KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALEV SPREY PİROLİZ YÖNTEMİYLE KATALİZÖR ÜRETİMİ ve METANIN KATALİTİK YANMASINDA ETKİNLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

SİBEL ŞANLITÜRK

KOCAELİ 2013

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALEV SPREY PİROLİZ YÖNTEMİYLE KATALİZÖR ÜRETİMİ ve METANIN KATALİTİK YANMASINDA ETKİNLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

SİBEL ŞANLITÜRK

Doç.Dr.Nesrin E.MACHIN
Danışman, Kocaeli Üniv. .....

Yrd.Doç.Dr. Ayten ATEŞ
Jüri Üyesi, Cumhuriyet Üniv. .....

Yrd.Doç.Dr. Mustafa Burak TELLİ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv. .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 02.08.2013

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Nano malzeme üretim yöntemlerinden biri olan alev sprey piroliz (FSP) yöntemi son yıllarda oldukça ilgi görmektedir. Dünya çapında, bu yöntem, literatür araştırmalarının ötesinde ticari üretimler için de kullanılmaktadır. Türkiye'de ise ilk defa alev sprey piroliz yöntemiyle yapılan bu çalışmada, öncelikle beni yönlendiren, bilgi birikimleri ve tecrübeleriyle sorunlara çözüm bulan, danışmanım Sayın Doç. Dr. Nesrin EKİNCİ MACHIN'e, bu çalışmada sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon testlerini yapan Tübitak Malzeme Enstitüsü'nden Sayın Dr. Özgür DUYGULU'ya sonsuz saygılarımı ve teşekkürlerimi iletmek isterim.

Bu tez TUBİTAK 1001 projesi tarafından desteklendiği için TUBİTAK'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Katalizör sentezleme sırasında, bazı FSP çalışmalarında yardımcı olan Makine Mühendisliği Bölümü Arş. Gör. Okan GÜL'e, ağır ve kuvvet gerektiren işlerde her defasında hiç çekinmeden yardım eden Kimya Mühendisliği Bölümü Arş. Gör. Orhan ÖZCAN'a, üretimler sırasında filtre yerleştirme ve çıkarma işlemlerinde her zaman sıkılmadan yardımcı olan ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili arkadaşım Kimya Mühendisliği Bölümü Arş. Gör. Derya ÜNLÜ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak da, çalışmalarım süresince göstermiş olduğu desteği ve anlayışı için sevgili eşim İsmail ŞANLITÜRK'e teşekkür ederim.

Eylül-2013 Sibel ŞANLITÜRK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜRLER i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ v
TABLOLAR DİZİNİ vii
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR viii
ÖZET ix
ABSTRACT x
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 4
1.1. Nanoteknoloji 4
1.2. Dünya ve Türkiye'de Nanoteknoloji 5
1.2.1. Avrupa Birliği 5
1.2.2. Amerika Birleşik Devletleri 6
1.2.3. Asya 6
1.2.4. Türkiye'de nanoteknoloji 7
1.3. Nanoteknoloji Uygulama Alanları 8
1.3.1. Bilişim ve iletişim 8
1.3.2. Kimya 9
1.3.3. Otomotiv 9
1.3.4. Tıp ve sağlık sektörü 9
1.3.5. Gıda sektörü 10
1.3.6. Enerji ve çevre 10
1.4. Nano Malzemeler 12
1.5. Nanopartikül Üretim Yöntemleri 12
1.5.1. Buhar fazı yöntemleri 13
1.5.1.1. Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi 13
1.5.1.2. Hidrojen indirgenmesi yöntemi 13
1.5.1.3. Alev sentezi yöntemi 14
1.5.2. Sıvı fazı yöntemleri 15
1.5.2.1. Mikroheterojen sistemlerden nanopartikül üretimi 15
1.5.2.2. Sol-jel yöntemi 15
1.5.2.3. Birlikte çöktürme yöntemi 16
1.5.2.4. Hidrotermal sentez 16
1.5.3. Katı fazı yöntemi 17
1.5.3.1. Mekanik aşındırma yöntemi 17
1.6. Alev Aerosol Yöntemi 17
1.6.1. Alev aerosol reaktörlerinin geliştirilmesi 17
1.6.2. Alev aerosol prosesi 18
1.6.2.1. Buhar beslemeli aerosol alev sentezi (VAFS) 20
1.6.2.2. Alevle desteklenmiş sprey pirolizi (FASP) 20
1.6.2.3. Alev sprey pirolizi (FSP) 21
1.7. Alev Sprey Piroliz Yöntemi 21
1.7.1. Alev sprey reaktörleri 22

1.7.2. FSP sistem parametrelerinin partikül özellikleri üzerindeki etkileri 24
1.7.2.1. Başlatıcı tuz derişiminin etkisi 24
1.7.2.2. Dağıtıcı gaz akış hızının etkisi 24
1.7.2.3. Başlatıcı tuz besleme hızının etkisi 24
1.8. Perovskitler 25
1.9. Soy Metal Katalizörler 27
1.10. Katalitik Yanma 27
1.10.1. Metanın katalitik yanması 30
1.11. Literatür Araştırmaları 31
2. MALZEME ve YÖNTEM 35
2.1. Kullanılan Malzemeler 35
2.2. Deney Sistemleri 36
2.2.1 Alev sprey piroliz Sistemi 36
2.2.2. Çözelti hazırlanması 38
2.2.3. Üretim koşulları 38
2.2.4. Soy metal ilaveli katalizörler için çözelti hazırlanması 39
2.2.5. Soy metal ilaveli katalizörler için üretim koşulları 39
2.3. Ürün Karakterizasyonu 39
2.3.1. X-Işını kırınımı 40
2.3.2. Taramalı elektron mikroskobu 41
2.3.3. Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu 42
2.3.4. Yüzey alanı analizi (BET Metodu) 42
2.4. Aktiflik Testleri 43
2.5. GHSV Testi 46
2.6. Yaşlandırma Testi 47
3. BULGULAR ve TARTIŞMA 49
3.1. Perovskit ve Tekli Oksit Katalizörlerin Karakterizasyon Test Sonuçları 49
3.1.1. XRD sonuçları 49
3.1.2. SEM sonuçları 54
3.1.3. TEM sonuçları 61
3.1.4. Yüzey alanı analiz sonuçları 72
3.2. Aktiflik Test Sonuçları 82
3.2.1. La-Mn katalizörü aktiflik testi 82
3.2.2. La-Ce-Mn katalizörü aktiflik testleri 84
3.2.3. La-Co katalizörü aktiflik testleri 87
3.2.4. La-Ce-Co katalizörü aktiflik testleri 89
3.2.5. Ce katalizörü aktiflik testleri 91
3.2.6. Co katalizörü aktiflik testleri 94
3.3. Soy Metallerle Yapılan Çalışmaların Karakterizasyon Test Sonuçları 96
3.3.1. Pd/Co çalışmaları 96
3.3.2. Rh/Co çalışmaları 102
3.4. Soy Metallerle Yapılan Çalışmaların Aktiflik Test Sonuçları 107
3.4.1. Pd/Co katalizörü aktiflik testi 107
3.4.2. Rh/Co katalizörü aktiflik testi 109
3.5. GHSV Testi Sonuçları 110
3.6. Yaşlandırma Testi Sonuçları 114

4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....117
KAYNAKLAR…….121
KİŞİSEL YAYIN ve ESERLER……..…...……..133
ÖZGEÇMİŞ……..134

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Kimyasal buhar çöktürme (CVC) yönteminin şematik gösterimi 13
Şekil 1.2. Hidrojen redüksiyon yöntemi 14
Şekil 1.3. Nanopartikül üretiminin şematik görünümü 15
Şekil 1.4. Nanopartikül oluşumunda görülen çeşitli prosesler 19
Şekil 1.5. Alev konfigürasyon şeması (A) Buhar beslemeli aerosol alev sentezi (VAFS), (B) Alev destekli sprey pirolizi (FASP), (C) Alev sprey pirolizi (FSP) 20
Şekil 1.6. Alevde partikül oluşumu ve büyüme adımları 22
Şekil 1.7. Perovskit yapısı (ABO_3) 26
Şekil 1.8. Katalitik yanma süreci 29
Şekil 2.1. Alev görüntüleri a) çözelti alev reaktörüne gelmeden önce, b) sonra, toplama ünitesinde bulunan GF/A filtreleri c) üretimden önce, d) üretimden sonra 37
Şekil 2.2. Kullanılan katalizör üretim sistemi a) yakıcı sistemi, b) nozulun üstten görüntüsü, c) nozulun alttan görüntüsü 38
Şekil 2.3. Bir kristalde X-ışını kırınımı 40
Şekil 2.4. Katalitik yanma reaksiyonu test sistemi 45
Şekil 3.1. La-Mn katalizörlerinin XRD profilleri 50
Şekil 3.2. La-Ce-Mn katalizörlerinin XRD profilleri 51
Şekil 3.3. La-Co katalizörünün XRD profilleri 51
Şekil 3.4. La-Ce-Co katalizörünün XRD profilleri 52
Şekil 3.5. Ce katalizörünün XRD profilleri 52
Şekil 3.6 . Co katalizörünün XRD profilleri 53
Şekil 3.7. La-Mn nano-katalizörlerinin SEM görüntüleri 55
Şekil 3.8. La-Ce-Mn katalizörünün SEM görüntüleri 56
Şekil 3.9. La-Co katalizörünün SEM görüntüleri 57
Şekil 3.10. La-Ce-Co katalizörünün SEM görüntüleri 58
Şekil 3.11. Ce katalizörünün SEM görüntüleri 59
Şekil 3.12. Co katalizörünün SEM görüntüleri 60
Şekil 3.13. La-Mn nano-katalizörlerinin TEM görüntüleri 61
Şekil 3.14. La-Mn katalizörünün TEM-EDS görüntüleri 62
Şekil 3.15. La-Ce-Mn katalizörünün TEM görüntüleri 63
Şekil 3.16. La-Ce-Mn katalizörlerin küçük ölçeklerdeki TEM görüntüleri 63
Şekil 3.17. La-Ce-Mn katalizörlerinin TEM-EDS görüntüleri 64
Şekil 3.18. La-Co katalizörünün farklı derişimlerdeki TEM görüntüleri 65
Şekil 3.19. La-Co katalizörlerinin TEM-EDS görüntüleri 66
Şekil 3.20. La-Ce-Co katalizörünün TEM görüntüleri 67
Şekil 3.21. La-Ce-Co katalizörlerinin TEM-EDS görüntüleri 67
Şekil 3.22. Ce katalizörünün TEM görüntüleri 69

Şekil 3.23. Ce katalizörünün 10 nm ve 20 nm ölçeğindeki TEM görüntüleri 69
Şekil 3.24. Ce katalizörlerinin TEM-EDS görüntüleri 70
Şekil 3.25. Co katalizörlerinin TEM-EDS görüntüleri 71
Şekil 3.26. Co katalizörünün TEM görüntüleri 72
Şekil 3.27. La-Mn katalizörünün dağıtıcı gaz ve derişim ile yüzey alanı grafikleri 73
Şekil 3.28. La-Ce-Mn katalizörünün dağıtıcı gaz ve derişim ile yüzey alanı grafikleri 75
Şekil 3.29. La-Co katalizörünün dağıtıcı gaz ve derişim ile yüzey alanı grafikleri 76
Şekil 3.30. La-Ce-Co katalizörünün dağıtıcı gaz ve derişim ile yüzey alanı grafikleri 77
Şekil 3.31. Ce katalizörünün dağıtıcı gaz ve derişim ile yüzey alanı grafikleri 79
Şekil 3.32. Co katalizörünün dağıtıcı gaz ve derişim ile yüzey alanı grafikleri 80
Şekil 3.33. La-Mn katalizörünün sıcaklık – metan dönüşümü grafikleri 83
Şekil 3.34. La-Ce-Mn katalizörünün sıcaklık – metan dönüşümü grafikleri 86
Şekil 3.35. La-Co katalizörünün sıcaklık – metan dönüşümü grafikleri 88
Şekil 3.36. La-Ce-Co katalizörünün sıcaklık – metan dönüşümü grafikleri 90
Şekil 3.37. Ce katalizörünün sıcaklık – metan dönüşümü grafikleri 92
Şekil 3.38. Co katalizörünün sıcaklık – metan dönüşümü grafikleri 95
Şekil 3.39. Pd/Co katalizörlerinin XRD profilleri 98
Şekil 3.40. Pd/Co katalizörlerinin SEM görüntüleri 99
Şekil 3.41. Pd/Co katalizörlerinin SEM-EDS görüntüleri 100
Şekil 3.42. Pd/Co katalizörlerinin TEM görüntüleri 101
Şekil 3.43. Pd/Co katalizörlerinin TEM-EDS görüntüleri 102
Şekil 3.44. Rh/Co katalizörlerinin XRD profilleri 103
Şekil 3.45. Rh/Co katalizörlerinin SEM görüntüleri 104
Şekil 3.46. Rh/Co katalizörlerinin SEM-EDS görüntüleri 105
Şekil 3.47. Rh/Co katalizörlerinin TEM görüntüleri 106
Şekil 3.48. Pd/Co katalizörlerinin sıcaklık - metan dönüşümü grafiği 108
Şekil 3.49. Rh/Co katalizörünün sıcaklık -metan dönüşümü grafiği 110
Şekil 3.50. La-Mn ve La-Ce-Mn katalizörlerine GHSV etkisi 111
Şekil 3.51. La-Co, La-Ce-Co ve Co katalizörlerine GHSV etkisi 113
Şekil 3.52. Katalizörlerin yaşlandırma testinde metan dönüşüm eğrileri 116

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Deneysel çalışma sırasında kullanılan kimyasallar.....35
Tablo 2.2. Deneysel çalışma sırasında kullanılan gazlar.....36
Tablo 2.3. Aktivite testleri için kullanılacak gazlar.....44
Tablo 2.4. GC/TCD sistemi için analiz koşulları 46
Tablo 3.1. Katalizörlerin hesaplanan d_{XRD} çapları.....53
Tablo 3.2. La-Mn katalizörünün TEM-EDS sonuçları 62
Tablo 3.3. La-Ce-Mn katalizörünün TEM-EDS sonuçları.....64
Tablo 3.4. La-Co katalizörünün TEM-EDS sonuçları 66
Tablo 3.5. La-Ce-Co katalizörünün TEM-EDS sonuçları 68
Tablo 3.6. Ce katalizörünün TEM-EDS sonuçları.....70
Tablo 3.7. Co katalizörünün TEM-EDS sonuçları 70
Tablo 3.8. Katalizörlerin hesaplanan d_{BET} çapları 81
Tablo 3.9. La-Mn katalizörünün metan dönüşüm sıcaklıkları 84
Tablo 3.10. La-Mn katalizörünün aktiflik karşılaştırması 84
Tablo 3.11. La-Ce-Mn katalizörünün metan dönüşüm sıcaklıkları.....87
Tablo 3.12. La-Co katalizörünün metan dönüşüm sıcaklıkları 89
Tablo 3.13. La-Co katalizörünün aktiflik karşılaştırması 89
Tablo 3.14. La-Ce-Co katalizörünün metan dönüşüm sıcaklıkları.....91
Tablo 3.15. Ce katalizörünün metan dönüşüm sıcaklıkları.....93
Tablo 3.16. Co katalizörünün metan dönüşüm sıcaklıkları.....94
Tablo 3.17. Pd/Co katalizörlerin SEM-EDS sonuçları.....100
Tablo 3.18. Pd/Co katalizörlerin TEM-EDS sonuçları.....101
Tablo 3.19. Pd/Co katalizörlerinin yüzey alanları.....102
Tablo 3.20. Rh/Co katalizörlerin SEM-EDS sonuçları.....105
Tablo 3.21. Rh/Co katalizörlerin TEM-EDS sonuçları 106
Tablo 3.22. Rh/Co katalizörlerinin yüzey alanları.....107
Tablo 3.23. Pd/Co katalizörlerinin metan dönüşüm sıcaklıkları 108
Tablo 3.24. Rh/Co katalizörlerinin metan dönüşüm sıcaklıkları.....109
Tablo 3.25. Katalizörlerin farklı GHSV hızlarında hesaplanan reaksiyon hızları 114
Tablo 3.26. Yaşlandırma öncesi ve sonrası katalizörlerin dönüşüm sıcaklıkları.....115

SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

d_{BET} : Yüzey alanı sonuçlarından elde edilen partikül çapı, (nm)
d_{TEM} : TEM sonuçlarından elde edilen partikül çapı, (nm)
d_{XRD} : XRD sonuçlarından hesaplanan katalizör partikül çapı, (nm)
F_{Ao} : Molar akış hızı, (mol/dk)
M : Derişim, (mol/l)
r_A : Reaksiyon hızı, (mol/gcat.dk)
r_{AS} : Yüzey alanı başına reaksiyon hızı, (mol/m^2.dk)
SSA : Katalizör yüzey alanı, (m^2/g)
T_{50} : % 50 dönüşümün gerçekleştiği sıcaklık, (^oC)
T_{100} : % 100 dönüşümün gerçekleştiği sıcaklık, (^oC)
w : Katalizör miktarı, (g)
x : Dönüşüm
θ : Işının yüzey ile yapılan açı
λ : Dalga boyu
ρ : Katalizörün teorik yoğunluğu, (g/cm^3)

Kısaltmalar

BET : Brauner Emmett Teller (Yüzey alanı metodu)
DG : Dağıtıcı Gaz Hızı
EDS : Energy Dispersive Spectrometry (Enerji Dağılım Spektrometresi)
FSP : Flame Spray Pyrolysis (Alev Sprey Pirolizi)
GC/TCD : Gas chromatography / Thermal Conductivity Detector (Gaz kromatografisi / Termal İletkenlik Detektörü)
GHSV : Gas Hourly Space Velocity (Gaz boşluk hızı)
HRTEM : High Resolution Transmission Electron Microscopy (Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu)
RPM : Round per Minute (Dakikadaki dönme sayısı)
SEM : Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
XRD : X-Ray Diffraction (X-Işını Difraktometresi)

ALEV SPREY PİROLİZ YÖNTEMİYLE KATALİZÖR ÜRETİMİ ve METANIN KATALİTİK YANMASINDA ETKİNLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Nano malzeme üretim yöntemlerinden biri olan alev sprey piroliz yöntemi, diğer kullanılan yöntemlere göre tek adımda ve kısa sürede nano boyutta üretim gerçekleştirmesi bakımından tercih edilmektedir. Bu yöntemde, metal bileşikler organik çözücülerde çözülerek, dağıtıcı gaz yardımıyla atomize edilir ve ön karıştırmalı yakıt/oksijen alevleri yardımıyla tutuşturulur. Bu yöntem ile yüksek yüzey alanına sahip metal oksitler sentezlenebilir. Bu çalışmada, alev sprey piroliz yöntemiyle La-Mn, La-Ce-Mn, La-Co, La-Ce-Co, Ce ve Co nano katalizörleri farklı dağıtıcı gaz hızları (7, 9 ve 11 l/dk) kullanılarak, farklı derişimlerde (0,67, 0,4 ve 0,1 M) sentezlenmiştir. Sentezlenen bu katalizörlere X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM/EDX, HRTEM, SAED) ve yüzey alanı analiz testleri uygulanarak karakteristik özellikleri belirlenmiş ve katalizörler metanın katalitik yanmasında kullanılarak aktiviteleri hakkında bilgi edinilmiştir. Testler sonucu, yüksek aktiviteye sahip Co katalizörüne farklı ağırlıkça yüzdelerde (% 1, 2 ve 5) soy metal ilavesi yapılarak, soy metal ilavesinin elde edilen Pd/Co ve Rh/Co katalizörlerinin karakteristik özellikleri ve aktiviteleri üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alev Sprey Piroliz Yöntemi, Katalizör, Metanın Katalitik Yanması.

SYNTHESIS OF CATALYSTS BY FLAME SPRAY PYROLYIS AND INVESTIGATION OF THEIR ACTIVITY ON CATALYTIC COMBUSTION OF METHANE

ABSTRACT

As one of the nano material production method, Flame Spray Pyrolysis (FSP) is preferred one over the other methods because it performs a single step and nano-scale production in a very short time. In this method, metallic precursors are dissolved in an organic solvent and atomized with dispersion gas, followed by an ignition, supported by the premixed fuel/oxygen flamelets. This method is suitable for the production of high surface area metal oxides. In this study, La-Mn, La-Ce-Mn, La-Co, La-Ce-Co, Ce and Co nanocatalysts were synthesized by FSP method, using different dispersion gas flow rate (7, 9 ve 11 l/min) and concentration (0,67, 0,4 ve 0,1 M). Synthesized catalysts were subjected to charaterization tests such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM/EDX, HRTEM, SAED) and BET surface area analysis to explore their characteristic properties, and were used in catalytic combustion of methane to measure their activities. Then, different amount of noble metals (% 1, 2 ve 5) were added on Co catalysts which showed high activity. Effect of adding noble metals were examined on Pd/Co and Rh/Co catalysts' characteristic properties and catalytic activities.

Key Words: Flame Spray Pyrolysis Method, Catalyst, Catalytic Combustion of Methane.

