yükselmiş olmasıdır ki bu saydıklarımız 2. bölümde belirttiğimiz enerjinin kullanıldığı başlıca alanlardır.

20. yüzyılın ikinci yarısında hava kirliliği probleminin gündeme geldiği düşünülse de, aslında bu tam olarak doğru değildir. Hava kirliliği problemi zamanla değişim göstermiş ve insanlar bu kirlilikten etkilenmeye başlamış olsa da, ısınma amaçlı evlerde kömür kullanıldığından beri, yani 14. yüzyıl itibariyle hava kirliliği problemi büyük şehirlerde bilinmeye başlandı. Şehirler büyüdüğünden ve endüstriyel devrim

geliştiğinden, özellikle kömür kaynaklı hava kirliliği hızı arttı ve 1900'lü yıllardan sonra hava kirliliğini kontrol etmek için emisyonların kontrolü üzerine odaklanıldı [10].

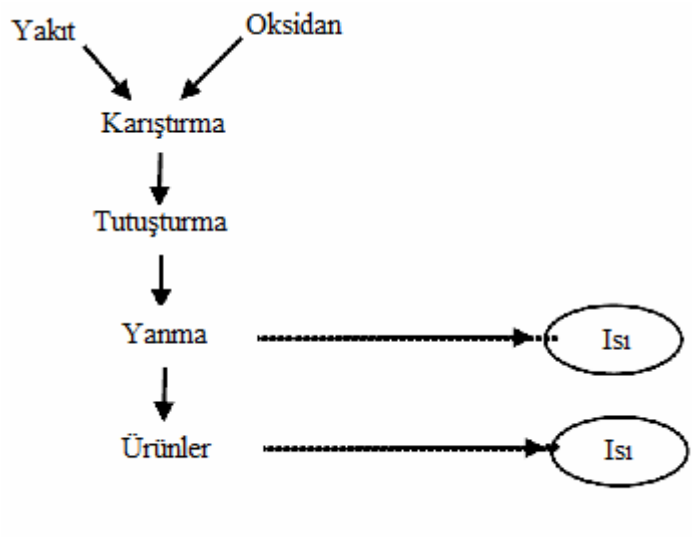
1960'lı yılların öncesinde, enerji üretiminde çok sık kullanılan yanma teknolojisi hızlı bir şekilde gelişme göstermişti. Enerji eldesinde ana proses olan bu sistem, 1970'li yılların başında iki ciddi probleme de sebep olmuştur. Bunlardan ilki, yanma sonucu oluşan SO_x, NO_x ve smog gibi kirletici emisyonların varlığının fark edilmesidir. İkinci problem ise petrol kriziyle gelen enerjinin verimli kullanımı gereksinimidir [11].

Hava kirliliği problemine gelişmiş ülkelerde özellikle endüstriyel üretim ve bireysel taşıt kullanımının hızlı artmasıyla oluşan yanma egzoz emisyonlarının katkısı büyük olmuştur. Bu da beraberinde ciddi problemler getirmiştir. Yasal yönergelerin emisyon kirliliğinin kontrolü için getirdiği zorunluluklar yanında, her endüstri bu problem ile başa çıkabilmek için yanma yöntemleri ve düşük seviyelerde kirletici oluşturabilecek yanma birimleri üzerine çalışmalarına hız kazandırmıştır. Yeni yanma teknolojilerinin gelişme süreci boyunca üzerinde yoğunlukla çalışılan konu NO_x'in indirgenmesi ve üretim kontrol mekanizması üzerine yürütüldü [11].

Şimdiye kadar, enerji giderlerinin % 90 ve üzerine fosil yakıtları katkı sağlamıştır; bunların arasında petrol baskın bir rol oynamaktadır. Önümüzdeki 20 ve 30 yıla kadar petrol ve gaz kullanımının azaltılacağı düşünülmemektedir. Bu yüzden enerji dönüşüm teknolojileri yakıt tüketiminin azaltılması ve çevre sağlığı için iyileştirilmelidir [12].

3. YANMA

Yanma, uygarlığın başladığından beri enerjinin birincil kaynağı ve insanoğlunun bildiği en eski kimyasal proseslerden biridir. Bu kavramı, bir yakıt ve bir oksidan arasında yüksek sıcaklıklarda meydana gelen kimyasal reaksiyonun açığa çıkardığı ısı ve enerjinin kontrollü serbest bırakılması olarak da tanımlayabiliriz. Bu sisteme alev ve oluşan ısı enerjisi eşlik etmektedir. Enerji ve ısının kontrollü bırakılması tanımı, patlamalar ve yangın gibi durumlarda oluşan yanma için geçerli değildir; çünkü bunlar kontrol edilemeyen ve istem dışı oluşan durumlardır [13,14].



Şekil 3.1: Genel olarak yanma prosesi [15]

Üsteki şekil yanma prosesinin genel hatlarını göstermektedir. Yakıtlar katı, sıvı ve gaz formunda olup, oksidan olarak genellikle hava kullanılmaktadır. Metan ve havanın basit bir karışımı yanmanın oluşmasına sebep olmayacaktır, ancak belli alt ve üst limit değerlerinde yanma olacaktır. Yanma prosesinin sürdürülebilmesi için moleküllerin eşik enerji seviyesini geçmesi de gerekmektedir. Bu, başka bir alev, kıvılcım veya sıcak bir yüzey ile sağlanabilir. Yanma tutuşma başladıktan sonra kendi başına devam eder [15].

Tipik hidrokarbon yakıtlar için yanma reaksiyonu şu şekilde yazılabilir:

$$\text{Yakıt} + \text{Oksidan} \rightarrow CO_2 + H_2O + \text{Diğer Ürünler} \quad (3.1)$$

Diğer ürünler oksidan türüne ve yakıt/oksidan oranının ne olduğuna bağlıdır. Eğer yanma yakıt olarak zenginse, yakıtı tam olarak yakacak oksijen olmadığı anlamına gelir. Bu durumda yanmamış hidrokarbonlar egzoz ürünü olarak dışarı çakacaktır. Tam tersi durumda, yani yakıt oranı düşük olan yanma ortamında gereğinden fazla oksijen fazlalığı söz konusudur [13]. Ultra düşük yakıt oranına sahip yanma ortamında, yakıtların yanması çok zordur. Fakat düşük yakıt kullanımı düşük emisyon oluşumuna olanak sağlamaktadır. Bu yüzden ultra düşük yakıt oranında istenilen enerji eldesi için değişik prosesler uygulanmaktadır. Bunlar, katalizör kullanımı, ön ısıtma veya yüksek basınç uygulama gibi metotlardır [11].

Atalarımız ilk ateşi bulduğundan beri insanoğlu mükemmel gelişmesine rağmen, bugün hala dünya enerji üretiminin yaklaşık % 90'ı yanma kaynaklı olmaktadır. Nükleer enerji gibi yeni enerji kaynakları keşfedilmiş olsa da; bu dünya enerji üretiminin çok küçük bir kısmından sorumludur. Ateşin kullanımı, medeniyet direklerinden biri olarak kabul edildiği gibi; ayrıca çoğu tehlikelerle de doğrudan ilgilidir. Kontrolsüz yanma daima büyük problemler doğurmaktadır. Bunun yanında iyi kontrol edilen bir yanma bile bazı zehirli kirleticilerin kaynağıdır. Dolayısıyla, yanmanın kullanımı problemsiz değildir. Çoğu zararlı ve öldürücü olan emisyonlar yanma prosesi tarafından üretilmektedir. Karbon monoksit, yanmamış hidrokarbonlar, is, dioksit gibi kirleticiler yanmanın tam gerçekleşmediği durumlarda oluşan emisyonlardan bazılarıdır. Fakat yanma prosesi iyi ayarlanmış olsa bile azot oksit, kükürt oksit ve karbon dioksit gibi emisyonlar hala oluşmaktadır [16].

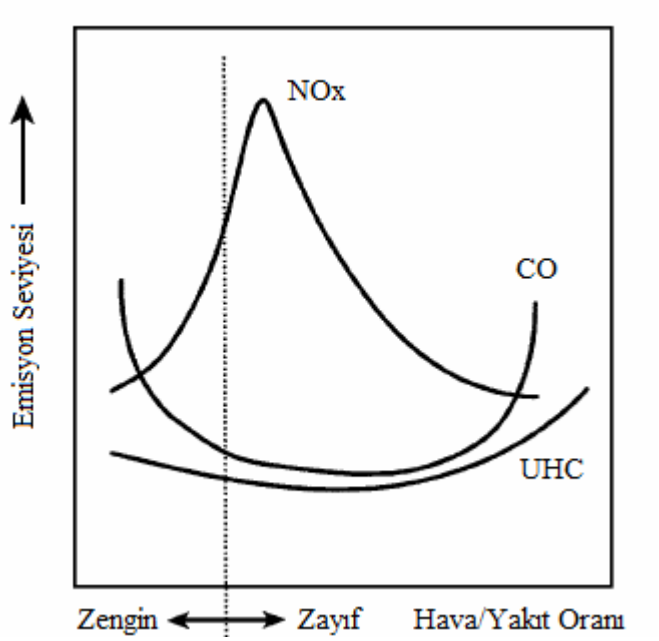
3.1. Yanma Sonucu Oluşan Kirletici Emisyonlar

Kirliliğin tanımı; "enerji ve maddelerin insanlar tarafından çevreye girişinin insan sağlığı için tehlikelere sorumlu olması, yaşam alanları ve ekolojik sisteme zarar vermesi, yapı ve konforu olumsuz etkilemesi veya çevrenin yasal kullanımlarıyla çatışması" olarak tanımlanabilir. Kirletici olayların tümü kesinlikle ortak özelliklere

sahiptir ve tümü (i) kirletici, (ii) kirletici kaynağı (örneğin yanma), (iii) çevreye taşınımı (hava, su veya toprak) ve (iv) hedef yani ekosistem ve parçalarının özelliklerini içerir [6].

Yanma prosesi çevre için tehlike oluşturan CO, SO_x, NO_x ve yanmamış hidrokarbonlar (UHCs) gibi kirleticilerin oluşumuna sebep olmaktadır [16]. Holdgate [6] kirleticileri özellikleri açısından ikiye ayırır: canlı organizmalarda toksik etkiye veya metallerde korozyona sebep olan "etkisel" özellikler ve kirleticilerin çevrede dağılım hızı ve dağılma uzaklığını belirleyen özellikler.

Kirletici emisyonların oluşumu sınırlı da olsa, gaz türbinlerindeki yüksek hammadde miktarı bu kirleticilerin seviyesini belirlemektedir. CO, NO_x ve (UHCs)'ın emisyon seviyeleri operasyon şartlarına bağlıdır [17]. Hava/yakıt oranları ile emisyon seviyesi değişimi Şekil 3.2'de gösterilmektedir.



Şekil 3.2: Kirletici emisyon seviyelerinin hava/yakıt oranına bağımlılığı [17]

Yanma prosesi tamamlanmadığında, CO ve UHC'ların oluşumuyla sonuçlanan yakıtın kısmi oksidasyonu meydana gelir. Bu durum yakıt oranının fazla, oksidanın az olmasının bir sonucudur. Hava/yakıt oranı arttığında ise NO_x oluşumu hızla artmakta, CO ve UHC oluşumu yakıt azlığından dolayı düşmektedir.

3.1.1. Kükürt oksit

Renksiz ve keskin kokulu olan kükürt oksitler, endüstriyel proseslerden ve kükürt içerikli fosil yakıtlarının yanması sonucu oluşmaktadır. Bu durum genellikle kömür ve petrol gibi yakıtlar için söz konusudur. Fakat, doğal gaz gibi gaz halindeki yakıtlar da eser miktarda kükürt içerirler. Yanma koşulları altında oluşan temel kükürt oksit yapısı SO_2'dir. Bu kirleticilerin majör etkisi asit yağmurları olup, yüksek konsantrasyonlarda insanlarda nefes darlığına sebep olurlar [6].

3.1.2. Azot oksit

Yanma kaynakları sonucu üretilen en önemli kirleticilerden birisi azot oksitlerdir. Çevresel etkileri ozonun azalması, asit yağmurları ve duman oluşumu olarak bilinmekte olup, yanma sonucu oluşan kirleticiler arasında araştırılan ve minimize edilmeye çalışan önemli bir türdür [6].

NO_x'ler renksiz ve kırmızımsı kahverengi arasında renge sahip olan gazlardır. En çok atmosfere bırakılan iki türü NO ve NO_2'dir. Bu kirleticilerin ana kaynakları hareketsiz yanma (güç üretim tesisleri), hareket eden kaynaklar ve atmosferik reaksiyonlardır [6]. Üç farklı mekanizmaya göre üretilebilirler: yakıt, prompt ve termal. Yakıt NO_x, yakıt bileşiminde tutulan azotun oksidasyonuyla üretilirken, prompt NO_x genellikle hidrokarbon yakıtça zengin alevde yanma odasında oluşmaktadır. Termal NO_x atmosferik azotun ana mekanizması 1100ºC üzerinde olan oksidasyonuyla oluşur. Termal NO_x üretim hızı hemen hemen alıkonma zamanına bağlıdır. Ayrıca, oluşum hızı alev sıcaklığıyla eksponansiyel bir artış göstermektedir [17].

Yanma sonucu oluşan bu majör kirleticiler hem çevreye hem de insan sağlığına zarar vermektedir. Bunun yanında su ve toprakta nitrik aside dönüşerek bu alanların asiditesini arttırırlar. NO_x ayrıca hidrokarbon ve güneş ışığı içeren bir reaksiyon yoluyla ozon oluşumuna sebep olurlar. Oluşan ozon, hayvanlar ve bitkiler için tehlikeli olup, ekinlerin ve ormanların da büyük zarar görmesinden sorumludur [16].

3.1.3. Karbon monoksit

CO, renksiz ve kokusuz olarak bilinen, kandaki hemoglobin moleküllerine güçlü bağlar yaparak toksik bir özelliğe sahip olan gazdır [6]. CO'in küçük bir miktarı bile kandaki oksijenin yükseltmesini azaltarak, insanları kalp ve karaciğer problemleriyle etkileyebilmektedir. Kirleticinin çoğu, yakıtın tamamlanmamış yanmasından oluşur ve yanma hücresinin sıcaklığı düşük olduğunda yüksek seviyelere ulaşır. Yakıtça zengin yanma sistemlerinde çok miktarda oluşabildikleri gibi, yakıtça düşük ve tam yanmanın gerçekleşmediği durumlarda da çok miktarda üretilebilmektedirler [6,16].

Hava kirliliği kaynakları ya insan yapımı ya da doğaldır. Yukarıda anlatılan emisyonlar, insan yapımı olan ve yanmanın tam etkin gerçekleştirilemediği durumlarda fazlasıyla oluşan kirleticilerdir. İnsan kaynaklı olan kirleticilerde odaklanılan nokta, bu kaynakların insan ve çevre sistemini etkilemeyecek şekilde nasıl kontrol edilmesi gerektiğidir.

4. KATALİTİK YANMA

Küresel enerji ihtiyacının % 90'ı fosil yakıtlarının yanması sonucu üretilmektedir. Kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlarının tümü 3. Bölümde belirttiğimiz kirleticileri atmosfere salmaktadır. Bu yüzdendir ki yanma son çeyrek yüzyılda araştırılan en önemli proseslerden biridir. Bunun iki sebebi vardır; kirliliği azaltmak ve güç üretimini etkin kılmaktır. Bu hem yakıtların sınırlı olması, hem de enerji tasarrufu açısından önemli bir konudur.

Dünya petrol rezervlerinde azalma olduğundan, enerji üretiminde üzerinde durulan konuların büyük bir kısmı alternatif enerji üzerine olmuştur. Enerji üretiminde doğalgazdan optimum fayda elde etmek ve verimli proseslerini bulmak için geniş çapta çalışmalar yapılmıştır [4]. Büyük çoğunluğu metandan oluşan doğalgaz, diğer fosil yakıtlara nazaran yandığında daha az kirletici oluşturmaktadır.

19. yüzyılın başlarında, Humphrey Davy'den kömür madenin kullanıldığı güvenli bir lamba dizayn etmesi istendi. O zamanlar kömür gazı olarak adlandırılan metan, yeraltındaki kömür madenlerinde kayda değer miktarda bulunuyordu. Davy yaptığı çalışmalarda şunu fark etti "oksijen ve kömür gazı sıcak tel ile temas ettiğinde alevsiz birleşti, telin tutuşmasını ve kendi yanmasını sürdürmesini sağlayacak yeterli ısıyı üretti". Davy tarafından kullanılan platin tel metanın tam yanmasını sağlayacak katalitik özelliği sergiliyordu [3,18]. Davy'nin güvenli lambası, kuzeni Edmond Davy'nin platin ile yaptığı çalışmalar ışığında Döbereiner'in yaptığı çalışmaların katalizör buluşuna önemli bir katkı sağlaması (özellikle pnömatik gaz çakmağı buluşu), katalizör ve yanma kavramını birbirine bağlamıştır [18,19].

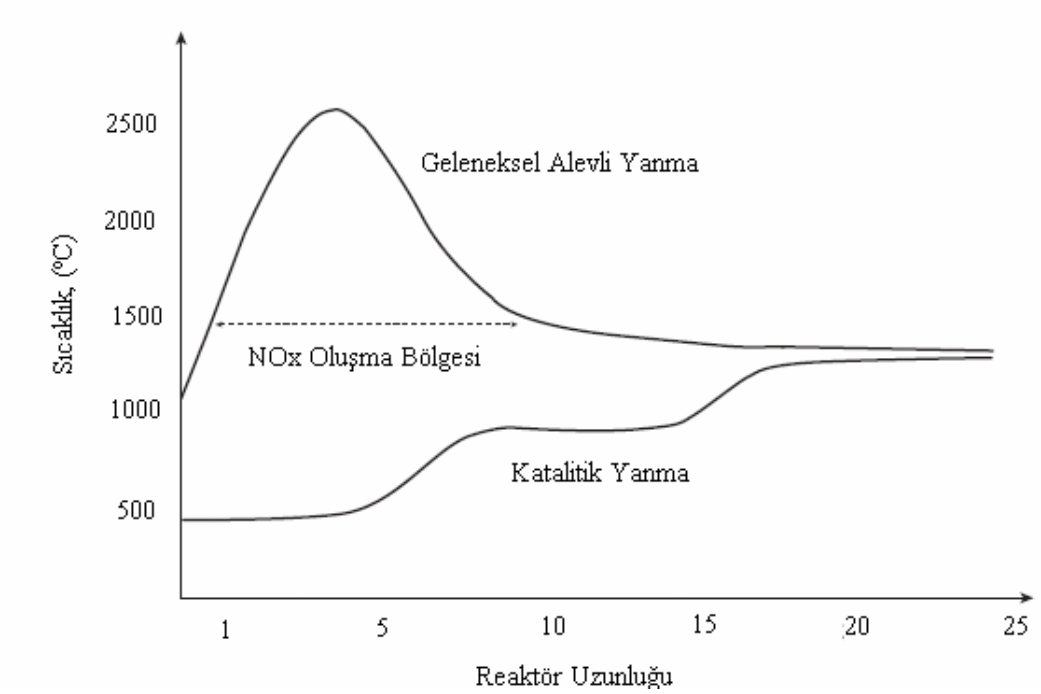
Katalitik yanma, bir katalizör yüzeyinde yanabilen bir bileşenin oksidasyonunu tam olarak gerçekleştirebilmesi olarak tanımlanabilir [19]. Katalitik yanma ile geleneksel alevli yanma arasındaki farkları şu şekilde açıklayabiliriz:

- Katalitik yanma alevsiz bir prosesken, geleneksel yanma bir alevin varlığında meydana gelir.
- Katalitik yanma genellikle geleneksel yanmadan daha düşük bir sıcaklıkta ilerler.
- Katalitik yanma azot oksidasyonunun daha düşük seviyeleriyle sonuçlanır.
- Geleneksel yanma yalnızca iyi belirlenmiş yakıt/hava oranlarında tanımlanabilirken, katalitik yanmada bu şekilde sınırlamalar yoktur.
- Katalitik yanma reaktör dizaynında daha az sınırlamalar getirir [18,19].

Geleneksel alevli yanma "ateş ocağı" olarak da bilinen özel bir odada veya fırında gerçekleşir. Alevi geliştirmek ve yüzeylerde alev vurmasından kurtulmak için yeterli genişlikte yanma odası olmalıdır, ki bu da büyük odalara gereksinimini ortaya çıkarır. Eğer yanma odası bir ısıtıcı olarak kullanılıyorsa, ısı transferinin başlıca mekanizması alevden ısınan yüzeye radyasyon ile gerçekleşir [18].

Alevli yanmanın aksine katalitik yanma ne bir alev varlığına, ne bir kıvılcım veya pilot alev gibi tutuşturucu kaynağına, ne de yanabilirlik gereksinimine ihtiyacı vardır. Yalnızca kullanılan katalizöre bağlı olarak minimum giriş gaz sıcaklığı, tam yanmanın başarılabilmesinde yüksek katalizör aktifliği için gereklidir [18].

Bütün bunların yanında katalitik yanma çevresel etkileri bakımından da alevli yanmaya göre oldukça iyi bir alternatif sistemdir. Düşük NO_x emisyonlarından dolayı, gaz türbinlerinde güç üretiminde katalitik yanma uygulamalarına büyük bir ilgi vardır. Alevli yanma ile katalitik yanma sistemlerinin sıcaklık profil kıyaslaması Şekil 4.1'de verilmektedir.



Şekil 4.1: Katalitik ve geleneksel yanmanın sıcaklık profilinin kıyaslanması [15]

Uygun bir katalizör kullanımıyla, heterojen kataliz reaksiyonu, homojen gaz fazı yanmasına göre düşük aktivasyon enerjisi ile devam eder. Örneğin propanın heterojen yanmasında aktivasyon enerjisi 40 - 80 kj/mol iken; homojen yanmada 100-200 kj/mol arasındadır [3].

Katalitik yanma düşük ve yüksek sıcaklıklarda katalitik yanma olarak iki kategoride incelenmektedir.

Düşük sıcaklıklarda katalitik yanma (LTCC) 300ºC ile 500ºC arasında uçucu organik bileşikleri (VOC) elimine etmek için kullanılır. Bu proses ayrıca ikincil yanma prosesi olarak da bilinmektedir. Formaldehit, benzen, toluen gibi buharlar ve etanol, butanol, metil izobütil keton gibi çözücülerin tümü platin veya paladyum katalizörleri varlığında 200 – 400ºC'de tamamen elimine edilebilir [3]. Yüksek sıcaklıklarda katalitik yanma (HTCC) ise, diğer bir adı birincil yanma prosesi, özellikle türbinlerinde kullanılır. Yakıt katalizör üzerinde ısı eldesi için yakılır veya direk kullanılır, ya da elektrik veya mekanik işe dönüştürülür. Bu uygulamalarda yüksek miktarlarda, >1000 ppm değerlerinde yakıt kullanılır. Ayrıca bu tip sistemlerde maksimum sıcaklıklar 1000ºC'nin üzerindedir [16,17].

4.1. Metanın Katalitik Yanması

Katalitik yanma, NO_x emisyonlarını minimum seviyelere indirgemek için gerekli olan reaksiyon mekanizması değişikliklerini sağlamada önemli bir potansiyele sahiptir. Doğal gaz ve sentez gazı son zamanlarda araştırmaların odak noktası olmuştur; yakıtların düşük emisyonlu olmaları ve güç üretilen gaz türbinlerinde tercih edilmeleri bundan dolayıdır [20].

Doğal gazın ana bileşeni olan metan bazı endüstriyel proseslerde yan ürün olarak oluşur ve sera gaz etkisi karbondioksitten kat kat yüksektir. Metanın inert doğası homojen oksidatif bozulmasının düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesine engel olur. Fakat metan yanmasının etkinliği, reaksiyonu bir katalizör varlığında sürdürerek arttırılabilir [4]. Metanın toplam oksidasyon reaksiyonu şu şekildedir:

$$CH_4 + 2O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2\,H_2O \qquad \Delta H_R = -802\ kJ\ mol^{-1} \tag{4.1}$$

Metanın yüksek ekzotermikli yanma mekanizması, katalitik yanmada değişmediğinden reaksiyon sunucu açığa çıkan ısı da değişmez [19].

Katalitik metan yanması, katalizör yüzeyi üzerinde metan ve oksijen reaktanının oksidasyonu tam olarak gerçekleştirdiği bir prosestir. Bu proses alevsiz bir ortamda bulunduğundan geleneksel yanmaya göre daha düşük sıcaklıklarda ilerler. Düşük çalışma sıcaklığından dolayı daha az NO_x emisyonları üretir.

Katalitik yanmada uygun katalizör seçimi önemli bir konudur. Bu yüzden, katalitik yanmada kullanılan katalizörlerin tarihsel gelişimi, katalizör seçimi ve hazırlama koşulları hakkında da bilgi sahibi olalım.

5. KATALİZÖR

"Kataliz" kelimesi ilk defa 1836 yılında Berzelius tarafından türetildi. Yunancadan türeyen bu kelime "loosing down" anlamına gelmektedir. Berzelius o zamanlar kimyasal maddelerin reaktifliğini etkileyen özel güçler olduğunu düşünürdü. Bunu katalitik kuvvet olarak tanımladı. Fakat var olduğuna dair herhangi bir kanıt, moleküler seviyede reaksiyon hızlarının bilgisi yoktu. Bu anlaşılması güç, esrarengiz bir olaydı [21,22].

Katalizör, bir maddenin küçük bir miktarıyla kimyasal reaksiyonun hızlandırılmasıdır; çok az bir kısmı reaksiyon içinde yer alsa bile, reaksiyon sonunda değişmeden çıkar [23]. Bunu alternatif bir reaksiyon yoluyla gerçekleştirir ve katalizörsüz reaksiyona göre daha düşük aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyar. Katalizör kimyasal reaksiyona katılır ve zamanla aktivitesini kaybetse de reaksiyon sonunda değişmeden kalır [18].

Kataliz işlemini homojen ve heterojen olarak ikiye ayırabiliriz:

- Aynı sıvı veya gaz faz içinde yer alan katalitik prosesler homojen kataliz olarak sınıflandırılır [24]. Diğer bir ifadeyle, katalizör ve diğer reaktanların tümü çözelti içindedir ve katalitik reaksiyon sıvı faz içinde yer alır [25]. Homojen katalizörlerin genellikle kimyasal bileşimleri iyi tanımlanmıştır. Bu tip katalizörler reaktanlarla birlikte reaksiyon ortamında moleküler dağılma gösterirler. Mineral asitler ve rodyum karbonil kompleks gibi geşiç metalleri homojen katalizörlere örnektir [24].

- Heterojen kataliz birkaç faz arasında yer alır. Heterojen katalizde, eğer katalizör gözenekli bir katı ise, reaktanlar ilk olarak katalizör yüzeyine taşınmak zorundadır [24]. Genellikle katalizör katı, reaktanlar sıvı veya gazdır. Gaz

fazında olan reaktanlar katalizör üzerinden geçerler. Sıvı faz reaksiyonlarında ise katalizör çözelti içinde çözünmeyen bir katı olur.

5.1. Metanın Katalitik Yanmasında Kullanılan Katalizörler

30 yıl ve üzerinde, metanın ve hafif hidrokarbonların katalitik yanması pek çok araştırmaların temel konusu olmuştur. Burada hedef, düşük sıcaklıklarda reaksiyona izin veren uygun materyalleri bulmak ve hem yüksek sıcaklıklara ulaşmaya, hem de belirli yanma ürünlerinden meydana gelen korozif atmosfere dirençli malzemeyi üretmektir [26]. Yanmada kullanılan katalizör sistemi genellikle aktif bir bileşenden ve destekten meydana gelir [4]. Metanın tam oksidasyonu, ya soy metallerle ya da metal oksitlerle gerçekleştirilebilir. Katalizörlerin tüm türleri, katalitik yanma uygulamalarını geliştirmek amacıyla geniş ölçüde çalışılmıştır [27]. Bu yüzden katalitik sistemlerde, katalizör kombinasyonu ve çeşitliliğinin çok fazla olması onları sistematik olarak kategorize etmeyi güçleştirmektedir. Metan yanmasında kullanılan katalizörleri soy metaller (Pd, Pt, Rh ve Au) ve metal oksit katalizörleri (tekli metal oksitler, perovskitler, az miktarda faklı metal ilave edilmiş metal oksitler ve hekzaalüminatlar) olarak ayırabiliriz [4].

5.1.1. Soy metaller

Yanmaya yönelik yapılan çalışmaların çoğunu soy metaller içerir. Platinyum grup metallerinden bazı elementler hidrokarbon oksidasyonunun yanı sıra hidrojen ve karbon monoksit oksidasyonunda da üstün yeteneklere sahiptir. Soy metallerin yüksek aktivitesi, gaz türbin uygulamalarında onların mükemmel bir aday olduğuna işaret etmektedir [3]. Değişik soy metaller arasında Pd ve Pt diğer soy metallerin yüksek uçuculuklarından dolayı, düşük karbon sayılı alkan yanmasında geniş ölçüde araştırılmışlardır [4]. Soy metallerden Pd metanın fakir yakıtlı yanmasında en aktif yanma katalizörü olarak düşünülebilir. Pt da özellikle yüksek karbon sayılı alkanlarda etkili bir yanma katalizörüdür[17]. Ayrıca sinterleşmeyle deaktivasyona dayanıklılığı Pd'e göre daha azdır ve sülfür zehirlenmelerine karşı daha az duyarlıdır. Bunun yanı sıra Pt, Pd ve Rh'ye göre metan yanmasını daha yüksek sıcaklıklarda tamamlamaktadır; yani aktifliği daha düşüktür [28].