GİRİŞ

Gelişen dünyada son zamanların teknolojisi olan nanoteknoloji ile ilgili çalışmalar son yıllarda önem kazanmıştır. Nanoteknoloji ile kendi kendini yenileyen yüzeyler, kir tutmayan kumaşlar, süper hızlı bilgisayarlar elde edilmiş olup, sağlık sektörü, enerji, çevre, elektronik, seramik gibi daha bir çok alanın içerisinde bu teknoloji yer almaktadır.

Dünya'da hızla gelişen bu teknolojinin Türkiye'de ilerlemesi biraz zaman almıştır. Ancak, Türkiye'de özellikle son yıllarda akademik araştırmalarla ve ticari boyutlarda yapılan üretimlerle bu teknolojinin içerisinde yer almak üzere adımlar atılmaktadır. Çoğu üniversitelerde nanoteknoloji laboratuarları kurulmuş olup, sayısının daha da artması beklenmektedir. Her yıl düzenli olarak Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansları (NanoTR) düzenlenerek, bu konferanslarda nanoteknolojiyle ilgili yapılan akademik çalışmalar paylaşılmaktadır.

Nanoteknolojinin temel taşları olan nano malzemeler nano boyutta olduklarından üstün özellikler sergilemektedir. Bu üstün özellikler sergileyen nano malzemelerin üretimi, nanoteknoloji alanında atılacak ilk adım olarak görülmektedir. Nano malzeme üretim yöntemleri araştırıldığında, kimyasal gaz yoğunlaştırma, birlikte çöktürme, sol-jel, alev sprey piroliz (FSP) yöntemi gibi bir çok yöntemle karşılaşılmaktadır. Bu yöntemlerden alev sprey piroliz yöntemi, diğer üretim yöntemlerine göre kurutma, kalsinasyon, filtrasyon gibi işlemler içermeyen tek adımda ve kısa sürede malzeme sentezini gerçekleştirebilen bir prosestir [1]. Bu yöntem ile metal ve karışık metal oksitler sentezlenebilmektedir.

FSP yöntemi, metal başlatıcı tuzlarının yanabilen bir çözücü içinde çözülerek, kılcal bir boruyla nozul içerisinden geçirilip, çıkışta dağıtıcı gaz yardımı ile alev bölgesine püskürtülmesi ve oluşan ürünlerin vakum uygulanmış GF/A veya B filtreler üzerinde toplanması işlemidir. Püskürtülen çözeltideki çözücünün alev ortamında yanması ile, çalışma koşullarına ve metale bağlı olarak başlatıcı tuz, nano boyuttaki metale veya

metal oksitlere dönüşür. Bu yöntem çeşitli başlatıcı tuzlarının kullanımına elverişlidir ve, partikül boyutu ve kompozisyonunun kontrolü mümkün olduğundan, nano malzeme üretiminde pilot çapta uygulamalara geçecek araştırmalara konu olmaktadır [2].

Metanın katalitik yanması son yıllarda çevre ve enerji problemlerine çözüm olarak görülmekte ve yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Sanayinin ilerlemesiyle zararlı CO, NO_x ve yanmamış hidrokarbonlar gibi egsoz emisyonları artış göstermiştir. Bu emisyonları en aza indirmek için başvurulan yollardan biri de, hidrokarbon yakan yanma proseslerinde yanmayı katalitik olarak gerçekleştirmektir. Katalitik yanma geleneksel yanmaya göre daha düşük sıcaklıklarda ($<800^oC$) gerçekleşerek egsoz emisyonlarını azaltmaktadır [3]. Enerji üretim proseslerinde katalitik yanmada hidrokarbon olarak nispeten bol olması ve temiz olması sebebiyle metan kullanılmaktadır.

Metanın katalitik yanmasında genellikle soy metal katalizörler kullanılmaktadır, ancak pahalı oluşları, kolay sinterleşebilmeleri sebebiyle alternatif katalizörler araştırılmaktadır. Metal ve karışık metal oksit (perovskit tipi) katalizörlerin kıyaslanabilir aktiflik sağlaması, bozunmaya karşı yüksek direnç göstermesi ve ucuz olması nedeniyle son zamanlarda soy metal katalizörlere alternatif olarak değerlendirilmektedir.

Bu çalışmanın amacı, nano boyutlarda, yüksek yüzey alanına sahip ve iyi katalitik aktiflik gösteren katalizörler sentezlemektir. Üretim aşamasında, başlatıcı tuz derişimi ve dağıtıcı gaz hızı gibi FSP parametrelerinin son ürün üzerine etkisi incelenmiştir. Sentezlenen katalizörler, X-ışını Kırınımı (XRD), Geçirmeli Elektron Mikroskobu (HRTEM), Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) ve yüzey alanı analizi (Branauer-Emmett-Teller, BET yöntemi) gibi karakterizasyon testlerine tabi tutularak katalizörlerin kristal yapısı, faz içeriği, yüzey yapısı, tanecik boyutu ve yüzey alanı gibi özellikleri hakkında bilgi edinilmiştir. Özellikleri belirlenen katalizörler metanın katalitik yanmasında kullanılmış ve aktiflikleri incelenmiştir.

Bölüm 1'de nanoteknoloji ve uygulama alanları, üretim yöntemleri, ve metanın katalitik yanmasında uygulamaları üzerine yapılan literatür araşmaları verilmiştir.

Katalizör üretiminde kullanılan kimyasallar, üretim sistemi, çalışma koşulları, elde edilen katalizörlere uygulanan karakterizasyon testleri ve katalitik yanma reaksiyonu testlerine Bölüm 2'de değinilmiştir.

Bölüm 3'te, test sonuçları tartışılmış, son olarak Bölüm 4'te, bu çalışmanın sonuçları tartışılıp önerilerde bulunulmuştur.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Nanoteknoloji

Nano kelimesi, bir şeyin bir milyarda biri anlamına gelir. Başında, nano öneki bulunan nanoteknoloji, nanobilim gibi kelimeler nanometre teriminden gelmektedir. Temel olarak nanometre, bir ölçüm skalasıdır ve bir metrede 1.000.000.000 nanometre vardır. Bir nanometre, aşağı yukarı orta-boyutta bir molekülün boyutundadır [4].

Nanobilim genel bir anlam içerdiği için kesin ve doğru tanım yapmak zordur. Kabaca nanobilim, nano ölçekteki malzemeleri inceleyen bilimdir. ABD Enerji Bakanlığı (DOE), nanobilim tanımı ise şöyledir: Hem küçük moleküler olan, hem de tüm boyutlarıyla makroskopik olan sistemlerinkinden çok farklı (genellikle yararlanılabilecek sıradışı ve beklenmeyen yönlerde) dinamik özelliklere neden olan nanoskopik (1– 100 nm) uzamsal boyutların en az birine sahip olan sistemlerin yapılarını, dinamiklerini ve özelliklerini inceleyen bilimdir [4,5].

Nanoteknoloji ise, nanobilim buluşlarının gerçek hayattaki uygulamaları olarak adlandırılabilir. Nanoteknoloji, daha fazla işlevi olan, daha az ham madde ve daha az enerji tüketen, daha küçük, daha ucuz, daha hafif ve daha hızlı cihazların üretilmesine olanak sağlamaktadır [4,6]. Nanoteknoloji, her türlü bilimi içerisine alan birçok teknolojinin ve prosesin toplamıdır.

Nanoteknoloji ilk olarak, Nobel ödüllü fizikçi Richard Feynman'ın 29 Aralık 1959'da Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü'nde (CALTECH) yaptığı konuşmada kabul edilmiştir. Feynman, ilk kez malzeme ve aygıtların nanometre aralığındaki özelliklerinin gelecekte yeni fırsatlar doğuracağının altını çizmiştir [7]. Ardından Norio Taniguchi ve K. Eric Drexler sırasıyla 1974 ve 1980 yıllarında nanoteknoloji teriminin yer aldığı makaleler yazarak nanoteknoloji terimini gündeme taşımışlardır.

Nanoteknoloji alanındaki asıl gelişme, Gerd Binnig ve Heinrich Röhrer'in (1986 Nobel ödülü) 1981'de, taramalı tünelleme mikroskobunu (TTM) icat etmeleriyle

olmuştur. Tarayıcı iğne mikroskobu (TİM), atomik kuvvet mikroskobu (AKM), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) gibi aygıtlar, moleküllerin kendiliğinden bir araya gelmeleri ve malzemelerin en küçük ölçekteki yapılarının işleyişiyle ilgili görüntüler sağlamışlardır [4].

Nanoteknoloji tarihindeki bir diğer dönüm noktası da, Curl Kroto ve Smalley'in 1985'te ürettikleri, yeni nano yapılı karbon modifikasyonu olan, futbol topu biçimindeki fullerenlerin keşfidir. 1991'de ise, fullerenlerle ilgili çalışmaların sonucunda, temelde kenarları silindir oluşturacak şekilde yuvarlanmış grafit tabakalardan oluşan ve olağanüstü özelliklere sahip karbon atomlarının tüpe benzer yapılarının keşfi gerçekleşmiştir [8].

2000'li yıllara gelindiğinde nanoteknolojinin önemi anlaşılmış ve çoğu ülke bu üstün teknolojiye yatırım yapmaya başlamıştır.

1.2. Dünya ve Türkiye'de Nanoteknoloji

ABD Ulusal Nanoteknoloji Girişimi kurulduğu 2001 yılından bu yana hemen hemen her gelişmiş ve gelişmekte olan ekonomi nanoteknolojiye büyük miktarlarda bütçe ayırmaktadır. 2011 yılı sonu itibariyle, dünya hükümetleri nanoteknoloji araştırmalarına toplamda 65 milyar dolar bütçe ayırmış ve bu bütçe 2014 yılında 100 milyar dolara artacağı öngörülmüştür [9].

1.2.1. Avrupa Birliği

Avrupa Birliği'nin 1994 ve 1998 yılları arasında yürütmüş olduğu 4. Çerçeve programı kapsamında nanoteknoloji alanında araştırma yapan yaklaşık 80 firma desteklenmiş, 1998 ve 2002 yıllarını kapsayan 5. Çerçeve programı kapsamında ise bu alana yapılan destek miktarı yıllık 45 milyon euro civarında olmuştur. Yapılan destekler arasında nanoelektronik cihazlar, karbon nanotüpler, bio-sensörler, moleküler tanımlama sistemleri, nano-kompozit malzemeler ve yeni mikroskop teknolojileri öne çıkmaktadır [6].

2002-2006 yıllarını kapsayacak şekilde yürütülen 6. Çerçeve programında nanoteknoloji öncelikli alan olarak yer almış ve bu alandaki çalışmaları desteklemek üzere 1,3 milyar euro bütçe ayrılmıştır [6,10]. 2006-2012 yıllarını kapsayan 7.

Çerçeve programı kapsamında nanoteknolojiye 4,5 milyar euro ayrılmıştır [11]. Ayrıca, AB ülkelerinin bir çoğunda nanoteknoloji alanında gerçekleştirilen araştırma ve geliştirme çalışmalarını destekleyen ulusal programlar bulunmaktadır.

1.2.2. Amerika Birleşik Devletleri

Amerika Birleşik Devletleri'nde 1999 yılında yayınlanan ulusal nanoteknoloji bildirgesi ile nanoteknoloji alanındaki öncelikler belirlenmiş ve yapılacak Ar-Ge çalışmaları için bütçeler ayrılmıştır. 2000 yılında Ar-Ge çalışmalarına hükümet tarafından 420 milyon dolar civarında 2003 yılında ise yaklaşık 700 milyon dolar destek sağlanmıştır [6]. ABD'nin 2011 yılında yayınladığı bir raporda, Ulusal Nanoteknoloji Girişimi (NNI), 2001 yılında kurulduğu günden 2011 yılına kadar nanoteknolojiye yaklaşık 14 milyar dolar yatırım yapmış olduğu açıklanmıştır. Bu raporda, Federal Hükümet nanoteknoloji alanında Ar-Ge harcamalarına 2013 yılı için 1,8 milyar dolarlık bütçe ayırmayı önermiştir. 2001'den bu yana 2013 yılı itibari ile toplam yaklaşık 18 milyar dolar Ar-Ge çalışmalarına yatırım yapılacağı öngörülmüştür [12].

1.2.3. Asya

Asya ülkeleri içinde Rusya, Çin ve Japonya, nanoteknolojiye yatırım yapan ülkelerin başında gelmektedir. Çin dünyada ABD'den sonra bu alanda Ar-Ge harcamasını en fazla yapan ikinci ülke konumundadır. Avrupa ve Kuzey Amerika'da nanoteknoloji araştırma harcamaları artar iken, hızlı büyüme oranları Asya'da görülmektedir [9].

2011 yılında ABD nanoteknolojiye 1,44 milyar dolar harcama yaparken, Çin ilk kez ABD'yi geçerek 1,8 milyar dolar harcama yapmıştır. 5 yıl içerisinde nanoteknoloji çalışmalarında % 159 artış yapan Çin önceki çalışmalarına bakılarak hızlı bir şekilde gelişmektedir. Nanoteknolojiyle çalışan şirket sayısı 1000'i bulmuştur. Bu şirketlerin büyük çoğunluğu (%80) nanomalzemelerin, nano-oksitlerin, nanometal tozlarının ve nano bileşik tozlarının üretimine odaklanmaktadır [13].

2011 yılında nanoteknoloji alanında 1,6 milyar dolar harcama yaparak Çin'den sonra ikinciliği Rusya üstlenmiştir [13]. Rusya, 2011 yılının Mart ayında RUSNANO şirketini kurmuştur. RUSNANO misyonu nanoteknoloji alanında devlet politikası

uygulamaktır. Şirket nano teknolojilerin ticarileştirilmesine, nano özellikli ürünler için pazar engellerin aşılmasına, nano sektörüne özel yatırım yapılmasına dikkat çekmeye ve dünya pazarında Rus nano ürünleri teşvik etmeye odaklanmaktadır [14].

Japonya'da 2010 yılında Tsukuba Nanoteknoloji Yenilik Arena (Tsukuba Innovation Arena for Nanotechnology) kurulmuştur. Merkez, sanayi ve enstitüler için bir açık inovasyon araştırma üssü olarak işlev görmektedir. Japonya'da genellikle nano-elektronik ve nano-biyo cihazlar üzerinde çalışılmaktadır [13].

1.2.4. Türkiye'de nanoteknoloji

Sanayi devrimi içerisine geç girmiş bir ülke olarak nanoteknoloji alanında doğru adımları atmak Türkiye için çok önemlidir. Türkiye nanoteknoloji çalışmalarına biraz geriden katılmıştır. Çoğu ülkenin nanoteknoloji alanına milyon dolarlık yatırımları göz önünde bulundurularak nanoteknolojinin önemi anlaşılmış ve Türkiye nanoteknoloji alanında yakın geçmişte devlet tarafından desteklenmeye başlamıştır. Devlet Planlama Teşkilatı (DPT) 2005 yılında, Bilkent Üniversitesi'nde ulusal bir nanoteknoloji merkezinin (UNAM) kurulmasına karar vermiş ve 2006 yılının başında merkez kurulmuştur. UNAM'da nanobiyoteknoloji, nanomalzeme ve kimya, enerji ve hidrojen ekonomisi, nanotriboloji, yüzey kaplama, katalizör tasarımı gibi konular araştırılmaktadır. Ayrıca Bilkent Üniversitesi'nde UNAM'daki araştırmalara paralel olarak yürütülen 'Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji' yüksek lisans ve doktora programı açılmıştır [15].

Türkiye'de bulunan nanoteknoloji araştırma merkezleri şunlardır: Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuarı, Sabancı Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Nanoteknoloji Araştırma Merkezi, Gazi Üniversitesi Nanotıp ve İleri Teknolojier Araştırma Merkezi, Hacettepe Üniversitesi Nanotıp bilim Merkezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Nanobilim ve Nanoteknoloji İleri Araştırmalar Enstitüsü, TUBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü, Marmara Üniversitesi Nanoteknoloji ve Biyomalzemeler Araştırma Merkezi, Fatih Üniversitesi Biyo-Nanoteknoloji Araştırma Merkezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Nanobilim ve Teknoloji Araştırma Merkezi, Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Mustafa Kemal Üniversitesi Teknoloji Araştırma Merkezi, Atatürk Üniversitesi Nanobilim

Uygulama ve Araştırma Merkezi'dir [16]. Bir de etkinlik olarak ülkemizde 2005 yılından beri NANO TR konferansları (Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı) düzenlenmektedir.

Türkiye'de Normtest, Arçelik, Yaşar Holding, Yeşim Tekstil, Zorlu Enerji şirketleri nanoteknoloji alanında ticari çalışmalar yapmaktadır. Normtest, fizik, kimya, biyoloji, elektrik-elektronik gibi alanlarda nanoteknoloji ürünlerini pazara sürmektedir. Arçelik, özellikle polimer ve yüzey işlemleri alanlarında çalışmalarını yapmaktadır. 2003 yılının Eylül ayında ilk kez koku filtreli hijyen uygulaması ile nanoteknoloji ürünü buzdolabını ve 2004 yılı Temmuz ayında da nanoteknoloji ürünü olan tam koruma üçgenli multihijyen buzdolabını üretmişler. Son birkaç yıldır parmak izi bırakmayan, leke tutmayan fırınlar ve buzdolapları yapılmaktadır. Yaşar Holding, Yaşar Grubu'nun boya markası DYO, bir yıl süren nanoteknoloji araştırmalarının sonunda solmaya, kirlenmeye dirençli kendini temizleyen nanoteknolojiye sahip akıllı boya üretmiştir. Yeşim Tekstil, kolay ütülenen, çabuk kuruyan ve leke tutmayan akıllı kumaşlar üretmiştir. Zorlu Enerji, evlerde elektriğimizi kendimizin üretebileceği bir aletin prototipini geliştirmiştir [17]. Bu şirketlerin nanoteknoloji çalışmalarına yer vermesi ile Türkiye'nin nanoteknoloji alanına son yıllarda daha da önem verdiği ve hızlı bir şekilde ilerlemekte olduğu söylenebilir.

1.3. Nanoteknoloji Uygulama Alanları

Nanoteknoloji bilişim, kimya, otomotiv, tıp, gıda, enerji ve çevre gibi birçok alanda uygulama alanı bulmaktadır. Aşağıda bu uygulama alanlarına tek tek değinilmiştir.

1.3.1. Bilişim ve iletişim

Nanoteknoloji ile, daha büyük aktarma ve işleme hızlarına sahip, daha yüksek depolama yoğunlukları olan taşınabilir, güçlü ve sağlam bilgi işleme araçları ortaya çıkmaktadır. Kablosuz teknolojiden yararlanan ve geniş bir bant ağına bağlı olan ucuz, güçlü ve portatif hesaplama aygıtlarından tüm insanlar faydalanmaktadır. Nanoteknoloji geleceğin bilişim ve iletişim teknolojileri için de anahtar olacaktır [18].

1.3.2. Kimya

Kimya endüstrisinde nano malzemeler ve nanoteknolojik üretim prosesleri kullanılmaktadır. Kimyasal nanoteknolojiye dayanan bazı ürünler pazara girmiş durumdadırlar. Nanoparçacıklara dayalı güneş kremleri, kendi kendini temizleyen boyalar ve seramikler, araba lastiklerinde doldurucu nanoparçacıklar ya da katalizörler bunlara örnek olarak gösterilebilir [18,19].

1.3.3. Otomotiv

Otomotiv sektörü son derece rekabetçi bir sektördür. Nanoteknoloji çalışmaları, otomotiv sektöründe rekabet açısından önemli alanlara katkıda bulunmalıdır. Rekabet açısından önemli alanlar maliyet azaltması, ağırlık azaltılması, yakıt sarfiyatı iyileştirilmesi, daha çevreci araçlar ve geri dönüşümdür. Otomotiv Sektöründeki önemli nanoteknoloji uygulamaları aşağıdaki gibi sıralanabilir [20]:

- Estetik, dayanıklılık ve mukavemet yönünden iyileştirilmiş plastik malzemeler
- Paslanma, aşınmaya karşı güçlendirilmiş, kir tutmayan estetik görünümü iyileştiren kaplamalar
- Isıl özellikleri iyileştirilmiş, soğutma sıvıları
- İyileştirilmiş mekanik özelliklere sahip, metal alaşımlar
- İyileştirilmiş çatlama özelliklerine sahip, çevreye zarar vermeyen lehim malzemeleri
- Elektrikli ve hibrid araçlar için akü ve yakıt hücreleri
- Elektrikli araçlarda kullanılan süper kapasitörler, CNT transistörler
- LED lambalar veya benzeri diğer aydınlatma teknolojileri
- Aşınmaya karşı dayanıklı, performansı iyileştirilmiş, çevreci lastik malzemesi
- Sürtünmeyi azaltan yağlar.

1.3.4. Tıp ve sağlık sektörü

Sağlık hizmetleri pazarlarında çok yüksek rakamlar konuşulmaktadır ve bu miktarın büyük bir kısmını ilaçlar oluşturmaktadır. Nanoteknoloji, aşağıdaki örneklerde de gösterdiği gibi bu pazarda önemli rol oynamaktadır [18,21].

- Atomik kuvvet mikroskobu (AKM) teknolojisi, tanı ve ilaç keşfinde kullanım için daha küçük ve daha hassas mikrodiziler yaratmak için kullanılmaktadır.
- Fullerenler, dendrimerler ve kuantum noktaları (benzersiz floresan özellikleri olan yarı-iletken malzeme kompleksleri) gibi nanoparçacıklar, görüntüleme (örneğin manyetik rezonans görüntüleme [MRI] ve ultrason), madde taşınması (örneğin modifiye edilmiş bir fulleren, klinik denemelerde anti-HIV maddesi olarak kullanılmaya başlanmaktadır) dâhil olmak üzere çeşitli alanlarda kullanılmaktadırlar.
- Antimikrobiyel özellikteki nanomalzemeler (örneğin polimer tüplere katılmış gümüş ya da titanyum dioksitle kaplanmış yüzeyler) tıbbi gereçleri ya da diğer parçaları sterilize etmek için kullanılırlar.

1.3.5. Gıda sektörü

Nanoteknolojinin gıda sektöründe de uygulamaları vardır. Örneğin, suda çözünmeyen vitaminler nanoboyutta formüle edildiklerinde suda çözünebilir hale gelmekte ve insan vücudundaki biyoyararlanımları da artmaktadır. Başka önemli bir buluş da, nanoparçacıklarla güçlendirilmiş, gıdanın taze kalmasına ve daha uzun zaman korunmasına olanak tanıyan, düşük gaz geçirgenliği olan polimerlerdir [18].

1.3.6. Enerji ve çevre

Enerji araştırmaları gittikçe daha da fazla önem kazanmaktadır. Nanoteknoloji tüm enerji sektörü (üretim, depolama, dağıtım ve kullanım) için umut vaat eden potansiyellere sahiptir. Ayrıca dünyanın enerji kaynaklarından yararlanma yollarında değişiklik yapabilmemizi sağlama potansiyeline de sahiptir.

Enerji ve çevre açısından nanoteknoloji uygulamaları aşağıda verilmiştir [18].

- Bataryalar ve yakıt pilleri için nanoparçacıklar ve nanotüpler kullanılmaktadır.
- Yeniden şarj edilebilir bataryaların performanslarının, özel olarak moleküler elektrokimyasal davranışlarının incelenmesiyle geliştirilmesi için nanoteknoloji kullanılmaktadır. Nanoboyuttaki lityum titanat kullanılarak yapılan lityum iyonu bataryaları, günümüzde kullandığımız bataryalara göre 10 – 100 kat daha büyük şarj/yük boşaltma hızları sağlayabilmektedir.

- Nanoyapılı malzemelerde hidrojen depolanması için araştırmalar yapılmaktadır.
- Egsoz gazlarındaki kirletici gazları yok etme veya azaltmada kullanabilmek üzere nanokatalizör araştırmaları yapılmaktadır.

Son zamanlarda çevreye salınan egsoz gazları artmakta ve çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu nedenle egsoz gazlarındaki zararlı maddeleri zararsız maddelere dönüştürmek için çalışmalar yapılmaya başlanılmıştır. Katalitik yanma, atmosfer kirliliğini kontrol ederek etkili yanmayı sağlayabilmektedir. Katalitik ortam içerisinden geçirilen egsoz gazları reaksiyona girerek zararsız maddelere dönüşebilmektedir.

Katalitik yanmada nanokatalizör kullanılarak NO_x (Azot Oksit), CO (Karbon monoksit) ve HC (Hidrokarbonlar) gibi zararlı maddelerin reaksiyon sonucunda canlılara zararsız N_2 (Azot), CO_2 (Karbon dioksit) ve H_2O (su) olarak egsozdan dışarı verilmesi sağlanır. Katalitik yanmada yakıt olarak genellikle ekonomik ve çevreci olması dolayısıyla doğalgazın ana bileşeni olan metan kullanılmaktadır. Ancak, metan oksitlenmesi zor bir hidrokarbon olduğundan düşük sıcaklıklarda metan yanmasını başlatmak için yüksek aktifliğe sahip nano boyutta katalizörler gerekmektedir [22].

Kullanılan katalizörlerin nano boyutta olması katalizör karekteristiğini olumlu yönde etkileyerek katalitik yanmanın düşük sıcaklıkta gerçekleşmesini sağlamaktadır. Nano boyutta sentezlenen katalizörler, küçük boyutlarda olduklarından yüksek yüzey alanına sahip olmakta ve böylece katalitik aktiflikte de yüzey alanına bağlı olarak bir artış gözlenmektedir. Ancak, nanomalzemelerin yüksek sıcaklıklardaki sinterleşme eğilimleri yüksek olması boyutunu ve yüzey alanı etkileyerek aktiflikte dezavantaj oluşturmaktadır. Bu sebeple, katalizörlerin sinterleşmeye karşı dayanıklı olması gerekmektedir.

Katalizörlerin aktifliği ve kararlılığı, yüzey alanının yanında partikül boyut dağılımı, yüzey yapısı ve kristalliği gibi malzeme özellikleri ile bağlantılıdır. Bu katalizörlerin üretim yöntemleri bu özellikleri belirlemede etkili bir faktör olduğundan üretim yönteminin seçimi yapılacak olan çalışmada istenilen katalizörü sentezleyebilmek adına çok önemli yer tutmaktadır.

1.4. Nano Malzemeler

Daha öncede söylenildiği gibi nanoteknolojiye ait tanımlar net değildir. Nanoteknoloji, hassas boyutlu yapılar, katmanlar, moleküler birimler, katmanlar ve yüzeylerin üretimi, incelenmesi ve uygulanmasıyla ya da 100 nm'den atomik büyüklüğe kadar üretim olanaklarıyla ilgilenmektedir. Ancak, nanoteknoloji yalnızca malzemenin geometrik yönü ile ilgilenmez, nanometre ölçeğinde, malzeme özelliklerinde ve fiziksel olgulardaki değişikle de ilgilenmektedir [18].

Nanoboyuttaki malzemeler üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda tek başına önemli bir alan olma doğrultusunda önemli bir gelişme göstermektedir. Nanoboyuttaki malzeme olarak gösterilen yapılar; nanokristaller, nanopartiküller, nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar veya nano ince filmler gibi farklı sınıflara ayrılmaktadır. Nanoboyuttaki malzemeler üzerine yoğunlaşılmasının asıl sebebi, malzemelerin belli bir boyut aralığında olağandışı özellikler ve işlevsellikler sergilemeleridir [23,24]. Boyutları 100 nm ve altında kalan tozlar olarak tanımlanan nanopartiküller nanoteknolojinin temelini oluşturmaktadır [24,25]. Bu partiküller genelde diğer ticari malzemelerden farklı ve üstün özellikler sergilemektedir. Nanoteknoloji alanındaki yeni gelişmeler için atılacak ilk adım ise bu üstün özellikler sergileyen nanopartiküllerin üretimidir [26].

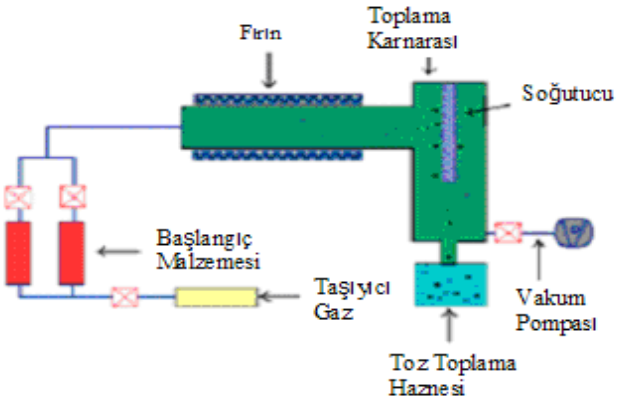
1.5. Nanopartikül Üretim Yöntemleri

Nanoboyuttaki partiküller, gösterdikleri üstün özellikler sayesinde elektrik-elektronik, biyomedikal, otomotiv ve kimya sektörleri başta olmak üzere birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadırlar. Nanopartiküllerin fiziko-kimyasal ve yapısal özellikleri, kullanılan başlangıç malzemesinin karakteristik yapısından etkilenmesi sebebiyle farklı üretim yöntemlerinin geliştirilmiştir [26]. Nanopartiküllerin üretiminde yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya olmak üzere iki yaklaşım mevcuttur. Yukarıdan aşağıya yaklaşımda büyük boyuttaki malzemelerin boyutları nanometre ölçeğine indirgenirken, aşağıdan yukarıya ise atomik seviyelerden başlanarak nanomalzemeler üretilir [27]. Üretim metotları başlatıcı tuz fazına göre üç kategoride sınıflandırılır. Nano yapılı malzemeleri üretme de buhar, sıvı ve katı fazdan başlayan farklı hazırlama yöntemleri bulunmaktadır [28].

1.5.1. Buhar fazı yöntemleri

1.5.1.1. Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi

1994'de Almanya'da geliştirilen kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi (CVC), yüksek miktarda nanopartikül üretimi için ideal bir yöntemdir [29,30]. Bu yöntemin en büyük avantajı neredeyse her çeşit malzemenin geniş bir kimyasal bileşimde üretiminin mümkün olmasıdır [30,31]. CVC yönteminde, gaz fazındaki malzemeler ısıl parçalanma ile nanopartiküllere dönüşmektedir. Kısaca, başlatıcı malzemenin gaz fazına geçtiği bölgeye gaz akışı verilerek buharın reaktör olarak da adlandırılan fırın içine taşınıp burada ısıl parçalanması sağlanır. He, Ar veya N_2 gibi inert gazlar taşıyıcı gaz olarak, H_2, CO veya CH_4 gibi gazlar da bileşiğin indirgenmesi için taşıyıcı gaza ilaveten kullanılabilir. Isıl parçalanma sonucu oluşan nanopartiküller fırın çıkışında farklı toz toplama yöntemleriyle toplanmaktadır [26].

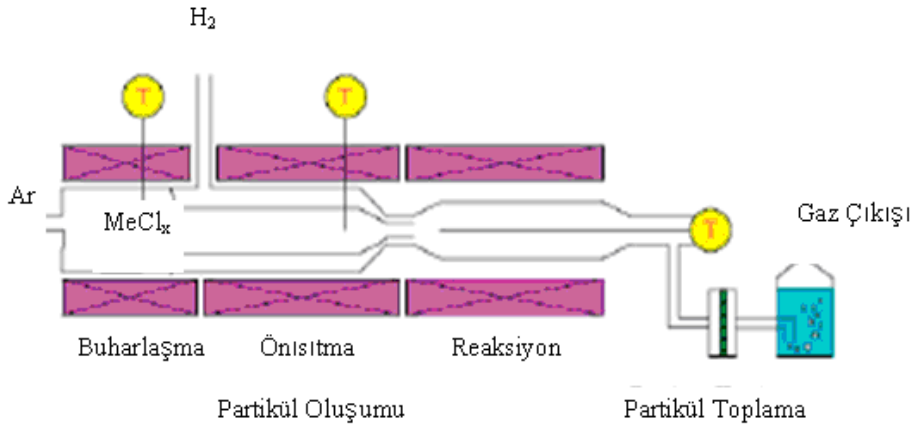


Şekil 1.1. Kimyasal buhar çöktürme (CVC) yönteminin şematik gösterimi [32]

Taşıyıcı gazın akış hızı, başlatıcı malzemenin kompozisyonu, işlem sıcaklığı, taşıyıcı gazın cinsi ve reaktör geometrisi gibi parametreler CVC yöntemiyle üretilen partikülün boyutu, yapısı ve kristal özellikleri üzerine etki etmektedir [32].

1.5.1.2. Hidrojen indirgenmesi yöntemi

Özellikle demir grubu metal (Fe, Ni ve Co) nanopartiküllerinin laboratuar ölçekli sentezlenmesinde kullanılan bu yöntem gaz fazında redüksiyon ile metalik nanopartiküllerin üretimini gerçekleştirir. Şekil 1.2'den de görüldüğü gibi yöntem; partikül oluşumu, partikül toplanması ve gaz yıkama adımlarından oluşmaktadır [26].

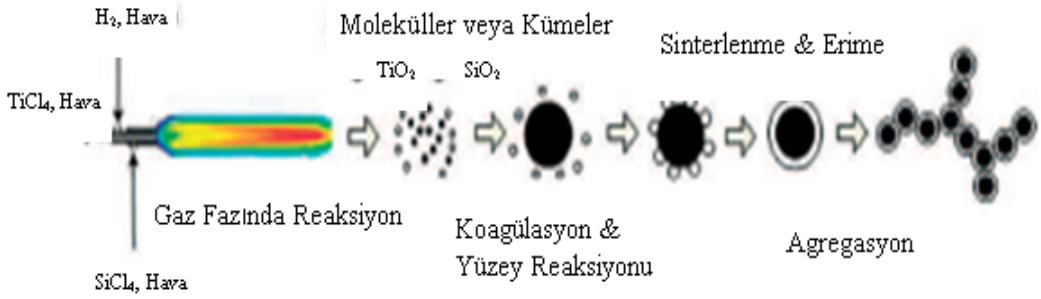


Şekil 1.2. Hidrojen indirgemesi yöntemi [33]

Yöntemin ilk aşamasında başlangıç çözeltisi buharlaştırılarak taşıyıcı ve/veya indirgeyici bir gazla ön ısıtılmış bölgeye taşınır ardından, redüksiyonun gerçekleşeceği daha sıcak bölgeye alınarak partikül oluşumu gerçekleştirilmektedir. H_2 gazı tek başına hem redükleyici hem de taşıyıcı olarak kullanılabilir, bununla birlikte N_2 ve Ar gibi inert gazlar da taşıyıcı olarak kullanılabilirler. Oluşan partikülün boyutu, boyut dağılımı ve kristalliğini kontrol eden başlıca faktörler reaktanların derişimi, reaksiyon sıcaklığı, ön ısıtılmış bölgenin sıcaklığı ve buhar/partikülün fırın içerisinde kalış süresidir [33, 34].

1.5.1.3. Alev sentezi yöntemi

Nanopartiküllerin ticari miktarlarda üretimi için yaygın olarak kullanılan alev sentezi tekniği diğer metotlardan farklı avantajlara sahiptir. Bunlar, geniş kimyasal bileşim aralığı, partikül yapısının kontrolü, partikül boyut dağılımının kontrolü ve düşük maliyette olmasıdır. Alev ortamının yüksek oksitleyici etkisinden dolayı yöntem özellikle oksit nanopartiküllerin üretimi için de uygundur. Buhar fazında üretim yöntemleri arasında bulunan alev sentezi yönteminde kolay uçuculuğa sahip metal halojenürler başlatıcı malzeme olarak kullanılırken, oluşan buhar fazının hava, hidrojen veya oksijen gibi bir gazla alev ortamına taşınmasıyla gerçekleşen gaz fazındaki reaksiyonlar sonucu atom kümeleri oluşmakta ve bunların birleşimiyle de nanopartikül oluşumu gerçekleşmektedir. Kabuk/çekirdek nanopartiküllerinin üretiminde de kullanılan alev sentezi yönteminin şematik görünümü Şekil 1.3'te verilmektedir [35,36,37].



Şekil 1.3. Nanopartikül üretiminin şematik görünümü [37]

Alev sentezi diğer yöntemlere yardımcı olarak da kullanılır. Özellikle sprey pirolizi ile sıvı çözeltilerden meydana gelen aerosolün alev ortamına taşınıp reaksiyonuyla nanopartikül sentezi gerçekleşmektedir [35].

1.5.2. Sıvı fazı yöntemleri

1.5.2.1. Mikroheterojen sistemlerden nanopartikül üretimi

Mikroheterojen sistemler sıvı kristaller, jeller, misel çözeltileri ve mikroemülsiyonlar şeklinde görülebilir. Bu yöntem, hızlı ve düşük maliyetli bir yöntemdir. Bu yöntem ile metaller, oksitler, sülfatlar, inorganik ve organik malzemeler nano boyutta sentezlenebilmektedir. Ayrıca bu yöntem, çekirdek - kabuk, katkılı ve poroz nanopartiküllerin üretiminde kullanılabilmektedir [38].

Mikroheterojen sistemler içerisinden nanomalzemelerin sentezlenmesi birbirini takip eden işlemler sırası ile gerçekleşmektedir. Bu yöntemin en önemli adımları ise, ilk olarak istenilen nanomalzemeye göre uygun mikroheterojen sistemin seçilmesi, reaktanların çözümlenmesi, sonra sistem yapılarının incelenmesi, en son olarak da sistemin karıştırılması ve fiziko-kimyasal özelliklerinin karakterizasyonudur. Bu yöntem, aşağıdan yukarıya üretim yaklaşımına dayandığı için uygun mikroheterojen sistem seçimiyle nanopartikül boyutu ve şekli kontrol edilebilmektedir. Bu yöntem ile, metalik nanopartiküller ve demir içeren manyetik nanopartiküller sentezlenebilmektedir [38].

1.5.2.2. Sol-jel yöntemi

Sol-jel prosesi ilk olarak cam ve seramik malzemelerin üretiminde uygulanmıştır. Son zamanlarda ise katalitik uygulamalardan biyoteknoloji alanında kullanılan pek

çok organik ve inorganik malzeme bu yöntemle sentezlenebilmektedir [39]. Bu yöntem, homojen boyut dağılımı gösteren makro ve mezo gözenekli malzemelerin sentezlenmesine de olanak sağladığından en çok kullanılan üretim yöntemlerinden biridir [40,41].

Yöntem, kolloidal yolla ara adımlarda katıdan jele geçişle malzeme sentezini içerir [42]. Burada sol; bir sıvı faz (sürekli faz) içerisinde dağılmış kararlı katı tanecikleri (2 nm ile 0,2 mikron), jel ise sıvı ortamda gözenekli ve üç boyutlu ağ yapılı katı faz taneciklerinin kararlı yapısını ifade eder [40,41]. Katı halindeki yapıya jelleştirici ajanların ilave edilmesi ile jel fazına geçilir. Jelleşme tam olarak katı fazındaki viskoz sıvının katı faza geçtiği noktadır [40]. Jel oluşumundan sonraki adım jelin kurutulmasıdır. Jelin kurutulması ile jel içindeki çözelti fazlalığının uzaklaştırılması sağlanır. Kurutma yöntemine bağlı olarak gözenekli katı (xerogel) ya da gözenekliliği daha yüksek katı (aerogel) oluşabilir [40,43].

Sol-jel prosesinde kullanılacak başlangıç maddelerinin yeterli derecede reaktif olmaları ve tepkime ortamında kolay çözünmeleri beklenmektedir. Nitratlar, asetatlar, formiyatlar, oksitler, hidroksitler, aminler ve alkoksitler kullanılan başlatıcı malzemelerine örnek olarak gösterilebilir [43].

1.5.2.3. Birlikte çöktürme yöntemi

Birlikte çöktürme tekniği metal iyonların çözünemeyen metal tuzlarına dönüşebilme gerçeğinden faydalanır. Çözünebilen metal tuzları, genelde nitratlar, bir çözücüde çözülür. Çözeltiye bazı çöktürücü ajanlar ilave edilerek homojen ve yüksek yüzey alanına sahip malzemeler sentezlenir [44]. Ancak, yine çok zaman alan adımlardan oluşur.

1.5.2.4. Hidrotermal sentez

Hidrotermal tekniklerde; tepkime karışımı otoklav gibi kapalı sistemlerde suyun kaynama noktasının üzerine kadar ısıtılır ve örnek yüksek basınç altında buhara maruz bırakılır. Sonuçta dar bir boyut dağılımına, kontrol edilebilir bir bileşim ve morfolojiye sahip tozlar üretilebilmektedir [45].

1.5.3. Katı fazı yöntemi

1.5.3.1. Mekanik aşındırma yöntemi

Mekanik aşındırma (MA) yöntemi ile toz partiküllerin üretimi 1970'li yıllarda endüstriyel uygulamalar için geliştirilmiş olup, yeni alaşımların üretimi bu yöntem sayesinde gerçekleştirilmektedir. Yukarıdan aşağıya üretim yaklaşımına sahip bu yöntemde, nanoyapılar atomik veya moleküler düzeyden kaba taneli yapıların plastik deformasyonu sonunda ayrışmasıyla oluşur. Bu yöntem ile alaşım, intermetalik, seramik ve kompozit gibi amorf veya nano-yapılı malzemelerin geniş bir bileşim aralığında üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntemin endüstriyel alanda kullanımı için kolaylıkla kırılabilen sert ve gevrek özellikli malzemeler gereklidir. Bu amaç için kullanılan birçok farklı bilyalı öğütücüler vardır. Bunlar, aşındırmalı, gezegen ve titreşimli öğütücüler ve yüksek enerjili bilyalı değirmenlerdir [38].

Tozların ince partikül boyutuna inebilmesi için gerekli enerji kullanılan yüksek frekans ve düşük genlikli titreşimlerden elde edilir. İşlemin en büyük dezavantajı, mekanik aşınma sırasında öğütülen malzeme bileşimine kullanılan bilya bileşiminden safsızlık karışmasıdır. Ayrıca açık atmosferde gerçeklesen proseslerde metalik partiküllerde oksitlenmekte veya yüzeyde azotlu yapılar oluşmaktadır. Fakat bu sorun öğütücü haznesinin asal gaz ile doldurulması ve sızdırmaz uygun contaların kullanılmasıyla zorda olsa ortadan kaldırılabilmektedir [46].