Soy metallerin metal oksitler üzerindeki temel avantajları daha yüksek spesifik aktiviteye sahip olmalarıdır ki bu özellikleri onları hidrokarbonların düşük sıcaklıklarda yanma proseslerinde en iyi aday yapmıştır. Bu avantajları özellikle metan yanması durumunda önemlidir; çünkü metan kararlı yapısından dolayı, yakılması en zor olan hidrokarbondur [27]. Çoğunun yüksek katalitik aktivite ve 500ºC altında sülfür zehirlenmesine karşı dirençli olmaları, soy metalleri metal oksit katalizörlere göre kullanışlı kılmaktadır. Fakat metal oksit katalizörlerin daha ucuz olması bu alanda onları çekici hale getirmiştir [4].

5.1.2. Metal oksitler

Soy metallerin azlığı ve ekonomik etkenler yanma uygulamalarında alternatif materyallerin araştırılmasını zorunlu kılar [4]. Pt ve Pd gibi soy metallerin düşük ve orta dereceli sıcaklıklarda çalışması, yüksek sıcaklıklarda dayanıklı olmaması metal oksitlerin araştırılmasında bir diğer etkendir. Yüksek sıcaklıklar reaksiyon hızını arttırır; bu da metal oksitler gibi daha düşük aktiviteyle katalizörlerin kullanımını mümkün kılar [16]. Metal oksitler, soy metallere göre nispeten daha ucuz olmaları ve ayrıca N-içerikli yakıtlardan oluşan NO_x'leri önleyici özellikleriyle bilinirler. Fakat daha düşük katalitik aktivite ve yüksek light-off sıcaklıkları gibi dezavantajları vardır. Farklı metal oksit tipleri arasında perovskit tipi oksitler en fazla gelecek vaat eden metal oksitlerdir [4].

Genel olarak, yüksek oksidasyon aktivitesi metal iyonların tipik redoks sistemlerde değişken değerliklerine gereksinim duyar [3]. Bakır, kobalt, mangan ve krom oksitler aktif yanma katalizörleri olarak bilinirler. McCarthy v.d. metan oksidasyonunda metal oksit katalizörlerin aktivitesini $Co_3O_4 > CuO > NiO > Mn_2O_3 > Cr_2O_3$ olarak sıralamıştır. Golodits, tekli oksitlerin yüzey alanları ile birlikte, toplam metan oksidasyonundaki aktivitelerinin $PdO >> Co_3O_4 > Mn_2O_3 > MnO_2 > CuO > NiO > Fe_2O_3 > Cr_2O_3 >> CeO_2$ şeklinde düştüğünü göstermiştir [4].

Metal oksitlerin çoğu 1000ºC'nin üstünde sinterleşmektedir ve bu katalizörlerin iyi bir dağılımını sağlamak için desteklenmeleri (örneğin; alümina, zirkonyum ve silika) gerekmektedir [16].

Benzersiz termal özellikleriyle hekzaalüminatlar, yüksek sıcaklık katalitik yanma uygulamalarında en umut verici materyallerden biridir. Genel formülleri $AAl_{12}O_{19}$ olan bu katalizörlerde, A elementi alkali veya alkali toprak metalidir. A pozisyonundaki katyonun iyonik çapı ve değerliği hekzaalüminatların kristal yapısına karar vermektedir [4].

Perovskit tipi metal oksitler (ABO_3) B pozisyonunda geçiş metali içeren, hidrokarbonların katalitik yanmasında termal dayanıklılıkları ve aktiflikleri ile son yıllarda dikkatleri üzerine çekmektedir [29]. A ve B metallerinin başka iyonlarla yaptığı yer değiştirme yapının genel formülünün $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3+/-\delta}$ olacak şekilde değişmesine ve bu sayede çok farklı kompozisyonlarda perovskit eldesine olanak sağlar. δ nonstokiyometri sonucu oluşan fazla / eksik oksijendir.

Perovskit tipi katalizörler yaptığımız çalışmanın temel girdisi olduğundan Bölüm 6'da geniş olarak incelenmiştir. Şimdi metan oksidasyonunda kullanılan bu katalizörlerin hazırlama yöntemleri hakkında kısa bir bilgi sahibi olalım.

5.2. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

Katalizörler genellikle iki ve daha fazla bileşenden oluşmaktadır. Katalizör bileşimine karar verildikten sonra, üretiminin değişik deneysel çalışmalarla sıcaklık, pH, aktif faz gibi belirli parametrelerden etkilendiği bilinmektedir. En iyi katalizör hazırlama yöntemleri bile çok karmaşık olup, formülü tam olarak verilmemekle birlikte, iyi bir kimyasal bilgi gerektirmektedir.

Katalizör hazırlamadaki temel hedefler şu şekilde sıralanabilir;

- Aktiflik,
- Seçicilik,
- Sinterleşmeye, kirlilik ve reaktantlar tarafından zehirlenmeye karşı dayanıklılık,
- Morfolojik özellikler,
- Mekanik dayanıklılık,
- Rejenerasyon özelliği,

- Yeniden üretilebilirlik,
- Maliyet [30].

Katalizör hazırlama yöntemleri çok faz çeşitlilik göstermekte olup, literatürde en fazla karşımıza çıkan prosedürler sol jel yöntemi, birlikte çöktürme yöntemi, alev proliz ve hidroliz yöntemi, katı-hal reaksiyonlarıdır.

5.2.1. Birlikte çöktürme yöntemi

Birlikte çöktürme yöntemi, endüstriyel katalizörlerde geniş ölçüde kullanılan seçici yollardan biridir. Bu yöntem, metal iyonlarının çözünemeyen metal tuzları formuna dönüşümünden faydalanır. Çözünebilen metal tuzları veya nitratlı formları bir çözücü içinde çözülür ve elde edilen çözeltiye çöktürücü ajanlar ilave edilir [16]. Prensipte aktif metal iyonları ve destek iyonları hidroksit veya hidroksi tuzları olarak çöktürülür. Bu teknikle aktif homojen başlatıcı madde dağılımı elde edilebilir. Fakat katalizör birikmesini kontrol etmek zordur ve tekrarlanabilirlik problemleri yaşanır [31].

5.2.2. Yanma sentezi yöntemi

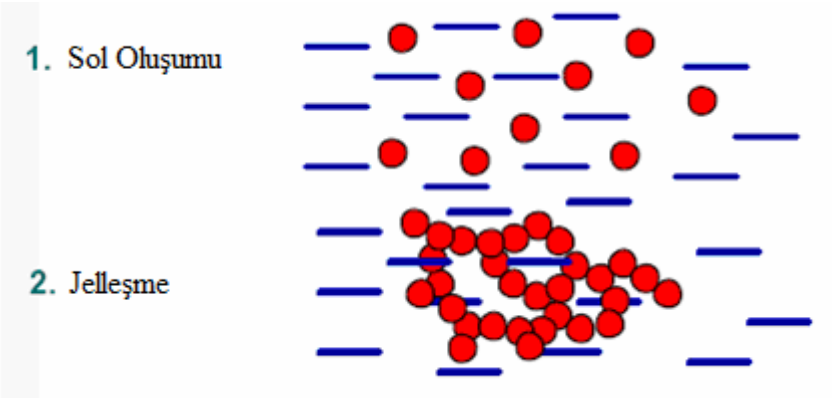
Yanma sentezi, oksit materyallerin hazırlanmasında basit bir yol ve düzgün dağılımın sağlandığı, istenilen partikül boyutunun elde edilebileceği çekici bir yöntemdir. Bu prosesle hızlı ve yüksek saflıkta ürün elde edileceği gibi, tasarlanan kompozisyon ve yapıda homojen ve kristal ürün eldesi de söz konusudur [32]. Yanma sentezi, metal tuzları ve uygun organik bir yakıt arasında gerçekleşen ekzotermik ve hızlı kimyasal reaksiyonun avantajlarına da sahiptir. Sentez için gerekli olan ısının çoğu kendi reaksiyonuyla sağlandığından, reaktanlarının yalnızca asıl faz oluşumu için gerekli olan sıcaklıktan daha az bir sıcaklığa ısıtılmaya ihtiyacı vardır [1]. Bu yöntemle, yüksek yüzey alanlarına sahip malzemeler elde edilebilmektedir [1,32].

5.2.3. Alev hidroliz yöntemi

Alev hidrolizi yöntemi, başlatıcı tuzların asetat veya nitratlı formlarının belirli çözgenlerle çözülmesi ve oluşan çözelti buharının alev içine taşınması, su buharı ile metal tuzlarının alev ortamında reaksiyonuyla oluşan partiküllerin, uygun yöntemlerle toplanması aşamalarını içerir. Alev hidrolizi yöntemi ile yüzey alanı yüksek ve buna bağlı olarak aktivitesi oldukça iyi malzemeler sentezlenebilmektedir. Alev sıcaklığı 1200 ile 1800ºC'ye kadar çıktığından oluşan malzemenin termal dayanıklılığı oldukça iyidir. Bu yöntem ile yüksek yüzey alanına sahip malzeme sentezi gerçekleştirmek mümkündür [33-35].

5.2.4. SG (Sol Jel) yöntemi

Sol jel yöntemleri farklı hazırlama teknikleri içermektedir; fakat hepsinde amaç bazı safhalarda jel formunu oluşturmaktır. Bu prosesin temel prensibi, 1 nm'den 1 mikrona kadar katı partiküllerin sıvı içinde sol oluşturması ve devamında oluşturulan çözeltinin jel formuna geçmesi için yoğuşturulması işlemlerini içerir. Burada "sol" sıvı içinde koloidal katı taneciklerin kararlı bir süspansiyonunu, "jel" ise koloidal parçacıkların çöktürülmesiyle elde edilen çökeleğe denir. Jel, katı ve sıvı arasında bir ara fazdır [36].



Şekil 5.1: Sol-jel yönteminde sol ve jel oluşumu [30]

SG yönteminde alkoksitler en sık kullanılan başlatıcı materyalleridir. Bunun yanında metal oksitler de kullanılmaktadır. Alkoksitlerin sol jel kimyası metal alkoksitlerin hidrolizi, oksijen köprülerinin oluşumu ve hidroksi köprülerinin oluşumu

reaksiyonlarını içermektedir [31]. Bu yöntem iyi kristalitede ve nano büyüklükte malzeme eldesi sağlar.

Farklı metotlarla elde edilebilen inorganik sol ve jeller, bir sıvı ortamda çözünebilen kimyasal reaktanlardan direkt olarak sentez edilebilir. Son inorganik sol veya jelde bulunan katyonu içeren kimyasal reaktan, kimyasal başlangıç maddesi olarak adlandırılır. Bunların kimyasal dönüşümleri karmaşıktır. Tüm bu reaksiyonlar yoğun koloidal taneciklerin dispersiyonu ve onların jeldeki aglomerasyonundan sorumludur [36]. Sol Jel yönteminin basamakları ve önemli parametreleri Tablo 5.1'de verilmektedir.

Tablo 5.1: Sol jel prosesinin önemli parametreleri ve çeşitli adımları [31]

Adım	Amaç	Önemli parametreler
Çözelti kimyası	Jel formunu elde etmek	Başlatıcı maddelerin cinsi, Çözücü cinsi, pH, Su içeriği, Başlatıcı madde konsantrasyonu, Sıcaklık
Yaşlandırma (Aging)	Özellikteki değişimlere maruz kalmak için jel oluşumuna izin vermek	Zaman, Sıcaklık, Sıvının kompozisyonu (örneğin pH), Çevre yaşlandırması (örneğin nem)
Kurutma	Jelden çözücüyü uzaklaştırmak	Kurutma metodu, Sıcaklık ve ısıtma hızı, Zaman
Kalsinasyon	Katının fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirmek	Sıcaklık ve ısıtma hızı, Zaman, Gaz halindeki çevre (örneğin reaktif gazlar, inert gazlar)

Önceden de belirttiğimiz gibi bu yöntem farklı aşamalarda jel oluşumuna izin vermektedir. Kullanılan başlatıcı tuzlarının cinsine göre, çözücü ve çöktürücü malzeme türü değişmektedir. Sol jel alkoksit prosesi ve sol jel sitrat prosesi olarak yöntemi ikiye ayırmak mümkündür [37]. Sol jel yönteminin avantajlarını şu şekilde sıralayabiliriz:

- Yüksek saflık sağlaması,
- Moleküler seviyede çok çeşitli kompozisyonlarda malzeme sentezine izin vermesi,
- Düşük sıcaklıklarda çalışılabilmesi,
- Gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımı gibi fiziksel özellik değişimine olanak sağlaması [31].

Sol jel sitrat yöntemi atomik seviyede bileşenlerin homojen karışımına izin vermesi ve jel formundan film veya lif oluşumunu mümkün kılması gibi potansiyel avantajlara sahiptir [38]. Ayrıca kullanılan sitrik asit, tasarlanan bileşimlerin iyi bir stokiyometrik kontrol, ince bir partikül boyut dağılımı elde etme ve kalsinasyon için kısa periyotlarda düşük sıcaklıklarda çalışmaya olanak sağlar [39].

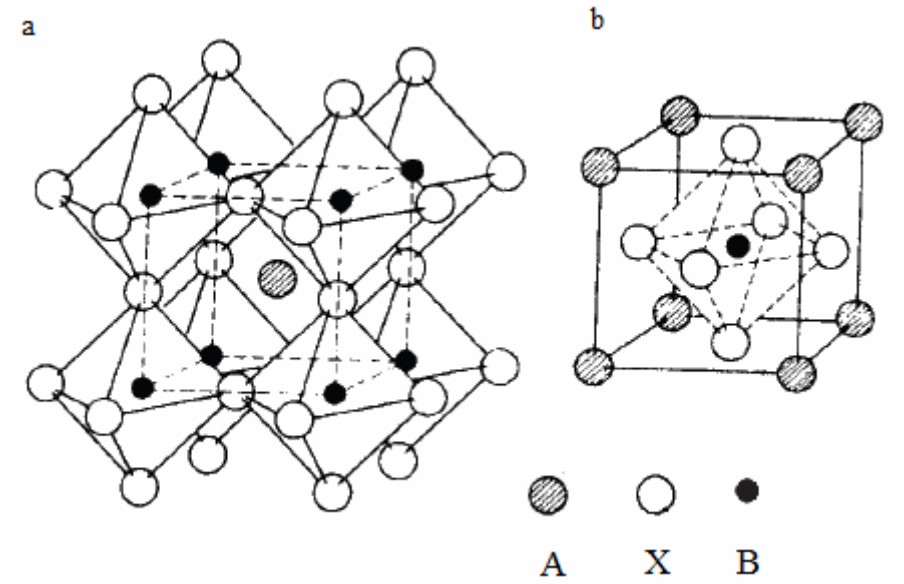
Sol jel sitrat yöntemi temel olarak nitratlı formdaki metal tuzların uygun çözelti ile (genellikle su) çözülmesi, sitrik asit ilavesi, pH ayarlamasıyla birlikte sol oluşumu, sol'un jel kıvamına geçmesi için gerekli kondenzasyon işlemlerinin gerçekleştirilmesi ve katalizör oluşumu için kalsinasyon işlemlerini içermektedir [40-43].

6. PEROVSKİT

Perovskit tipi oksitler genel formülleri ABO_3 yapısında olan karışık metal oksitlerdir. A iyonları nadir toprak metalleri, toprak alkali metaller, alkali ve Pd^{2+} veya Bi^{3+} gibi iskeletin dodekahedral tarafını dolduran diğer büyük iyonlar olabilir. B iyonları 3d, 4d ve 5d değerlikli geçiş metal iyonları olup, yapının sekizgen tarafındadırlar [44].

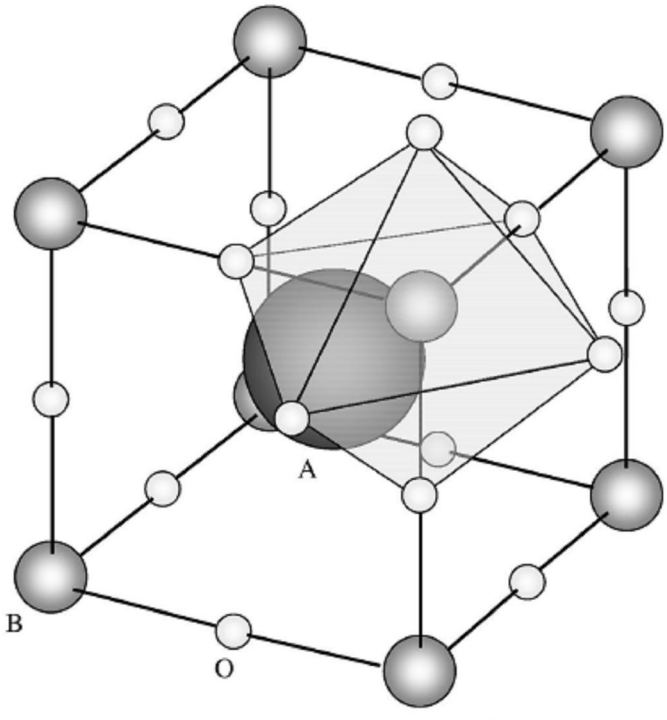
Yapısal formülleri $CaTiO_3$'e benzediğinden bu gruptaki bileşimlere perovskit adı verilir. Bu materyaller ilk olarak fiziksel özelliklerinin önemi, piroelektrik, manyetik ve elektrooptik etkilerinden ötürü çalışıldılar [45,46]. Perovskitlerin katalizör olarak kullanıldığı ilk çalışmalar 1952 ve 1953 yıllarında Parravano tarafından yürütüldü ve CO katalitik oksidasyon hızının $NaNbO_3$, $KNbO_3$ ve $LaFeO_3$ yapılarındaki ferroelektrik geçişlerden etkilendiğini gözlemledi. CO oksidasyonunda benzer bir etki de $La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ yapısındaki ferromegnetik geçişlerde görüldü. Yıllar sonra, Dickens ve Whittingham oksijen atomlarının alkali metal tungsten bronzlarının yüzeyinde M_xWO_3 (M=Li, Na veya K) birleştiğini raporladı. Daha sonra Meadowcraft $LaCoO_3$ yapısını yakıt pillerinde oksijen elektrotu olarak uygulanabilirliğini buldu. Libby ve Pedersen, Meadowcraft'un çalışmalarından da yararlanarak kobalt perovskitlerin C_4 hidrokarbonların hidrojenasyon aktivitesi üzerine çalışmaları sürdürdüler ve bu oksitlerin otomobil egzoz oksidasyon katalizörü olarak uygulanabileceğini vurguladılar [46].

Genellikle perovskit tipi oksit, katyonların geniş iyonik radyüslü, 12 koordinasyonlu oksijen atomlarında A kenarlarını ve katyonların küçük iyonik radyüslü, 6 koordinasyonluları da B kenarlarını tutan ABO_3 tipi bir kristal yapı içerir. A ve O formları kübik kapalı bir paket formundadır, B ise paket tipinde sekiz yüzeyli boşluklar içeren bir yapı içermektedir [47].



Şekil 6.1: ABX_3 ideal perovskit yapısı: (a) katyon A veya (b) katyon B birim hücrenin merkezinde görüntüsü [46]

İdeal perovskit yapısı kübiktir [46,48]. A daha büyük bir katyon, B daha küçük bir katyon ve X bir anyondur. X pozisyonunda genellikle oksijen iyonu bulunmaktadır.



Şekil 6.2: ABO_3 tipi perovskit yapısı: A, B ve O iyonları konumu [47]

Şekil 6.1 ve 6.2 perovskit yapısının iskeletini oluşturan sekizgen birimlerin köşe paylaşımlarını göstermektedir. Buradan da görüldüğü gibi yapının merkezine A

katyonu yerleşmiştir. Alternatif olarak yapıda B katyonunun da merkeze yerleşebildiği görülmektedir (Şekil 6.1, b). Perovskit yapısı böylece ReO_3 tipi kafesi ile bir üstyapıdır ve A katyonunun BX_3 sekizgen yapısının içine girişiyle biçimlendirilir [46].

Metalik elementlerin çoğu A ve B iyon boyutları (r_A>0.90 Aº, r_B>0.51 Aº) tolerans faktörü olarak adlandırılan sınırlamaya uyduğu sürece perovskit yapısı içinde sabittir [40,45,46]. Goldschmidt, geometrik faktörlerin temeline dayanarak bir tolerans faktörü içinde iyonların boyut tolerans limitlerini tanımladı:

$$t=(r_A+r_X)/(\sqrt{2}(r_B+r_X)) \quad (6.1)$$

Burada r_A, r_B ve r_X her bir iyonun yarıçaplarıdır [46]. İdeal bir perovskitin geometriksel olarak, D(A-O)'nun yani A-O bağının uzunluğunun, D(B-O) yani A-O bağının uzunluğuna oranı √2:1'dir. Bundan dolayı, eğer bağ uzunluğu kabaca iki iyonik yarıçapın toplamı kabul edilirse, ideal perovskit yapısında t değeri 1'e eşit olmalıdır. Fakat Goldschmidt deneysel olarak kübik perovskitlerin çoğunun t değerini 0.8-0.9 bulmuştur [49]. Tablo 6.1 perovskit yapısında A ve B pozisyonunda bulunan metallerin iyonik çaplarını göstermektedir.

Tablo 6.1: ABO_3 perovskit iskeleti oluşturan A ve B konumundaki iyonların yarıçapları [44]

DODEKAHEDRAL A KONUMU (Aº)			OKTAHEDRAL B KONUMU (Aº)		
La^{3+}	1.22	1.32	Ti^{3+}	0.76	0.67
Ce^{4+}	1.02	0.97 (VIII)	Co^{3+}	0.63	0.61
Ag^{+}	1.40	1.30 (VIII)	Ni^{3+}	0.62	0.60
Sr^{2+}	1.23	1.44 (IX)	Mn^{4+}	0.56	0.54
Ca^{2+}	1.08	1.35	Mg^{2+}	0.66	0.72
Na^{+}	1.06	1.32	Cu^{2+}	0.72	0.73
Ba^{2+}	1.46	1.60	Fe^{3+}	0.64	0.64
K^{+}	1.45	1.60	Cr^{3+}	0.70	0.62

İyonik yarıçap gereksiniminin yanı sıra bir diğer koşul elektronötroliteyi tamamlamaktır. Bu da A ve B iyon yüklerinin toplamının X anyonları toplamına eşit olması demektir. Bu koşula $A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$ veya $A^{3+}B^{3+}O_3$ formlarının yük dağılımıyla ulaşılır [46, 49].

Perovskitler katalitik uygulamalar ve kataliz çalışmalarında temel materyallerdir. Yapılan çalışmaların çoğu, katalitik aktivite ve yüzeyin kimyasal ve fiziksel özelliklerini, karışık oksitlerin bulk yapısı arasındaki ilişkiyi açıklamak için denenmiştir. Perovskit katalizörlerin avantajları aşağıdaki şekilde özetlenmiştir:

- Bileşimlerin ve bunları oluşturan elementlerin geniş çeşitliliği temel yapıyı değiştirmez.
- Bulk yapı karakterize edilebilir. Bu iyi tanımlanmış yapının avantajı, yüzeyin iyi tanımlanabilmesine olanak sağlamasıdır.
- Değerlik, stokiyometri ve boşluk geniş bir aralıkta çeşitlendirilebilir.
- Fiziksel ve katı faz kimyasal özellikleri üzerine geniş bir bilgi birikimi söz konusudur [47].

6.1. Perovskit Katalizör Dizaynı

Perovskit katalizörlerin katalitik performanslarının geliştirilmesi için amaçlanan tasarım stratejileri aşağıda verilmektedir:

- B-konumu elementlerin seçimi,
- Değerlik ve boşluk kontrolleri,
- B konumu elementlerin sinerjik etkileri,
- Küçük partikül oluşumuyla veya destek üzerine dağıtımıyla yüzey alanını geliştirmek [47].

6.1.1. B - Konumu elementinin seçimi

ABO_3 yapısında A pozisyonundaki element toprak alkali, B konumundaki element geçiş metalleri olduğunda oksidasyonun katalitik aktivitesi esas olarak geçiş metalleriyle belirlenir [47]. Perovskit yapısında, A ve B konumu elementleri için farklı oksidasyon durumlarıyla element yer değiştirmesi mümkündür. A pozisyonun yer değiştirmesi daha yüksek değerlik durumlarına ve/veya yük nötralitesini korumak için oksijen boşluklarına neden olur. Benzer oksidasyon durumu ve iyonik oranda B pozisyonunun başka bir iyonla yer değiştirmesi ise katalitik aktiviteyi arttırmasına

sebep olur. $BaB_yB'_{1-y}O_3$ perovskit katalizörü için B pozisyonunda Pd, Ce, Ti ve B' pozisyonunda Bi, Cu, Sb olduğu durumlarda katalitik aktivitenin metal-oksijen bağlarıyla ve B – B' pozisyonundaki katyonların indirgemesiyle oluşan serbest enerjiyle bağlantılı olduğu raporlanmıştır [50]. A konumunda La bazlı perovskit tipi katalizörlerde B konumundaki katyonun etkisi geniş ölçüde araştırılmış ve mangan, kobalt ve demir içeren perovskit yapılarının metan yanmasında çok aktif olduğu görülmüştür [51].

6.1.2. Değerlik ve boşluk kontrolü

Perovskit tipi katalizörler değişik katı çözeltilerinden tolerans faktörüne göre oluşabilmesine rağmen, kafes kusurları oldukça sık üretilmektedir. $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ ve $PdTi_{1-x}Zr_xO_3$ gibi perovskitlerin yanı sıra, perovskit tipi oksitlerin çoğunun kafes kusurları olduğu bilinir. 12 koordinasyonlu büyük A konumu katyonunun kısmen eksikliği, perovskit yapısındaki BO_3'ün kararlı sıralanışından kaynaklanabilir. Diğer taraftan, B konumu boşlukları, B konumu katyonunun büyük formal yüke ve küçük hacme sahip olmasından dolayı enerjik olarak daha az yeğlenen bir durumdur [47].

Ayrıca, perovskit kristalinde metal iyonları kural dışı boşluklara da sahip olabilir. Örneğin, $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ perovskit yapısında, tetravalent Co iyonları, A konumu içine bivalent Sr iyonlarının girmesiyle üretilir. Tetravalent Co değerlik olarak kararsız olduğundan, perovskit kafesinden oksijen bırakarak indirgenmeye müsaittir.

$$La^{3+}_{1-x}Sr^{2+}_xCo^{3+}_{1-x}Co^{4+}_xO_3 \longleftrightarrow La^{3+}_{1-x}Sr^{2+}_xCo^{3+}_{1-x+2\delta}Co^{4+}_{x-2\delta}\ O_3 + \delta/2\ O_2 \qquad (6.2)$$

(6.2) denklemi $LaCoO_3$ değerlik kontrolünün Sr yer değiştirmesi ile sağlandığını göstermektedir. Bu da, $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ yapısının indirgeme ve oksitleme kabiliyetinin $LaCoO_3$ kıyasla daha fazla olduğuna işaret etmektedir [47].

6.2. Hidrokarbon Yanmasında Perovskit Katalizörler

Libby ve Petersen ve Libby, oksidasyon katalizörleri olarak perovskitlerin potansiyel uygulamalarını öneren ilk araştırmacılardır. Yapılan çalışmalar, bu materyallerin özel davranışlarını oksijen türlerinin katalizör yüzeyinden kolaylıkla serbest bırakılabilmesiyle açıkladı [46].

Hidrokarbonların toplam oksidasyonunun perovskit katalizörlerinin yüzeyinde bir mekanizmayla gerçekleştiği bilinmektedir. Bu mekanizma, içerdiği oksijen türlerinin hidrokarbonlar tarafından tüketilmesi ve sürekli bir dönüşüm boyunca gaz fazından yükseltgenmesiyle oksijen türlerinin tekrar oluşumunu içermektedir. Perovsikte yapısında B konumundaki geçiş metali iki kararlı durum arasında yükseltgenip indirgenebilirse, oksidasyon katalizinde aktif bir rol oynar. Bunlardan birincisi O^{2-} iyonlarının O_2 gaz fazından kafes içine eklenmesidir, bu mekanizma elektron yakalanmasıyla gerçekleşir ($O_2 + 4e \longleftrightarrow 2O^{2-}$). Diğer mekanizma O radikallerinin oluşumudur. Burada kafes içindeki O^{2-} iyonlarından hidrokarbonlara bağlanabilir ($2O^{2-} \longleftrightarrow 2O + 4e$) [52].

Perovskitlerle kataliz işlemi dış yüzey (suprafacial) veya iç yüzey (intrafacial) mekanizmalarıyla ilerlemektedir. CO oksidasyonunda dış yüzeyler mekanizması için lantan mangan iskeletinde Mn^{4+} ve Mn^{3+} yapılandırması sağlanarak yüksek aktivite elde edilebilir [53].

Dış yüzey mekanizması, yüzey oksijenlerinin reaktanlarla etkileşmesiyle T<400ºC sıcaklıklarında ilerler. İç yüzey reaksiyonları ise T>400ºC sıcaklıklarda etkilidir ve redoks çevrimlerini içerir. Burada bulk oksijen yüzeye doğru göç eder, substratın oksidasyonu için uygun hale gelir ve gaz halindeki oksijen ile yer değiştirir (Mars-Van Krevelen mekanizması). Kristal yapı içindeki O^{2-} hareketliliği katalitik reaksiyon mekanizmasına karar verir [48].

Perovskit yapısının en dıştaki katmanlarından oksijenin salınımına katılan iki türlü oksijen vardır: α ve β oksijenleri. α oksijen, A konumu katyonların daha düşük değerlikteki iyonlarla yer değiştirmesi veya B konumu katyonlarının boşluklarıyla

oluşan O^{2-} boşluklarına yerleştirilir ve yüksek değerli komşu metal iyonlarının oluşmasıyla birlikte kafes yapıdan O^{2-} iyonlarının difüzyonunu içerir. Bu formun β oksijenlerine göre daha aktif olduğu bilinmektedir. β oksijen türlerine genellikle dış yüzey reaksiyonlarında başvurulur. Hem A ve B pozisyonunda yer değiştirmenin gerçekleştiği hem de ABO_3 olarak yer değiştirmenin olmadığı durumlarda β oksijen görülmektedir. Bu tip oksijenlerin kafes içine difüzyonuna A veya B iyonlarının difüzyonu da eşlik eder ve bu yüzden α oksijenine göre yüksek sıcaklıklarda aktivasyon gerçekleşir [48].

Yapılan sayısız çalışmalar, A konumunda lantanın başka bir iyonla yer değiştirmesiyle (örneğin $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$) oksijen nonstokiyometrik dereceye uyarıldığını ve kafes içinde oksijen hareketliliğini artırdığını göstermektedir. Bu özellik oksijence zengin tüm reaksiyonlarda ön koşul olarak kabul edilir [54].

6.3. Perovskit Katalizörlerin Kinetiği

Kinetik üzerine yapılan çalışmalar heterojen katalitik reaksiyonların mekanizmalarının anlaşılmasında güçlü bir destek olmaktadır. Soy metaller ve perovskitler üzerinde metanın yanma mekanizması ve kinetiği literatürde kapsamlı olarak çalışılmış ve bilgi birikimi oluşturulmuştur [55].

Sr yer değiştirmeli La-Mn, La-Fe ve La-Co oksit sistemleri yüksek oksidasyon aktiviteleri sergilemişlerdir. Bunlar arasınsa $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ katalizörü % 80 üzerinde dönüşüm göstererek Pt/Al_2O_3 kadar aktif olduğunu göstermiştir. Ayrıca, oksidasyon hızının CH_4 ve O_2 kısmi basınçları üzerinde bağımlılığı açıklanmış ve deneysel datalar varlığında ampirik hız denkliği aşağıdaki şekilde kurulmuştur:

$$r = k \,.\, P^m_{CH4} \,.\, P^n_{O2} \qquad (6.3)$$

Burada r metan oksidasyon hızını, m ve n sırası ile metan ve oksijenin reaksiyon mertebesini ifade etmektedir. $La_{0.8}Sr_{0.2}\ MO_3$ perovskit yapısında M pozisyonunda Co ve Mn ile % 20 üzeri metan dönüşümünün elde edildiği 450-650ºC arasındaki

sıcaklıklarda elde edilen m ve n değerleri Tablo 6.2'de gösterilmektedir. Ağırlıkça % 1 Pt/ Al_2O_3 değerleri referans olarak alınmıştır [46].

Tablo 6.2: Metan oksidasyon hızının metan ve oksijen kısmi basınçlarına bağımlılığı [46]

Katalizör	Sıcaklık (ºC)	Reaksiyon mertebesi	
		m	n
$La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$	450	1.0	0.6
	550	1.0	0.4
	650	0.9	0.3
$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO3$	450	1.1	0.5
	550	0.9	0.3
	650	1.0	0.2
% 1 Pt/ Al_2O_3	450	0.9	-0.5
	650	1.1	-0.3

Sonuçlar, reaksiyonun metanın kısmi basıncına göre birinci mertebeden olduğunu göstermektedir.

$La_{0.7}Ce_{0.3}FeO_3$, $La_{0.7}SrCe_{0.3}FeO_3$ ve $La_{0.7}Sr_{0.1}Ce_{0.2}FeO_3$ katalizörleri üzerinde incelenen metanın oksidasyon kinetiği 1. mertebe yaklaşımı yapılarak araştırılmıştır. Denklem 6.3 kullanılarak, elde edilen ln P_{CH4} – ln R ve ln P_{O2} – ln R grafikleri eğiminden m ve n değerleri hesaplanmış ve katalizörler metana göre yaklaşık birinci mertebe kinetik göstermiştir [56].

Perovskit katalizörleri üzerinde ilerleyen oksidasyon kinetiği dış yüzey ve iç yüzey reaksiyon mekanizmaları ile ilgilidir. Dış yüzey prosesinde reaksiyon hızı öncelikle, yüzey geçiş metal iyonlarının veya yüzey kusurlarının elektronik konfigürasyonlarıyla ilişkilidir. Aksine, iç yüzey prosesinde reaksiyon hızı geçiş metal iyonlarına yapışık oksijen boşluklarının termodinamik kararlılığıyla doğrudan bağlantılıdır. Bu mekanizma dış yüzey mekanizmasına göre yüksek sıcaklıklarda ilerler [56,57].

Hazırlanma yöntemleri, fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı olmasına rağmen, perovskit tipi katalizörlerin metan oksidasyonunda aktif bir rol oynadığı ve aktivasyon enerjilerinin 80-100kj/mol arasında değiştiği görülmektedir [56-59].

7. DENEYSEL ÇALIŞMA

Çalışmada, $La_xCe_yCo_{(2-x-y)}O_{3\pm\delta}$ ve $La_xAg_yCo_{(2-x-y)}O_{3\pm\delta}$ olarak, La, Ce, Ag ve Co içerikli, farklı stokiyometrilerde karışık oksit yapıları incelenmiştir. Böylece hem Ce ve Ag miktarındaki artışın, hem de Ag ile Ce katyonlarının yer değiştirmesinin katalizör yapısı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Hazırlanmış olan bileşimler ve kodları Tablo 7.1'de gösterilmektedir.

Tablo 7.1: Hazırlanan katalizörler ve bileşimleri

Katalizör Kodu	x değeri	y değeri	Katalizör Formülü
Kat-1	0.9	0.1	$La_{0.9}Ce_{0.1}CoO_{3\pm\delta}$
Kat-2	0.1	0.4	$La_{0.1}Ce_{0.4}Co_{1.5}O_{3\pm\delta}$
Kat-3	0.1	0.4	$La_{0.1}Ag_{0.4}Co_{1.5}O_{3\pm\delta}$
Kat-4	0.1	0.5	$La_{0.1}Ce_{0.5}Co_{1.4}O_{3\pm\delta}$
Kat-5	0.1	0.5	$La_{0.1}Ag_{0.5}Co_{1.4}O_{3\pm\delta}$

Katalizörlerin tümü sol jel sitrat prosedürüne uygun olarak hazırlanmıştır. Elde edilen toz katalizörlerin fiziksel yapıları BET, XRD ve SEM ile karakterize edilmiş ve aktiflikleri metan yanmasında test edilmiştir.

7.1 Materyal

7.1.1. Kullanılan kimyasallar

Katalizör hazırlama aşamasında ıslak yöntemde kullanılacak olan metal tuzları nitrat formundadır. Tablo 7.2'de kullanılan tuzların formülleri ve özellikleri belirtilmektedir.

Tablo 7.2: Kullanılan metal tuzları ve özellikleri

Kimyasal Madde	Formülü	Saflık	Kaynak	Molekül Ağırlığı (g/mol)
Lantan(III) nitrat hekza hidrat	$La(NO_3)_3.6H_2O$	% 99	Alfa Aesar	433,01
Seryum(III) nitrat hekza hidrat	$Ce(NO_3)_3.6H_2O$	% 98.5	Merck	434,23
Kobalt(II) nitrat hekza hidrat	$Co(NO_3)_3.6H_2O$	% 99	Merck	291,04
Gümüş nitrat	$AgNO_3$	% 99.8	Merck	169,87
Sitrik asit mono hidrat	$C_8H_8O_7.H_2O$	% 99.5-100.5	Merck	210.14
Amonyum karbonat	$CH_6N_2O_7.CH_5NO_3$ (1:1)	% 100	Merk	157.13

7.1.2. Aktiflik testinde kullanılan gazlar

Aktiflik testlerinde kullanılan gazlar ve özellikleri Tablo 7.3'de gösterilmektedir. Bu gazlar haricinde analize başlamadan önce, sistemin kalibrasyonu için helyum gazı ile seyreltilmiş CO, CO_2, CH_4 gazı içeren ve argon ile seyreltilmiş CO, CO_2 içeren özel hazırlanmış karışım gazları sisteme gönderilerek kalibrasyon yapılmıştır. Helyum balanslı karışım gazı ile CH_4 kalibrasyonu, argon balanslı karışım gazı ile sistemin CO_2 kalibrasyonu gerçekleştirilmiştir. Özel gaz karışımlarında yer alan bileşen türleri ve yüzdeleri şu şekildedir: CH_4 kalibrasyonu için kullanılan karışım gazı % 2 CO, 2 % CO_2, 2 % CH_4 ve balans He içermekte; CO_2 kalibrasyonu için kullanılan karışım gazı 1 % CO, 1 % CO_2 ve 98 % Argon gazı içermektedir.

Tablo 7.3: Aktiflik testlerinde kullanılan gazlar ve özellikleri

Kullanılan Gazlar	Özellikleri	Kullanım Alanları
Metan-Helyum Gaz Karışımı	2% Metan, 98% Helyum	Yakıt gaz karışımı
Kuru Hava	Yüksek Saflıkta	Oksitleyici gaz
Helyum	Yüksek Saflıkta	GC/TCD Taşıyıcı Gaz
Azot	Yüksek Saflıkta	GC/TCD Taşıyıcı Gaz
Kuru Hava	Saf	Valf Döndürücü

Özel hazırlatılmış % 2 Metan – % 98 Helyum gazı ile yüksek saflıkta kuru hava sistemde reaktan gazı olarak kullanılmıştır. Bu gazlar akış oranları 1:1 olacak şekilde ayarlanmış ve sisteme giren metan yüzdesinin 1 olması sağlanmıştır. Yüksek saflıktaki helyum ve azot gazı GC/TCD cihazında taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Kuru hava ise analizöre gönderilen yanma gazlarının örnekleme hacmi içine gönderilmesini sağlayan selenoid vanaları hareket ettirmek için kullanılmıştır.

7.2. Metot

Deneysel çalışmada katalizörler sol jel sitrat prosedürüne uygun olarak hazırlanmıştır. Katalizörlerin aktiflikleri metan yanmasında test edilmiş ve ürün analizleri için GC/TCD kullanılmıştır. Yüzey alanları BET tekniği, yüzey özellikleri SEM ile, faz ayrımı ise XRD tekniği ile analiz edilmiştir.

7.3. Deneysel Kısım

Çalışmada deneysel süreç; katalizör hazırlama, katalizör fiziksel özelliklerinin belirlenmesi, metan yanmasında aktifliklerinin araştırılması aşamalarını içermektedir.

7.3.1. Katalizör hazırlama

Katalizör hazırlama safhasında “Scaltec SPB31” model tartı, “Heidolph HB Digital Laborota 4000 Efficient” model evoparatör, “Jenway 3510” model pH ölçer, “Yellow Line MSH Basic” model ısıtıcı ve karıştırıcı, “DZF-6030 A Vacuum Drying Oven” model etüv ve “Protherm Furnaces, Honeywell Controller” model kül fırını kullanılmıştır.

Katalizör hazırlamada kullanılacak olan başlatıcı tuzlarının nitratlı formda olmasına karar verilmiştir. La, Ce, Ag ve Co metallerinin kristal yapıdaki nitratlı formları ile jel oluşumunu sağlayacak olan sitrik asit, çözelti oluşturma aşamasında kullanılan kimyasallardır.

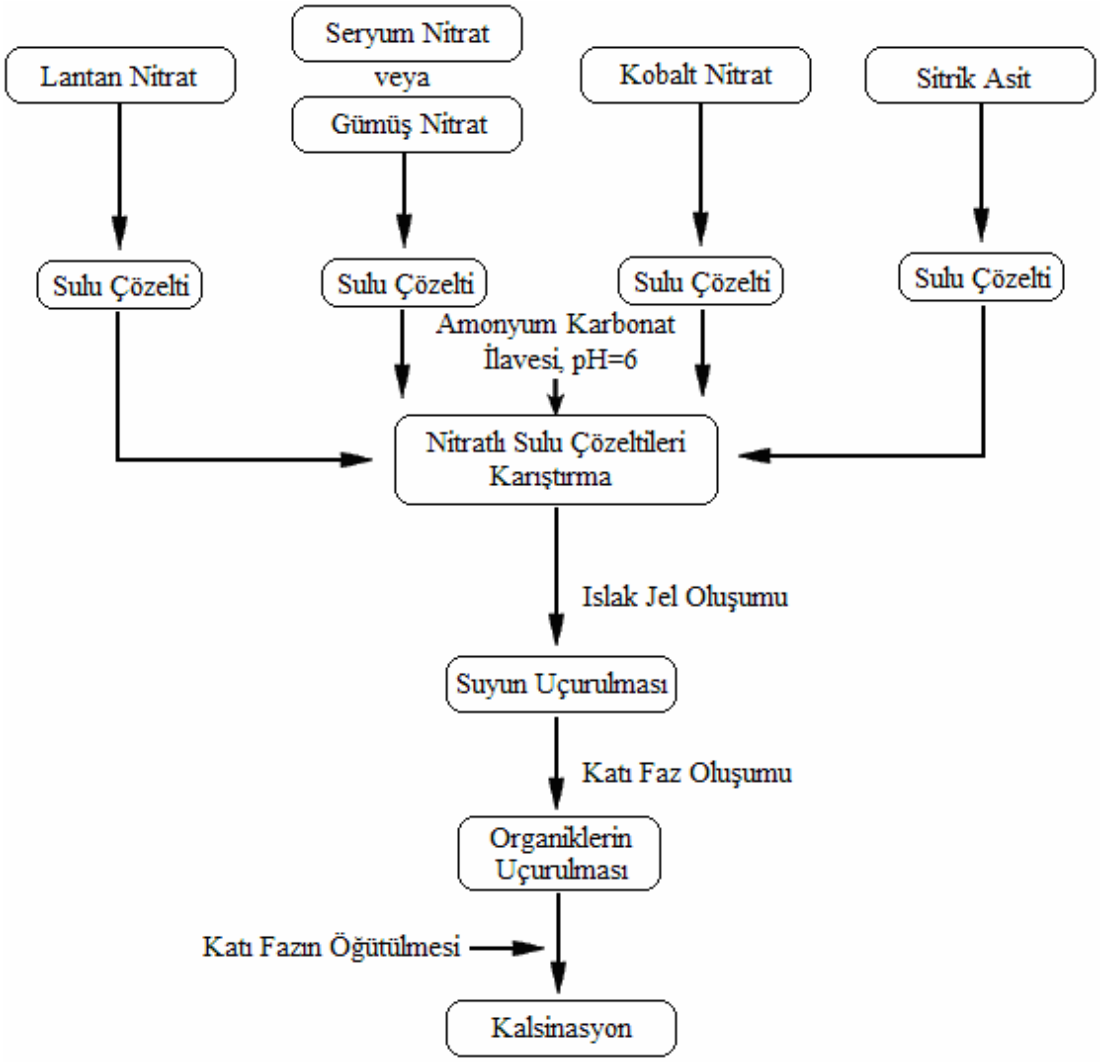
Literatürde SGC yönteminin farklı pH değerlerinde denendiği görülmektedir. Özellikle perovskit katalizörler için geniş aralıklarda pH denemeleri yapılmıştır [60,61]. Jel oluşumunun gözlemlenmesi için yapılan ön çalışmalarda elde edilen bilgiler Tablo 7.4'de görülmektedir.

Tablo 7.4: pH denemeleri ve jel oluşumu

Katalizör Bileşimleri	pH Değerleri	Jel Oluşumu
$La_{0.9}Ce_{0.1}CoO_{3\pm\delta}$	5	Gözlendi
$La_{0.9}Ce_{0.1}CoO_{3\pm\delta}$	6	Gözlendi
$La_{0.1}Ce_{0.5}Co_{1.4}O_{3\pm\delta}$	5	Gözlendi
$La_{0.1}Ce_{0.4}Co_{1.5}O_{3\pm\delta}$	5	Gözlendi
$La_{0.1}Ag_{0.5}Co_{1.4}O_{3\pm\delta}$	5	Gözlenmedi
$La_{0.1}Ag_{0.4}Co_{1.5}O_{3\pm\delta}$	5	Gözlenmedi
$La_{0.1}Ag_{0.5}Co_{1.4}O_{3\pm\delta}$	6	Gözlendi

$La_{0.1}Ag_{0.4}Co_{1.5}O_{3\pm\delta}$ ve $La_{0.1}Ag_{0.5}Co_{1.4}O_{3\pm\delta}$ katalizörlerinde pH=5 değerinde jel oluşumu gözlenmezken, pH=6 değerinde nispeten daha iyi jel oluşumu gözlemlenmiştir. Ag metali iki koşulda da çökmeye meyilliyken, Ce içerikli katalizörlerde çökme söz konusu olmamıştır. Celepçi'nin [62] ön denemelerinde yaptığı çalışmalarda pH=6 değerinde jel oluşumunun iyi olması, FT-IR sonuçlarının pozitif olması ve ayrıca literatürde yüksek pH değerlerinde yüzey alanlarının düşük olması da referans alınarak deneysel çalışmanın jel oluşumuna uygun, pH'ın 6 olduğu koşullarda yürütülmesine karar verilmiştir.

Kompleks oluşumunu sağlayan sitrik asit miktarı metal tuzları konsantrasyonun % 10 fazlası olacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler ve deneysel süreç Şekil 7.1'de görülmektedir.



Şekil 7.1: Sol jel sitrat yöntemi için akış diyagramı

Deneysel süreç şu şekilde ilerlemektedir:

- Lantan, seryum, gümüş ve kobalt başlatıcı tuzlarının belirlenen stokiyometrilerde 3 gram katalizör eldesi baz alınarak hesaplanan miktarları 20 ml'lik balon jojelerde saf su ile çözülür.
- Sitrik asit miktarı, perovskit için belirlenen mol sayısının 1.1 katı olacak şekilde alınır ve 20 ml'lik balon jojede saf suda çözülür.
- Elde edilen bu çözeltiler 500 ml'lik beher içine aktarılıp, karıştırılır.
- Çözelti pH'ı için 0.1 molar 250 ml amonyum karbonat çözeltisi hazırlanır ve pH=6 oluncaya kadar amonyum karbonat ilavesine devam edilir.
- Viskoz sıvı oluşumu için evaporatörde 75ºC'de ve 150 rpm hızda çözelti uçurulur.

- Elde edilen jel kıvamı kontrollü bir şekilde ilk olarak 100ºC'de ısıtıcı üzerinde katı faz oluşumu başlayıncaya kadar uçurulur. Islak jelden katı faza tam geçiş 120ºC'de 24 saat etüvde kurutularak sağlanır.
- Katı faz havanda ezilir ve kalsinasyon evresinin bir aşaması olarak da düşünülen organiklerin uzaklaştırılması işlemi için etüvde 210ºC'de 2 saat kurutulur. Bu aşamada kahverengi duman ve NO_x oluşumu gözlemlenmektedir.
- Perovskit yapısının oluşumunun gerçekleştiği kalsinasyon işlemi 700ºC'de 5 saat olarak gerçekleştirilir.

7.3.2. Katalizör karakterizasyonları

Elde edilen katalizörlerin yüzey alanları, gözenek boyutu dağılımları, yüzey özellikleri ve faz dağılımları aşağıda belirtilen tekniklerle belirlenmiştir. Katalizör karakterizasyonlarının belirlenmesiyle, fiziksel özelliklerin katalizör aktifliğine etkisi incelenmiş olacaktır.

7.3.2.1. BET yüzey alanı ve gözenek boyutu ölçümü

Elde edilen toz katalizörlerin yüzey alanları ve gözenek boyutu dağılımı O.D.T.Ü. Merkez Laboratuar'ında azot gazı adsorpsiyonuna dayalı "Quantachrome Corporation, Autosorb-1-C/MS" yüzey karakterazisyon cihazı ile elde edilmiştir. Bu cihaz ile 5 noktadan yüzey alanları belirlenmekle birlikte ayrıca desorpsiyon verileri de kullanılarak katalizörlerin gözenek boyut dağılımı hesaplanmıştır.

7.3.2.2. Katalizör yüzey özellikleri

Katalizörlerin yüzey özellikleri için TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü Biriminde "JEOL/JSM-6335F/INCA-EDS" cihazı ile SEM görüntüleri alınmıştır.

7.3.2.3. Faz analizi(X ışınımı kırınımı)

XRD analizleri Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Mühendisliği Bölümü Laboratuarında "X-RAY DIFFRACTOMETER RIGAKU D-MAX 2200 SERIES"

cihazı ile yapılmıştır. Cu K-α radyasyonu ve dalga boyu λ=1,540562 Aº olarak, 5-70º arasında analizler gerçekleştirilmiştir.

7.3.3. Katalizör aktiflik testleri

Metanın katalitik yanmasında incelenen katalizörlerin aktiflik testleri Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Reaksiyon Mühendisliği Laboratuarında tasarlanan sistemde gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneğini gaz besleme sistemi, reaktör sistemi ve ürün analiz sistemi olarak üç kısma ayırabiliriz. Deney düzeneği ayrıca Şekil 7.2'de görülmektedir.

7.3.3.1. Gaz besleme sistemi

Reaktör sistemine beslenen yüksek saflıkta kuru hava ve % 2 Metan – % 98 Helyum gaz karışımı, katalizörün kapladığı yatak hacmine göre, GHSV (gaz boşluk hızı) değerini 60,000 h^{-1} tutmak için gerekli akış değerlerinde ayarlanmıştır. Gazların akış hızları MKS Model 247C 4 kanallı kontrol ünitesi, MKS Model 1179 ve Aalborg GFC 17 Model akış ölçer cihazlar ile kontrol edilmiştir. Her bir katalizör testinde sisteme gaz gönderilmeden önce akış ölçerler kalibre edilmiştir. Akış ayarlamaları yapıldıktan sonra reaktör sistemine beslenecek olan gazlar dış çapı 5 cm, uzunluğu 30 cm olan karışım tankına gönderilmiştir. Gaz besleme sisteminde kullanılan ara bağlantı boruları 0.635 cm dış çapa sahiptir. Kullanılan iki yollu vanalar ile bağlantı boruları 316S paslanmaz çeliktir.

7.3.3.2. Reaktör sistemi

Reaktör sistemi sıcaklık ayarlı bir fırın (Lindberg Model 55035) ve sabit yataklı kuvars bir reaktörden (O.D.=0.6 cm, I.D.=0.37 cm, L=50-55 cm) oluşmaktadır. Kuvars reaktörde katalizör yatağı, fırın ve reaktörün ortasında kalacak şekilde ayarlanmıştır. Kuvars reaktörün gaz karışım tankına ve ürün analiz sistemine bağlı kısımları fırının dışında tutulmuştur. Bu kısımlarda 316S paslanmaz çelik bağlantı elemanları ve 300ºC'ye kadar dayanıklı sızdırmaz contalar kullanılmıştır. Kuvars

reaktöre gaz karışım tankından iki yollu vana ile gazlar gönderilmiştir. Ürün gazları GC/TCD sistemine üç yollu vana ile taşınmıştır.

7.3.3.3. Ürün analiz sistemi

Ürün analizleri GC/TCD (5890 Series II Plus, Gas Chromotograph) sistemi ile on-line olarak yapılmıştır. Reaktör sistemi ile ürün analizinin yapıldığı GC/TCD arasındaki bağlantı hattı 130ºC'ye ısıtılmak üzere ısıtıcı bantlar ile sarılmıştır. Böylece, reaktör sisteminden ürün olarak çıkan su buharının analiz sistemine geçinceye kadar yoğuşması engellenmiştir. Reaksiyon ürünleri sistemde on-line olarak analiz edilmiştir. Gazın sistemde örneklenmesi, 0.5 ml'lik numune hacmine sahip hazneler kullanılarak sağlanmıştır. Kuru hava ile çalışan otomatik valf sistemleri ile istenilen basınçlarda numune haznesinde gaz tutulmuştur. Ürün analizine başlamadan önce sistemde metan ve karbondioksit gazları için kalibrasyon yapılmış ve kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur (EK-A). Bu kalibrasyonlar yardımıyla % metan ve % karbondioksit dönüşümü her bir katalizör için elde edilmiştir.

GC/TCD koşulları her katalizör için aynı tutulmuş olup, aşağıdaki gibidir:

Dedektör tipi : TCD (Termal İletkenlik Dedektörü)
Dedektör sıcaklığı :200°C
Enjeksiyon sıcaklığı:150°C
Fırın sıcaklığı: 150°C
Kolon sıcaklığı: 150°C
Kolon tipi: Alltech Hayesep DP 100/120, 30'*1/8"*0.85" SS
Akış: 75ml/dk (kolon:referans gaz, 1:1.5)

Metan ve karbondioksit kalibrasyonu için Bölüm 7.1.2'de belirtilen özel gaz karışımları kullanılmıştır. Kalibrasyon gazları Şekil 7.2 deney düzeneğinde görülen A ve B vanaları ile 0.5 ml örnekleme haznesine istenen basınç değerlerinde hapsedilmiş ve toplam mol sayısı N_T=P.V/R.T formülünden bulunmuştur. Gaz içindeki metan ve karbondioksit yüzdeleri bu mol sayısı ile çarpılarak toplam mol

sayısı içindeki miktarları hesaplanmıştır. Alana karşı metan ve karbondioksit değerleri çizilerek her iki gaz için kalibrasyon eğrileri çizilmiştir (EK-A).

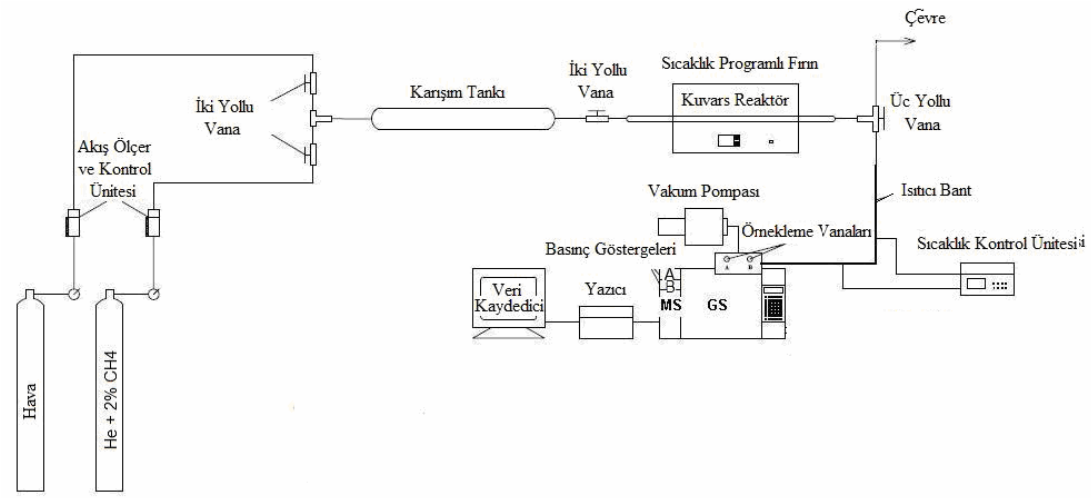
N_T: Toplam mol sayısı

P : Gaz basıncı (torr)

V : Örnekleme haznesi hacmi (0.5 ml)

R : İdeal gaz sabiti (62.320 lt.torr/mol.K)

T : Örnekleme haznesi sıcaklığı (150ºC)



Şekil 7.2: Ürün Analiz sistemi deney düzeneği

7.3.3.4. Aktiflik testleri

Her bir katalizör için belirlenen akış hızları, yatak hacmi ve katalizör miktarları Tablo 7.5'de verilmektedir.

Tablo 7.5: Katalizör miktarları ve akış hızları

Katalizör formülü	Katalizör miktarı, g	GHSV, h^{-1}	Yatak boyu, cm	Yatak hacmi, ml	Toplam akış hızı, ml/dk
$La_{0.9}Ce_{0.1}CoO_{3\pm\delta}$	0.2008	60000	4.2	0.454	454
$La_{0.1}Ce_{0.4}Co_{1.5}O_{3\pm\delta}$	0.2003	60000	4	0.432	434
$La_{0.1}Ce_{0.5}Co_{1.4}O_{3\pm\delta}$	0.2009	60000	4.1	0.443	443
$La_{0.1}Ag_{0.4}Co_{1.5}O_{3\pm\delta}$	0.2001	60000	2.8	0.302	302
$La_{0.1}Ag_{0.5}Co_{1.4}O_{3\pm\delta}$	0.2004	60000	4	0.432	434

Katalizörlerin tümü 150 mikron<katalizör<212 mikron olacak şekilde elenmiş ve aynı miktar ve büyüklükte silika tozu ile seyreltilmiştir. Kuvars reaktörün iki ucu taş yünü ile kapatılarak katalizör+silika tozu karışımının reaktörde sabit kalması ve gaz akışı ile hareket etmemesi sağlanmıştır. Katalizör yerleştirilirken reaktörün ve fırının ortasına gelecek şekilde yer almasına dikkat edilmiştir. Tablo 7.5'den de görüldüğü gibi reaktör yatak boyları katalizörden katalizöre farklılık göstermektedir. Bu da sabit GHSV'de akış hızlarının değişmesine sebep olmaktadır. Reaktöre beslenen akış hızları GHSV 60000 h^{-1} değerinde sabit kalacak şekilde ayarlanmıştır. Tablo 7.5'de görülen toplam akış hızlarında tüm katalizörler için metan-helyum gaz karışımının yüksek saflıkta kuru havaya oranı 1:1 şeklindedir. Yani her bir reaktanın akış hızı toplam akış hızın yarısı kadardır. Belirlenen akış hızlarında karışım odasına gönderilen gazlar iki yollu vana ile reaktöre gönderilmiştir. Reaktörden çıkan ürün gazları üç yollu vana yardımıyla analiz esnasında sisteme, analiz haricindeki süreçte ise atmosfere gönderilmiştir. Reaktör sisteminden sürekli akış geçirilmiştir.