1.6. Alev Aerosol Yöntemi

1.6.1. Alev aerosol reaktörlerinin geliştirilmesi

Çeşitli aerosol reaktör ve metotları çok çeşitli metal ve metal oksit partiküllerin sentezlenmesi için geliştirilmiştir [47]. Alev reaktörleri büyük miktarlarda, yüksek saflıkta, nano boyutta partikül üretimi için en yaygın kullanılan reaktörlerden biridir [48]. Alev, başlatıcı tuzu buharlaştırmak için enerji sağlar ve kimyasal reaksiyonlar oluşmaya başlar. Alevlerde sıcaklıklar 1000 ile 2400°C aralığında gözlenmektedir. Yüksek sıcaklık bölgelerinde alıkonma zamanı çok kısa ve 10-100 ms aralığında değişmektedir. Bu bölge ana partikülün oluşumu için çok önemli olup oluşan topakların yapısı ve boyutunu etkileyebilir. Alev sentezi ile ana partikül boyutu

birkaç nm'den 500 nm'ye kadar değişebilmektedir. Bu partiküllerin yüzey alanları 400 m^2/g ya da daha yükseklerde gözlenebilir [49].

Alevin şekli önceden karıştırılmış (premixed flame) ya da difüzyon alevlerinin (diffusion flame) kullanılmasına bağlı olarak değişir. Önceden karışmış alevlerde, yakıt ve oksijen ya da hava önceden karışır ve yakıcı reaktör (burner) ağzında reaksiyon oluşmaya başlar. Bu alevler şekil olarak çok kısadırlar. Difüzyon alevlerinde ise, yakıt ve hava ya da oksijen yakıcı ağzına ayrı ayrı beslenirler. Reaktanlar birlikte difüzlenirler ve difüzyon bölgesinde yanarlar [49]. Sıcaklık profili, alıkonma zamanı ve reaktan konsantrasyonu gibi reaktör parametrelerinin kontrolü partikül üretiminde önemli rol oynamaktadır. Maalesef, bu parametreler alev reaktöründe bağımsız bir şekilde değiştirilemeyebilir. Çünkü ısı, kütle, momentum transferi ve reaksiyon alev içinde eş anlı yer alır, ve her biri diğerinin hızından etkilenir. Her besleme akışı değişmesi bu üç parametrede değişime sebep olur [50].

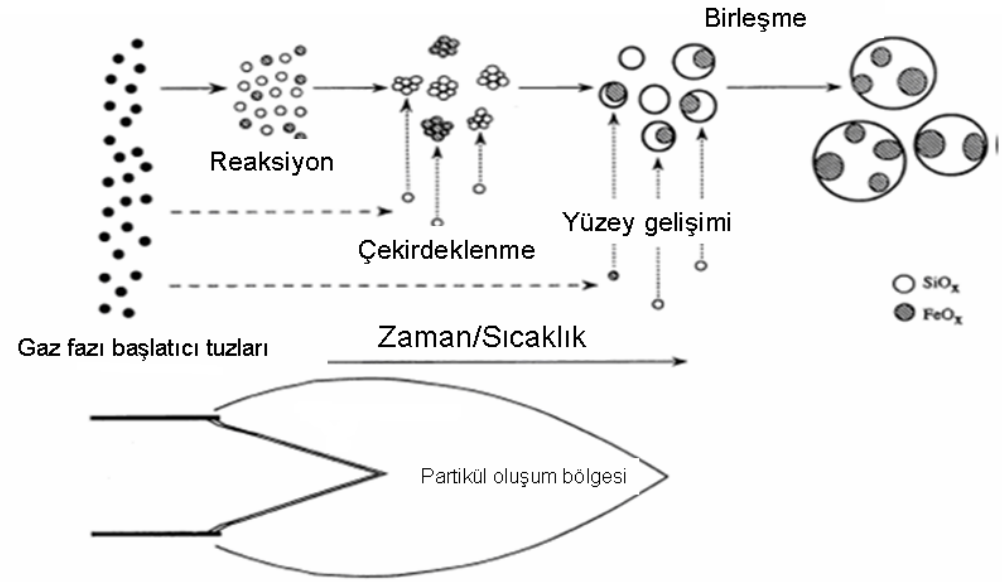
Alevler gaz akış hızlarına ve burner geometrisine bağlı olarak, ya laminer ya da türbülenttir. Fazla miktarda partikül üretimi istendiğinden beri endüstride genellikle türbülent difüzyon reaktörler kullanılmaktadır. Deneysel çalışmalarda, türbülente göre laminer akış rejiminde modelleri çıkarmak daha kolay olduğundan laminer alevler tercih edilmektedir. Yine de, endüstriyel aerosol reaktör tasarımı için türbülent alevlerdeki partikül oluşumunu anlamak şarttır ve bunun için çeşitli teoriler üzerinde durulmaktadır [28].

1.6.2. Alev aerosol prosesi

Alev prosesi ticari nanopartikül üretiminde çok kullanılan bir prosestir. En önemli ürünler son zamanlarda Cabot, Columbia, Degussa Huls gibi firmalar tarafından üretilen karbon siyahı, Cabot, Degussa Huls tarafından üretilen silika, DuPont, Ishihara, Millenium, Kerr-McGee tarafından üretilen titanya (titandioksit) pigmenti ve Corning, Heraeus, Lucent, Sumitomo tarafından üretilen optik fiberlerdir [28]. Bunların yanında karışık oksitler (V_2O_5/ TiO_2, TiO_2/SiO_2, perovskitler vs) ve destek metal oksitler (Pt/TiO_2, Pd/Al_2O_3, $Pt/CeO_2/ZrO_2$, $Pt/Ba/Al_2O_3$, Ag/ZnO, Cu/ZnO/ Al_2O_3, Pd/Pt/ Al_2O_3 ve Au/TiO_2) alev aerosol yöntemi ile sentezlenebilmektedir.

Şekil 1.4'te alev sentezi ile nanopartikül oluşum adımları verilmiştir. Genel olarak düzgün kristal yapıda ve gözeneksiz nanopartiküller alev sentezi ile oluşmakta ve materyaller yüksek termal kararlılık göstermektedir. Sadece alev prosesine uygun eşsiz partikül yapısı, çeşitli katalitik uygulamalarda performansı artırmaya neden olmuştur [51,52].

Alev aerosol yöntemi diğer ıslak kimyasal metotlarla karşılaştırıldığında katı-sıvı ayırma, yıkama ve kurutma gibi pahalı adımlar içermeyen tek adımda istenilen malzemenin hazırlanmasına yöneliktir. Alev prosesinin avantajı, çok bileşenli partiküllerin sentezlenmesini sağlaması, ve farklı dağılımlar elde etmek için karışımın kontrol edilebilir olmasıdır [47].



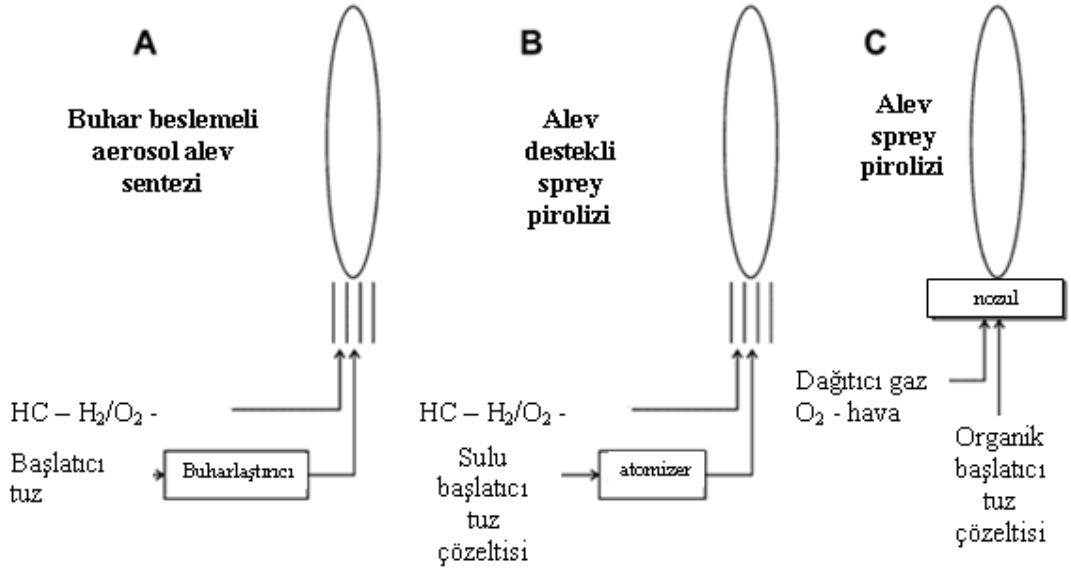
Şekil 1.4. Nanopartikül oluşumunda görülen çeşitli adımlar [53]

Büyük miktarlarda üretim için aerosol alev sentezinin bir çok avantajı bulunmaktadır:

- Pahalı temizleme işlemi gerektirmez,
- Proses adımları azdır,
- Yüksek saflıkta ürünler elde edilir (örneğin; optik fiberler) [54].

Aerosol alev sentezi için prosesler başlatıcı tuz besleme durumuna göre buhar beslemeli (VAFS) ve sıvı beslemeli (LAFS) olarak sınıflandırılmıştır. Aleve organik çözgen ve başlatıcı tuz çözeltisi beslenirse, bu metod alev sprey pirolizi (FSP, Flame

Spray Pyrolysis) olarak, yanmayan sulu çözelti aleve beslenirse alevle desteklenmiş sprey pirolizi (FASP, Flame Assisted Spray Pyrolysis) olarak isimlendirilir [55]. Alev konfigürasyon şeması Şekil 1.5'te verilmiştir.



Şekil 1.5. Alev konfigürasyon şeması (A) Buhar beslemeli aerosol alev sentezi (VAFS), (B) Alev destekli sprey pirolizi (FASP), (C) Alev sprey pirolizi (FSP) [47]

1.6.2.1. Buhar beslemeli aerosol alev sentezi (VAFS)

Bu proses endüstriyel alev proseslerinde çeşitli seramik ürünlerde, örneğin; silika, alümina ve titanya sentezlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır [56,57]. Bu proseste uçucu metal başlatıcı tuzlar (örneğin kloritler) buharlaştırılır ve aleve beslenir. Metal başlatıcı tuz metal oksite dönüşür ve gaz fazdan çekirdeklenme ile partikül oluşumu başlar. Basit ve kararlı bir prosestir [58,59] ve uçucu bileşenler gerektirmektedir. Bu yöntem ile SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, V_2O_5, SnO_2 vs gibi tekli metal oksitler sentezlenebilmektedir [57,60]. Buhar beslemeli aerosol alev sentezinin avantajı yüksek saflıkta ve küçük boyutlarda partikül oluşumunu sağlar. Dezavantajı ise aglomera olmayan partikül üretimi ve bu yöntem ile çok bileşenli (karışık) metal oksitler sentezlenmesi zordur [55].

1.6.2.2. Alevle desteklenmiş sprey pirolizi (FASP)

Alevle desteklenmiş sprey pirolizi yönteminde yanmayan sıvı çözelti, buharlaştırılan ve dış alev tarafından pirolizlenen damlacıklar şeklinde dağıtılır. Dış hidrokarbon ya

da oksijen alevi enerji kaynağı olarak kullanılır [61]. Bu yöntem ilk olarak ZnO [62] ve süper iletken madde [63] sentezi için geliştirilmiştir. Genellikle, metal tuzların sulu çözeltileri, çözücünün buharlaştığı dış alev içerisinde dağıtılır ve metal başlatıcı tuzlar ürün haline dönüşür.

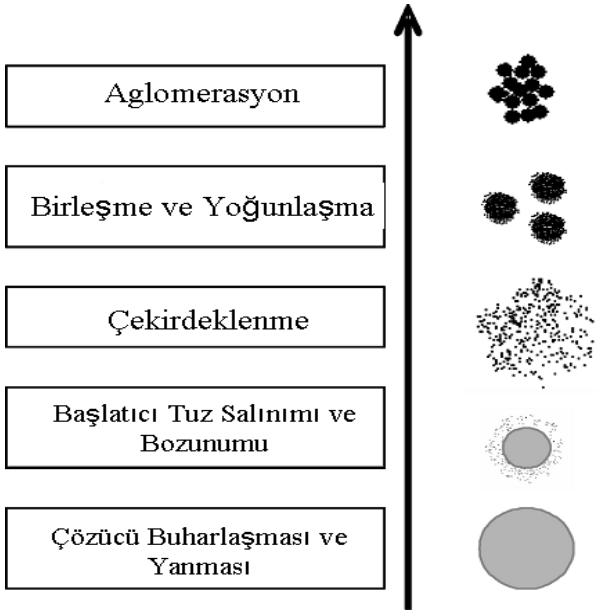
1.6.2.3. Alev sprey pirolizi (FSP)

Alev sprey pirolizinde yanabilen sıvı çözelti buharlaştırıcıya gerek olmadan alev ortamına gönderilir ve metal başlatıcı tuzlar alevde buharlaşıp yanmaya başlar. Partiküller gaz fazında çekirdeklenme ile kısa alıkonma zamanlarında (birkaç milisaniye) ve yüksek proses sıcaklıklarında (3000 K ve üzeri) oluşur [64]. Bir sonraki bölümde, bu yöntemin ayrıntılarına girilecektir.

1.7. Alev Sprey Piroliz Yöntemi

FSP yöntemi nanopartikül üretimi için yüksek sıcaklık gaz fazı prosesidir [65]. Bu yöntem 1977 yılının başlarında Sokolowski tarafından Al_2O_3 sentezi için [66] geliştirilmesine rağmen, yaklaşık 20 yıl sonrasında diğer araştırmacılar nanopartikül sentezi için bu yöntemi kullanmaya başlamışlardır [67,68].

Proseste sıvı başlatıcı tuzlar organik çözücü içerisinde çözülür ve metan/oksijen alevleri içerisinde iki fazlı nozulda dağıtıcı oksijen yardımı ile püskürtülür. Böylece başlatıcı tuz içeren spreylenmiş damlacıklar yanar ve bir araya toplanarak birleşmeye başlarlar. Yüksek sıcaklık bölgesinde, bu bir araya gelen partiküller, çarpışma ve sinterleşme adımlarıyla bir kaç saniyede nanopartiküllere dönüşürler. Partiküller, damlacık buharlaşması, yanması, aerosol oluşumu, birleşme, sinterleşme ve yüzey gelişimi gibi adımların olduğu alevde sentezlenir [69] (Şekil 1.6). Yüksek sıcaklıktan dolayı, oluşan nanopartiküllerin genellikle tamamı oksitlenmiş ve kristalleşmiş olarak oluşur. Böylece nanopartiküller doğrudan uygulamalar için kullanılabilirler [65].



Şekil 1.6. Alevde partikül oluşumu ve büyüme adımları [70]

Bu partiküllerin sıcaklığı, boyut ve yapılarını etkileyen en önemli parametredir [57]. Alevde sıcaklık ölçümü oldukça zor olduğundan, alev sıcaklığı reaktan karışımıyla ve kompozisyonuyla kontrol edilebilir [71]. Partiküllerin boyutu, kümeleşmesi ve şekli gibi özellikleri de alev koşullarıyla kontrol edilebilir ve çok bileşenli ya da katkılı nanopartiküller farklı başlatıcı tuz karışımları ile hazırlanabilir. Alev sprey pirolizi prosesi, büyük değişiklikler ya da ayarlamalar gerektirmeden çok farklı nanomalzemelerin üretimine olanak sağlar. FSP yönteminin avantajları aşağıda sıralanmıştır:

- Kısa proses zincirine sahip olması,
- Başlatıcı tuz – çözücü kompozisyonunun ve alev özelliklerinin kontrolü ile istenilen özelliklerde nanopartikül üretimini sağlayabilmesi [72],
- Prosesin esnek olması,
- Tek adımda çok bileşenli madde üretimine olanak sağlaması,
- Büyük ölçekte, ucuz üretim potansiyeli [65].

1.7.1. Alev sprey reaktörleri

Tipik olarak alev sprey piroliz sisteminde sıvı pompası, damlacıkları dağıtım ünitesi, damlacıkların buharlaşması ve tutuşturulması için ısı kaynağı olan yakıcı (burner) ve yanmayı kolaylaştırıcı oksitleyici bulunmalıdır. Bu parametreler sıcaklık profilini

kontrol eder ve başlatıcı tuzların gaz faz reaksiyonları, büyüme ve sinterleşme alevde yerini alır. Elde edilen ürün tozu filtrede toplanır.

Mikron boyutta sıvı damlacıkların üretimi çeşitli atomizerler kullanılarak yapılabilir [73]. Ultrasonik ve gaz yardımıyla basınçlandırılmış atomizerler, sprey yanmada en yaygın kullanılan atomizer türleridir. Ultrasonik atomizerler damlacık boyutu ve homojenliği konusunda iyi performans gösterirler [74] ve damlacıklar herhangi bir gaz akışına katılarak damlacık hızının bağımsız olarak kontrol edilebildiği reaksiyon alanına taşınır. Gaz yardımıyla basınçlandırılmış atomizerler ise, sprey alev aparatıyla birleştirilirler ve çalışmaları basit ve güvenlidir. Önceden karıştırılmış metan / oksijen alevleri halkası ilk damlacık buharlaşması için yeterli ısıyı sağlar ve tutuşturma ve ana alevi kararlı sürdürme kaynağı olarak kullanılır.

Başlatıcı tuz kompozisyonu, alev sprey piroliz yöntemiyle istenilen özelliklerde malzeme sentezlemek için anahtar parametredir. Başlatıcı tuz seçiminde, fiyata, reaktifliğine, seçiciliğine (örneğin; $BaTiO_3$ üretimi sırasında karbid oluşumunun bastırılması), kararlılığına ve fazla toksik olmamasına dikkat edilmelidir.

Organometalik başlatıcı tuzları sulu çözeltilerle kıyaslandığında, küçük ve homojen tane boyutuyla önem kazanırlar [75]. Genellikle kendi halid veya nitrat muadillerine göre daha pahalı olsalar da, yüksek ürün tozu kalitesi (daha homojen ve daha küçük tane boyut dağılımı) bu açığı kapatabilir. Organometalik başlatıcı tuzlar genellikle

sprey alev içerisinde, bir organik çözücü (örneğin alkoksitler, asetatlar, asetilasetonatlar, vb) ile kombinasyon halinde kullanılır [55].

Çözücü seçiminde yüksek yanma entalpisine sahip çözücüler seçilmelidir. Yanma entalpisi yeterli derecede yüksek ve alev yeteri kadar sıcak olmalıdır. Bu durumda, başlatıcı tuz çözeltisinden aleve gelen sıvı damlacıklar hızlı bir şekilde buharlaşabilmektedir. Böylece, çekirdeklenme ve partikül büyümesi adımları gaz fazında gerçekleşerek nano boyutta partiküller sentezlenmektedir. Aksi durumda, mikrometre boyutunda delikli partiküller sentezlenir [76,77].

1.7.2. FSP sistem parametrelerinin partikül özellikleri üzerindeki etkileri

1.7.2.1. Başlatıcı tuz derişiminin etkisi

Derişiminin artırılması birim hacimdeki başlatıcı tuz miktarının artmasına neden olur. Bu durum da aralarındaki çarpışma sayısının artmasını sağlar. Yüksek alev sıcaklıklarında, çarpışmaların artmasıyla büyüme ve sinterleşme hızı artmakta olduğundan oluşan partiküllerin yüzey alanı azalmaktadır. Ek olarak, derişimin artması ile alev boyunun artması, partiküllerin alevde kalma süresini de artırır. Büyüme ve sinterleşme için süre uzayacağından, sonuç olarak düşük yüzey alanına sahip partiküller sentezlenmektedir [78].

1.7.2.2. Dağıtıcı gaz akış hızının etkisi

Dağıtıcı gaz akış hızının artması yüzey alanını artırmakta ancak daha yüksek hızlarda yüzey alanının düştüğü de gözlenmektedir. Oksidant akış hızının artmasıyla alev boyu kısalır ve partiküller daha kısa süre alevde kalır. Böylece partikül büyümesi için gerekli zaman kısalır. Alevde kalma süresinin kısa olması katalizörün termal direncinin yeteri kadar oluşmamasına neden olur. Bu sebepten dolayı dağıtıcı gaz hızı ve termal direnç dengesi iyi ayarlanmalıdır [79]. Yüksek oksidant akış hızlarında, yakıtın hızlı tükenmesi kısa alevlerin oluşmasına ve yüksek sıcaklığa neden olur. Yakıt ve başlatıcı tuz reaksiyonu yüksek oksijen akış hızlarında daha yoğun gerçekleşir ve daha küçük birim hacimde yüksek sıcaklıkta hızlı başlatıcı tuz salınımı olduğunda, sinterleşme hızının artmasına sebep olur ve bu yüzden küçük yüzey alanları elde edilir [80].