Katalizörler reaktöre yerleştirildikten sonra kalsinasyon sıcaklığının 150ºC altında belirlenen akış hızlarında kuru hava ile 1 saat aktifleştirilmişlerdir. 1 saat sonunda reaktör oda sıcaklığına düşürülmüştür. Metan-helyum gaz karışı ve kuru hava karışım tankına gönderilmiş ve sonra reaktörden geçirilmiştir. Reaktörden bir süre gazlar geçtikten sonra fırın sıcaklığı 250ºC'ye ayarlanmış ve reaksiyon ürün gazları GC/TCD sistemine gönderilmiştir. Katalizörlerin aktiflikleri 250–700ºC arasında 50ºC sıcaklık artışlarıyla test edilmiştir. Her sıcaklık noktasında dönüşüm değerleri sabitlenene kadar enjeksiyon yapılmıştır; bu da 3 ile 4 enjeksiyonda gerçekleşmiştir. Arda arda yapılan enjeksiyonların standart sapması 0.2-4.2 arası değişmektedir.

Reaksiyon sonucu metan ve karbondioksit dönüşümlerinin miktarları, kalibrasyon grafiklerinde alanlarına karşılık gelen değerleriyle bulunmuştur. % metan ve % karbondioksit dönüşümleri aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$\text{Metan Dönüşümü, \%} = \frac{(\text{Reaktör girişi metan miktarı} - \text{Reaktör çıkışı metan miktarı})}{\text{Reaktör girişi metan miktarı}} * 100 \qquad (7.1)$$

$$\text{Karbondioksit Dönüşümü, \%} = \frac{\text{Karbondioksit dönüşümü}}{\text{Reaktör girişi metan miktarı}} * 100 \qquad (7.2)$$

8. BULGULAR VE YORUMLAR

8.1. Katalizör Hazırlama Aşaması

Katalizörlerin ıslak yöntem ile hazırlanması aşamasında pH=5 değerinde gümüş içerikli katalizörlerin jel fazına girmediği gözlenmiştir (Bkz. Bölüm 7.3.1). Hazırlanan katalizörlerin tümü pH=6 değerinde hazırlanmış ve Ce içerikli katalizörlerde istenilen jel kıvamına ulaşılmıştır. Ag içerikli katalizörlerde çözelti pH'ı 7 ye kadar arttırılmasına rağmen, Ce içeren katalizörlerdeki kadar kıvamlı bir jel gözlenmemiştir. Önceki çalışmalarda hazırlanan $La_{0.3}Ag_{0.7}CoO_3$ ve $La_{0.2}Ag_{0.8}CoO_3$ katalizörlerinde pH=6 değerinde istenilen jel kıvamına ulaşılmıştır.

Ce ve Ag içerikli katalizörlerin 120ºC'de 24 saat kurutulmasıyla oluşan katı faz Şekil 8.1'de gösterilmektedir.



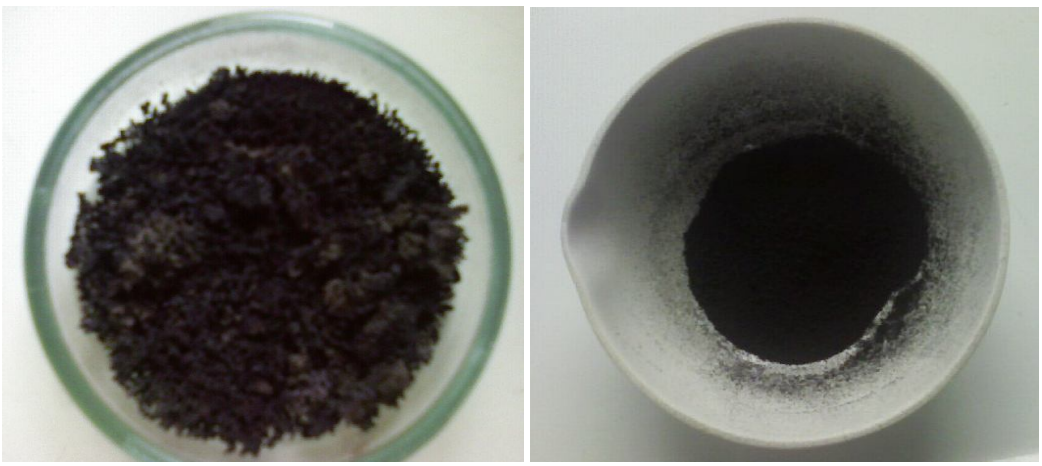
Şekil 8.1: Katalizörlerin organiklerin uçurulması öncesi görüntüsü

Oluşan pembe renkli katı faz camsı bir görünüme sahip olup, organiklerin homojen bir şekilde ortamdan uzaklaştırılması için havanda ezilmiştir. 210ºC'de kurutma esnasında organik ve NO_x çıkışının şiddetli ve homojen olmadığı görülmüştür (Şekil 8.2). Gaz çıkışı esnasında katalizör tozları etrafa saçılmıştır. Bu da kalsinasyon sonrası elde edilen katalizör miktarını etkilemiştir.



Şekil 8.2: Katalizörlerin organiklerin uçurulması esnasındaki gaz çıkışı

210ºC'lik işlem ve kalsinasyon sonrası katalizörlerin görüntüleri Şekil 8.3'de verilmektedir. Kalsinasyon öncesi elde edilen katalizörün amorf yapıda olduğu görülmektedir. Katalizörler 210ºC'lik sıcaklığa iki saat maruz kaldıklarında, süngerimsi bir görüntüye sahip olan, gözenekli ve gevrek bir katı elde edilmiştir. Kalsinasyon işleminden sonra tüm katalizörlerin boyutları 250 mikron > katalizör > 63 mikron arasında olduğu gözlenmiştir.



(a) (b)

Şekil 8.3: Katalizörlerin (a) kalsinasyon öncesi, (b) kalsinasyon sonrası görüntüleri

8.2. Katalizör Karakterizasyonları

Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonları 7.3.2. bölümünde anlatılan BET, SEM ve XRD teknikleri ile analiz edilmiştir. BET analizi bize katalizörlerin yüzey alanları

ve gözenek boyutu hakkında, XRD analizi katalizör içinde oluşan fazlar ve SEM analizi ise yüzey özellikleri ve partikül boyutu hakkında bilgi vermektedir.

8.2.1. Katalizörlerin yüzey alanları ve gözenek boyutları

Nitrojen, 77 K'de nano, makro ve mikro gözenekli katıların yüzey alanları ölçümü için en uygun adsorplayan olarak düşünülür. Katalizör yüzey alanı ve gözenek boyutu hakkında bilgi, katalizör yüzeyindeki N_2 izotermleri ölçülerek elde edilir. Brunauer-Emmett-Teller (BET), izoterm datalarını ölçmek için kullanılan bir yöntemdir. Deneysel çalışmalarımızda katalizör yüzey alanları ve partikül boyutları hakkında bilgi bu metoda başvurularak belirlenmiştir.

Tablo 8.1'de katalizörler ve yüzey alanları verilmiştir. Ce miktarındaki artışla katalizör yüzey alanlarında da artma söz konusu olmuştur. Nitekim, literatür perovskit yapılarında B pozisyonunda Mn ve Co içeren bileşimlerde Ce artışının belli bir yüzdeye kadar yüzey alanını arttırdığını vurgulamaktadır [26,54]. Aynı şekilde katalizörün ihtiva ettiği Ag miktarının artışı, yüzey alanını olumlu yönde etkilemiştir.

Tablo 8.1: Katalizörler ve yüzey alanları

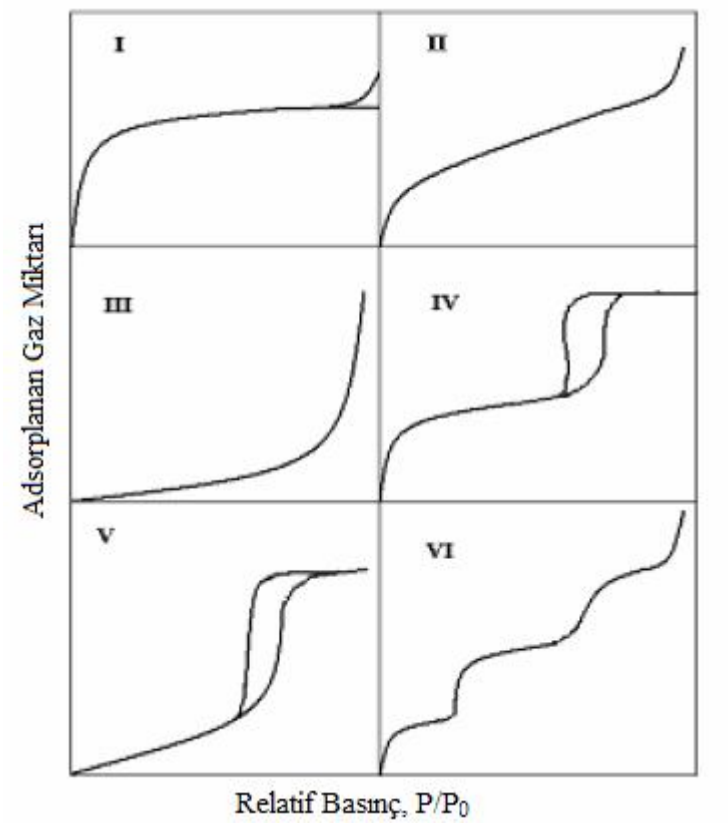
Katalizör Kodu	Katalizör Formülü	Yüzey Alanı(m^2/g)
Kat-1	$La_{0.9}Ce_{0.1}CoO_{3\pm\delta}$	3.349
Kat-2	$La_{0.1}Ce_{0.4}Co_{1.5}O_{3\pm\delta}$	16.75
Kat-3	$La_{0.1}Ag_{0.4}Co_{1.5}O_{3\pm\delta}$	2.732
Kat-4	$La_{0.1}Ce_{0.5}Co_{1.4}O_{3\pm\delta}$	22.21
Kat-5	$La_{0.1}Ag_{0.5}Co_{1.4}O_{3\pm\delta}$	6.89

Katalizörün ihtiva ettiği Ce miktarındaki artış, katalizör yüzey alanında artışa sebep olmaktadır. Birlikte çöktürme ve sitrat yöntemleriyle hazırlanan Co_3O_4 ve CeO_2'in metal oksit olarak yüzey alanlarına bakıldığında Co_3O_4 katalizörünün yüzey alanının daha düşük olduğu görülmektedir [54,63]. Alifanti v.d. sitrat yöntemi ile hazırladıkları $La_{1-x}Ce_xMn_{1-y}Co_yO_3$ tipi perovskit bileşimlerinde manganın kobalta göre yüzey alanının arttırılmasında daha etkili olduğunu göstermişlerdir. Yapıdaki kobalt miktarı arttıkça yüzey alanı düşmüş, mangan miktarının artışı ise yüzey

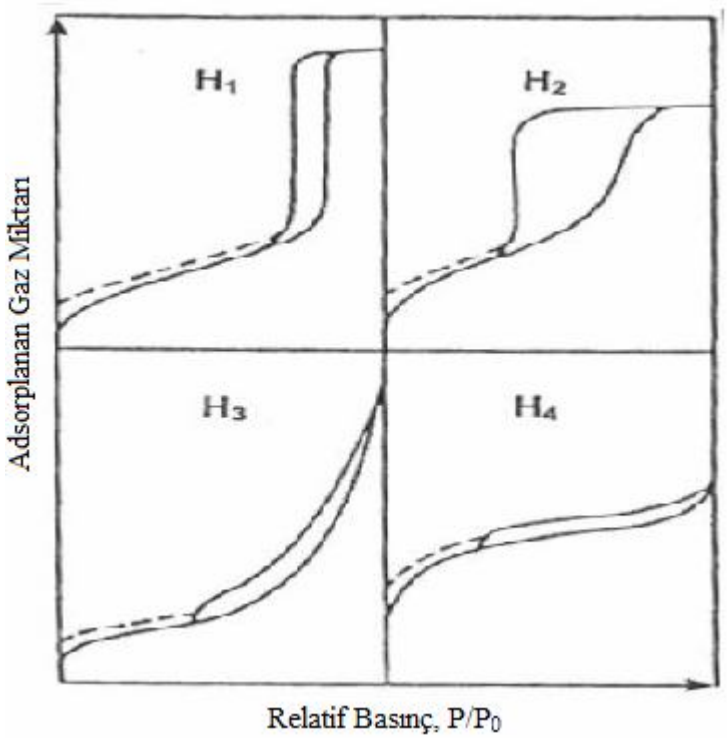
alanını arttırmıştır [64]. Aynı çalışma, kobalt miktarının sabit kaldığı ve seryum miktarının arttığı durumlarda yüzey alanının arttığını vurgulamaktadır.

Yapılan çalışmada elde dilen yüzey alanlarının literatür ile kıyaslandığında çok düşük olmadıkları görülmektedir. $La_{0.9}Ce_{0.1}CoO_{3\pm\delta}$ ve $La_{0.1}Ce_{0.4}Co_{1.5}O_{3\pm\delta}$ katalizörlerini araştıran Celepçi, sırası ile 8.7 ve 16.8 m^2/g yüzey alanları elde etmiştir ve maksimum yüzey alanını Ce miktarı en fazla olan katalizörde bulmuştur [62]. Perovskit tipi katalizörlerde yüzey alanlarının 0.4 ile 0.68 m^2/g'a kadar düştüğü görülmektedir [65,66]. Forni v.d. $La_{0.9}Ce_{0.1}CoO_{3\pm\delta}$ katalizörünü alev hidroliz yöntemi ile hazırlandıklarında yüzey alanını 24 ve 18 m^2/g olarak bulmuşlardır [35,67].

Üretilen katalizörlerin sıvı azot altında elde dilen adsorpsiyon/desorpsiyon grafikleri Şekil 8.6-8.10'da gösterilmektedir. Tüm katalizörler IUPAC tarafından tanımlanan izoterm çeşitlerine göre (Şekil 8.4 ve 8.5) V tipi izoterm göstermektedir. Bununla birlikte Ag içerikli Kat-3 ve Kat-5 katalizörlerinin III tipi izotermlerine de benzediği görülmektedir. Katalizörlerin H1 tipi histeriz sergilemeleri silindirik gözenek yapılarına sahip oldukları ve kapiler yoğunlaşmanın burada gerçekleştiğini göstermektedir [68]. V tipi adsorpsiyon izotermleri mezo veya mikro gözenekli yapılarının varlığını işaret etmektedir.



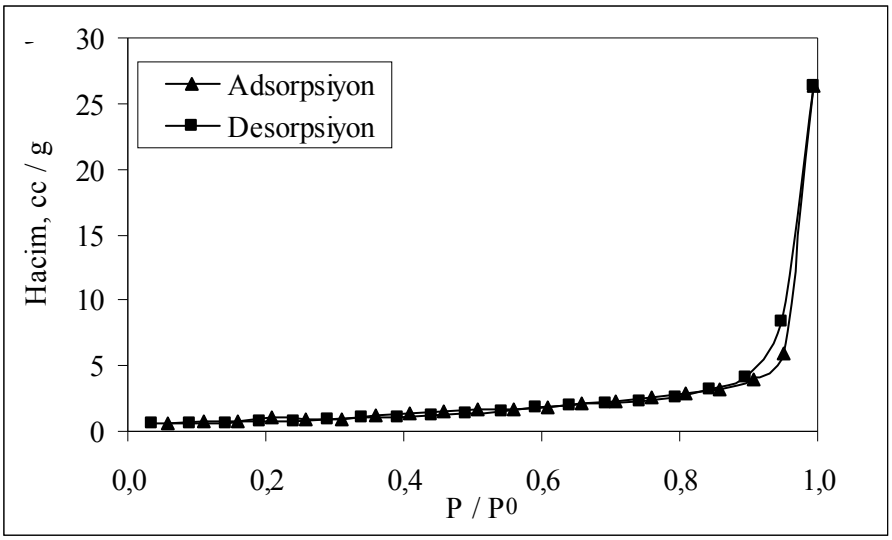
Şekil 8.4: Adsorpsiyon İzotermleri [69]



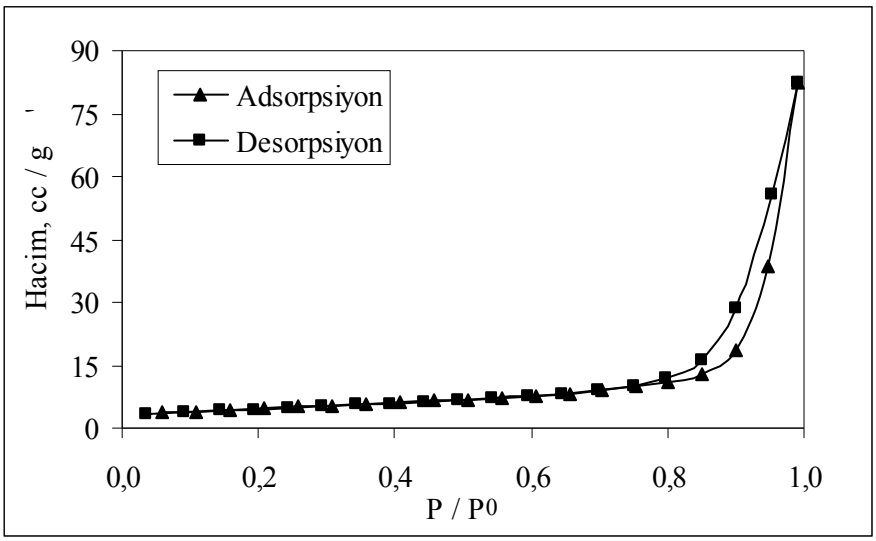
Şekil 8.5: Adsorpsiyon izotermleri için histerisis eğrileri sınıflandırılması [70]

P/P_0 değerleri katalizörlerin karakteristik özellikleri ve aktiviteleri ile doğrudan bağımlı bir ilişki içindedir. P/P_0 değeri küçük olan, yani histerisis aralığının P/P_0 değeri düşük olduğu katalizörler daha yüksek yüzey alanlarına sahiptir (Bkz. Şekil 8.6 – 8.10). Kat-2 ve Kat-4 bileşimlerinde histerisis P/P_0=0.8 değerinde son bulmuştur. Kat-1 bileşiminde ise bu değer 0.9'a denk gelmektedir. Gümüş içerikli katalizörlerin P/P_0 değeri 0.8'den büyüktür ve histerisis aralığının oldukça küçük olduğu görülmektedir. Benzer fazları ve benzer adsorsiyon izotermleri gösteren bileşimler birbirine yakın P/P_0 değerleri vermiştir.

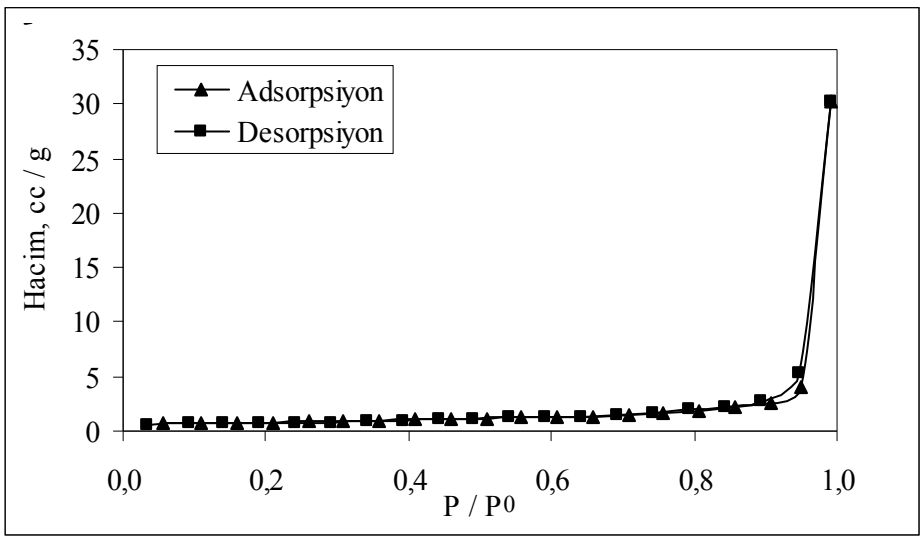
Ag içerikli bileşimlerde ve Kat-1 bileşiminde adsorplama gücünün ve histerisis aralığının çok küçük olduğu görülmektedir. Bu tip karakter sergileyen katılar mezogözenek içeren makrogözenekli yapılardır [71]. Kat-2 ve Kat-4 katalizörleri yüksek adsorplama gücüne sahiptir.



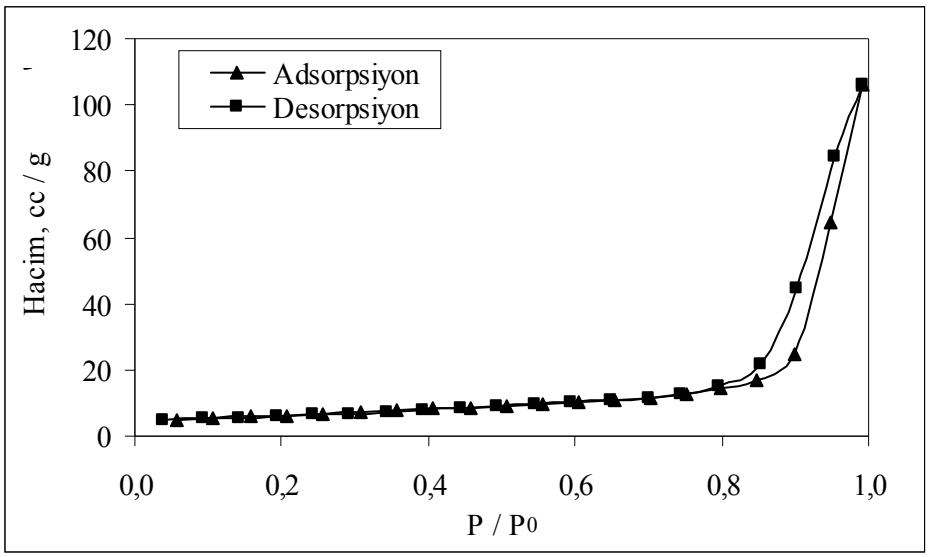
Şekil 8.6: Kat-1 katalizörü adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



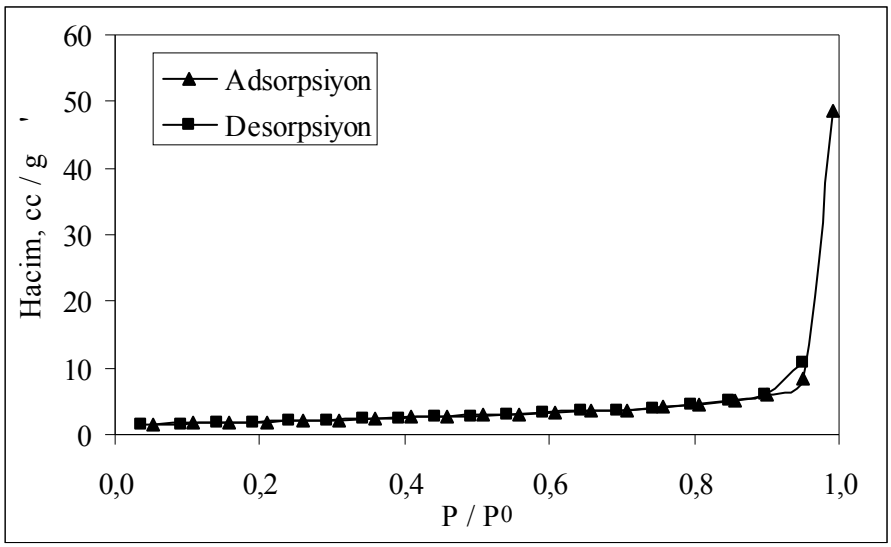
Şekil 8.7: Kat-2 katalizörü adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 8.8: Kat-3 katalizörü adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 8.9: Kat-4 katalizörü adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 8.10: Kat-5 katalizörü adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

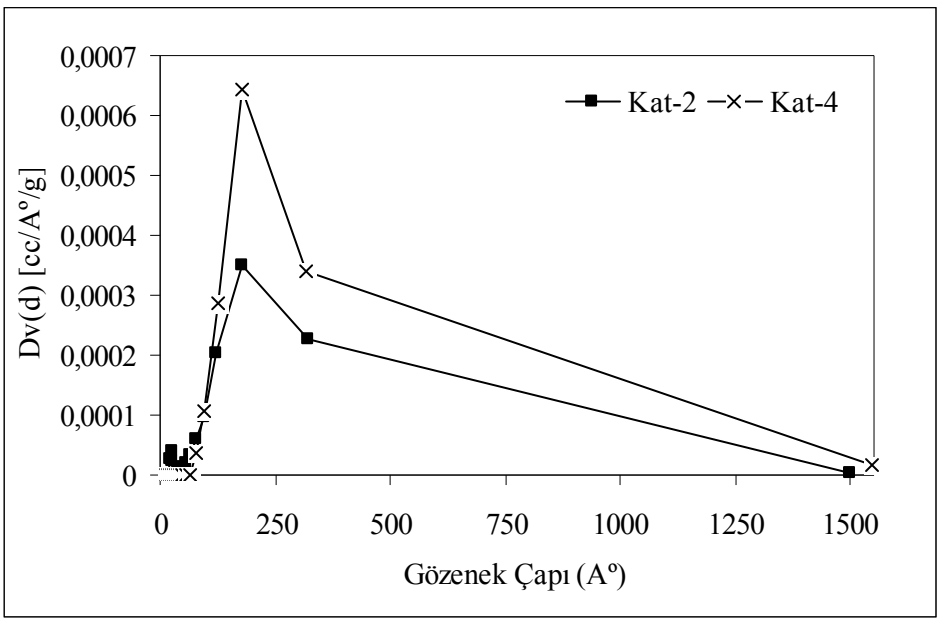
Kat-1 katalizörünün histerisis aralığı Kat-5 katalizörüne göre daha fazla olmasına rağmen, yüzey alanı daha düşüktür. Ayrıca Kat-1 katalizörünün adsorplama yeteneği Ag içerikli katalizörlere göre daha azdır. Kat-2 ve Kat-4 katalizörlerinin ihtiva ettiği Co ve Ce miktarının fazla oluşu Kat-1'e kıyasla yüzey alanını arttırmış olabilir. La miktarındaki artışın yüzey alanını etkilemediği Kat-1 sonuçlarından görülmektedir.

Katı malzemeler değişik biçimlerde gözenek yapılarına sahiptirler. Örneğin silindir, slit (düzlemsel kesit) veya şişe biçiminde gözenek yapıları vardır. Silindir biçimdeki gözeneğin genişliği çapı ile, slit gözeneğin genişliği de iki kenar arasındaki mesafe ile bilinir [71]. Gözenek boyutları Tablo 8.2'de sınıflandırılmıştır.

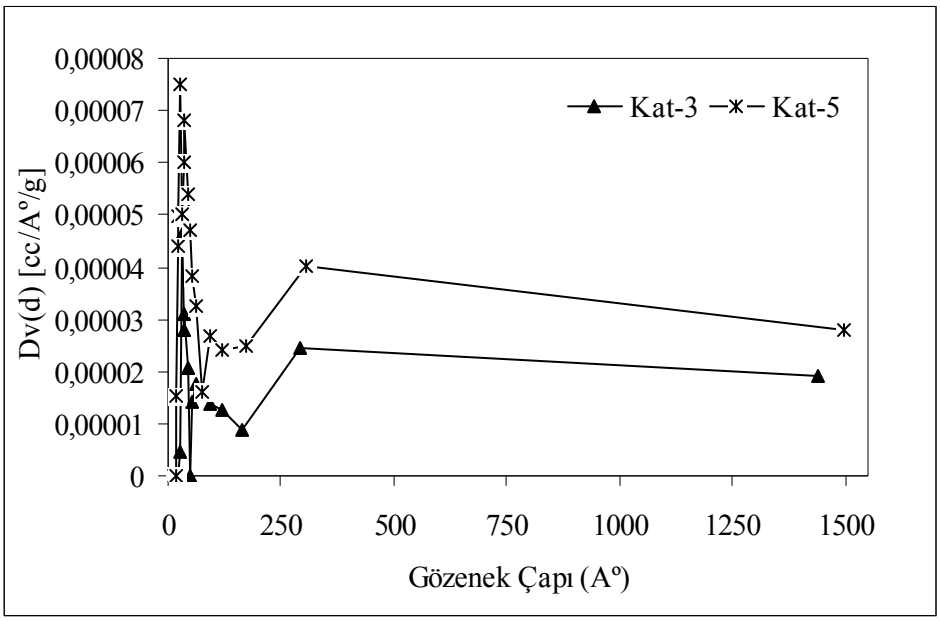
Tablo 8.2: Gözenek çeşitleri ve boyutları [71]

	Gözenek boyutu
Mikrogözenek	< 2 nm
Mezogözenek	2 < x <50 nm
Makrogözenek	> 50 nm

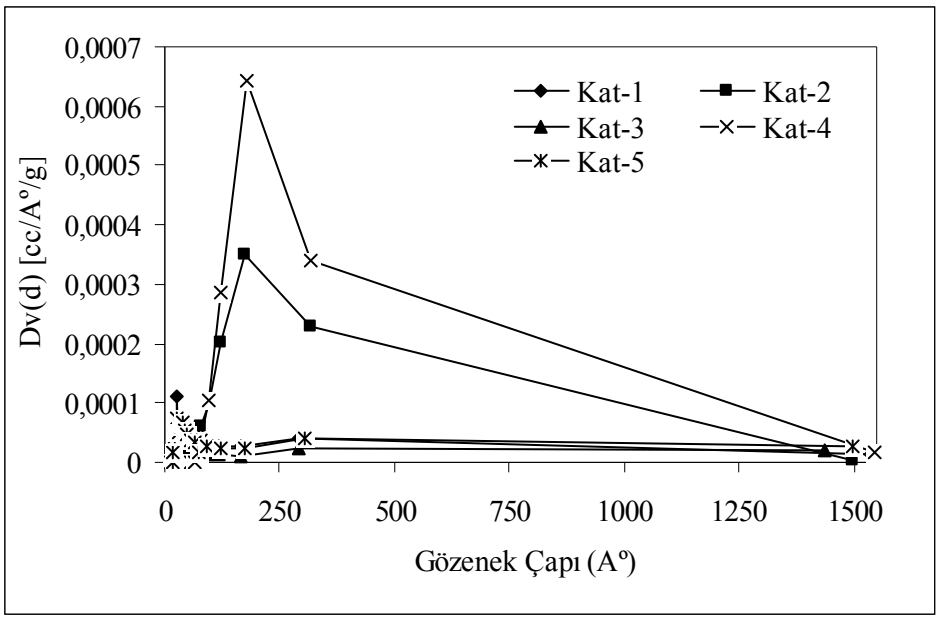
Katalizörlerin ortalama gözenek çapları Barett-Joyner-Halendar (BJH) metodu ile belirlenmiştir. Yüzey alanı yüksek olan katalizörlerin gözenek boyutunun da yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca Ag içerikli bileşimlerin 2 ile 5 nm arasında çapları değişen çok fazla gözenek boyutuna sahip olduğu Şekil 8.12'da anlaşılmaktadır. Aynı şekilde Kat-1 katalizörünün de gözenek boyutunun 2 ile 4 nm arasında değiştiği görülmektedir. Kat-2 ve Kat-4 bileşimleri ise 18 nm çaplarında ortalama gözenek boyutuna sahiptir. Buradan Ce içerikli bileşimlerin Ag içerikli bileşimlere göre daha büyük gözenekleri olduğunu çıkarabiliriz. 700ºC kalsinasyon sıcaklığında Ag metalik formda olduğundan gözenekli yapısını kaybettiği söylenebilir.



Şekil 8.11: Kat-2 ve Kat-4 katalizörlerinin gözenek boyut dağılımı



Şekil 8.12: Kat-3 ve Kat-5 katalizörlerinin gözenek boyut dağılımı



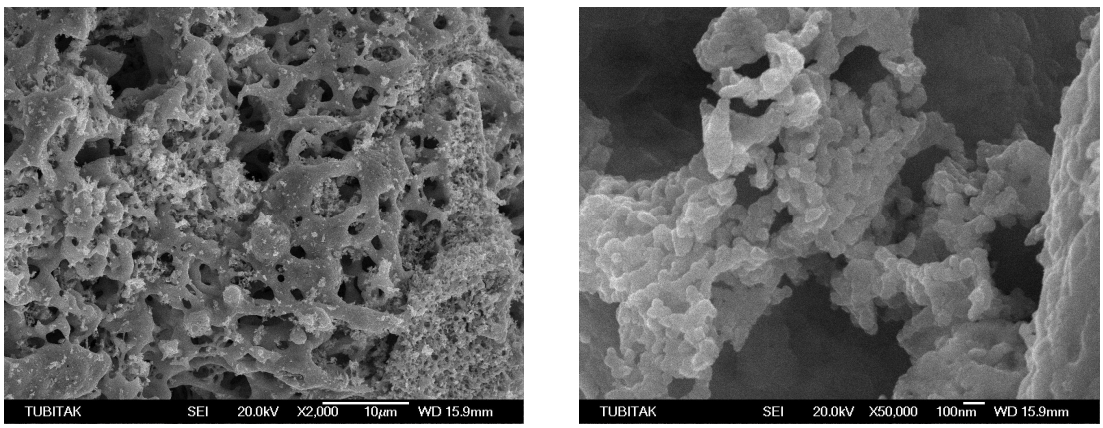
Şekil 8.13: Kat-1, Kat-2, Kat-3, Kat-4 ve Kat-5 katalizörlerinin gözenek boyut dağılımı

Gözenek boyut dağılımı grafikleri katalizörlerin mezo gözenek yapısında oldukları göstermektedir. Histerisis alanının büyük olduğu katalizörlerin yüzey alanları ve gözenek boyutları da büyüktür. En yüksek yüzey alanlarına sahip Kat-2 ve Kat-4 katalizörlerinin histerisis aralıkları en geniştir ve gözenek boyutu ortalama 18 nm'dir.

Diğer katalizörlerin ise 2-5 nm arasında değişmektedir. Literatür, yüksek yüzey alanlarının aktifliği olumlu etkilediğini gösterse de, toplam yüzey alanı değerleri içine gözenek ve partikül boyutu da girdiğinden, aktiflik ile kıyaslama yapılırken bu parametrelere de dikkat etmek gereklidir. Nitekim elde ettiğimiz sonuçlarda yüzey alanının aktiflik ile her zaman doğrudan ilişkisi olmadığını göstermektedir (Bkz. Bölüm 8.3). Alifanti v.d. $La_{1-x}Ce_xMn_{1-y}Co_yO_3$ tipi perovskit katalizörler üzerine yaptıkları çalışmada yüzey alanı ile aktifliğin doğrudan ilişkili olmadığını görmüşlerdir. $LaCo_{0.3}Mn_{0.7}O_3$ katalizörü 17.7 m^2/g yüzey alanı ile metan yanmasında T_{90} değerine 582ºC'de ulaşırken, en yüksek yüzey alanına sahip $La_{0.8}Ce_{0.2}MnO_3$ katalizörü (32.6 m^2/g) bu dönüşümü 638ºC'de sağlamaktadır [64].

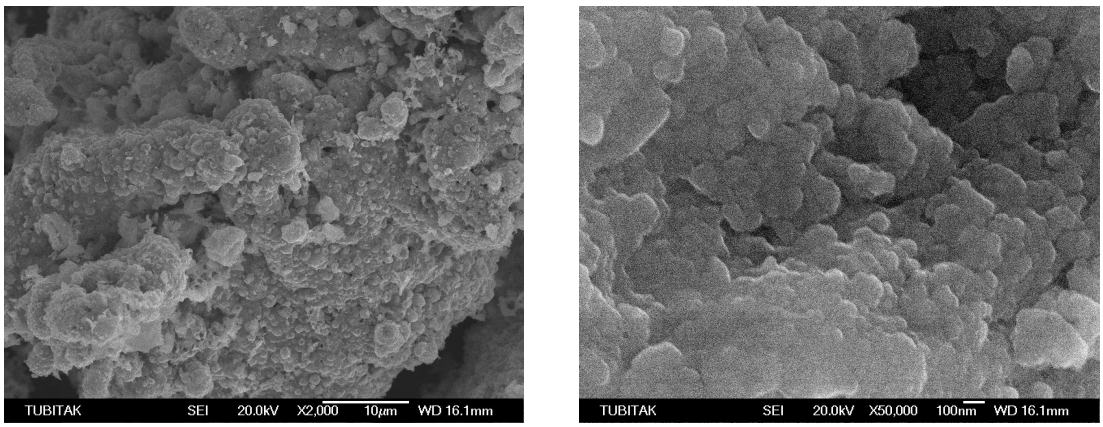
8.2.2. Taramalı Elektron mikroskopi (SEM) sonuçları

SEM tekniği ile tüm katalizörlerin yüzey görüntüleri ve partikül boyutları hakkında bilgi edinilmiştir. Şekil 8.14 katalizörlerin x2000 ve x50000 büyüklükteki görüntülerini göstermektedir. Katalizörlerin kalsine edildikten sonra öğütme işlemine tabi tutulmadan alınan görüntülerinden homojen partikül boyutlarına sahip olmadıkları ve tüm katalizörlerde partiküllerin yığılmalar şeklinde gruplandığı görülmüştür ki bu beklenen bir durumdur. Özellikle Kat-3 ve Kat-5'de yığılmaların daha fazla olduğu görülmektedir. Katalizörler 30 ile 110 nm arasında partikül boyutlarına sahiptirler. Kat-1 ve Kat-4 katalizörüne ait x2000 görüntülerinden katalizörlerin gözenekli yapıları açıkça görülmektedir.

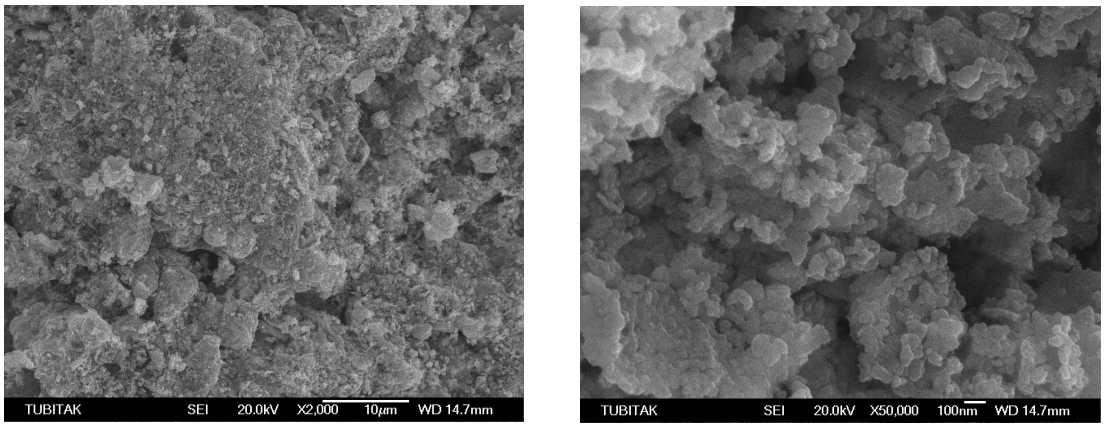


(a) Kat-1

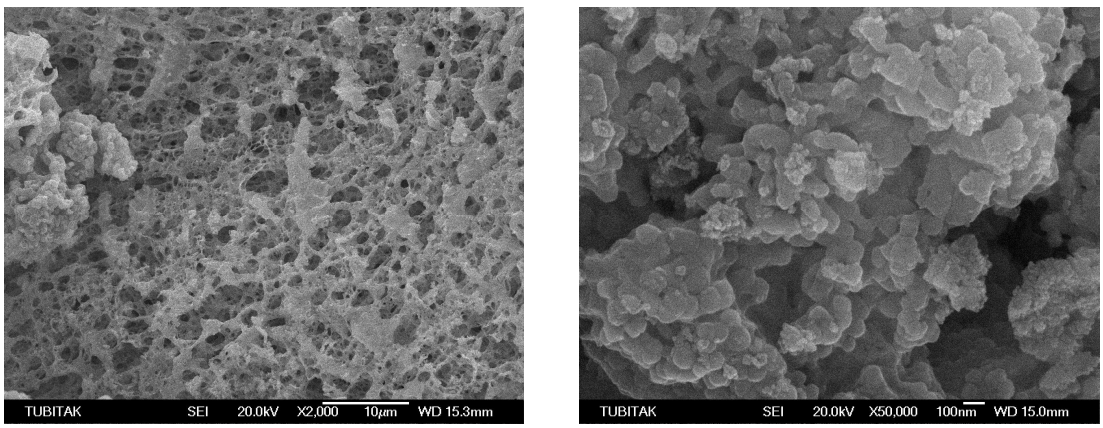
Şekil 8.14: Katalizörlerin x2000 ve x50000'de SEM görüntüleri



(b) Kat-2

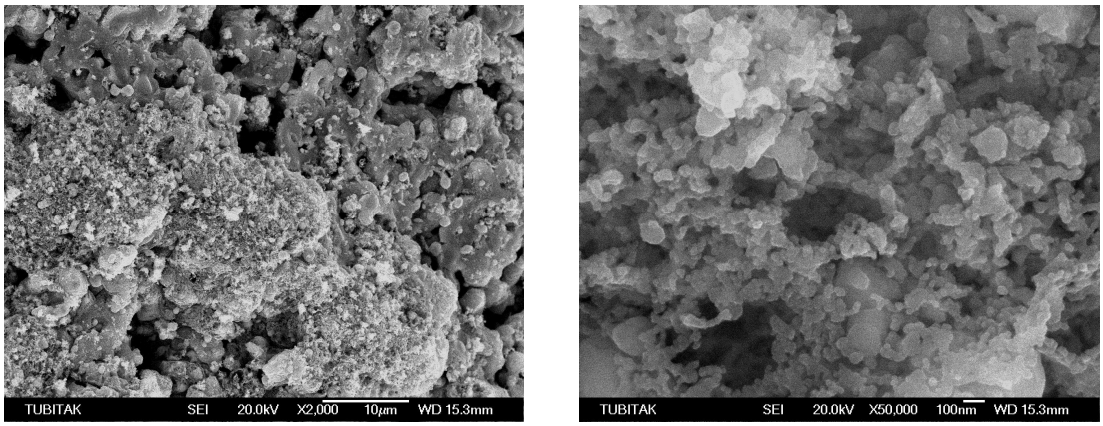


(c) Kat-3



(d) Kat-4

Şekil 8.14: (Devamı)Katalizörlerin x2000 ve x50000'de SEM görüntüleri



(e) Kat-5

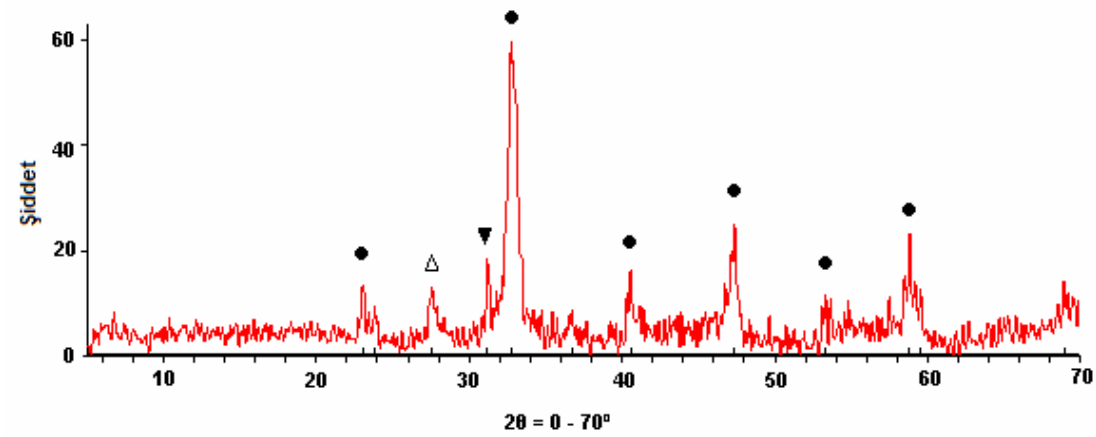
Şekil 8.14: (Devamı)Katalizörlerin x2000 ve x50000'de SEM görüntüleri

8.2.3. X-ışını kırınımı (XRD) sonuçları

Üretilen malzemelerin 2θ=0-70º arası çekilen XRD grafikleri Şekil 8.15-8.19'da verilmektedir. Katalizörlerin tümü saf perovskit yapısı olan $LaCoO_3$ fazı ve metal oksit fazlarını ihtiva etmektedir. Tablo 8.3'de katalizörler ve ihtiva ettikleri fazlar gösterilmektedir.

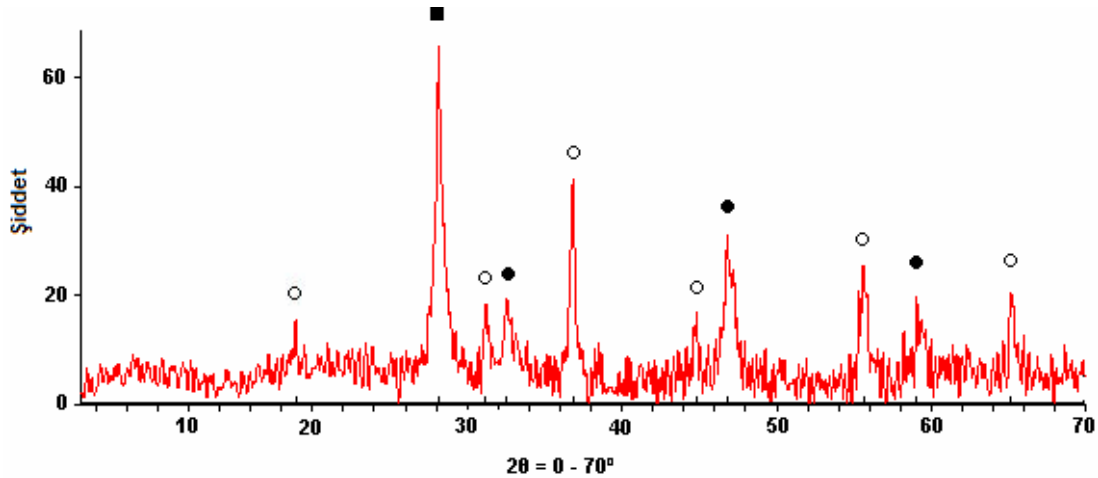
Tablo 8.3: Katalizörlerin ihtiva ettiği fazlar ve kırınım pik değerleri

Katalizör kodu	İçerdiği fazlar	2θ Değerleri	PDF Numaraları
Kat-1	$LaCoO_3$	23.080º, 32.740º, 40.559º, 47.361º, 53.319º, 58.801º	00-048-0123
	Ce_6O_{11}	27.561º	00-032-0196
	La_2CoO_4	31.218º	00-034-1296
Kat-2	$LaCoO_3$	32.561º, 46.820º, 59.040º	00-048-0123
	CeO_2	28.179º	00-034-0394
	Co_3O_4	18.92º, 31.22º, 36.84º, 44.82º, 55.619º, 65.14º	00-042-1467
Kat-3	$LaCoO_3$	32.820º, 47.339º	00-048-0123
	Ag	38.059º, 44.240º, 64.360º	00-004-0783
	Co_3O_4	18.981º, 31.22º, 36.76º, 44.859º, 59.220º, 65.281º	00-042-1467
	La_2O_3	50.079º	00-040-1279
Kat-4	$LaCoO_3$	32.699º, 47.043º	00-048-0123
	CeO_2	28.28º	00-034-0394
	Co_3O_4	31.26º, 36.66º, 44.821º, 55.879º, 59.432º, 65.361	00-042-1467
Kat-5	$LaCoO_3$	32.819º	00-048-0123
	Ag	38.061º, 44.320º, 64.419º	00-004-0783
	Co_3O_4	18.922º, 31.217º, 36.920º, 44.798º, 59.546º, 65.419º	00-042-1467

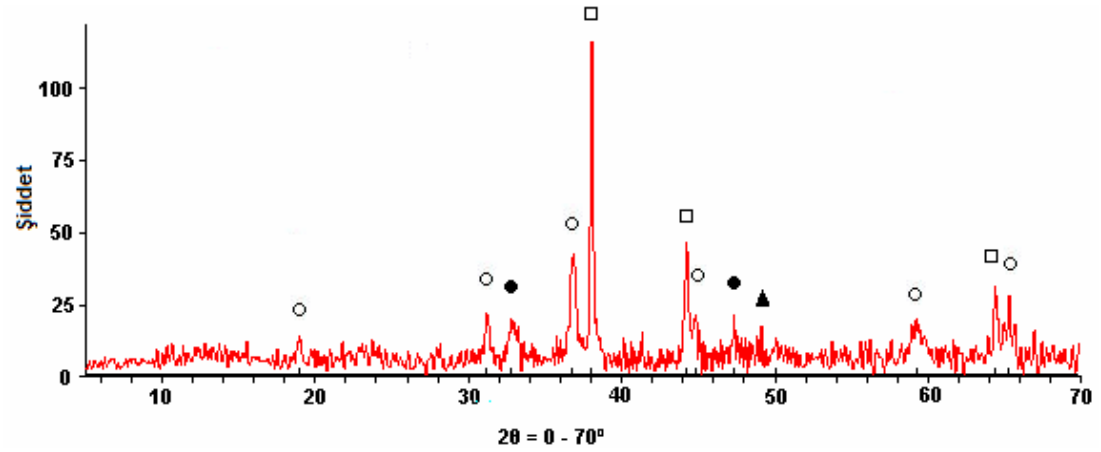


Şekil 8.15: Kat-1 katalizörüne ait faz dağılımı, (●) $LaCoO_3$, (△) Ce_6O_{11}, (▼) La_2CoO_4

$La_{0.9}Ce_{0.1}CoO_3$ katalizörünün XRD grafiği, yapının $LaCoO_3$, Ce_6O_{11} ve La_2CoO_4 fazlarından oluştuğunu göstermektedir. Rombohedral yapıdaki $LaCoO_3$ fazının kırınım pikleri 2θ= 23.080º, 32.740º, 40.559º, 47.361º, 53.319º ve 58.801º değerlerindedir. 2θ=47.361º değerinde CeO_2 (2θ=47.479º, PDF 00-034-0394) fazının da perovskit fazı ile birlikte aynı kırınım pikinde oluştuğu görülmektedir. Fakat $LaCoO_3$ fazı CeO_2 fazına göre daha baskın durumdadır.

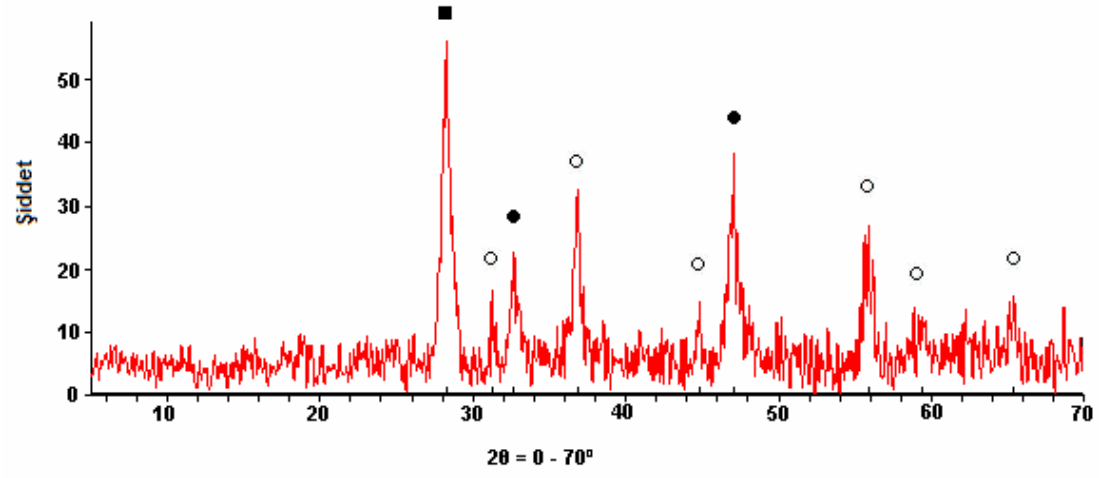


Şekil 8.16: Kat-2 katalizörüne ait faz dağılımı, (○) Co_3O_4, (■) CeO_2, (●) $LaCoO_3$

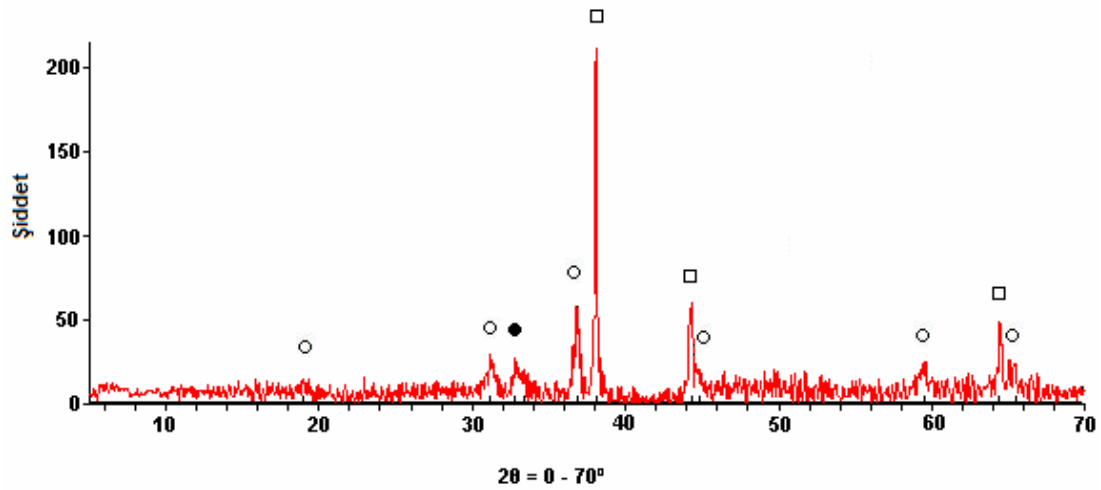


Şekil 8.17: Kat-3 katalizörüne ait faz dağılımı, (○) Co_3O_4, (●) $LaCoO_3$, (□) metalikAg, (▲) La_2O_3

$La_{0.1}Ce_{0.4}Co_{1.5}O_{3\pm\delta}$ ve $La_{0.1}Ag_{0.4}Co_{1.5}O_{3\pm\delta}$ katalizörlerinin XRD grafikleri sırası ile Şekil 8.16 ve 8.17'de gösterilmektedir. Aynı stokiyometride Ag ve Ce yer değiştirmesinin katalizör yapısına etkisi, katalizörlerin ihtiva ettiği fazlardan görülmektedir. Kat-2 katalizöründe kübik yapıda CeO_2 fazı, Kat-3 katalizöründe metalik yapıdaki Ag fazı dikkat çekmektedir. Aynı miktarda La ve Co metali içerdiklerinden, oluşan rombohedral $LaCoO_3$ ve kübik Co_3O_4 fazlarının şiddetleri de benzemektedir. Kat-2 katalizöründe CeO_2 fazının kırınım piki 2θ= 28.179º değerindedir. CeO_2'in aynı zamanda 2θ= 32.561º değerinde $LaCoO_3$ fazı ile, 2θ= 55.619º değerinde ise Co_3O_4 fazı ile iç içe girdiği görülmektedir. Kat-3 katalizörü metalik Ag'i 2θ= 38.059º, 44.240º ve 64.360º değerlerinde vermektedir. Bu katalizörde ayrıca çok az miktarda sinterleşmiş La_2O_3 fazı bulunmaktadır (2θ= 50.079º). Kat-2 katalizörü 2θ= 18.92º, 31.22º, 36.84º, 44.82º, 55.619º, 65.14º değerlerinde, Kat-3 katalizörü 2θ= 18.981º, 31.22º, 36.76º, 44.859º, 59.220º, 65.281º değerlerinde Co_3O_4 fazını ihtiva etmektedir. $LaCoO_3$ fazı iki katalizörde 2θ= 32.561º, 32.82º, 46.82º, 47.339º ve 59.04º kırınım pik değerlerinde karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 8.18: Kat-4 katalizörüne ait faz dağılımı, (○) Co_3O_4, (■) CeO_2, (●) $LaCoO_3$



Şekil 8.19: Kat-5 katalizörüne ait faz dağılımı, (○) Co_3O_4, (●) $LaCoO_3$, (□) metalik Ag

Kat-4 ve Kat-5 katalizörleri y=0.5 değerinde Ce ve Ag yer değiştirmesinin katalizör kristal özelliklerine etkisi Şekil 8.18 ve 8.19'da verilmektedir. Kat-4 katalizöründe CeO_2 karakteristik piki 2θ= 28.28º değerinde oluşmaktadır. Bu faz ayrıca aynı katalizörde 2θ= 32.699º, 47.043º $LaCoO_3$ fazının ve 2θ= 55.875º Co_3O_4 fazının oluştuğu kırınım değerlerinde de görülmektedir. Kat-4 katalizörünün karakteristik kırınım piklerinden Co_3O_4 2θ= 31.26º, 36.66º, 44.821º, 55.879º, 59.432º ve 65.361º'de gözlemlenmiştir. Kat-5 katalizörünün 2θ= 38.061º, 44.32º, 64.401º piklerinde metalik gümüş ihtiva ettiği görülmektedir. Co_3O_4 fazı Kat-4 katalizörü ile hemen hemen aynı 2θ değerlerinde kırınım piklerine sahiptir. Bu katalizör artı olarak

2θ= 18.922º değerinde çok küçük şiddette Co_3O_4 fazını içermektedir. $LaCoO_3$'e atfedilen kırınım piki değeri 2θ= 32.819º'dur.