1.7.2.3. Başlatıcı tuz besleme hızının etkisi

Başlatıcı tuz besleme hızının azalması, ürün tozunun yüzey alanını artırıp partikül çapını düşürür. Düşük besleme hızları özellikle yüksek yüzey alanlarına neden olur [81]. Literatürde yapılan çalışmalarda, düşük dağıtıcı gaz hızı kullanıldığında, alev boyu yükselir ve ortam sıcaklığı artar. Artan sıcaklık, daha fazla sinterleşme meydana getirerek partikülün yüzey alanını düşürür ve toz üretim hızını artırır [82]. Başlatıcı tuz besleme hızının artmasıyla ise alev içerisindeki yakıt miktarı da artmakta ve sonucunda yüksek alev sıcaklıkları ve yüksek alev boyları gözlenir.

Dolayısı ile, partiküllerin yüksek sıcaklıktaki alevde kalma süreleri uzar. Böylece partikül büyümesi hızlı gerçekleşerek sinterleşmiş büyük partiküller oluşur.

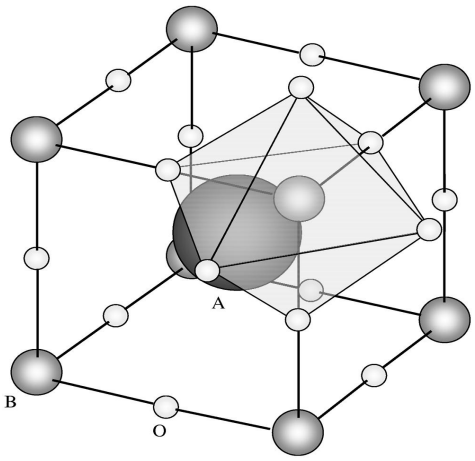
Yüksek başlatıcı tuz derişimleri kullanılarak yapılan araştırmalarda alevdeki tuz miktarının artmasından dolayı yüksek alev sıcaklığı oluşur. Yüksek sıcaklıkta partikül sinterleşmesi ve buna bağlı olarak da düşük yüzey alanı gözlenir. Başlatıcı tuz derişiminin artmasıyla, sentezlenen partikül miktarı artacağından, üretim hızı da artar. Sonuç olarak, düşük üretim hızlarında çalışıldığında, başlatıcı tuz derişimi artıkça oluşan tozların yüzey alanı düşer. Bu, çözücünün yanma enerjisinin, başlatıcı tuzun oksitlenmesi için gerekli enerjiden daha büyük olduğu gerçeğini gösterir [83].

1.8. Perovskitler

Bu çalışmada, alev sprey piroliz yöntemiyle perovskit tipi malzemeler, tekli metal oksitler ve soy metal eklenmiş katalizörler sentezlenmiştir. Bu bölümde, perovskitler ele alınarak incelenecektir.

Prototip perovskit CaTiO bileşiminde bir mineraldir. Perovskit minerali 1830'larda Ural dağlarındaki kayalardan jeolog Gustav Rose tarafından keşfedilmiş ve Rus maden bilimci Count Lev Aleksevich von Perovski tarafından da isimlendirilmiştir [84]. Genellikle, perovskit tipi oksit, ABO_3 kristal yapısına sahiptir (Şekil 1.7).

ABO_3 tipi perovskit kristaller teknik önemlerinden ve faz geçişlerinin fiziğe temel katkılarından dolayı yaygın olarak çalışılmaktadır. Mükemmel perovskit yapısı bütünüyle kübik simetriye sahiptirler. ABO_3 tipi perovskit kristaller aynı zamanda çok geniş bir yelpazede fiziksel özellikler (süperiletken, magnetoresistans, ferroelektrik) sergileyen malzeme sınıfındadırlar. Perovskit tipi oksitler fiziksel etkileri, kimyasal özellikleri, kaplama magnetiği, elektrik özellikleri, katalitik özellikleri ve oksijen taşıma kabiliyeti iyi bilinen materyallerdir [85].



Şekil 1.7. Perovskit yapısı (ABO_3) [86]

Kalsiyum titanat ($CaTiO_3$) minerali perovskit olarak adlandırılır. $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$, $KNbO_3$, $K_xNa_{1-x}NbO_3$, $KTa_xNb_{1-x}O_3$ gibi piezoelektrik seramiklerin çoğu perovskit yapıya sahiptirler. ABO_3 kimyasal formülüne sahip olan bu oksit seramiklerin geometrik yapısı aynıdır. Burada O oksijendir, A büyük iyonik yarıçaplı ve B ise daha küçük iyonik yarıçaplı pozitif yüklü iyonları belirler [87]. A, nadir bulunan alkali metaller ya da daha büyük iyonları, B ise, genellikle geçiş metal katyonlarını simgeler. Buna ek olarak perovskit bileşimi A ve/veya B katyonlarının diğer metallerle kısmen yer değiştirmeyle geniş bir aralıkta değişebilir [88].

1970'lerden beri, perovskitler, elektro kataliz uygulamalarında, karbon monoksit, metan ve hidrokarbon tam oksidasyonlarında soy metallere alternatif olarak önerilmişlerdir [89]. Perovskit tipi metal oksitler metanın katalitik yanması, yakıt hücre elektrodu, gas sensörleri vb. ticari uygulamalarda son 20 yıldır kullanılmaktadır [90]. Perovskitler, katalitik aktifliklerinin, termal kararlılığının iyi ve zehirlenmeye karşı dirençli olmalarından dolayı, soy metallerin yerine endüstriyel kirlilik azaltımı ve otomobil emisyon kontrolü gibi uygulamalarda da kullanılır.

Perovskitler, birlikte çöktürme, sol-jel yöntemi, sprey kurutma vb. hazırlama yöntemleri ile hazırlanabilirler. Ancak, bu yöntemlerle hazırlandığında kristalin perovskit katalizörler elde etmek için yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi gerekmektedir. Bu gibi işlemler katalizörün yüzey alanını düşürür ve böylece katalitik aktifliğini azaltmakta olduğundan dezavantaj oluşturmaktadır [91].

1.9. Soy Metal Katalizörler

Soy metal katalizörler, rafineri, petrokimya, polimer, kimya, ilaç ve çevre gibi birçok sanayi dallarında kullanılır. Soy metallerin üstün özelliklerinin yanında, aynı zamanda gelişen hazırlama yöntemleri de geniş uygulama alanlarında katalizör olarak kullanılmasına imkan sağlar.

Soy metaller kararlı bir yapıya sahiptirler. Oksidasyon ile kolaylıkla oksit forma geçmezler. Diğer yandan soy metal oksitleri soy metallere göre kararlı değildir. Soy metal katalizörlerin erime noktaları da diğer katalizörlere oranla yüksektir. Bunun sonucunda da soy metal katalizörlerin sinterleşmeye karşı direncinin yüksek olduğunu söyleyebiliriz. Yüksek aktiflik ve yüksek termal kararlılık özelliğiyle bu katalizörler otomotiv sanayinde egzoz gazı arıtma işlemlerinde kullanılmaktadır [92].

Soy metaller çoğu metallere göre oldukça pahalıdır. Bu sebepledir ki, egzoz gazı arıtma işlemlerinde kullanılmak üzere alternatif katalizörler çok yoğun araştırılmıştır ve perovskit malzemelerin bu işlem için soy metallerle kıyaslanabilir özelliklerde olduğu görülmüştür [3].

1.10. Katalitik Yanma

Katalitik yanma olayını anlayabilmek için ilk olarak yanmanın tanımını bilmek gerekir. Yanma, katı, sıvı ya da gaz yakıtın oksijen ile birleşerek tutuşturulması işlemidir. Yanma olayı, ekzotermik kimyasal reaksiyon sonucu oluşur ve proses koşullarına bağlı olarak hidrokarbonlar, CO_2, H_2O, CO ve NO_x gibi yanma ürünleri oluşabilmektedir.

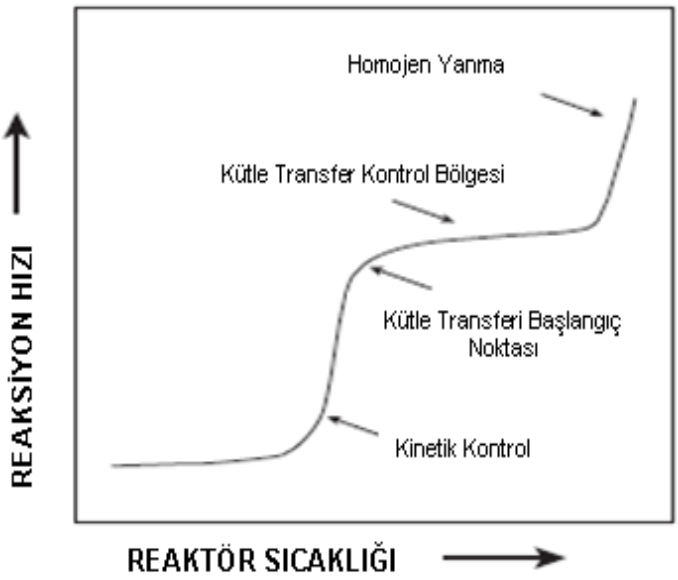
Katalitik yanma, istenilen yakıt-oksidan tepkimesini katalizör kullanarak hızlandıran kimyasal bir prosestir. Bu proses, katalitik bir yüzey üzerinde bir bileşimin alevsiz bir şekilde yanması olarak da adlandırılabilir [93]. Katalitik yanma, oksidasyon reaksiyonunun kolay kontrol edilebilmesi, enerji geri kazanım verimliliğinde artış görülmesi [94] ve tüm sistem içinde reaksiyon sıcaklığının düşük olması ve dolayısıyla zararlı azot oksit emisyonlarının azaltılması [95] gibi avantajlara sahiptir.

Herhangi bir kaynağın yanma egzozlarında bulunan CO, NO_x ve yanmamış hidrokarbonlar gibi zararlı kirleticilerin azaltılması üzerinde çok durulan, önemli bir

konudur. Özellikle, normal yanmaya göre daha düşük sıcaklıkta (800 °C ve aşağısında) gerçekleşen katalitik yanma bu kirleticilerin oluşumunu bastırmada kullanılmaktadır [96]. Hidrokarbonların katalitik yanması, yanma süresince zararlı kirleticilerin oluşumunu bastıran ya da sınırlandıran kimyasal prosestir [97]. Katalitik yanma prosesi, sadece düşük NO_x salınımlı ısı ve enerji üretimi için değil, aynı zamanda geniş bir yelpazedeki kirleticileri etkili bir şekilde yok edebilmek için de kullanılır [98, 99]. Her belirli uygulama kendi teknolojisini gerektirmesiyle birlikte, katalizörler katalitik yanma da merkez role sahiptirler.

Katalitik yanma prosesi, katalitik konvertörler, gaz türbinleri, incineratörler (atık gazlardaki uçucu organik karbonların katalitik olarak yakılması), katalitik radyant ısıtıcılar, katalitik yüzeyli ısı değiştiriciler (su buharı reformer sistemleri) ve katalitik boyler sistemlerinde kullanılmaktadır [100].

Katalitik yanma süreci aşağıda Şekil 1.8 'de verilmiştir. Burada, reaksiyon kinetiğini katalitik reaksiyonlar belirlemektedir. Reaksiyon hızı sıcaklığın artmasıyla eksponensiyel olarak artmaktadır. Katalizör yüzeyine doğru ve katalizör yüzeyinden gerçekleşen kütle transfer etkileri önem kazanır. Burada, reaksiyon, sıcaklık değişikliklerine karşı oldukça duyarsızdır ve farklı aktifliklerdeki iki katalizör ayırt edilemez. Ekzotermik reaksiyon devam ederken, sıcaklık da artar. Son olarak, yatakta bazı noktalarda, gaz sıcaklığı o kadar yüksek hale gelir ki homojen gaz fazı reaksiyonu, katalizörün yüzeyinde katalitik reaksiyonlar ile eş zamanlı olarak meydana gelir. Sonra yanma tamamlanır ve % 100 dönüşüm gerçekleşir [101].



Şekil 1.8. Katalitik yanma süreci [101]

Katalitik prosesler, taşıma, kütle transferi, adsorpsiyon, desorpsiyon ve kimyasal reaksiyon adımlarından meydana gelmektedir [102]. Katı partikül üzerindeki reaksiyon adımları aşağıda verilmiştir.

- Reaktan moleküllerinin katalizör yüzeyine taşınımı
- Katalizör gözeneklerine reaktanların taşınımı
- Katalitik alan (site) üzerine reaktanların adsorpsiyonu
- Adsorplanan atom ve moleküller arasında kimyasal yüzey reaksiyonları
- Katalizör gözeneklerindeki ürünlerin desorpsiyonu
- Desorplanan ürünlerin partikül yüzeyine taşınımı

Son olarak da, ürünlerin ana gaz akımına taşınımı ile reaksiyon sonlanır [103].

Bugüne kadar, katalitik yanma reaksiyonları için önerilen ve çalışılan katalizörler destekli soy metallere dayanmaktadır. Ancak, soy metaller pahalı olmalarının yanı sıra, uygulama alanına göre daha fazla toksik uçucu kirleticiler de üretebilmektedir. Bu sebeple, uzun yıllardan beri, soy metallerin yerini alabilecek alternatif metaller araştırılmıştır. Perovskit tipi geçiş metal oksit karışımları, düzgün bir şekilde hazırlandığında, soy metallerle kıyaslanabilir aktiflik göstermesi, deaktivasyona karşı yüksek direnç sağlaması ve daha ucuz olması nedeniyle soy metallere alternatif olarak gösterilmektedir [104, 105].

Perovskit tipi karışık oksitlerin, metanın katalitik yanması için soy metallerin yerine kullanılabileceği öngörülmüştür [94]. İyi bir perovskit katalizörünün katalitik yanmadaki avantajı, kristal kafes üzerindeki boşluklardan dolayı yüksek iyonik hareketlilik, yüksek yüzey alanı ve çoğunlukla yeterli termal dirençtir [72].

1.10.1. Metanın katalitik yanması

Hidrokarbonların özellikle de metanın katalitik yanması, son zamanlarda çevresel kirliliği sınırlandırmak için önem kazanmıştır. Endüstrilerde en çok katalitik yanmada hidrokarbon olarak nispeten bol olması ve temiz olması sebebiyle doğal gaz yani metan kullanılmaktadır. Metan, içerdiği C/H oranının diğer yakıtlardan daha düşük olması sebebiyle açığa çıkan enerji başına üretilen CO_2 miktarı diğer hidrokarbon yakıtlara göre daha azdır. Bu sebeple metan temiz enerji kaynağı olarak nitelendirilir [106].

Son yıllar içerisinde, metanın ve diğer hafif hidrokarbonların katalitik yanmasını içeren çalışmalar bulunmaktadır [94-97]. Çalışmalarda amaç, düşük sıcaklıkta reaksiyona izin veren ve hem yanma süresince ulaşılan yüksek sıcaklıklara hem de belirli yanma ürünlerinden oluşan korozif atmosfere dayanıklı uygun malzemeler bulmaktır [107].

Karbon dioksit ve su gibi birincil ürünlerin yanı sıra, hava ile gaz, yağ veya kömür gibi fosil yakıtların yanması sonucu oluşan CO, hidrokarbonlar, azot oksitler (NO_x), sülfür dioksit (SO_2) gibi kirleticiler, giderilmemesi halinde atmosferi kirletebilir. Bilim adamları ve mühendisler 20 yıl önce motorlu taşıtların kirletici emisyonlarını sınırlandırmayı düşünmüşlerdir. İlk yasal düzenlemelere ABD ve Japonya'da yetmişli yıllarda rastlanılmış ardından diğer sanayileşmiş ülkeler izlemiştir. 1997 yılı istatistiklerine göre dünyada 500 milyon motorlu araç göz önüne alındığında, ham petrol dünya tüketiminin 1960 yılından bu yana yaklaşık üç kat artması, otomobil motorlarından çıkan emisyonları azaltmak için hayati önem taşımaktadır [97].

Son zamanlarda perovskit tipi geçiş metal oksitlerin düşük maliyette olmasından, hareketli ve sabit kaynaklardan çıkan egsoz gazlarını azaltabilmesinden dolayı, metan yanmasında kullanılmakta olduğu bilinmektedir [108]. Perovskit tipi karışık oksit katalizörlerin aktifliği ve kararlılığı, büyüklük, şekil, bileşim, yüzey özellikleri,

partikül boyut dağılımı, morfolojisi, ve kristalliği gibi materyal özellikleri metan yanmasında katalizör olarak kullanılabileceklerini göstermiştir [88]. Bu tez çalışmasında, daha evvel mikro-boyutlarda hazırlanan perovskit ve karışık metal oksit katalizörler [109,110,111] nanoboyutlarda hazırlanarak, nano boyutların metan yanmasında bir avantaj oluşturup oluşturmadığı incelenmek istenmiştir.

Nano-katalizörler, nano ölçekteki boyut veya yapısal değişiklikleri sayesinde gelişmiş katalitik özellikleri olan malzemeleri içerirler. Nano ölçekteki malzemenin boyutu ve/veya yapısının kontrolüyle daha reaktif, daha seçici ve daha dayanıklı malzemeler üretilmektedir [112]. Nanokatalizörler kimyasal reaksiyonların daha çabuk, daha etkili ve daha kolay gerçekleşmesini sağlamaktadır. Ayrıca yüzey alanı/hacim oranının yüksek olması ve üstün özellikler sergileyebilmeleri bakımından geleneksel katalizörlere göre daha verimlidirler [113]. Örneğin, normalde metanın katalitik yanma reaksiyonu 800 ^{o}C gibi yüksek bir sıcaklıklarda gerçekleşmekte, ve sonucunda zararlı yan ürünler çıkmaktadır. Nanokatalizörler metanın katalitik yanmasında kullanıldığında, metanın daha düşük sıcaklıklarda tam yanmasını sağlayarak çevre kirliğinin de azaltabileceği öngörülmektedir [114].

1.11. Literatür Araştırmaları

Bu bölümde, FSP yöntemiyle sentezlenen nano boyuttaki katalizörlerin değişen FSP parametreleri ile değişimi literatür araştırmaları sonucu incelenecek ve bu yöntem ya da farklı yöntem ile sentezlenen katalizörlerin metanın katalitik yanmasında kullanılması ile etkinliği araştırılacaktır.

Madler ve arkadaşları, etanol / hekza metil disiloksan (HMDSO) 1,26 M derişimde hazırlayarak farklı dağıtıcı gaz hızlarında FSP sistemine göndermişler ve SiO_2 tozu sentezlemişlerdir. Bu çalışmalarında farklı dağıtıcı gaz hızlarının katalizör üzerine etkisini araştırmışlardır. Dağıtıcı gaz olarak hava kullanılması durumunda, oksijen kullanımına oranla düşük hızlarda küçük partiküller elde edilmiştir. 1000K altındaki sıcaklıklarda oksijen yerine hava kullanımının daha iyi olduğu gözlenmiştir. Oksijen dağıtıcı gaz olarak kullanıldığında büyük partiküllerde küçük aglomerasyonlar görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda dağıtıcı gaz olarak oksijen kullanımı daha uygun bulunmuştur. Bunun nedeni olarak, oksijenin havaya göre daha düşük alev boyu oluşturması gösterilmiştir. Hava akış hızı 12,5 l/dk'dan 17,5 l/dk'ya çıktığı zaman

partikül çapı 29 nm'den 20 nm'ye küçülmüş ve oksijen hızı 12,5 l/dk'dan 50 l/dk'ya artırıldığında çap 33 nm'den 12 nm'ye düşmüştür. Genellikle dağıtıcı gaz hızının artması, partikül çapını düşürmüş ve yüzey alanını artırmıştır [67].

Forni ve arkadaşları, bir çalışmasında yine dağıtıcı gaz hızının FSP yöntemiyle sentezlenen $LaCoO_3$ katalizörleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Dağıtıcı gaz hızının artmasıyla alev boyu kısalmış ve başlatıcı tuzun alevde kalma süresi azalmıştır. Böylece, partiküller küçük boyutlarda ve yüksek yüzey alanında elde edilmiştir [79]. Bu çalışmada da yukarıdaki çalışmaya benzer sonuç elde edilmiş ve iki çalışmada FSP yöntemiyle dağıtıcı gazın artmasıyla küçük boyutta ve yüksek yüzey alanına sahip partiküller elde edilmiştir.

Tina ve arkadaşlarının yaptıkları bir başka çalışmada ise FSP yöntemiyle nano boyutlu ve homojen çinko oksit (ZnO) partikülleri üretilmiştir. Bu çalışmada, başlatıcı tuz çözeltisinin besleme hızı değişiminin son ürün üzerine etkisi incelenmiştir. Üretilen parçacıklar, çözeltinin besleme hızına göre 10 ile 20 nm arasında değişmektedir. Çözelti hızını arttırmak, alev boyunu artırmış ve daha büyük partiküllerin oluşmasına sebep olmuştur. Çözelti hızları 1, 2, 3 ve 4 ml/dk alınarak yapılan bu çalışmada, hızın artmasıyla partikül boyutunda büyüme gözlenmiştir [115].