Ce içerikli Kat-1, Kat-2 ve Kat-4 katalizörlerinin bazı 2θ değerlerinde CeO_2'e ait kırınım piklerinin Co_3O_4 ve $LaCoO_3$ kırınım pikleri ile üst üste çakıştığı görülmektedir. Buradan Ce'un perovskit yapısına giremediği, tek oksit yapı olarak oluştuğu anlaşılmaktadır. Ayrıca CeO_2, Co_3O_4 ve $LaCoO_3$ fazlarının aynı boyutta partiküllere sahip oldukları piklerin üst üste çakışmasından yorumlanabilir.

Kat-2 ve Kat-4 katalizörleri Ce miktarındaki artışın katalizör yapısı üzerine olan etkisini göstermektedir. Co miktarı fazla olan (Ce miktarı düşük) Kat-2 katalizörünün ihtiva ettiği perovskit fazı daha fazladır. Bunun yanında Kat-4 katalizörü stokiyometrik olarak daha fazla Ce içermesine rağmen, CeO_2 fazının şiddeti Kat-2'ye göre daha düşüktür. XRD tekniği büyük üç yollu kristalitleri ortaya çıkarabilmektedir. Burada XRD pikinin yokluğu küçük kristalit boyutuna, onların düşük konsantrasyonuna veya iki boyutlu metal oksitlerin üst üste çakışmasına işaret olabilir. XRD pikinin varlığı büyük partikül boyutuna işaretken, yokluğu iki boyutlu metal oksit varlığına veya yokluğuna işaret değildir [72]. Bu yüzden Kat-4 katalizöründeki CeO_2 fazının partikül boyutunun geniş ölçüde farklılık gösterdiği ve küçük çaplı partiküllerin yüzeyde çok iyi dağılım gösterdiği söylenebilir. Bunun yanında Ce'nin az da olsa perovskite yapısına girmiş olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca tüm katalizörlerin ihtiva ettiği küçük ve zayıf pikler amorf yapıların varlığına işarettir [21].

Kat-5 katalizörlerindeki Ag miktarının artışı metalik gümüş şiddetini neredeyse iki katına çıkarmıştır. Kat-3 katalizöründe Co metalinin fazla oluşu perovskit fazının da artmasına sebep olmuştur. A' pozisyonunda Ag yer değiştirmesi, Ce yer değiştirmesine göre $LaCoO_3$ perovskit fazının kırınım piklerinin değerinin azaltmıştır. Ag perovskit yapısına girmediği gibi ABO_3 perovskit oluşumunu da kısmen engellemiştir.

8.2.3.1. XRD sonuçlarının literatür ile kıyaslanması

Perovskit yapısının izolasyon etkisi La, Ce ve Co metallerinin moleküler seviyede eşzamanlı birleşme şansını azaltmaktadır [73]. Ce'un perovskit yapısı içinde çözünürlüğünün çok düşük olması yapıya girememesinin bir diğer sebebidir. Nitekim literatür de bu durumu desteklemektedir. Wen v.d., $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ yapısında $x \leq 0.1$ değerinde Ce fazı gözlemlememişler ve Ce'un perovskit yapısındaki çözünürlüğünü bu değer ile sınırlamışlardır [74]. Białobok v.d., yaptıkları çalışmada $La_{0.95}Ce_{0.05}CoO_3$ katalizöründe Ce'un tamamıyla perovskit yapısına eşlik etmediğini görmüşlerdir [75]. $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ perovskit yapısı üzerine yapılan çalışmalarda, $x=0.03$ değerinde Ce içerikli perovskit yapısının oluşabileceği vurgulanmaktadır [54]. Aynı şekilde Ce-Mn içerikli perovskitlerde $x=0.2$ ve üzeri değerlerde CeO_2'e bölünme gerçekleşmiştir [26,76].

Kat-1 katalizörünün ihtiva ettiği La_2CoO_4 bileşimi, K_2NiF_4 tipi kristal yapıda, katmanlı ABO_4 yapısındaki perovskit çeşitlerinden biri olarak bilinmektedir [77]. Perovskitlerin bu çeşitleri özellikle süper iletkenlik üzerine yapılan çalışmalarda araştırılmış katalizörlerdir. Bu faz ayrıca La_2O_3 ve Co_3O_4 varlığında azot altında yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında da oluşabilmektedir (PDF No: 00-034-1296). 973 K'de 5 saat kalsine edilen $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ bileşiminde $x>0.3$ değerinden sonra bu faz gözlenmektedir. Fakat 1073 K'de 5 saat kalsine işleminde görülmemesi kobaltın tüm oksidasyonunu gerçekleştirebilmesi için yüksek sıcaklıklara ihtiyacı olduğunun bir göstergesidir. Bir diğer açıklama ise yüksek miktarlarda Ce varlığı ve onun yavaş yavaş CeO_2 olarak ayrılması, 973 K'de $La_{0.95}Ce_{0.05}CoO_3$ oluşum hızına engel olduğu ve sürecin La_2CoO_4 fazının oluşmasıyla devam ettiğidir [54]. Literatürde 700ºC'de 2 saat ve 5 saatlik kalsinasyon işlemi ile bu fazın oluştuğu görülmektedir [54,74].

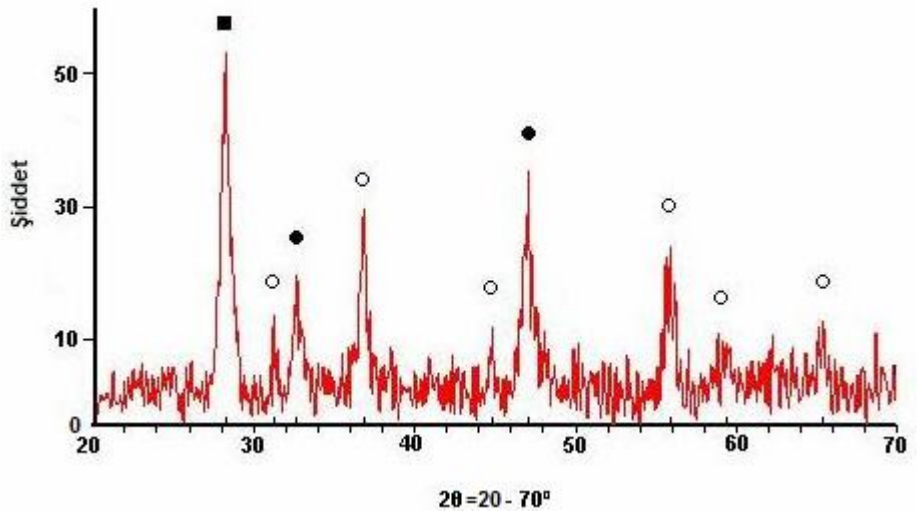
Kat-3 ve Kat-5 katalizörlerinin metalik formda Ag ihtiva etmeleri literatür tarafından da desteklenmektedir. Kucharczyk v.d., $La_{1-x}Ag_xMnO_3$ perovskit yapısında $x \geq 0.20$ değerinde metalik Ag varlığını tespit etmişlerdir [78]. Aynı katalizör üzerinde çalışma yapan Hien v.d., Ye v.d. sırası ile $x \geq 0.22$ ve $x \geq 0.20$ değerinde rombohedral yapıda perovskit ve metalik Ag fazlarını ortaya koymuşlardır [79,80]. Ag destekli $La_{0.6}Ce_{0.4}CoO_3$ katalizörünün % 5 Ag ilavesinde ne Ag^o ne de Ag_2O fazına

rastlanmıştır [81]. $La_{0.1}Sr_{0.8}Ag_{0.1}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ perovskit katalizöründe düşük şiddette Ag_2O fazı bulunmuş ve Ag iyonlarının tam anlamıyla kristal kafesine dahil edilemediği görülmüştür [82]. Yaptığımız çalışmaya benzer olarak, Kucharczyk ve Tylus'ın ortak yaptıkları çalışmada $LaCoO_3$ yapısına A' pozisyonunda eklenen Ag'ün saf $La_{0.9}Ag_{0.1}CoO_3$ perovskit yapısını oluşturamadığı görülmektedir [83]. Ag metalinin perovskit yapısındaki çözünürlüğünün, Ce metali gibi çok sınırlı olduğu anlaşılmaktadır. Literatürde Ag destekli perovskit katalizörlerde yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında (1000ºC) Ag_2O fazının perovskit kafesine dahil edilebileceği görülüyor [84]. Fakat kalsinasyon sıcaklığına ek olarak yüklenen Ag miktarı da bu çözünürlüğü etkilemektedir. Hazırladığımız katalizörlerde Ag ve Ce metallerinin y=0.4-0.5 değerlerinde ve kalsinasyon sıcaklığının 700ºC olması saf perovskit fazının oluşmamasının sebebidir.

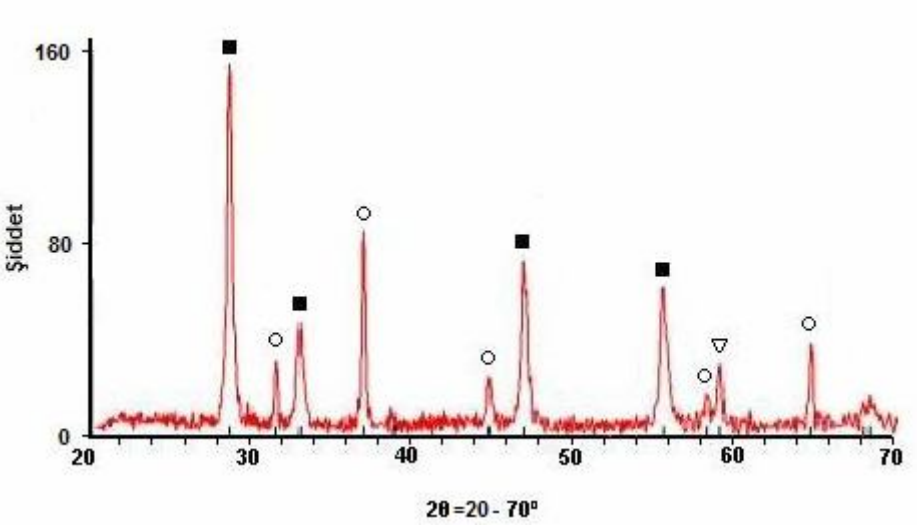
Bunlara artı olarak, 700ºC'de kalsinasyon sıcaklığında çalışmamız Ag_2O fazının oluşmasına engel olmuştur. Bunun sebebi Ag_2O ve AgO yapılarının sırası ile 230 ve 100ºC'de ayrışıyor olmalarıdır [85,86]. Şekil 8.17 ve 8.19'dan görüldüğü gibi bu faza atıfta bulunulan herhangi bir pik görülmemektedir.

8.2.3.2. Kat-4 Katalizörünün aktiflik testi sonrası faz değişikliği

$La_{0.1}Ce_{0.5}Co_{1.4}O_{3\pm\delta}$ (Kat-4) katalizörü tüm katalizörler arasında metan yanmasında en aktif olanıdır. 250ºC'den 700ºC'ye kadar her 50ºC artışlarda 4 kez yapılan enjeksiyonlarla metan yanmasındaki aktiflikleri test edilen katalizörler, yaklaşık 9 saat boyunca sıcaklık ve akışa maruz kalmışlardır. Bu testten sonra katalizörlerin ihtiva ettiği fazlarda değişiklik olup olmadığı XRD analizi yapılarak belli olmuştur. 2θ= 20º'ye kadar bir faz gözlenmediğinden, ısıl işleme tabi tutulmuş katalizörün XRD analizi bu değerden başlatılmıştır. Şekil 8.20 ve 8.21 taze katalizör ile kullanılmış katalizörün ihtiva ettiği fazları göstermektedir.



Şekil 8.20: Taze Kat-4 katalizörüne ait faz dağılımı, (○) Co_3O_4, (■) CeO_2, (●) $LaCoO_3$



Şekil 8.21: Aktiflik sonrası Kat-4 katalizörüne ait faz dağılımı, (■) CeO_2, (○) Co_3O_4, (▽) LaO

Aktiflik testi uygulanmamış katalizörün faz dağılımı Bölüm 8.2.3'de verilmektedir. Bu katalizör saf $LaCoO_3$ perovskit fazını içerirken; aktiflik testi sonrası katalizörde $LaCoO_3$ fazının olmadığı görülmektedir. Isıl işlem bu fazın bozunmasına sebep olmuştur. La metali LaO olarak 2θ= 59.810º (PDF No: 00-033-0716) değerinde ortaya çıkmaktadır. Bununla birlikte, $LaCoO_3$ fazının oluştuğu 2θ değerlerinde CeO_2 oluştuğu görülmektedir. Aktiflik sonrası katalizörün ihtiva ettiği CeO_2'in kırınım pikleri 2θ= 28.651º, 33.171º, 47.428º ve 56.228º (PDF No: 00-043-1002) değerlerinde görülmektedir. Aynı katalizörde Co_3O_4 fazı 2θ= 31.631º, 37.229º, 45.113º, 58.950º ve 65.850º değerlerinde kübik yapıda oluşmaktadır. Isıl işlem ve

akışa maruz kalan katalizörde CeO_2 fazının oluşumu söz konusu olmuş olup, perovskit fazı kaybolmuştur.

İndirgeyici atmosfer altında 1 bar basınç ve 1000ºC'de kararlılıkları araştırılan ABO_3 tipi perovskitlerde kararlılık $LaCrO_3$> $LaFeO_3$> $LaCoO_3$> $LaNiO_3$ olarak sıralanmaktadır. Ni ve Co yapıda çok fazla olduğunda perovskit yapısı kararsız olur. Az olduğunda ise perovskit katalizörün aktivitesi düşük olur. $LaCoO_3$ fazı ısıl işleme tabi tutulduğunda direkt metalik Co ve La_2O_3 olarak bozunmadığı görülmektedir. Başlangıçta oksijen eksikliği olan yapılar oluşur. $LaCoO_3$ miktarındaki azalma ilk olarak $LaCo_xO_{3-x}$ (monoklinik) ve metalik kobalt oluşumuyla başlar. Orijinal rombohedral $LaCoO_3$ yapısında La ve Co eksikliği görülür. 400ºC'den sonra ise La_2O_3 fazı XRD piklerinde görünür [46].

Hazırlanan katalizörün aktif olmasına karşın, ısıl işlemde dayanıklılığı olmadığı görülmektedir. Aktiflik sonrası $LaCoO_3$ fazı görünmemesine rağmen Co_3O_4 içerikli fazlarda fazla artma olmaması, bozunmayla oluşan metalik kobalt fazının yüzeyde düzgün bir dağılım sergilediğini göstermektedir.

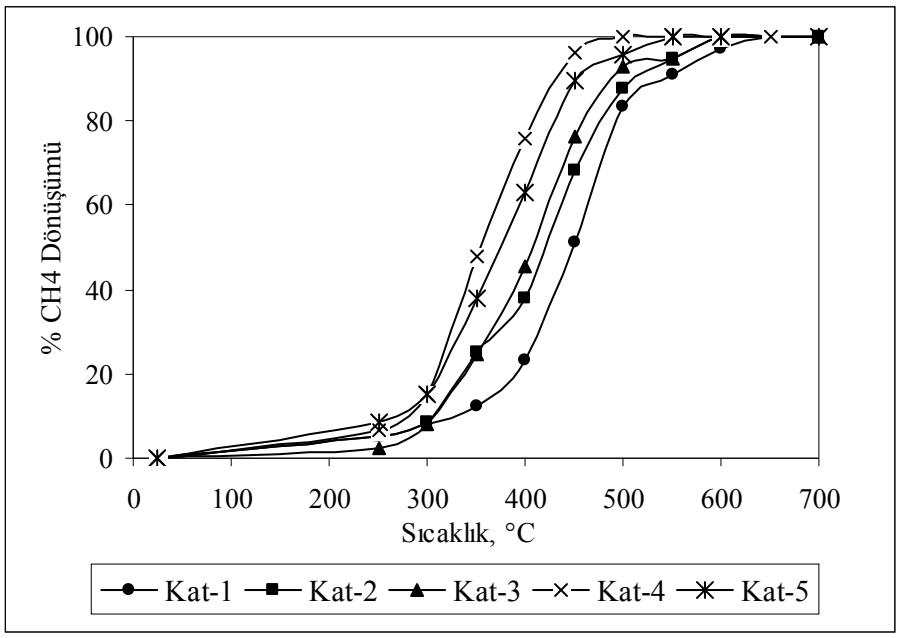
8.3. Katalizörlerin Metan Yanmasında Katalitik Aktiviteleri

Üretilen katalizörlerin aktiflikleri metan yanmasında test edilmiş ve metanın % 100 dönüşüme ulaştığı görülmüştür. Reaksiyon sonucu oluşan ürün gazlarından CO_2'e % 95 – % 100 arasında dönüşme olmuştur (Şekil 8.23). Katalizör aktiflikleri, yüzey alanları, gözenek boyutu ve içerdiği fazlara ilişkin bilgiler Tablo 8.4'de verilmiştir.

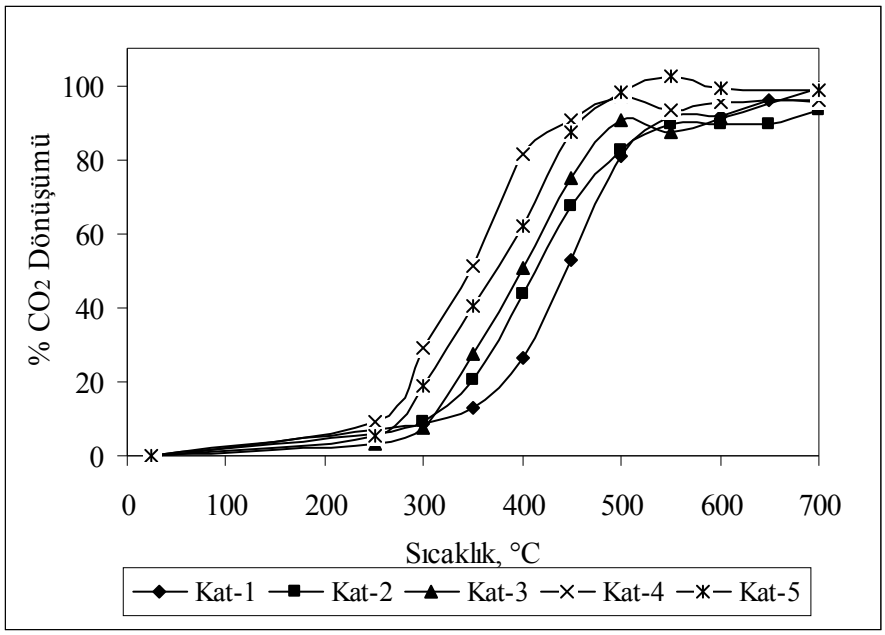
Tablo 8.4: Katalizör fiziksel özellikleri ve metan dönüşüm değerleri

Katalizör Kodu	İçerdiği Fazlar	Yüzey Alanı (m^2/g)	Gözenek Boyutu (nm)	CH_4 Dönüşüm T_{50}(ºC)	CH_4 Dönüşüm T_{100}(ºC)
Kat-1	$LaCoO_3$, Ce_6O_{11}, La_2CoO_4	3.349	2-5	447	650
Kat-2	$LaCoO_3$, Co_3O_4, CeO_2	16.75	18	421	600
Kat-3	$LaCoO_3$, Co_3O_4, Ag, La_2O_3	2.732	2-5	407	600
Kat-4	$LaCoO_3$, Co_3O_4, CeO_2	22.21	18	353	500
Kat-5	$LaCoO_3$, Co_3O_4, Ag,	6.89	2-5	374	550

Tablodan da görüldüğü gibi tüm katalizörler 500–650ºC arasında aktiflik sergilemiştir. Kat-4 kodlu katalizör metan dönüşümünü en düşük sıcaklıkta tamamlayan bileşimdir. $La_{0.1}Ce_{0.5}Co_{1.4}O_{3\pm\delta}$ formülüne sahip olan bu katalizörde yüzey alanı ve gözenek boyutu büyüktür. Ce miktarında artış katalizör aktivitesini olumlu yönde etkilemiştir. $La_{0.1}Ce_{0.4}Co_{1.5}O_{3\pm\delta}$ katalizöründe yüzey alanı büyük olmasına rağmen dönüşümün daha düşük olduğu görülmektedir. Celebçi, çalışmasında bu katalizörün benzer yüzey alanı ve T_{50} dönüşüm değerine sahip olduğunu göstermiştir [62].



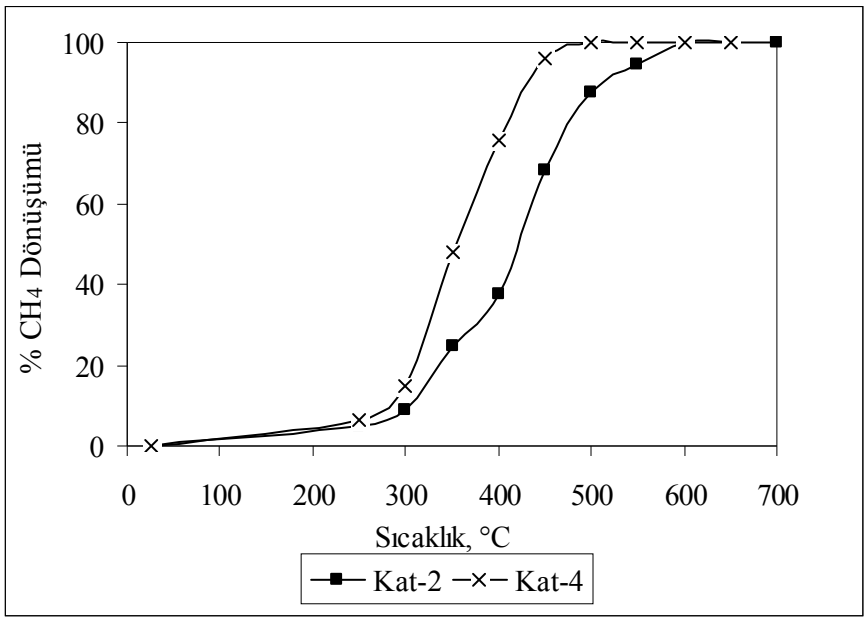
Şekil 8.22: Tüm katalizörlerin sıcaklık ile metan dönüşüm eğrileri



Şekil 8.23: Tüm katalizörlerin sıcaklık ile karbondioksit dönüşüm eğrileri

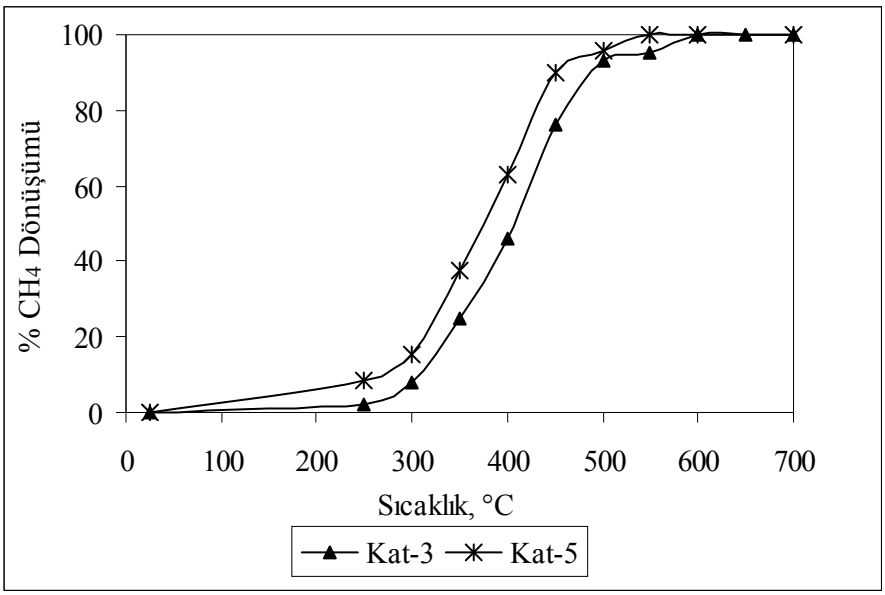
Katalizörlerin metan yanmasında aktiflikleri Şekil 8.22'de kıyaslanmaktadır. Kat-4 ve Kat-5 katalizörleri metan yanmasını 500ºC ve 550ºC gibi düşük sıcaklıklarda tamamlamışlardır. Ayrıca bu katalizörlerin light-off değerleri diğer katalizörlerden

daha düşüktür. Karbondioksit dönüşümlerine ait grafik Şekil 8.23'de verilmektedir. Katalizörlerin tümü % 95 üzeri karbondioksit dönüşümü sağlamıştır.



Şekil 8.24: Ce miktarındaki artışın metan dönüşümüne etkisi

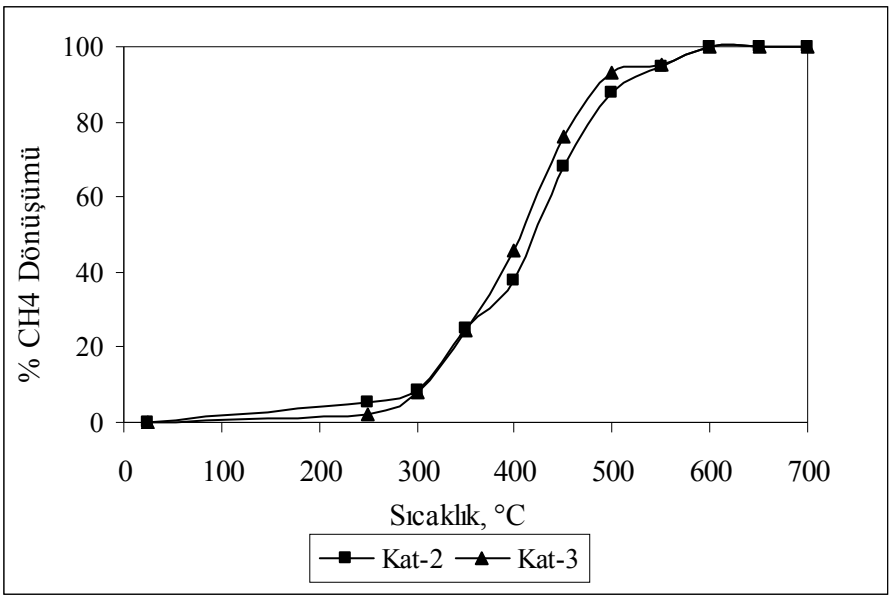
Seryum miktarındaki artışın metan yanmasında olumlu etkiye sahip olduğu görülmektedir. İki katalizör de T_{10} dönüşümlerini 300ºC'de gerçekleştirmiştir. Fakat % 10 dönüşümden sonra Kat-4 katalizörünün ani bir çıkışla % 100 dönüşüme ulaştığı görülmektedir. Kat-2 katalizörü daha fazla $LaCoO_3$ perovskit fazına sahiptir (Bkz. Bölüm 8.2.3). Fakat aktifliğinin daha düşük olması bu fazın metan yanmasında daha düşük etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Kat-2 katalizörünün Kat-4 katalizörüne göre aktifliğinin düşük olması, katalizörün redoks dönüşümlerinin reoksidasyon adımlarının daha yavaş olması veya yüzey oksijenlerinin reaktifliklerinin daha düşük olması ile açıklanabilir [65]. Kat-2 katalizörünün Ag içerikli katalizörlere kıyasla daha büyük yüzey alanına sahip olmasına rağmen daha düşük aktiflik sergilediği görülmektedir. Bu da bize yüzey alanı ile aktiflik arasında doğrusal bir ilişki olmadığını göstermektedir.



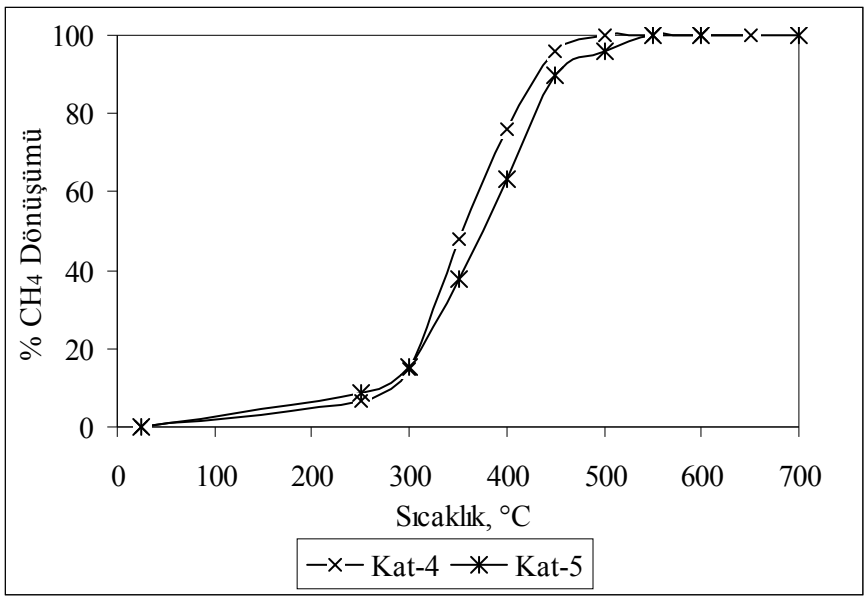
Şekil 8.25: Ag miktarındaki artışın metan dönüşümüne etkisi

Kat-3 ve Kat-5 katalizörlerinde Ag'ün sırası ile y=0.4 ve 0.5 stokiyometrilerde metan dönüşümüne etkisini Şekil 8.25'de gösterilmektedir. Her iki katalizör % 100 metan dönüşümüne ulaşmış olup, 407ºC ve 374ºC'de light-off değerine ulaşmıştır. Ag miktarındaki artış, hem yüzey alanını, hem de aktifliği arttırmıştır. Ag içerikli malzemelerde düşük aktivite küçük Ag kristalitelerinde gözlemlenmektedir. Bunun sebebi oksijen varlığında Ag kristalitlerin Ag_2O'e oksitlenmesidir [87]. Kat-3 katalizörünün daha düşük aktiviteye sahip olması, yapının daha küçük Ag kristalitlerinden oluştuğunu göstermektedir. Küçük Ag kristalitleri üzerinde oksijen adsorpsiyon ısısı 50 kcal/mol'ken büyük Ag kristalitleri üzerinde bu ısı 34-41 kcal/mol'dür. Küçük Ag kristalitleri daha güçlü Ag-O bağına yol açar ve reaksiyon koşulları altında metan adsorpsiyonu için yüzey sayısını azaltmış olur [87]. Ayrıca bu katalizörde La_2O_3 fazının bulunması ve $LaCoO_3$ fazının daha fazla olması aktiviteyi olumsuz etkilemiş olabilir. Nitekim, Ce içerikli bileşimlerde de saf perovskit fazının aktiviteyi düşürdüğü gözlenmiştir.

Şekil 8.26 ve 8.27 Ag ve Ce yer değiştirmesinin metan yanmasına etkisini göstermektedir.



Şekil 8.26: y=0.4 değerinde Ag ve Ce yer değiştirmesinin metan dönüşümüne etkisi



Şekil 8.27: y=0.5 değerinde Ag ve Ce yer değiştirmesinin metan dönüşümüne etkisi

Kat-2 ve Kat-3 katalizöründe çok büyük bir fark gözlenmezken, Kat-4 ve Kat-5 katalizörlerinde % 100 dönüşüme ulaştıkları değerlerin değiştiği görülmektedir. Ce, Ag metaline göre daha aktif pozisyondadır. Ce ve CeO_2 bazlı materyallerin aktif olması, yükseltgenmiş oksijeni taşıma kapasitesi ve yeteneğinin oksitlenme ve indirgenme (Ce^{4+} - Ce^{3+}) durumları arasında kolayca değişmeyi sağlayabilmesidir [88].

Katalizörler kendi içlerinde incelendiğinde aktifliklerinin Kat-4 > Kat-5 > Kat-3 > Kat-2 > Kat-1 şeklinde sıralandığı görülmektedir. Kat-2 katalizörünün yüzey alanı 16.75 m^2/g olmasına karşın, aktifliğinin diğer katalizörlere göre düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca Ag içerikli katalizörlerde metalik Ag artışı yüzey alanı ve aktifliği olumlu yönde etkilemiştir.

8.3.1. Katalizör aktivitelerinin literatür ile kıyaslanması

Literatürde $La_xCe_yCo_{(2-x-y)}O_3$ ve $La_xAg_yCo_{(2-x-y)}O_3$ perovskit yapıları çalışmamış olup, Celepçi'nin çalışmalarından $La_{0.1}Ce_{0.4}Co_{1.5}O_3$ katalizöründe yüzey alanı ve aktiflik sonuçlarının birbirini doğruladığı görülmektedir [62]. Aktiflik kıyaslamaları yapılırken literatürde benzer fazlara ait katalizörlerle karşılaştırma yapılmıştır. Nitekim yüzey alanları ve XRD sonuçlarının incelenmesinde de literatürden bu şekilde destek alınmıştır (Bkz. Bölüm 8.2.1. ve 8.2.3.). Kıyaslama yapılırken dikkat edilen husus, içerdiği fazların aynı olmasıdır. Çünkü amaçlanan $La_xCe_yCo_{(2-x-y)}O_3$ ve $La_xAg_yCo_{(2-x-y)}O_3$ yapıları yerine ABO_3 ve metal oksit karışımları elde edilmiştir.

SGC yöntemiyle hazırlanan katalizörlerden $La_{0.9}Ce_{0.1}CoO_3$ bileşimi özellikle Forni v.d. tarafından araştırılmıştır. Alevde malzeme sentezi yöntemi ile hazırladıkları bu bileşim 550ºC'de % 100 metan dönüşüm sergilemiştir [67]. SGC yöntemi kullanarak 580ºC'de kalsinasyon ile hazırladıkları aynı bileşimin metan dönüşümünü 500ºC'de gerçekleştirdiği görülmüştür [89]. Farklı bir çalışmada ise alevde malzeme sentezi ile SGC yöntemini kıyaslamışlar ve sırası ile 550ºC ve 600ºC'de metanın tam olarak dönüşümünü gerçekleştirdiğini görmüşlerdir [35].

700ºC'de kalsinasyon ile elde edilen $LaCoO_3$, Co_3O_4 ve CeO_2 katalizörlerinin light off değerlerinin 477ºC'nin üstünde olduğu görülmektedir. En düşük aktivite $LaCoO_3$ katalizöründe gerçekleşmiştir. Co_3O_4 fazının yüzey alanı düşük olmasına karşın, aktifliği perovskit fazına göre daha yüksektir [54]. Yaptığımız çalışmada ABO_3 perovskit katalizörünün en sık bulunduğu Kat-1 katalizörünün hem yüzey alanının hem de aktifliğinin düşük olduğu görülmektedir. Kat-2 ve Kat-4 katalizörleri

kıyaslandığında en fazla perovskit fazı Kat-2 katalizöründe bulunmaktadır. Bu da aktifliğinin düşük olmasının bir sebebidir.

$LaFeO_3$ ve $LaFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$ perovskit yapılarına A' pozisyonunda x=0.3 değerinde eklenen Ag, dönüşümü olumlu etkilemiş olup, metan dönüşümünün 700ºC'de tamamlanmasını sağlamıştır [90]. Ayrıca Ag ve Pd etkisinin incelendiği $LaCoO_3$ yapısında Ag ile Pd'un hemen hemen aynı aktiviteyi gösterdikleri görülmektedir, her iki katalizör 650ºC'de dönüşüm vermiştir [83]. Yaptığımız çalışmada Ag yer değiştirmesi ile y=0.4 ve 0.5 değerlerinde sırası ile 600ºC ve 550ºC'de % 100 metan dönüşümleri elde edilmiştir.

8.4. Metan Yanmasında Katalizör Kinetiğinin İncelenmesi

Katalizörlerin metan yanmasındaki kinetik çalışmaları aktiflik testinde elde edilen dönüşüm değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Beş katalizör üzerinde çalışılan metan oksidasyonunun reaksiyon kinetiğinin 1. mertebeden olduğu ve izotermal koşullar altında gerçekleştiği kabulü yapılmıştır. Perovskit tipi katalizörler üzerinde incelenen metanın yanma kinetiği literatürde yaklaşık birince mertebeden bulunduğundan, bu varsayım doğru kabul edilmiştir [46,56]. Ayrıca katalizör boyutları da çok küçük olup yüksek GHSV'lerde çalışıldığından, iç ve dış gradyanlar ihmal edilmiştir.

Reaksiyon koşulları altında katalizör aktifliği, reaksiyonun sıcaklık dönüşüm eğrileri üzerinden belirlenebilir. Reaksiyon sıcaklıkla değiştiğinden, dönüşümün ölçülebilir olduğu sıcaklık aralığını bulmak mümkündür. Dönüşüm sıcaklık eğrileri aynı reaksiyon koşulları altında farklı katalizörlerin kıyaslanabilmesine olanak sağlar [91].

Dönüşüm sıcaklık eğrileri olarak bahsettiğimiz aslında Bölüm 8.3'de kullandığımız "light off" teriminin bir diğer adlandırılmasıdır. Bu terim, reaksiyonun % 50 dönüşüme ulaştığı sıcaklık olarak tanımlanmaktadır.

Hayes ve Kolaczkowski, light off sıcaklığının reaktör boyutu ve reaktörden geçen akışın bir fonksiyonu olduğunu gösterdiler [92]. Aktiflik testinin gerçekleştirildiği

PBR reaktörde sabit akış hızında gerçekleşen reaksiyonun hız ifadesi aşağıda türetilmiştir.

$$\frac{dF_{CH4}}{dw} = r_{CH4} \tag{9.1}$$

$$r_{CH4} = k.C_{CH4} \tag{9.2}$$

$$F_{CH4} = Q.C_{CH4} \tag{9.3}$$

$$C_{CH4,o} = C_{CH4} \tag{9.4}$$

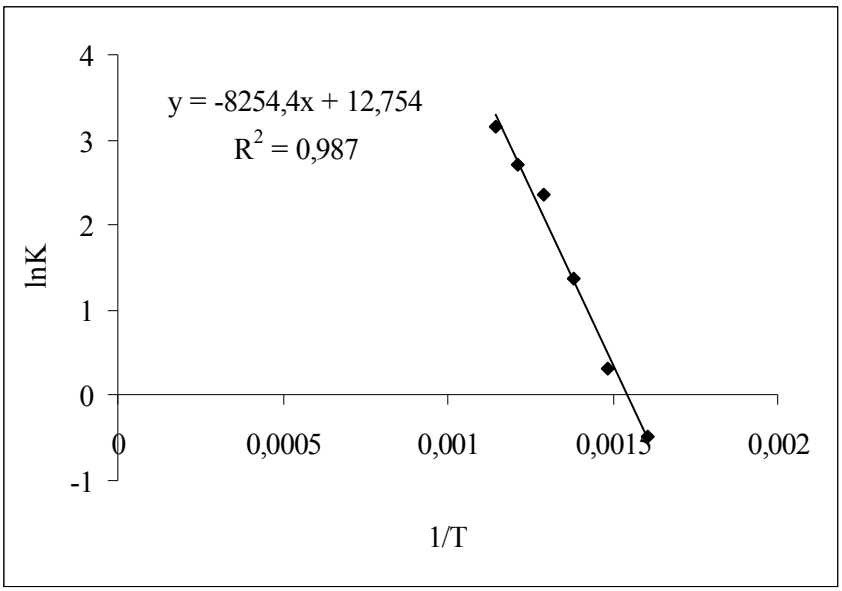
$$C_{CH4} = C_{CH4,o}.(1 - x) \tag{9.5}$$

$$x = 1 - \exp\left[-W \frac{A \exp(-Ea/RT)}{Qo \frac{T}{To}}\right] \tag{9.6}$$

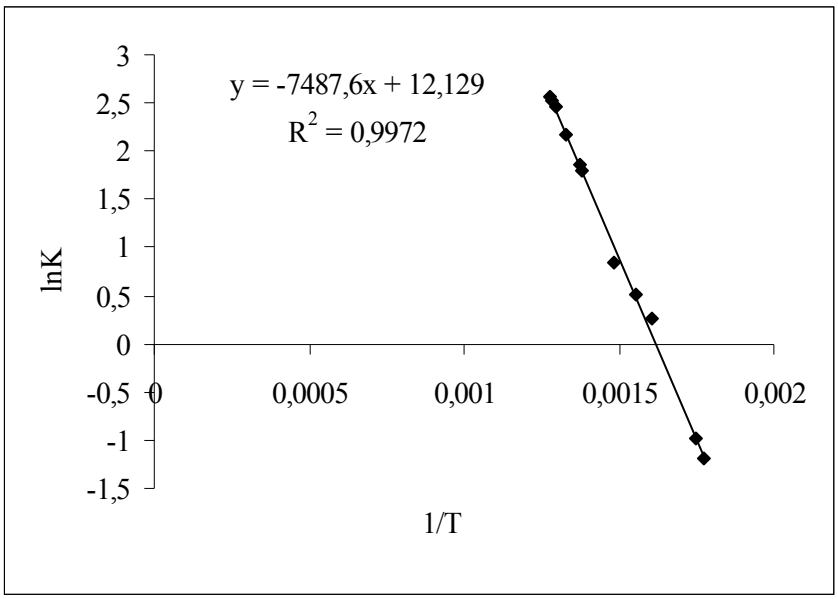
Formüllerde yer alan ifadeler aşağıda açıklanmaktadır.

F_{CH4}: Metan molar akış hızı, mol/dk
W : Katalizör miktarı, gram
Q : Hacimsel akış hızını, litre/dk
Ea : Aktivasyon enerjisi, J/mol
R : Gaz sabiti, J/mol.K
A : Arrhenius sabiti, ml/gcat.dk

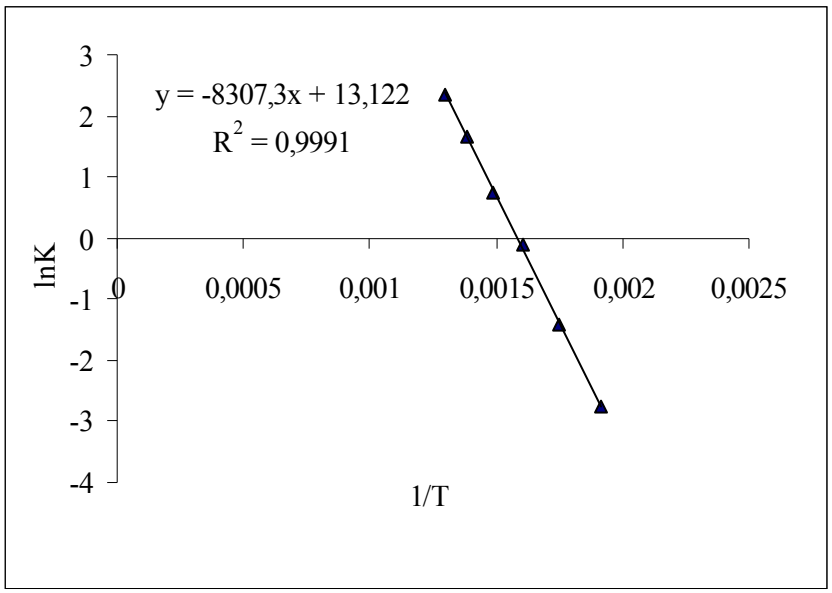
Bölüm 7.3.3.4 - Tablo 7.5'de katalizör miktarları, yatak hacimleri ve akış hızları verilmiştir. Her bir katalizör için sıcaklık dönüşüm değerleri yardımıyla oluşturulan 1/T'ye karşı lnk grafikleri Şekil 8.28–8.32'de görülmektedir.



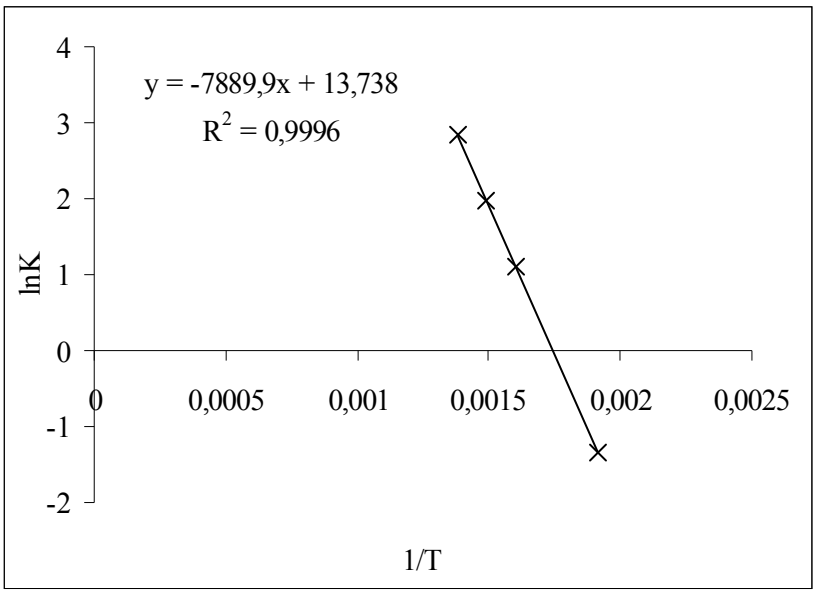
Şekil 8.28: Kat-1 katalizörüne ait 1/T'ye karşı lnK grafiği



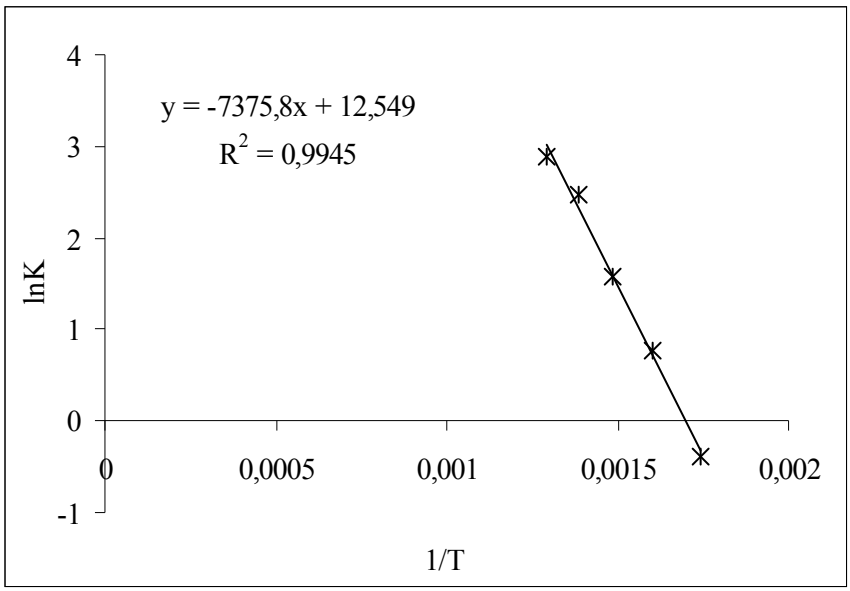
Şekil 8.29: Kat-2 katalizörüne ait 1/T'ye karşı lnK grafiği



Şekil 8.30: Kat-3 katalizörüne ait 1/T'ye karşı lnK grafiği



Şekil 8.31: Kat-4 katalizörüne ait 1/T'ye karşı lnK grafiği



Şekil 8.32: Kat-5 katalizörüne ait 1/T'ye karşı lnK grafiği

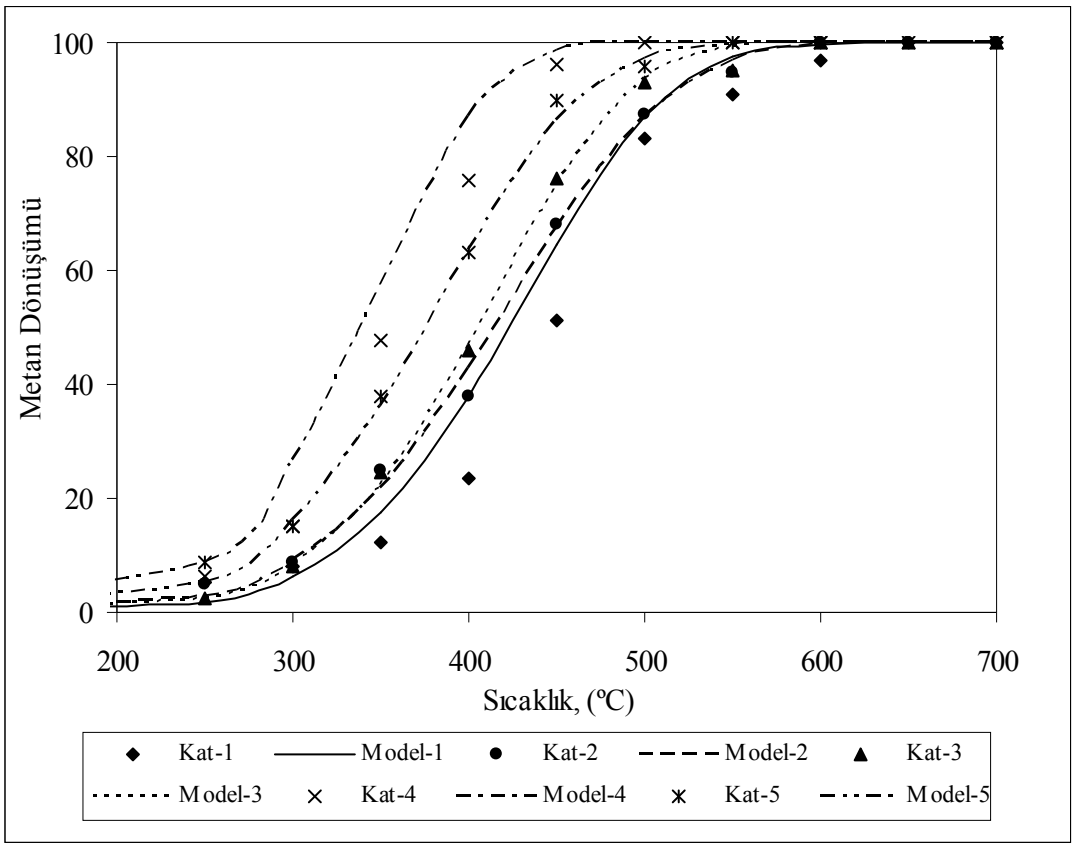
Grafiklerin eğiminden elde edilen aktivasyon enerjileri ve Arrhenius sabitleri Tablo 8.5'de verilmiştir.

Tablo 8.5: Katalizör aktivasyon enerjileri ve Arrhenius sabitleri

Katalizör Kodu	Katalizör Formülü	Ea, kj/mol	A, ml/gcat.dk
Kat-1	$La_{0.9}Ce_{0.1}CoO_{3\pm\delta}$	68,6	$3.5*10^5$
Kat-2	$La_{0.1}Ce_{0.4}Co_{1.5}O_{3\pm\delta}$	62,3	$1.9*10^5$
Kat-3	$La_{0.1}Ag_{0.4}Co_{1.5}O_{3\pm\delta}$	69,1	$4.99*10^5$
Kat-4	$La_{0.1}Ce_{0.5}Co_{1.4}O_{3\pm\delta}$	65,6	$9.3*10^5$
Kat-5	$La_{0.1}Ag_{0.5}Co_{1.4}O_{3\pm\delta}$	61,3	$2.8*10^5$

Katalizörler arasında en düşük light off değerine sahip olan Kat-4 ve Kat-5 katalizörlerinin aktivasyon enerjilerinin de düşük olduğu görülmektedir. Kat-2 katalizörü nispeten daha kötü aktiflik sergilemesine karşın, düşük aktivasyon enerjisine sahiptir. Benzer aktivasyon enerjileri sergilemeleri Ce ve Ag yer değiştirmesinin metan oksidasyon kinetiğinin çok fazla değiştirmediğini gösteriyor. Ag içerikli Kat-3 ve Kat-4 katalizörlerinin deneysel ve model dönüşümleri birbirini doğrulamaktadır. Ayrıca bu katalizörler kendi aralarında da yüzey alanlarıyla orantılı bir aktiflik ve aktivasyon enerjisi sergilemektedir. Yüzey alanı daha büyük olan Kat-5 katalizörünün aktifliği daha yüksek olup, aktivasyon enerjisi beklendiği gibi daha

düşüktür. Kat-2 katalizörünün deneysel ve model çalışmalarının da birbirini doğruladığı görülmektedir.



Şekil 8.33: Tüm katalizörlerde light off eğrilerinin deneysel ve model verileriyle kıyaslanması

Alifanti v.d., aynı yöntem ile perovskit tipi katalizörlerin metan yanmasında kinetiğini incelemişler ve aktivasyon enerjilerini 81-100 kj/mol arasında bulmuşlardır [2]. Belessi v.d., metan yanmasında inceledikleri perovskit tipi katalizörlerden $La_{0.7}Ce_{0.3}FeO_3$ katalizörünün aktifliğini yüksek bulmuştur, fakat aktivasyon enerjisi 90.2 kj/mol'dür ve diğer katalizörlere göre daha yüksektir [57]. 700ºC ve 8 saat kalsinasyonla elde edilen Ag içerikli $La_{1-x}Mn_xO_3$ katalizörlerinde x=0.2 katalizörü 600ºC'de aktivasyon sergilemiştir ve 85 kj/mol aktivasyon enerjisine sahiptir [78]. Literatür ile kıyaslandığında, yaptığımız çalışmada elde edilen aktivasyon enerjisi değerlerinin düşük olduğu görülmektedir. Bu farklılığın, katalizör bileşimlerinin farklı olması, hazırlama yöntemi ve kalsinasyon sıcaklıklarındaki değişiklikten kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, $La_xCe_yCo_{(2-x-y)}O_3$ ve $La_xAg_yCo_{(2-x-y)}O_3$ perovskit katalizörleri sentezlenmiş ve aktiflikleri metan yanmasında test edilmiştir. Katalizör hazırlama aşamasında sol jel sitrat yöntemine başvurulmuş ve literatür ile uyumlu yüzey alanları elde edilmiştir. Elde ettiğimiz sonuçlardan, katalizörlerin tümü için değerlendirme yapıldığında yüzey alanının aktiflik ile doğrudan ilişkili olmadığı görülmüştür. Üretilen malzemelerde homojen bir partikül ve gözenek boyutu dağılımı gözlemlenmediğinden, bu sonuç çok şaşırtıcı değildir. SEM görüntülerinden x2000 değerinde Kat-4 katalizörünün gözenekli yapısı açık bir şekilde görülürken; aynı değerde Kat-2 katalizöründe gözenekli bir yapı görülmemektedir. Bu da katalizörlerin homojen bir yapıda olmadığını göstermektedir.

Katalizörün ihtiva ettiği fazlar arttıkça homojenitesi azalmış olabilir. Hazırlama yönteminde yapılacak optimizasyonlarla homojen bir katalizör geliştirilmesi üzerine çalışılabilir. Bunun yanında ileriki çalışmalarda alevde malzeme sentezi yöntemiyle istenilen homojenite ve daha küçük partikül çaplarında malzeme sentezlenmesi planlanmaktadır.

Perovskit tipi katalizörlerin yüzey alanını arttırmak için değişik hazırlama yöntemleri araştırılabilir. Literatüre göre alümina, alüminat spinel gibi malzemeler üzerine perovskitler desteklendiğinde yüzey alanları arttırılabilir [59].

SEM görüntüleri genel olarak katalizörlerin bir yığın şeklinde kümeleştiğini göstermektedir. Bunun yanında Kat-1 katalizörüne ait x2000 değerindeki görüntüde sinterleşmenin olduğu fark edilmektedir. SEM tekniği ile katalizörlerin yüzey özellikleri hakkında sınırlı bilgi edinilmiştir. Bu teknik, örneklerin morfolojisi hakkında bize bilgi vermektedir. Yapısal kusurların varlığı ve dağılımı SEM tekniği ile belirlenememektedir. TEM (İletmeli Elektron Mikroskopi) tekniği, iki boyutlu görüntü sağlar ve yapıdaki kafes kusurları ve dağılımları hakkında bilgi verir.

Sonraki çalışmalarda bu iki teknikten de yaralanılarak yüzey özellikleri hakkında geniş bir bilgi elde edinilebilir.

Ag ve Ce içerikli katalizörler kendi içlerinde incelendiklerinde yüzey alanlarıyla orantılı bir aktivite sergilemektedir. Ag içerikli Kat-3 ve Kat-5 katalizörlerinde yüzey alanı büyük olan Kat-5 katalizörünün, Ce içerikli Kat-1, Kat-2 ve Kat-4 katalizörlerinde yüzey alanı büyük olan Kat-4 katalizörünün aktiflikleri de yüksektir. Fakat tüm katalizörlerin yüzey alanları sıralandığında yukarıda belirttiğimiz gibi aktiflikleri ile orantılı bir değişme söz konusu değildir. Bu tamamıyla A' pozisyonundaki elementin etkisinden kaynaklanmaktadır. Ag yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon işleminde metalik formda oluşmaktadır. Bu da katalizör gözenek yapısını ve yüzey alanını etkilemiştir. Fakat yüzey alanının düşük olması aktifliğini Ce metaline göre olumsuz etkilememiştir. Yüksek yüzey alanına sahip Ce içerikli katalizörler ile benzer aktiflik sergilemişlerdir.

Homojen bir dağılıma ve yüzey özelliğine sahip bir katalizör için yüzey alanı aktiflikle orantılı olarak değişecektir. Çünkü büyük yüzey alanı aktif yüzey sayısını arttırır ve tekbiçimli mezogözenekler kütle transfer hızını kolaylaştırır [73]. Ag içerikli katalizörlerin düşük yüzey alanlarına sahip olmalarına karşın iyi bir aktiflik sergilemeleri, aslında Ag'in Ce'den daha aktif bir rol oynağını göstermektedir. Sonraki çalışmalarda Ag içerikli katalizörlerin yüzey alanları arttırılarak daha iyi aktifliklerin elde edileceği düşünülmektedir.

Aktiflik testi sonuçları $LaCoO_3$ yapısının metan yanmasında düşük aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir. Bu fazın en yoğun olduğu Kat-1 katalizörü en düşük aktiviteyi göstermiştir. Diğer katalizörlerde $LaCoO_3$ fazının artması aktifliği düşürmüştür. Kat-2 katalizörü y=0.4 değerinde Ce içermesine rağmen; y=0.5 değerindeki Kat-4 katalizörüne göre içerdiği CeO_2 fazının şiddeti daha fazladır. Buradan şu sonuç çıkmaktadır; Kat-4 katalizörünün ihtiva ettiği CeO_2'nin partikül boyutu değişmektedir ve küçük partiküller yüzey üzerinde düzgün bir dağılım sergilemektedir.

A' pozisyonunda y=0.5 değerinde Ce ilavesi (Kat-4) Ag ilavesine (Kat-5) göre daha aktif durumdadır; seryum kobalt oksitlere oksijen sağlamış ve aktifliği arttırmıştır.