Yukarıdaki çalışmalarda, FSP parametrelerinin son ürün üzerine etkisi incelenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda, FSP yönteminde yüksek dağıtıcı gaz hızlarında, düşük başlatıcı tuz derişimlerinde ve düşük başlatıcı tuz besleme hızlarında çalışıldığında yüzey alanı yüksek ve tanecik boyutu küçük partiküllerin sentezlendiği görülmektedir. Aşağıda verilen çalışmalarda nano boyuttaki katalizörlerin metanın katalitik yanmasında kullanılmasıyla aktiflikleri incelenmiştir.

Buchneva ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, $LaCoO_3$ perovskitine ilave edilen gümüşün (Ag), katalitik yanmada kullanılması ile katalizör aktifliği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu partiküller, sol-jel ve FSP yöntemi olmak üzere iki ayrı yöntemle sentezlenmiştir. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen $LaCoO_3$ katalizörünün yüzey alanı 8 m^2/g, FSP yöntemi kullanıldığında ise yüzey alanı 43 m^2/g bulunmuştur. Katalitik yanmada kullanılan katalizörlerin aktiflikleri incelendiğinde, FSP yöntemi kullanıldığında 600 ^oC'de metan dönüşmesini sağlayarak sol-jel yöntemine (640 ^oC)

göre daha aktif katalizörler sentezlendiği görülmüştür. Sol-jel yönteminde bulunan kalsinasyon adımında katalizörlerin yüksek sıcaklıklara maruz kalması ile yüzey alanları ve aktifliklerinin azaldığı gözlenmiştir [116].

Liotta ve arkadaşları Co_3O_4/CeO_2 katalizörlerini metanın katalitik yanmasında kullanmak üzere birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlemiştir. Karakterizasyon test sonuçlarından, yüzey alanları Co_3O_4 katalizörü için 5 m^2/g, CeO_2 katalizörü için 20 m^2/g, tanecik boyutları ise sırasıyla 116 nm ve 30 nm olarak bulunmuştur. Metan yanmasında kullanılan Co_3O_4 katalizörü metan dönüşümünün % 50'sini 445 ^oC 'de, tam dönüşmeyi de 650 ^oC sıcaklığında, CeO_2 katalizörü de % 50 dönüşmeyi 636 ^oC sıcaklığında gerçekleştirmiştir [117]. CeO_2 katalizörünün yüksek sıcaklıkta dönüşme göstermesi sebebiyle tam dönüşme sıcaklığı incelenmemiştir. Bunun sonucunda, iki katalizör için de metanın katalitik yanmasında iyi bir aktiflik sergilediği söylenemez.

Forni ve arkadaşları bir çalışmalarında başlatıcı tuz derişiminin FSP yöntemiyle hazırlanan $LaCoO_3$ katalizörü üzerindeki etkisini araştırmıştır. Derişim 0,05 M'dan 0,2 M'a artıkça birim zamanda üretilen toz miktarı da artmıştır. Yapılan çalışmada, yüksek derişim yüzey alanının düşmesine neden olmuştur. Yüksek derişimdeki başlatıcı tuz çözeltisi sabit hızla FSP sistemine beslendiğinde daha fazla miktardaki partiküller aynı anda alev ortamında olacağından partiküller birleşmeye ve sinterleşmeye başlamıştır. Bu nedenle de büyük partiküller sentezlenerek yüzey alanında düşme görülmüştür. Düşük başlatıcı tuz derişiminde çalışıldığında ise yüksek katalitik aktiflik gözlenmiştir [70].

Chiarello ve arkadaşları bir çalışmalarında $LaCoO_3$ katalizörlerini farklı çözücü oranları kullanarak FSP yöntemi ile sentezlemişler ve metanın katalitik yanmasında kullanarak aktifliğinin katalizörlerin özellikleriyle nasıl değiştiğini incelemişler. Bu çalışma sonucunda çözücü olarak kullanılan propiyonik asit/ksilen oranlarının değişimi ile çözücüdeki ksilen miktarı artıkça yüzey alanında düşme görülmüş ve daha büyük partiküller sentezlenmiştir. Metanın katalitik yanmasında kullanılan bu katalizörlerin T_{50} sıcaklıkları 375-390 ^oC aralığında olup T_{100} sıcaklıkları 500 ^oC olarak görülmüştür. T_{50} sıcaklığı yüzey alanının artmasıyla düşmüştür [79].

Rosetti ve arkadaşları, $LaBO_3$ (B: Fe,Co,Mn) katalizörlerini FSP yöntemiyle sentezleyerek metanın katalitik yanmasında kullanarak aktifliklerini incelemişler.

$LaMnO_3$, $LaCoO_3$ ve $LaFeO_3$ katalizörleri yüzey alanı analizi sonucunda sırasıyla 56, 43 ve 38 m2/g yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. Bu katalizörler metanın yanmasında kullanıldıktan sonra T_{50} sıcaklıkları belirlenmiş ve sırasıyla 435, 449 ve 495 ^oC sıcaklıklarda olduğu bulunmuştur. Bu çalışma sonucunda, yüksek yüzey alanına sahip $LaMnO_3$ katalizörünün diğer katalizörlere oranla düşük sıcaklıklarda metan dönüşümünü sağladığı görülmüştür [118].

FSP yöntemi ile diğer yöntemlere kıyasla yüksek yüzey alanına sahip küçük boyutlarda ve daha iyi aktiflik sergileyen katalizörlerle metan yanmasının daha uygun koşullarda gerçekleştirilebileceği görülmüştür. Yukarıda FSP yöntemi kullanılarak katalizör üretip, metan yanmasını inceleyen literatür çalışmalarına yer verilmiştir. Bu çalışmada da literatür sonuçları göz önünde bulundurularak parametre değer aralıkları belirlenmiş olup, bu aralıklarda katalizörlerin karakteristik özelliklerinin ve aktifliğinin nasıl değiştiği incelenmiştir.

2. MALZEME ve YÖNTEM

2.1. Kullanılan Malzemeler

Bu bölümde, deneysel çalşmalarda kullanılan kimyasallar ve gazlardan bahsedilerek, deney sistemi hakkında ayrıntılı bilgi verilecektir.

- Kullanılan Kimyasallar

Tablo 2.1.Deneysel çalışma sırasında kullanılan kimyasallar

Kimyasal madde	Kimyasal formül	Saflık	Kaynak firma	Molekül ağırlığı (g/mol)	Kullanım Alanı
Lantan (III) asetat hidrat	$La(CH_3CO_2)_3.xH_2O$	% 99,9	Sigma Aldrich	316,05	Başlatıcı tuz
Mangan asetat tetra hidrat	$Mn(CH_3CO_2)_2.4H_2O$	% 99	Sigma Aldrich	245,09	Başlatıcı tuz
Kobalt asetat tetra hidrat	$Co(CH_3CO_2)_2.4H_2O$	Reagent grade	Sigma Aldrich	249,08	Başlatıcı tuz
Seryum asetat hidrat	$Ce(CH_3CO_2)_3.xH_2O$	%99,9	Sigma Aldrich	317,26	Başlatıcı tuz
Paladyum (II) asetilasetonat	$C_{10}H_{14}O_4Pd$	% 99	Sigma Aldrich	304,64	Başlatıcı tuz
Rodyum (III) asetilasetonat	$C_{15}H_{21}O_6Rh$	%97	Sigma Aldrich	400,23	Başlatıcı tuz
Etilen glikol	$C_2H_6O_2$	% 99	Tekkim	62,07	FSP sisteminde soğutucu
Propiyonik asit	$C_3H_6O_2$	%99	Merck	74,08	Çözücü
Ksilen	C_8H_{10}	%99,5	Tekkim	106,17	Çözücü

- Kullanılan Gazlar

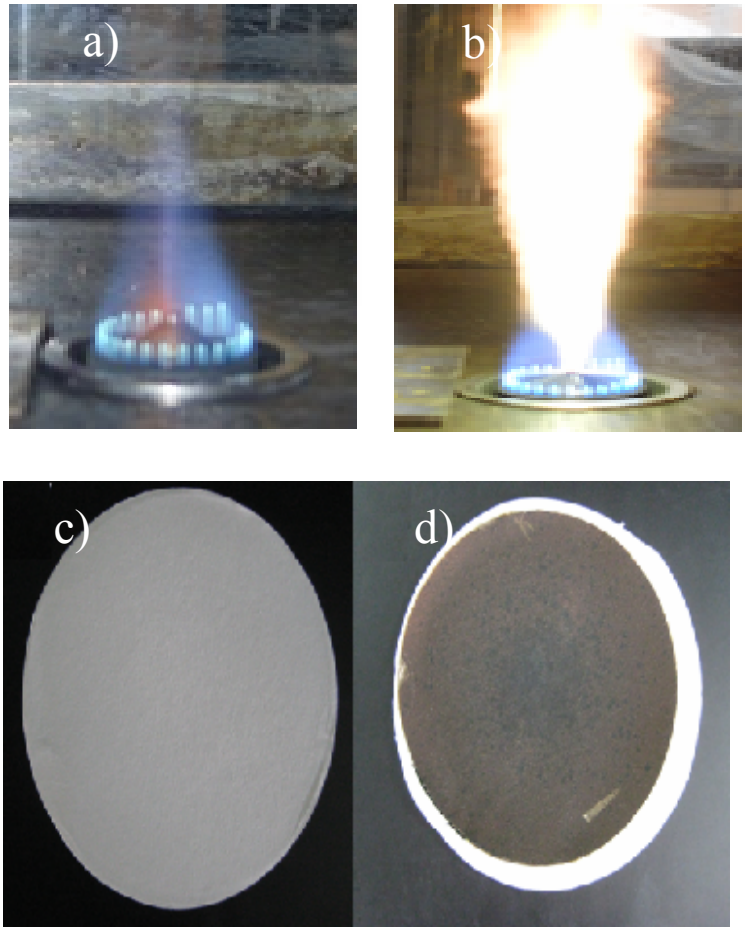
Tablo 2.2. Deneysel çalışma sırasında kullanılan gazlar

Gaz	Saflık	Kaynak Firma	Kullanım Alanı
Metan	%99,95	Habaş	FSP sisteminde küçük destek alevlerini oluşturmak için
Oksijen	Medikal Oksijen	Habaş	FSP sisteminde küçük destek alevlerini oluşturmak için
Oksijen	Medikal Oksijen	Habaş	FSP sisteminde dağıtıcı gaz olarak
Kuru hava	nem< 400ppm	Habaş	FSP sisteminde koruyucu gaz olarak

2.2. Deney Sistemleri

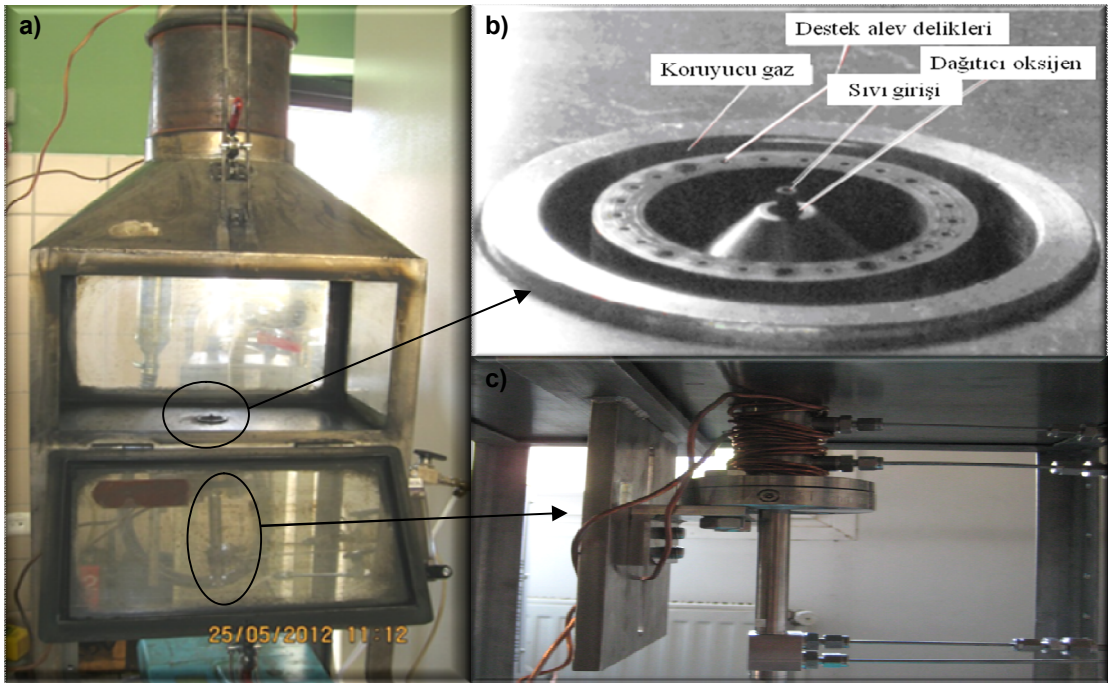
2.2.1. Alev sprey piroliz Sistemi

Bu çalışmada kullanılan FSP sistemi, TÜBİTAK Projesi kapsamında, tez danışmanım, Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Nesrin E. Machin tarafından tasarlanmıştır. Bu sistem, besleme ünitesi, yakıcı ünitesi ve toplama ünitesi olmak üzere üç ana bölümden oluşmaktadır. Besleme ünitesinde, organik sıvı peristaltik pompa (Watson Marlow 323) yardımıyla sisteme gönderilirken, gazlar ise dijital kütle akış ölçerler (DFC 26, Allborg) ile istenen akış hızlarında kontrollü olarak yakıcı ünitesine gönderilir. Yakıcı ünitesinde ise, besleme ünitesinden gelen metan/oksijen gazları ön karıştırma odasından geçerek, özel olarak tasarlanmış, 25 adet önkarıştırmalı küçük destek alevleri elde edilir (Şekil 2.1.a). Sistemde dağıtıcı gaz olarak kullanılacak olan oksijen gazı , sıvı beslemeyi atomize etmek üzere istenen hızlarda gönderilir. Başlatıcı tuzlarını içeren organik çözelti, iki fazlı nozul yardımıyla alev reaktörünün merkezine gelerek, alev halkası yardımıyla tutuşur ve içerisindeki başlatıcı tuzlar dağıtıcı oksijen gazı ile atomize olup (Şekil 2.1.b) nozul çıkışında buharlaşarak yanmaya başlar. Oluşan partiküller vakum uygulanmış (Vacuubrand, ME 8 NT) ürün toplama ünitesinde GF/A veya GF/B (Whatman Glass Microfibre Filters, A: 1.6, B: 1 micron) filtreleri üzerinde toplanır (Şekil 2.1.d).



Şekil 2.1. Alev görüntüleri a) çözelti alev reaktörüne gelmeden önce, b) sonra, toplama ünitesinde bulunan GF/A filtreleri c) üretimden önce, d) üretimden sonra

Şekil 2.2.a'da gösterilen yakıcı sistemi, temel olarak iç içe geçmiş çelik borular ve onların merkezine yerleştirilmiş nozuldan (Schlick two-substance nozzle model 970/4 – S32) oluşmuştur. Organik sıvı nozul merkezindeki kapiler borudan, dağıtıcı gaz ise kapiler boru etrafındaki anulustan geçmektedir (Şekil 2.2.b). En dıştaki anulustan da alev ile ortamın bağlantısını kesmek için koruyucu gaz geçirilmiştir. Bu sistem için malzeme seçiminde dikkat edilmesi gereken en önemli noktalardan biri, malzemelerin yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmasıdır. Özellikle nozulun alev içine giren çıkış ucu için özel paslanmaz malzeme kullanılması tercih edilmiştir. Nozulda sıvı ve dağıtıcı gazın geçtiği 1/8" 'lik iki giriş bulunmaktadır. Sistem boyunca sıvı ve gaz birbirleri ile temas etmemektedir. Gazın sıvı ile teması, nozulun çıkış ucunda gerçekleşmektedir. Şekil 2.2.c'de, organik sıvının nozul ucuna gelmeden önce buharlaşmaması için, yakıcının alt bölümüne -10 ^{o}C de etilen glikol ile soğutma uygulanmıştır.



Şekil 2.2. Kullanılan katalizör üretim sistemi a) yakıcı sistemi, b) nozulun üstten görüntüsü, c) nozulun alttan görüntüsü

2.2.2. Çözelti hazırlanması

Çözelti hazırlamada başlatıcı tuz ve çözücü seçimi önemlidir. Perovskit ve tekli oksit yapısındaki katalizörleri sentezlemek için hazırlanan çözeltilerde başlatıcı tuzlar olarak asetatlı yapılar (lantan (III) asetat hidrat ($La(CH_3CO_2)_3.xH_2O$), mangan asetat tetra hidrat ($Mn(CH_3CO_2)_2.4H_2O$), kobalt asetat tetra hidrat ($Co(CH_3CO_2)_2.4H_2O$), seryum asetat hidrat ($Ce(CH_3CO_2)_3.xH_2O$)), çözücü olarak da yanma entalpisi yüksek (gerekli yanma enerjisinin % 50 sinden fazlasını karşılayan), asetat tuzlarını çözebilen ve uçucu olan propiyonik asit kullanılmıştır. Bu çalışmada, daha evvel sol-jel ile çalışılmış olan farklı kompozisyonlarda (La-Mn, La-Co, La-Ce-Mn, La-Ce-Co, Co, Ce) ve farklı derişimlerde (0,67, 0,4 ve 0,1M) çalışılmıştır [109,110,111]. Planlanan son ürün için gerekli başlatıcı tuzdan belirli oranlarda tartılarak, propiyonik asit ile 1 saat 60^oC'de, ve 1 saat de oda sıcaklığında olmak üzere toplam 2 saat manyetik karıştırıcı da karıştırılmıştır.

2.2.3. Üretim koşulları

Perovskit ve tekli oksit katalizörlerini sentezlemek için kullanılacak gazlar, kütle akış ölçerlerle kontrollü bir şekilde yukarıda detayları anlatılan FSP sistemine

yönlendirilmiştir. Metan/oksijen alevlerini oluşturmak için, metan gazı 2 L/dk, oksijen gazı da 2 L/dk hızla nozula gelir. 0,67, 0,4 ve 0,1M olmak üzere farklı derişimlerde hazırlanan çözelti peristaltik pompa ile sabit hızda (7 rpm, 2,14 ml/dk) sisteme beslenirken, çözelti içerisindeki başlatıcı atomize etmek için için kullanılan dağıtıcı oksijen gazı değişen (7, 9 ve 11 L/dk) hızlarda beslenir. Bu çalışmada, çözelti hızı ve destek alevleri gaz hızları sabit tutularak, dağıtıcı oksijen hızı ve başlatıcı tuz çözeltisi derişiminin son ürün ve katalitik aktiflik üzerine etkisi incelenmiştir.

2.2.4. Soy metal ilaveli katalizörler için çözelti hazırlanması

Soy metal (Pd ve Rh) ilavesi ile hazırlanan Co çözeltisi için de başlatıcı tuzlar olarak paladyum (II) asetilasetonat ($C_{10}H_{14}O_4Pd$), rodyum (III) asetilasetonat ($C_{15}H_{21}O_6Rh$) ve kobalt asetat tetra hidrat ($Co(CH_3CO_2)_2.4H_2O$), çözücü olarak da ksilen/propiyonik asit (5/95) karışımı kullanılmıştır. Çözeltiler, ağırlıkça % 1, 2 ve 5'lik Pd ve Rh tuzları içerecek şekilde hazırlanmıştır. Soy metal tuzları ilk olarak 5 ml ksilen içerisinde çözülmüş ve ardından kobalt asetat tuzu ile 95 ml propiyonik asit eklenerek 1 saat 60^oC'de, 1 saat de oda sıcaklığında olmak üzere toplam 2 saat manyetik karıştırıcı da karıştırılır. Bu çalışmada, sabit derişimde (0,4M) ve farklı kompozisyonlarda (Pd/Co ve Rh/Co) çalışılmıştır.

2.2.5. Soy metal ilaveli katalizörler için üretim koşulları

Soy metal ilavesi ile hazırlanan Co katalizörünün üretim koşulları, perovskit ve tekli oksit yapıdaki katalizörlerin üretim koşullarıyla benzerdir. Metan/oksijen alevlerini oluşturmak için, metan gazı 2 L/dk, oksijen gazı da 2 L/dk olarak alınır ve çözelti 7 rpm hızında sisteme gönderilir. Bu çalışmada, başlatıcı tuz derişimi (0,4M) ve dağıtıcı oksijen gazı hızı (9 L/dk) sabit tutularak, soy metal tuzlarının farklı yüzdelerde (% 1, 2 ve 5) ilave edilmesiyle son ürün özelliklerinin (yüzey yapısı, partikül boyutu, yüzey alanı, aktifliği gibi) nasıl değiştiği incelenmiştir.