XRD sonuçları ayrıca ne Ce ne de Ag metalinin perovskit yapısı içine dahil edilmediğini göstermektedir. Ce metalinin perovskit yapısı içinde çözünürlüğü çok düşüktür ve B pozisyonu elementinin türüne bağlıdır. İleriki çalışmalarda B pozisyonundaki element değişikliği ile Ce'nin perovskit yapısı içine girip giremediğinin araştırılması planlanmaktadır. Ag'i yapıya dahil etmek için ise sol-gel yöntemini daha yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında uygulamak yanında, farklı hazırlama yöntemlerinin de değerlendirilmesi düşünülmektedir.

Aktiflik testi sonrası faz dağılımı tekrar incelenen en aktif $La_{0.1}Ce_{0.5}Co_{1.4}O_3$ katalizörünün ihtiva ettiği $LaCoO_3$ fazının dayanıklı olmadığı görülmüştür. Bu faz parçalanmış ve CeO_2 fazının oluşumu söz konusu olmuştur.

Katalizör karakterizasyonlarının belirlenmesinde XRD tekniği ile yüzeydeki faz dağılımı belirlenmiş ve katalizörlerin aktifliklerinde içerdiği fazların etkisi görülmüştür. XRD tekniği ile birlikte XPS (X-Işınımı Fotoelektron Spektroskopisi) tekniğinden de yaralanılarak yüzey kompozisyonları, oksidasyon durumları ve yüzeydeki atomların bağlayıcı enerjileri hakkında bilgi edinilebilir.

Perovskit tipi katalizörlerde metan yanmasına atfedilen α-oksijen ve β-oksijen türlerinin hareketi TPD (Sıcaklık Programlı Desorpsiyon) yöntemi ile belirlenebilir. Katalizörlerin indirgenme mekanizmaları TPR (Sıcaklık Programlı İndirgeme) tekniği kullanılarak incelenebilir. Böylece perovskit katalizörlerin yanma ve indirgenme mekanizmaları hakkında bilgi edinilmiş olur.

Sonuç olarak, elde ettiğimiz tüm katalizörler metan yanmasında literatüre kıyasla oldukça iyi aktivite göstermişlerdir. Aktiflik ve yüzey özellikleri, katalizörlerin karakateristik özelliklerine bağlıdır. Bu özellikler ise katalizör hazırlama aşamasında oluşur. Bu yüzden hazırlama sürecinde izlenecek prosedür çok iyi belirlenmelidir. Bunun yanında, içereceği metallerin seçimi de önemli bir konudur. A' pozisyonunda oksijen depolama kapasitesi sebebiyle seçtiğimiz Ce, bu özelliliği arttırıcı yeteneği

olan Zr ile desteklenebilir. Ayrıca B pozisyonunda Co iyonunun aktif olduğu görülmesine karşın, $LaCoO_3$ perovskit yapısının ısıl işleme dayanıklı olmadığı görülmüştür. B pozisyonunda Cr ve Fe ilavesi ile dayanıklı bir yapı oluşturulabileceği düşünülmektedir. Aktiflik test sisteminde yapılacak değişikliklerle metan dönüşümü daha düşük sıcaklıklarda elde edilebilir. Özellikle optimum dönüşümü elde edebilmek için farklı GHSV değerlerinde denemeler yapılabilir.

KAYNAKLAR

[1] Civera, A., Pavese, M., Saracco, G., Specchia, V., "Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion", ***Catalysis Today***, 83, 199-211, (2003).

[2] Alifanti, M., Kirchnerova, J., Delmon, B., Klvana, D., "Methane and propane combustion over lanthanum transition-metal perovskites: role of oxygen mobility", ***Applied Catalysis A: General***, 262, 167-176, (2004).

[3] Thevenin, P., "Catalytic combustion of methane", Phd Thesis, ***Kungliga Tekniska Högskolan Department Of Chemical Engineering and Technology Chemical Technology***, Stockholm, 4-34, (2002).

[4] Choudhary, T.V., Banerjee, S., Choudhary, V.R., "Catalysts for combustion of methane and lower alkanes", ***Applied Catalysis A: General***, 234, 1-23, (2002).

[5] Akbulut H., 2001, Enerji Diplomasisi [online], Dış İşleri Bakanlığı Yayınları, http://www.mfa.gov.tr/enerji-diplomasisi.tr.mfa **(Ziyaret Tarihi: 23 Şubat 2008).**

[6] El-Mahallawy, F., El-Din Habik, S., "Fundamentals and technology of combustion", First Edition, Thame, V., ***Elsevier Science Ltd.***, 2-59, (2002).

[7] Energy Independence And Security Act Of 2007 [online], Energy Information Administration / Annual Energy Outlook 2008, http://www.eia.doe.gov/oiaf/archive/earlyrelease08/pdf/appa.pdf **(Ziyaret Tarihi: 20 Ocak 2008).**

[8] The Outlook For Energy A View To 2030 [online], http://www.exxonmobil.com/corporate/files/energy_outlook_2007.pdf, Exxonmobil, **(Ziyaret Tarihi: 26 Mart 2008).**

[9] Kömür Çalışma Grubu, 2001, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu [online], Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/enerjiha/oik616.pdf **(Ziyaret Tarihi: 26 Mart 2008).**

[10] Schnelle, K.B. and Brown, C.A., "Air pollution control technology handbook", Kreith F., ***Crc Press***, Chapter 1-2, (2002).

[11] Tsuji, H., Gupta, A.K., Hasegawa, T., Katsuki, M., Kishimoto, K., Morita, M., "High Temperature Air Combustion from Energy Conservation to Pollution Reduction", First Edition, Gupta, A., K., Lilley, D., G., ***Crc Press***, 1-21, (2003).

[12] Cathonnet, M., "Advances and challenges in the chemical kinetics of combustion", ***Proceedings Of The European Combustion Meeting***, 1-11, (2003).

[13] Baukal, C.E., "Heat Transfer In Industrial Combustion" First Edition, ***Crc Press***, 1-2, (2000).

[14] 2000, An Introduction To Combustion [online], http://www.esacombustion.it/pdf/manuali/m0001e.pdf, Esacombustion, **(Ziyaret Tarihi: 14 Aralık 2007).**

[15] Combustion [online], http://www.tech.plym.ac.uk/sme/ther305-web/combust1.pdf, University of Plymouth, **(Ziyaret Tarihi: 14 Aralık 2007).**

[16] Ersson, A., "Materials for High-Temperature Catalytic Combustion", Phd Thesis, ***Kungliga Tekniska Högskolan Department Of Chemical Engineering And Technology Chemical Technology***, Stockholm, 3-55, (2003).

[17] Eriksson, S., "Development of Methane Oxidation Catalysts for Different Gas Turbine Combustor Concepts", Licentiate Thesis , ***The Royal Institute Of Technology Department Of Chemical Engineering And Technology Chemical Technology***, Stockholm, 5-23, (2005).

[18] Hayes R.E. and Kolaczkowski S.T., "Introduction to Catalytic Combustion", ***Gordon and Breach Science,*** 1-6, (1997).

[19] Deutschmann, O., Wolfrum, J., "Partial and Total Oxidation of Methane in Monolithic Catalysts at Short Contact Times", Phd Thesis, ***Ruprecht-Karls-Universität***, Heidelberg, 1-3, (2005).

[20] Etemad, S., Smith, L., Burns K., "System Study of Rich Catalytic/Lean Burn (Rcl®) Catalytic Combustion for Natural Gas and Coal-Derived Syngas Combustion Turbines", Phd Thesis, ***U.S. Department Of Energy National Energy Technology Laboratory***, Morgantown, 3, (2004).

[21] Santen, R.A., Moulijn, J.A., Van Leeuwen Piet, W.N., Averill, B.A., "Catalysis: An Integrated Approach", Second Edition, ***Elsevier Science & Technology Books***, 3-493, (1999).

[22] Thomas J.M. And Thomas V.J., "Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis", Michael B., ***Vch Publishers Inc.***, 1, (1996).

[23] Wijngaarden, R.J., Kronberg, A., Westerterp, K.R., "Industrial Catalysis Optimizing Catalysts and Processes", First Edition, ***Wıley Vch***, 1, (1998).

[24] Hagen J., "Industrial Catalysis A Practical Approach", Second Edition, ***Wıley Vch***, 9-10, (2006).

[25] Bhaduri, S. and Mukesh, D., "Homogeneous Catalysis Mechanisms and Industrial Applications", First Edition, ***Wıley-Interscıence***, 1, (2000).

[26] Alifanti, M., Kirchnerova, J., Delmona, B., "Effect of substitution by cerium on the activity of $LaMnO_3$ perovskite in methane combustion", ***Applied Catalysis A: General***, 245, 231-243, (2003).

[27] Hurtado, P., Ordóñez, S., Sastre, H., Dıez, F.V., "Combustion of methane over palladium catalyst in the presence of inorganic compounds: inhibition and deactivation phenomena", ***Applied Catalysis B: Environmental***, 47, 85-93, (2004).

[28] Meeyoo, V., Trimm, D.L., Cant, N.W., "The effect of sulphur containing pollutants on the oxidation activity of precious metals used in vehicle exhaust catalysts", ***Applied Catalysis B: Environmental***, 16, L101-L104, (1998).

[29] Civera, A., Negro, G., Specchia, S., Saracco, G., Specchia, V., "Optimal compositional and structural design of a $LaMnO_3/ZrO_2$/Pd-based catalyst for methane combustion", ***Catalysis Today***, 100, 275-281, (2005).

[30] Schmidt W., Catalyst Synthesis [online], Max-Planck-Institut Für Kohlenforschung, http://w3.rzberlin.mpg.de/~jentoft/schmidt_catalyst_preparation 021107.pdf**(Ziyaret Tarihi: 17 Şubat 2008).**

[31] Chapter 4 Catalysts preparation and characterisation [online], http://www.library.unsw.edu.au/~thesis/adt-nun/uploads/approved/adtnun20040519. 110204/public/05chapter4.pdf, The University of New South Wales, **(Ziyaret Tarihi: 13 Aralık 2007).**

[32] Berger, D., Matei, C., Papa, F., Voicu, G., Fruth, V., "Pure and doped lanthanum cobaltites obtained by combustion method", ***Progress In Solid State Chemistry***, 35, 183-191, (2007).

[33] Rossetti, I., Forni, L., "Catalytic flameless combustion of methane over perovskites prepared by flame–hydrolysis", ***Applied Catalysis B: Environmental***, 33, 345-352, (2001).

[34] Oliva, C., Cappelli, S., Rossetti, I., Kryukov, A., Bonoldi, L., Forni, L., "Effect of M ion oxidation state in $Sr_{1-x}M_xTiO_{3\pm\delta}$ perovskites in methane catalytic flameless combustion", ***Journal Of Molecular Catalysis***, 245, 55-61, (2006).

[35] Leanza, R., Rossetti, 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).

[36] Evcin A., 2008, Toz Üretim Teknikleri Ders Notları [online], http://www2.aku.edu.tr/~evcin/solgel.pdf **(Ziyaret Tarihi: 3 Ocak 2008).**

[37] Campagnoli, E., Tavares, A., Fabbrini, L., Rossetti, I., Dubitsky, Y.A., Zaopo, A., Forni, L., "Effect of preparation method on activity and stability of $LaMnO_3$ And $LaCoO_3$ catalysts for the flameless combustion of methane", ***Applied Catalysis B: Environmental***, 55, 133-139, (2005).

[38] Chen, C.C., Shen, C.H., Liu, R.S., Lin, J.G., Huang, C.Y., "Synthesis and characterization of the colossal magnetoresistance manganite $La_{1.2}(Sr_{1.4}Ca_{0.4})Mn_2O_7$ by citrate gel", ***Materials Research Bulletin***, 37, 235-246, (2002).

[39] Predoana L., Malic, B., Kosec, M., Carata, M., Caldararu, M., Zaharescu, M., "Characterization of $LaCoO_3$ powders obtained by water-based sol–gel method with citric acid", ***Journal Of The European Ceramic Society,*** 27, 4407-4411, (2007).

[40] Ciambelli, P., Cimino, S., De Rossi, S., 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).

[41] 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).

[42] Saracco, G., Geobaldo, F., Baldi, G., "Methane combustion on Mg-doped $LaMnO_3$ perovskite catalysts", ***Applied Catalysis B: Environmental***, 20, 277-288, (1999).

[43] Ciambelli, P., Cimino, S., Lisi, L., Faticanti, M., Minelli, G., Pettiti, I., Porta, P., "La, Ca and Fe oxide perovskites: preparation, characterization and catalytic properties for methane combustion", ***Applied Catalysis B: Environmental*****,** 33, 193-203, (2001).

[44] Tejuca L.G., Fierro J.L.G., "Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides", ***Marcel Dekker***, 1, (1993).

[45] Porta, P., De Rossi, S., Faticanti, M., Minelli, G., Pettiti, I., Lisi, L., Turco, M., "Perovskite-Type Oxides Structural, Magnetic, and Morphological Properties of $LaMn_{1-x}Cu_xO_3$ and $LaCo_{1-x}Cu_xO_3$ Solid Solutions with Large Surface Area", ***Journal of Solid State Chemistry***, 146, 291-304, (1999).

[46] Tejuca L.G., Fierro J.L.G., Tascon J.M.D., "Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides", ***Advances in Catalysis,*** 36, 237-328, (1989).

[47] Tanaka, H., Misono, M., "Advances in designing perovskite catalysts", ***Solid State & Material Science***, 5, 381-387, (2001).

[48] Goldwasser, M.R., Rivas, M.E., Pietri, E., Zurita, M.J.P., Cubeiro, M.L., Constant, A.G., Leclercq, G., "Perovskites as catalysts precursors: synthesis and characterization", ***Journal of Molecular Catalysis***, 228, 325-331, (2005).

[49] Li, C., Soh, K.C.K., Wu, P., "Formability of ABO_3 perovskites", ***Journal of Alloys and Compounds***, 372, 40-48, (2004).

[50] Pecchi, G., Campos, C., Pena, O., Cadus, L.E., "Structural, magnetic and catalytic properties of perovskite-type mixed oxides $LaMn_{1-y}Co_yO_3$ (y = 0.0, 0.1, 0.3,

0.5, 0.7, 0.9, 1.0)", ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical***, 282, 158-166, (2008).

[51] Ciambelli, P., Cimino, S., De Rossi, S., Lisi, L., Minelli, G., Porta; P., Russo, G., "$AFeO_3$ (A= La, Nd, Sm) and $LaFe_{1-x}Mg_xO_3$ perovskites as methane combustion and CO oxidation catalysts: structural, redox and catalytic properties", ***Applied Catalysis B: Environmental***, 33, 193-203, (2001).

[52] 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).

[53] Buciuman, F.C., Patcas, F., Zsako, J., "TPR-Study of Substitution Effects on Reducibility and Oxidative Non Stoichiometry of $La_{0.8}A'_{0.2}MnO_{3+\delta}$ Perovskites", ***Journal of Thermal Analysis and Calorimetry***, 61, 819-825, (2000).

[54] Kirchnerova J., Alifanti M., Delmon B., "Evidence of phase cooperation in the $LaCoO_3$–CeO_2–Co_3O_4 catalytic system in relation to activity in methane combustion", ***Applied Catalysis A: General***, 231, 65–80, (2002).

[55] Pitchon V., Murzin D.Y., "Kinetics of Methane Catalytic Combustion on Mn-Substituted Barium Hexaaluminate Catalysts", ***Chem. Eng. Technol.***, 24, 1301-1307, (2001).

[56] Belessi, V.C., Ladavos, A.K., Armatas G.S., Pomonis, P. J., "Kinetics of methane oxidation over La-Sr-Ce-Fe-O mixed oxide solids", ***Phys. Chem. Chem. Phys.***, 3, 3856-3862, (2001).

[57] Belessi, V.C., Ladavos, A.K., Pomonis, P., J., "Methane combustion on La–Sr–Ce–Fe–O mixed oxides: bifunctional synergistic action of $SrFeO_{3-x}$ and CeO_x phases", ***Applied Catalysis B: Environmental,*** 31, 183-194, (2001).

[58] Stojanovic, M., Mims, C.A., Moudallal, H., Yang, Y.L., Jacobson, A.J., "Reaction Kinetics of Methane Oxidation over $LaCr_{1-x}Ni_xO_3$ Perovskite Catalysts", ***Journal of Catalysis***, 166, 324-332, (1997).

[59] Ciambellia, P., Palma, V., Tikhov, S.F., Sadykov, V.A., Isupova, L.A., Lisi, L., "Catalytic activity of powder and monolith perovskites in methane combustion", ***Catalysis Today***, 47, 199-207, (1999).

[60] Xu, Q., Huang, D., Chen, W., Lee, J., Wang, H., Yuan, R., "Citrate method synthesis, characterization and mixed lectronic–ionic conduction properties of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ perovskite-type complex oxides", ***Scripta Materialia,*** 50, 165–170, (2004).

[61] Koponen, M., J., Venalainen, T., Suvanto, M., Kallinen, K., Kinnunen, T.J.J., Harkonen, M., Pakkanen, T.A., "Effect of a-site metal on methane combustion on 2% Pd / $AMn_{1-x}Fe_xO_3$ (A = Ba, La, Pr; x= 0.4, 0.6, 1) perovskites", ***Catalysis Letters,*** 111, 75-78, (2006).

[62] Celepçi, A., "Perovskite-Tipi $La_xCe_yCo_{(2-x-y)}O_{3\pm\delta}$ Katalizörlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Metanın Katalitik Yanmasındaki Aktifliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, ***Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, İzmit, 36-67, (2006).

[63] Liotta, L.F., Di Carlo, G., Pantaleo, G., Deganello G., "Catalytic performance of Co_3O_4/CeO_2 and $Co_3O_4/CeO_2–ZrO_2$ composite oxides for methane combustion: ınfluence of catalyst pretreatment temperature and oxygen concentration in the reaction mixture", ***Applied Catalysis B: Environmental,*** 70, 314–322, (2007).

[64] Alifanti, M., Auer, R., Kirchnerova, J., Thyrion, F., Grange, P., Delmon, B., "Activity in methane combustion and sensitivity to sulfur poisoning of $La_{1-x}Ce_xMn_{1-y}Co_yO_3$ perovskite oxides", ***Applied Catalysis B: Environmental,*** 41, 71–81, (2003).

[65] Nitadori, T., Ichiki, T., Misono, M., "Catalytic Properties of Perovskite-Type Mixed Oxides (ABO_3) Consisting of Rare Earth and 3d Transition Metals. The Roles of The A- and B- Side Ions", ***Bull. Chem. Soc. Jpn***., 61, 621-626, (1988).

[66] Kirchnerova, J., Danilo, K., "Perovskite oxidation catalysts and process for their preparation", ***Ep1 118 383 A1, European Patent Applications***, 7-8, (2000).

[67] Forni, L., Rossetti, I., "Catalytic combustion of hydrocarbons over perovskites", ***Applied Catalysis B: Environmental***, 38, 29–37, (2002).

[68] Abdallah, W., "Production and Characterization of Activated Carbon From Sulphonated Styrene Divinylbenzene Copolymer", Master Thesis, ***The Middle East Technical University***, 65, (2004).

[69] Costech, 2006, Mikro-Yapı Karakterizasyonu [online], http://www.terralab.com.tr/downloads/microsurface2%20.pdf, Terra Lab, **(Ziyaret Tarihi: 1 Mart 2008).**

[70] Donuhue, M., Adsorption İsotherms with Hysteresis Loops [online], http://www.nigelworks.com/mdd/pdfs/hysteresis.pdf, **(Ziyaret Tarihi: 23 Nisan 2008)**.

[71] Balıkçı, F., "Gümüş Kobalt Seryum Karışık Oksit Katalizörlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Düşük Sıcaklıkta Seçici Karbon Monoksit Oksidasyonunun Reaksiyon Mekanizmasının İncelenmesi", Doktora Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, 39-41, (2007).

[72] Davydov, A., "Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces", Sheppard, N., T., ***Wiley,*** 278, (2003).

[73] Luo, J., Meng, M., Qian, Y., Zou, Z.Q., Xie, Y., Hu, T., Liu, T., Zhang, J., "A mesoporous oxidation catalyst La–Co–Ce–O prepared by citric acid complexation and organic template decomposition method", ***Catalysis Letters***, 116, 50-56, (2007).

[74] Wen, Y., Zhang, C., He, H., Yu, Y., Teraoka, Y., "catalytic oxidation of nitrogen monoxide over $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ perovskites", ***Catalysis Today***, 126, 400–405, (2007).

[75] Białobok, B., Trawczynski, J., Mista, W., Zawadzki, M., "Ethanol combustion over strontium- and cerium-doped $LaCoO_3$ catalysts", ***Applied Catalysis B: Environmental*** , 72, 395–403, (2007).

[76] Zhang-Steenwinkel, Y., Beckers, J., Bliek, A., "Surface properties and catalytic performance in CO oxidation of cerium substituted lanthanum–manganese oxides", ***Applied Catalysis A: General***, 235, 79–92, (2002).

[77] Ang, R., Sun, Y.P., Luo, X., Hao, C.Y., Song, W.H., "Studies of structural, magnetic, electrical and thermal properties in layered perovskite cobaltite $SrLnCoO_4$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd And Tb)", J**. *Phys. D: Appl. Phys.***, 41, 1-6, (2008).

[78] Kucharczyk, B., Tylus, W., "Partial substitution of lanthanum with silver in the $LaMnO_3$ perovskite: effect of the modification on the activity of monolithic catalysts in the reactions of methane and carbon oxide oxidation", ***Applied Catalysis A: General***, 335, 28–36, (2008).

[79] Hien, N.T., Thuy, N.P., "Preparation and magneto-caloric effect of $La_{1-x}Ag_xMnO_3$ (x=0.10–0.30) perovskite compounds", ***Physica B***, 319, 168–173, (2002).

[80] Ye, S.L., Song, W.H., Dai, J.M., Wang, K.Y., Wang, S.G., Zhang, C.L., Du, J.J., Sun, Y.P., Fang, J., "Effect of Ag substitution on the transport propertyand magnetoresistance of $LaMnO_3$" ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, 248, 26–33, (2002).

[81] Liu, Z., Hao, Z., Zhang, H., Zhuang, Y., "Study of perovskite type oxides and their supported Ag derivatives for catalytic oxidation of diesel soot", ***J. Chem. Technol. Biotechnol.***, 77, 800-804, (2002).

[82] Guntuka, S., Banerjee, S., Farooq, S., Srinivasan, M.P., "A- and B-Site Substituted Lanthanum Cobaltite Perovskite as High Temperature Oxygen Sorbent. 1. Thermogravimetric Analysis of Equilibrium and Kinetics", ***Ind. Eng. Chem. Res.***, *47,* 154-162, (2008).

[83] Kucharczyk, B., Tylus, W., "Effect of Pd or Ag additive on the activity and stability of monolithic $LaCoO_3$ perovskites for catalytic combustion of methane", ***Catalysis Today***, 90, 121–126, (2004).

[84] Tan, L., Yang, L., Gu, X., Jin, W., Zhang, L., Xu, N., "Structure and oxygen permeability of Ag-doped $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ oxides", ***Aiche Journal***, 50, 701-707, (2004).

[85] Machocki, A., Ioannides, T., Stasinska, B., Gac, W., Avgouropoulos, G., Delimaris D., Grzegorczyk, W., Pasieczna, S., "manganese–lanthanum oxides

modified with silver for the catalytic combustion of methane", ***Journal of Catalysis***, 227, 282–296, (2004).

[86] Nagy, A., Mestl, G., "High temperature partial oxidation reactions over silver catalysts", ***Applied Catalysis A: General***, 188, 337–353, (1999).

[87] Kundakovic, Lj., Flytzani-Stephanopoulos, M., "Deep oxidation of methane over zirconia supported Ag catalysts", ***Applied Catalysis A: General***, 183, 35-51, (1999).

[88] Trovarelli, A., Boaro, M., Rocchini, E., Leitenburg, C., Dolcetti, G., "Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts", ***Journal of Alloys and Compounds***, 323–324, 584–591, (2001).

[89] Feri, D., Forni, L., "Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides", ***Applied Catalysis B: Environmental***, 16, 119-126, (1998).

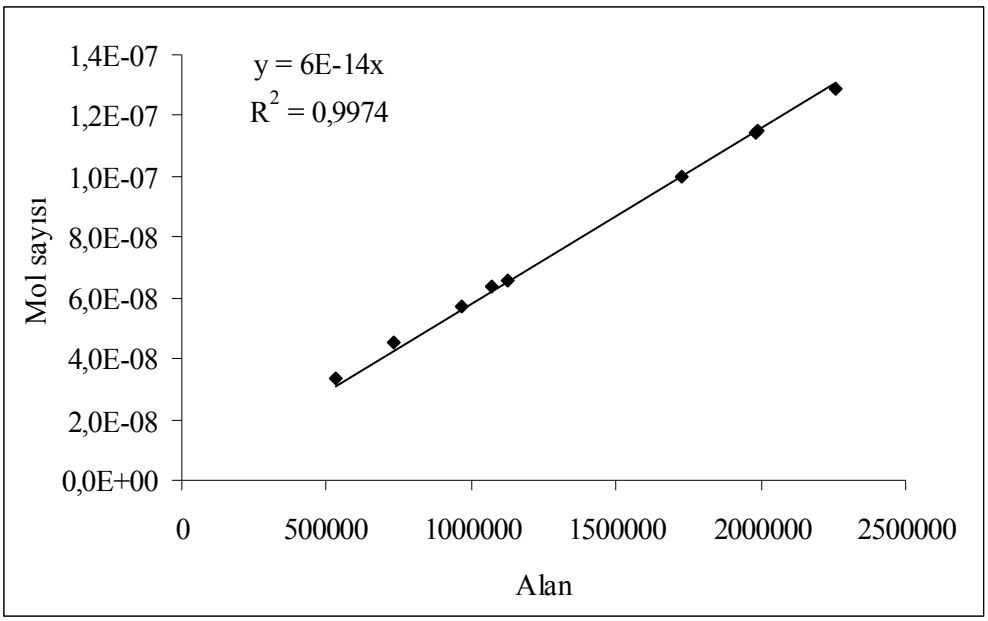
[90] Choudhary, V.R., Uphade, B.S., Pataskar, S.G., "Low temperature complete dombustion of methane over Ag-Doped $LaFeO_3$ and $LaFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$ perovskite oxide catalysts", ***Fuel***, 78, 919–921, (1999).

[91] Duprat, F., "Light-off curve of catalytic reaction and kinetics", ***Chemical Engineering Science***, 57, 901 – 911, (2002).

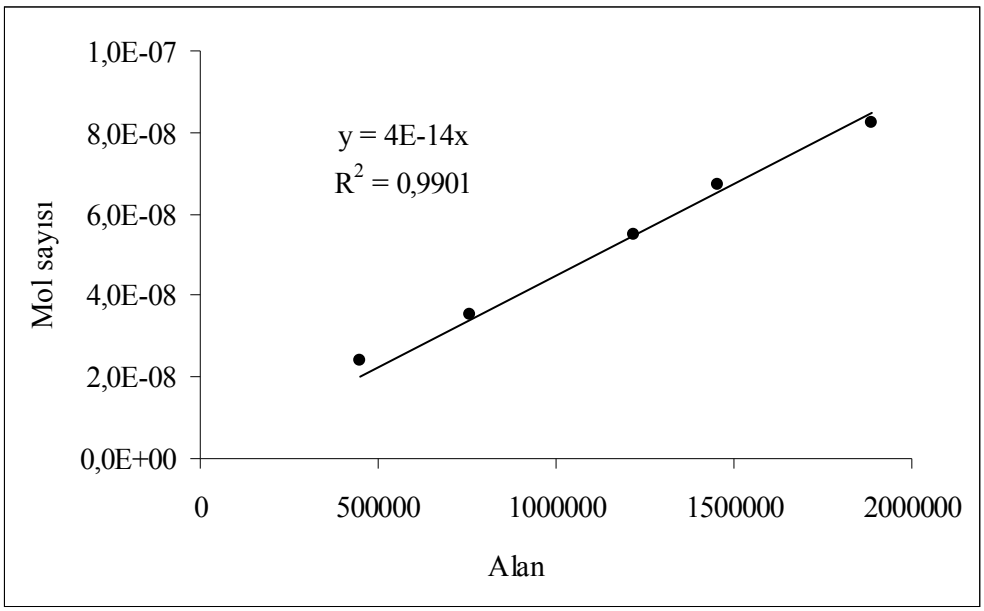
[92] Hesketh, R.P., Bosak, D., Kline, L., " Automotive Catalytic Reaction Engineering Expeiment", ***Chemical Engineering Education***, 240-245, (2000).

EKLER

EK-A. Aktiflik Testlerinde GC/TCD Cihazında Kullanılan Metan ve Karbon Dioksit Bileşenlerinin Kalibrasyon Eğrileri



Şekil A1. CH_4'ün kalibrasyon eğrisi



Şekil A2. CO_2'nin kalibrasyon eğrisi

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında İzmit'te doğdu. İlk, orta, lise, üniversite ve yüksek lisans öğrenim hayatı İzmit'te geçti. 2001 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünü kazandı ve bu programdan 2005 yılında mezun oldu. Aynı yıl Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2006 yılında yüksek lisans eğitiminde ders aşamasını bitirdikten sonra özel bir firmada Üretim Geliştirme Mühendisi olarak on beş ay çalıştı. 2008 yılında yüksek lisans öğrenimini tamamladı.