2.3. Ürün Karakterizasyonu

FSP yöntemiyle elde edilen katalizörlerin karakteristik özellikleri XRD (X-Işını Kırınımı), HRSEM/EDS (Yüksek Çözünürlüklü Taramalı Elektron

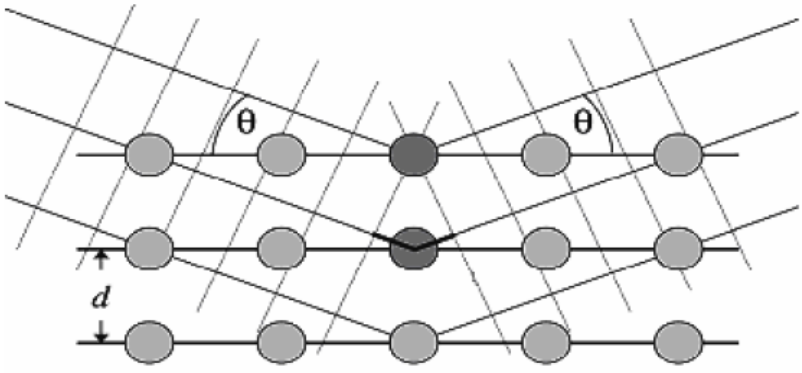
Mikroskobu/Enerji Dağılım Spektrometresi), HRTEM/EDS, (Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu/Enerji Dağılım Spektrometresi) ile ve yüzey alanı analizi (Brunauer-Emmet-Teller (BET) metodu) ile belirlenmiştir.

2.3.1. X-Işını kırınımı (XRD)

X-ışını kırınımı, her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır [119]. X-ışınları kristal yapı üzerine düşürüldüğünde, ışınlar katı yüzeyinden küçük geliş açılarıyla tam yansımaya uğrarlar ve kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Kristal yapıdaki bu saçılımlar kırınım olarak adlandırılır ve kırınım çok sayıda atomu içeren saçılmalardan meydana gelir. X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı Bragg Kanunu ile açıklanır ve Bragg kanunun en basit şekli aşağıdaki formül ile verilir [120].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad (2.1)$$

n: kırınım mertebesi
λ: dalga boyu
d: düzlemler arası mesafe
θ: yüzey ile yapılan açı



Şekil 2.3. Bir kristalde X-ışını kırınımı [120]

XRD testi, katalizörün kristal yapısını, mükemmelliğini yani fazın saflığını ve partikül çapını belirlemede kullanılır. Burada, Scherrer eşitliği yardımıyla partikül çapı (d_{XRD}) hesaplanabilmektedir.

$$d_{XRD} = 0.9\,\lambda / (B \cos\theta) \qquad (2.2)$$

Bu eşitlikteki λ, dalga boyu, B, maksimum pikin yarı şiddetinin genişliği (FWHM, Full width at half maximum), θ, kırınım açısıdır. Her katalizör için XRD profillerinden B değeri hesaplanarak eşitlikte yerine konulur ve partikül çapları hesaplanır.

Bu çalışmada, toz katalizör örneklerine ait bir kısım kalitatif faz analizi Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Marmara Araştırma Merkezi (TÜBİTAK MAM) Malzeme Enstitüsü X- Işınları Laboratuarı'ndan hizmet alımı yoluyla gerçekleştirilmiştir. SHIMADZU XRD-6000 ve Panalytical X'pert Pro Mpd model XRD cihazları ile Cu X-Işını tüpü ($\lambda(CuK_\alpha)$=1,5405 Angstrom) kullanılarak yapılmıştır. Test parametreleri 45 kV, 40 mA, 0.02 derecelik açı aralığı ve çekim hızı $0{,}035^o$/s olarak alınmıştır. Ancak, malzemenin özelliğine göre analiz koşulları zaman zaman değiştirilerek, en iyi spektrumu veren koşullarda çalışılmıştır.

2.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) biyoloji, tıp, malzeme bilimleri ve yeryüzü bilimlerinden elde edilen örnekleri 100.000 kez ve üzeri büyütebilerek yüzey yapılarını görüntüler. İkincil elektron (SE) veya geri saçılan elektron (BSE) dedektörleri gibi dedektörler yardımı ile bilgisayar ekranında üç boyutlu bir görüntü oluşur [121]. SEM'de yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromanyetik lenslerle odaklanan elektron demeti ile elde edilir. Aynı zamanda SEM'e bağlı Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) incelenecek malzemeyi analiz etme imkanı sunar [122]. SEM genel görüntüleme, boyut dağılımı ve yüzey morfolojisi belirleme amaçları ile kullanılmıştır. Numuneler SEM'de incelenmeden iletkenliği sağlamak amaçlı önce karbon bant üzerine konulmuş ve altın-paladyum ile kaplanmıştır. Bu çalışmadaki toz katalizörler TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü Elektron Mikroskopları ve Atomik Kuvvet Mikroskopları Laboratuarı'nda bulunan JEOL JSM-6335F FEG-SEM/Oxford Instruments INCA EDS (Model 7260, ATW2 pencere, 30 mm^2, ayırım 5,9 keV'de 142 eV) ve JEOL JSM-6510LV SEM sistemleriyle 20 kV'da incelenmiştir.

2.3.3. Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM)

Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM), görüntüleme ve kırınım tekniklerini birlikte kullanarak malzemelerin mikroyapısal incelenmesini ve kristal yapılarının belirlenmesini birlikte sağlayabilen özel bir malzeme karakterizasyon cihazıdır [123]. Numune içinden geçirilen yüksek enerjili elektronların daha detaylı görüntülenmesini sağlar. HRTEM'de ortasında çok küçük bir delik bulunan numuneye paralel bir elektron demeti gönderilir ve numuneden doğrudan geçen kırınıma uğramamış ışınlar ve numunenin belirli düzlemlerinden kırınıma uğramış ışınlar numunenin altında toplanarak ölçüm yapılır [124]. HRTEM görüntüleri ile toz katalizörlerin primer partikül boyutu (d_{TEM}) hakkında bilgi sağlanmaktadır. Bu çalışmadaki katalizörlerin HRTEM görüntüleri, TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü Elektron Mikroskopları ve Atomik Kuvvet Mikroskopları Laboratuarı'nda, JEOL JEM 2100 (LaB6 fileman), HRTEM/Oxford Instruments EDS; INCA X-Sight (Oxford Instruments 6498 EDS, ATW2 pencere, 30 mm^2 alan, ayırım 5,9 keV'de 136 eV, Oxford Inca Suite 4.05 yazılımı) cihazıyla 200 kV'da incelenmiştir. Görüntüler Gatan Model 694 CCD kamera ve Gatan Digital Micrograph yazılımı ile alınmıştır. Geleneksel aydınlık alan, atomik çözünürlükte görüntü, EDS ve Seçili Alan Elektron Difraksiyonu (SAED) teknikleri kullanılmıştır. TEM numuneleri etanol içinde ultrasonik karıştırıcıda 10 dk bekletildikten sonra 200 mesh'lik karbon kaplı bakır TEM gridine (Electron Microscopy Sciences, CF200-Cu) damlatılarak hazırlanmıştır.

2.3.4. Yüzey alanı analizi (BET Metodu)

Yüzey alanı analizi cihazı, katı veya toz numunelerde fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle spesifik yüzey alanını tespit edebilmektedir. Cihaz numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka ile kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin etmekte ve Brunauer Emmett ve Teller teorisini kullanarak yüzey alanını hesaplamaktadır [125]. Katı bir malzeme kapalı bir hacimde belirli basınç altında gaz yada buhar ile karşılaştırıldığında adsorbent ile adsorplanan madde arasında meydana gelebilecek fiziksel ve kimyasal etkilerden dolayı katı faz gaz fazı adsorplamaya başlar. Bu adsorplama mekanizması devam ettiği sürece katı fazın ağırlığı artarken gaz fazında azalma meydana gelir. Bir süre sonra sistem dengeye ulaşır ve basınç P değerinde

sabitleşir. Genel olarak, katı yüzeyin adsorpladığı gaz miktarı katı fazın miktarına, sıcaklığına, buhar basıncına ve gaz ile katı örneğin özelliklerine bağlı olarak değişir [126]. Çalışmamızda, elde edilen toz katalizörlerin spesifik yüzey alanı ölçümleri, laboratuarımızda Micromeritics Gemini V cihazı ile, analiz öncesinde malzemeler degas ünitesinde 250^{o}C sıcaklıkta azot akımı altında 2 saat bekletilerek yapılmış, ölçüm sonuçları BET metodu ile değerlendirilmiştir.

Yüzey alanı ve yoğunluğu bilinen katalizörlerin partikül çapları (d_{BET}) da aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilmektedir. Burada, katalizörlerin küresel boyutta olduğu ve aglomerasyon gözlenmediği kabulu yapılmıştır.

$$d_{BET} = 6 / (SSA \times \rho) \quad (2.3)$$

Bu eşitlikteki SSA, katalizörün yüzey alanı, ρ ise katalizörün teorik yoğunluğu, buradaki 6, küresel boyuttaki katalizörler için şekil faktörünü ifade etmektedir.

2.4. Aktiflik Testleri

Katalizörlerin aktifliği, tez danışmanım Doç. Dr. Nesrin E. Machin'in Tübitak Proje destekleriyle tasarlayıp kurduğu, katalitik yanma test sisteminde incelenmiştir. Metanın katalitik yanma prosesinde kullanılan gazların listesi aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Katalitik yanma test sistemi Şekil 2.4'te verilmiştir. Sistemdeki 0,4 cm iç çapındaki kuvars reaktör içerisine 0,2 gr katalizör ve 0,2 gr silika (0,212 - 0,250 mm) karıştırılarak yerleştirilir ve reaktörün iki ucu kuvars yünü ile kapatılır. Sıcaklığı programlanabilen fırın (Lindberg, Model 55035) içerisine yerleştirilir. 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. Reaktör haricinde sistemdeki tüm bağlantılar yüksek sızdırmazlık özelliğindeki ¼ inç ASTM 316 paslanmaz çelik bağlantı elemanları ile sağlanmıştır. Kuvars reaktör ile paslanmaz çelik borular arasındaki ultra-torr bağlantı için 300^{o}C'ye dayanıklı sızdırmaz conta (o-ring) kullanılmıştır. Kuvars reaktöre gaz karışım tankından iki yollu vana ile gazlar gönderilmiştir. Ürün gazları GC/TCD sistemine üç yollu vana ile taşınmıştır. Testler öncesinde, fırın içerisindeki

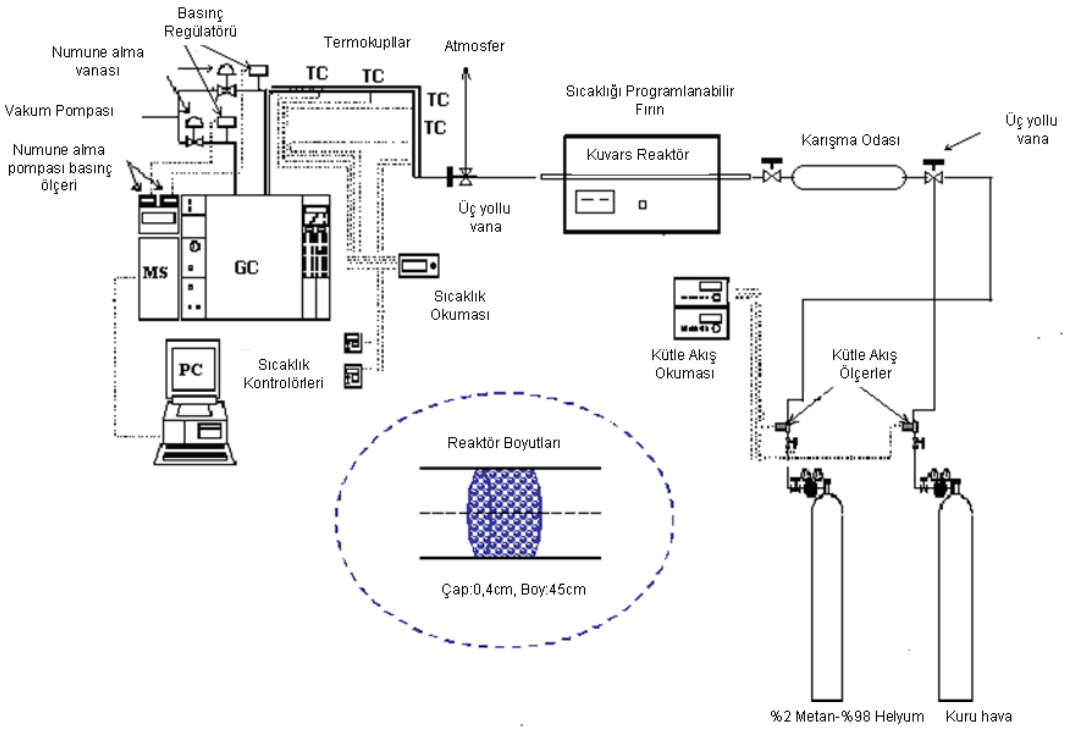
reaktörden 600 ^{o}C'de 1 saat boyunca kuru hava geçirilmiştir, istenmeyen maddeler ve nem uzaklaştırıldıktan sonra reaktör yine hava akımı altında soğutulmuştur. Reaktörde boşluk hızı 60000 sa^{-1} GHSV (Gas Hourly Space Velocity) olarak ayarlanmak üzere gazların reaktörden geçiş miktarları hesaplanmış, kütle akış ölçerler yardımıyla reaktöre eşit oranlarda %2 metan içeren helyum gazı ile kuru hava gönderilmiştir. Burada, fakir yakıt/hava karışımları ile çalışılarak sabit sıcaklık koşulları sağlanır ve deneysel sistem ve analizden kaynaklanabilecek hataların en aza indirilmesi amaçlanır [127, 128]. Literatürdeki çalışmalarda da aktiflik testlerinin %2 metan ve altında gerçekleştirildiği görülmektedir [129,130]. Reaktörden çıkan gaz ısıtıcı bantlarla sarılmış borular yardımıyla, reaktöre on-line bağlı Agilent (HP 7890) GC/TCD ye gönderilmiş, ve reaktör çıkış bileşimi analiz edilmiştir. Isıtıcı bantlarla sarılı reaktör- analiz cihazı arası hatta, sıcaklık kontrolünü sağlayabilmek için K tipi ısıl çiftler yerleştirilmiştir. Her analiz, oda sıcaklığından 600 - 700 ^{o}C ye kadar fırın sıcaklığı 50 ^{o}C artırılarak tekrarlanmıştır. Set edilen reaktör sıcaklığında, reaksiyondan çıkan gazların konsantrasyonu ölçülmüş, ve her reaktör çalışma sıcaklığına karşılık gelen metan dönüşümü hesaplanmıştır.

Tablo 2.3. Aktiflik testleri için kullanılacak gazlar

Gaz	**Saflık**	**Kaynak Firma**	**Kullanım Alanı**
%2 Metan Helyum içerisinde	%99,99	Linde Gaz	Katalitik yanma reaksiyon gazı
Kuru Hava	nem< 400ppm	Habaş	Katalitik yanma reaksiyon gazı
Helyum	%99,99	Habaş	GC için taşıyıcı gaz
Azot	%99,99	Habaş	GC için taşıyıcı gaz

$$\% \text{ Metan dönüşümü} = \frac{\text{Beslemedeki metan miktarı} - \text{Ürünlerdeki metan miktarı}}{\text{Beslemedeki metan miktarı}} \text{x100} \qquad (2.4)$$

Ürünlerdeki metan miktarı tayini için %1 ve %2 Metan gazı (He içinde) ile kalibrasyon çalışmaları yapılmıştır.



Şekil 2.4. Katalitik yanma reaksiyonu test sistemi

Metan dönüşümleri, Denklem (2.2) kullanılarak hesaplandıktan sonra, sıcaklık - metan dönüşümü grafiği çizilerek, %50 ve %100 dönüşümün gerçekleştiği T_{50} (light off) ve T_{100} sıcaklıkları belirlenir. Metanın katalitik yanması çalışmalarında referans olabilmesi açısından T_{50} ve T_{100} sıcaklıkları kullanılır. T_{50} ve T_{100} sıcaklıkları katalizör aktiflikleri hakkında bilgi vermektedir. Düşük T_{50} ve T_{100} sıcaklığı katalizör aktifliğinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Aktiflik testlerinde kullanılan, reaktör sistemine on-line bağlı GC/TCD cihazı analiz koşulları aşağıdaki Tablo 2.4'te verilmiştir.

Tablo 2.4. GC/TCD sistemi için analiz koşulları

Analitik cihaz	:	HP 7890A GC/TCD
Detektör	:	Isıl iletkenlik detektörü (TCD)
Detektör sıcaklığı	:	250 ^{o}C
Kolon	:	Alltech Moleculer Sieve, H-DB 100/120 30'*1/8"*0.85", SS
Kolon sıcaklığı	:	50 ^{o}C
Kolon akış hızı	:	4,5 ml/dk
Referans gaz akış hızı	:	20 ml/dk
Toplam akış	:	24,5 ml/dk
Enjeksiyon bloğu	:	150 ^{o}C
Gaz enjeksiyon hacmi:		0,5 ml
Analiz süresi	:	18,5 dk

2.5. GHSV Testi

GHSV, reaktöre gönderilen gazların hacimsel akış hızının reaktör hacmine bölünmesiyle hesaplanır.

$$GHSV = \frac{F_{toplam}}{V_{reaktör}} \quad (2.5)$$

Metanın katalitik yanması difüzyon, adsorpsiyon, desorpsiyon ve yüzey reaksiyonlar gibi adımlar içermektedir. GHSV, bu adımları ve tüm reaksiyon hızını

etkilemektedir. Katalitik reaksiyonlarda reaktanların katalizöre taşınımı konsantrasyon farklılıklarıyla yani difüzyonla sağlanmaktadır. Reaksiyon hızına iç ve dış difüzyon olmak üzere iki difüzyon etki etmektedir. İç difüzyon etkileri küçük boyutlarda toz katalizör kullanılarak sınırlandırılabilmekte ve reaksiyon hızını etkilememektedir. Dış difüzyon etkileri de reaktanların katalizör yüzeyinden geçiş hızlarına (GHSV) bağlı olarak önemli olabilir ya da ihmal edilebilir. Bu test ile reaktanların geçiş hızlarının dış difüzyon direncine etkisi incelenmiştir.

Yukarıdaki aktiflik testlerinde, reaktör boşluk hızları (GHSV) 60,000 sa^{-1} olarak alınmıştır. Farklı GHSV hızlarında çalışıldığında, metan dönüşüm sıcaklıklarında nasıl bir değişme olacağı bu test ile incelenmiştir. Bu çalışmada, düşük ve yüksek GHSV hızlarında çalışılmış, bu hızlar 5,000 ve 150,000 sa^{-1} seçilmiştir. Her GHSV değişiminde bir kaç dakika beklenerek yatışkın koşul ortamı sağlanmıştır. Bu testlerde kullanılan katalizörlerin FSP sisteminde aynı şartlarda üretilmiş olmasına (0,4 M derişim ve 9 l/dk dağıtıcı gaz hızı) dikkat edilmiştir.

2.6. Yaşlandırma Testi

Katalitik yanma proseslerinde, sıcaklıklar 1000 – 1500 ^{o}C aralığında görülebilmektedir. Bu proseslerde kullanılan katalizörler termal olarak kararlı olmalı ve bu çalışma sıcaklıklarına dayanabilmelidir [22].

Katalizörlerin dayanıklılığı hakkında bilgi edinebilmek için hızlandırılmış yaşlandırma testleri yapılmıştır. Yüksek sıcaklıkta yapılan bu testler katalizörün yapısında değişikliğe neden olmaktadır [131]. Yaşlandırma testinde, katalizörler aktiflik testlerinde olduğu gibi kuvars reaktör içerisine 0,2 g silika karıştırılarak yerleştirilir. Sıcaklık kontrollü fırın içerisinde bulunan reaktör ilk olarak katalizörlerin tam dönüşme sıcaklıklarında (T_{100} sıcaklığı) 48 saat tutulur ve sonrasında aktiflik testleri tekrarlanarak farklı sıcaklıklardaki metan dönüşüm eğrileri yeniden elde edilir. Ardından, katalizörler 1 saat boyunca 800 ^{o}C'de tutulur ve bu sürenin sonunda sıcaklık eski haline (T_{100} sıcaklığı) getirilerek 3 saat beklenir. Sonrasında, tekrar katalizörlere aktiflik testleri yapılarak katalizörlerin yüksek sıcaklığa maruz kalması sonrasındaki metan dönüşüm eğrileri çizilir. Bu eğriler karşılaştırılarak katalizörlerin yüksek sıcaklığa karşı dayanıklılıkları, yani termal kararlılıkları hakkında fikir edinilmiştir.

Bu çalışmada, metanın yanma sıcaklığı 600-750 ^{o}C aralığında olması sebebiyle en yüksek sıcaklık olarak 800 ^{o}C olarak seçilmiştir. 750 ^{o}C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, katalizör termal bozunmaya uğrayarak kararlılığını kaybetmeye başlamaktadır. Buna ek olarak da, yüksek sıcaklık nedeniyle kristal yapıdaki katalizörde kısmi bir sinterleşme oluşmaktadır [132].

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

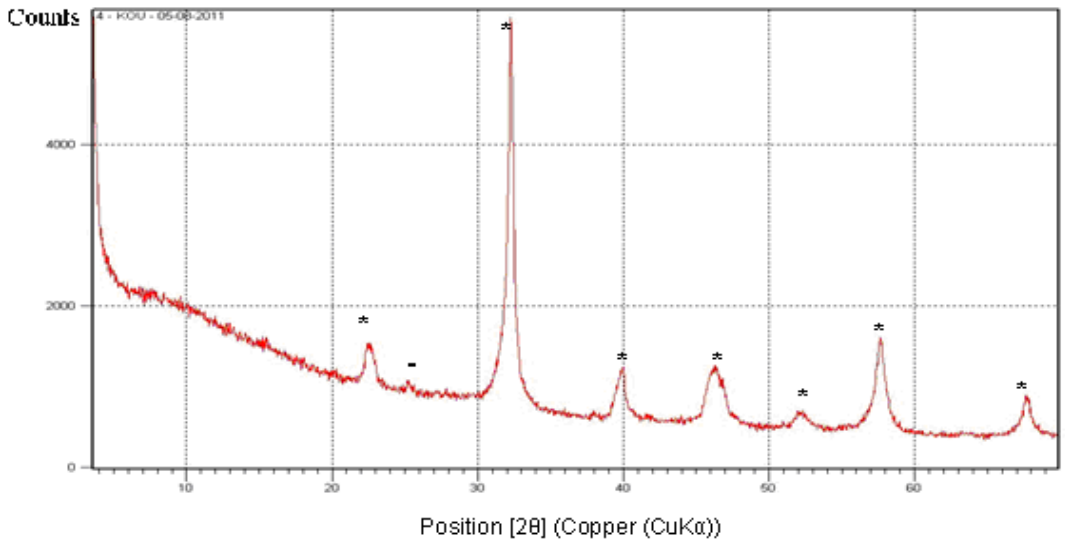
3.1. Perovskit ve Tekli Oksit Katalizörlerin Karakterizasyon Test Sonuçları

Lantan, mangan, kobalt ve seryum asetat tuzları içeren çözeltiler, alev sprey piroliz sistemindeki alev ortamında kimyasal ve fiziksel değişimlere uğrayarak, nano boyuttaki La-Mn, La-Ce-Mn, La-Co, La-Ce-Co, Ce ve Co katalizörlerini oluşturmuştur. Bu sentezlenen katalizörlerin karakteristik özelliklerini anlayabilmek için yukarıda bahsedilen testler uygulanmıştır.

3.1.1. XRD sonuçları

Bu çalışmada, elde edilen XRD profilleri yardımıyla FSP yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin faz içeriği, kristalliği ve partikül çapı hakkında bilgi edinilecektir.

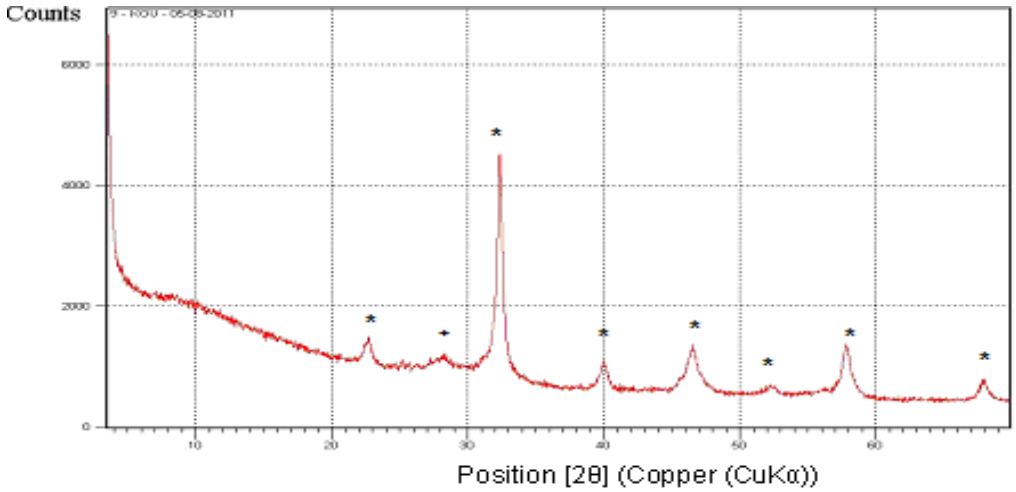
La-Mn katalizörünün XRD profilleri Şekil 3.1'de verilmiştir. XRD profilleri incelendiğinde, 22,5448, 32,2569, 39,9725, 46,3740, 52,2994, 57,6385 ve 67,6267^{o} 2θ açılarında eser miktarda kübik $LaMnO_3$ (PDF No: 01-075-0440), çoğunlukla ortorombik $LaMnO_3$ (PDF No: 04-012-0587) perovskit yapısı gözlenmiştir. Perovskit yapının yanında, 2θ = 25,1656^{o} açısında eser miktarda La_2O_3 fazı (PDF No: 01-089-4016) XRD sonuçlarında görülmüştür.



Şekil 3.1. La-Mn katalizörlerinin XRD profilleri * $LaMnO_3$, - La_2O_3

La-Mn katalizörüne seryum ilave edilmesi ile La-Ce-Mn katalizörü FSP sisteminde sentezlenmiş ve seryum metalinin La-Mn katalizörü üzerine etkisi incelenmiştir. Aşağıda La-Ce-Mn katalizörünün XRD profilleri Şekil 3.2'de verilmektedir.

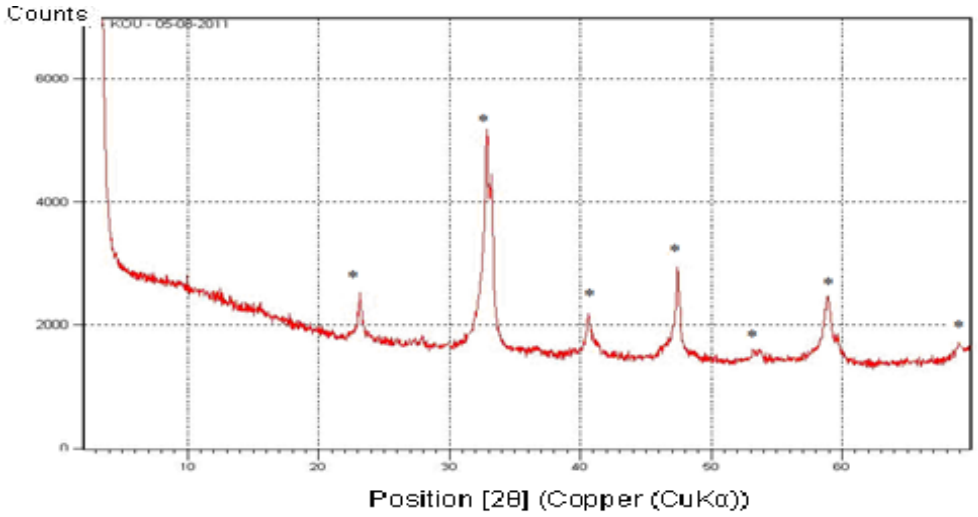
XRD görüntülerinden yola çıkılarak, La-Ce-Mn katalizörünün 22,7397, 28,2153, 32,2463, 39,9569, 46,5983, 52,3637, 57,8615 ve 67,8853^o gibi 2θ açılarında pik verdiği görülmektedir. La-Mn ve La-Ce-Mn katalizörlerinin 2θ açılarına bakıldığında iki açı (2θ=28,2153^o ve 2θ=25,2032^o) dışında bir farklılık görülmemektedir. İki katalizörde de eser miktarda kübik $LaMnO_3$ (PDF No: 01-075-0440), çoğunlukla ortorombik $LaMnO_3$ (PDF No: 04-012-0587) perovskit yapısı gözlenmiştir. La-Ce-Mn katalizöründe de perovskit yapıya ek olarak az miktarda CeO_2 fazı (PDF No: 04-003-5454) (2θ=28,2153^o), La-Mn katalizöründe de az miktarda La_2O_3 fazı (PDF No: 01-089-4016) (2θ=25,2032^o) görülmüştür.



Şekil 3.2. La-Ce-Mn katalizörünün XRD profilleri * $LaMnO_3$, + CeO_2

La-Co katalizörünün XRD profilleri Şekil 3.3'te verilmiştir. Katalizör 23,2111, 32,8640, 40,6418, 47,3340, 53,3568, 58,8285 ve 69,0754^o gibi 2θ açılarında pik vermiş ve saf rombohedral $LaCoO_3$ (PDF No: 04-005-7817) perovskit yapısı gözlenmiştir. Ancak yüksek derişimde çalışıldığında (0,67 M) az miktarda Co_3O_4 fazına da rastlanmıştır.

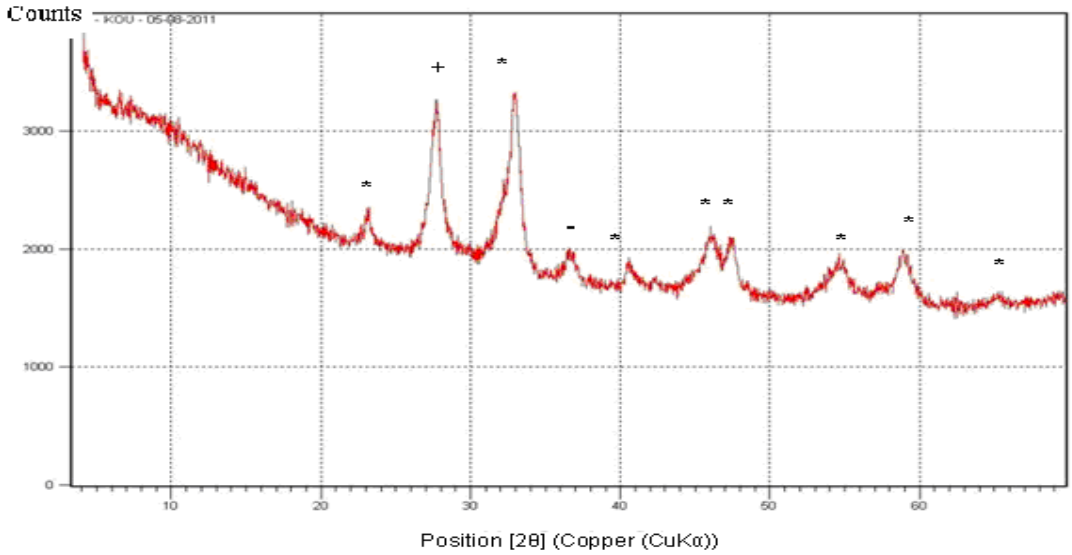
La-Co çalışmalarında elde edilen katalizöre seryum (Ce) ilavesi ile katalizör yapısının, özelliklerinin nasıl değiştiğini incelemek amacıyla La-Ce-Co katalizörü sentezlenmiştir.



Şekil 3.3. La-Co katalizörünün XRD profilleri * $LaCoO_3$

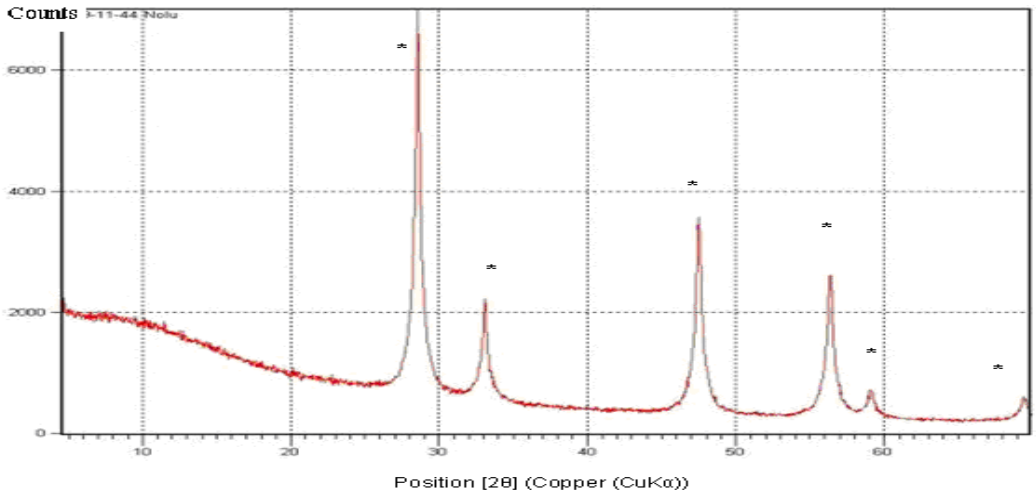
La-Ce-Co katalizörünün XRD profilleri Şekil 3.4'te verilmiştir. Katalizör 23,1722, 32,1547, 40,5521, 46,1151, 47,5606, 54,9690, 58,8073 ve 65,2020^o gibi 2θ

açılarında kübik $LaCoO_3$ (PDF No: 01-075-0279) perovskit fazı göstermiştir. Bu görüntüler sonucunda, La-Ce-Co katalizöründe fazla miktarda CeO_2 fazı (PDF No: 04-008-1236) ($2\theta = 27{,}7234^o$) ve eser miktarda Co_3O_4 fazı (PDF No: 04-002-2531) ($2\theta = 36{,}6203^o$) görülmüştür. Dolayısıyla La-Ce-Co katalizörünün XRD testleri sonucunda, bir miktar Ce perovskit yapısına girmiş olsa bile, eser miktarda CeO_2 olarak ayrı bir faz da bulunmaktadır.



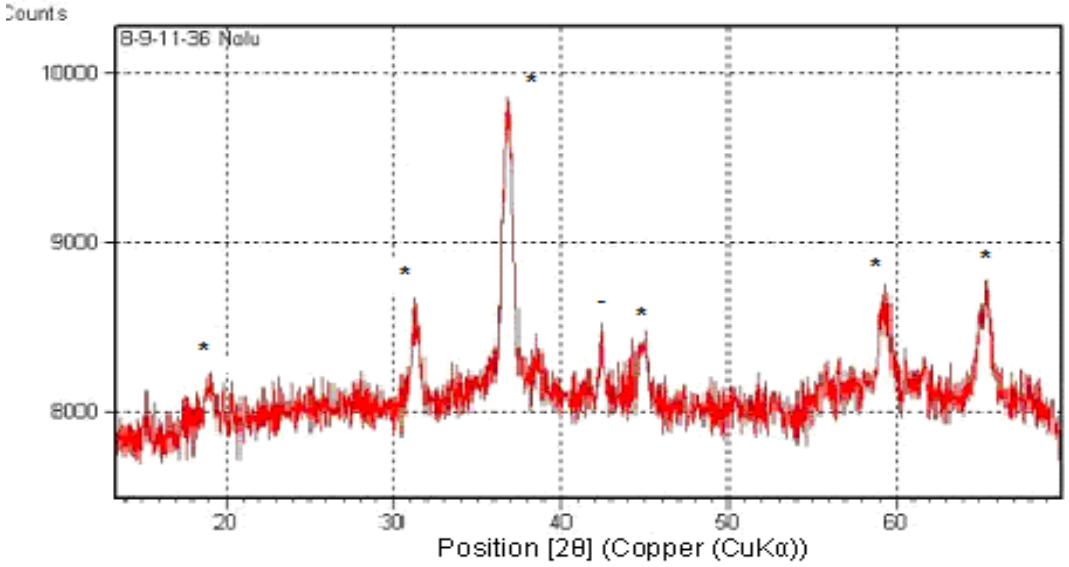
Şekil 3.4. La-Ce-Co katalizörünün XRD profilleri * $LaCoO_3$, + CeO_2, – Co_3O_4

Şekil 3.5'te Ce katalizörünün XRD profilleri verilmiştir. Ce katalizörünün 2θ açıları 28,5228, 33,0596, 47,4580, 56,3119, 59,0600 ve $69{,}3750^o$ olarak görülmektedir. XRD testi sonucunda Ce katalizörü kübik yapıda saf metal oksit olan CeO_2 (PDF No: 06-1932 ve PDF No: 04-008-1236) fazını vermiştir.



Şekil 3.5. Ce katalizörünün XRD profilleri * CeO_2

Co katalizörünün XRD profilleri aşağıdaki Şekil 3.6'da verilmiştir. Katalizör 18,9217, 31,2769, 36,7831, 42,3991, 44,8074, 59,2973 ve 65,2043^{o} olan 2θ açıları göstermiştir. Bu açılarda, Co katalizöründe kübik yapıda Co_3O_4 (PDF No: 04-002-2531) ve az miktarda tetragonal yapıda CoO (PDF No: 04-007-8570) (2θ= 42,3991^{o}) fazı gözlenmiştir.



Şekil 3.6. Co katalizörünün XRD profilleri * Co_3O_4, - CoO

Yukarıda XRD profilleri verilen katalizörlerin kristal yapıda oldukları ve fazları verilmiştir. La-Co katalizörü dışında La-Mn, La-Ce-Mn ve La-Ce-Co katalizörlerinde perovskit yapının yanında La_2O_3, CeO_2, Co_3O_4 gibi safsızlıklar da gözlenmiştir. Katalizörlerin partikül çapları da Scherrer eşitliği ile hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 3.1'de verilmiştir. Tabloya genel olarak bakıldığında katalizörlerin hesaplanan partikül çaplarının 9 ile 22 nm aralığında değişmekte olduğu görülmektedir.

Tablo 3.1. Katalizörlerin hesaplanan d_{XRD} çapları

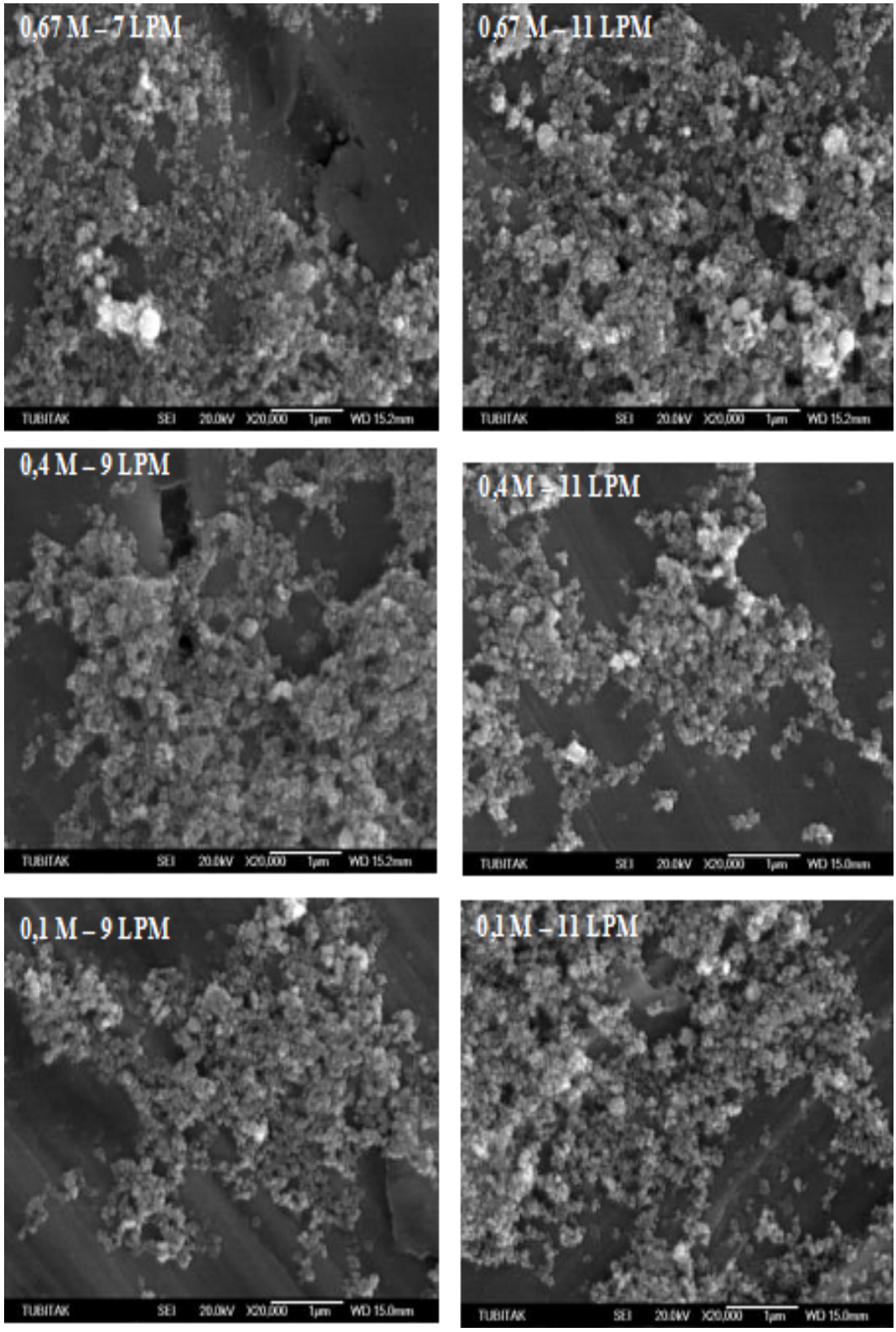
Katalizör	Üretim Koşulu	dxrd (nm)	Katalizör	Üretim Koşulu	dxrd (nm)
La-Mn	0,67 M	20,7	La-Ce-Co	0,67 M	11,4
	0,4 M	20,7		0,4 M	11,4
	0,1 M	13,8		0,1 M	8,7
La-Ce-Mn	0,67 M	22	Ce	0,67 M	18,2
	0,4 M	20		0,4 M	20,5
	0,1 M	18,4		0,1 M	18,2
La-Co	0,67 M	11,4	Co	0,67 M	12
	0,4 M	11,8		0,4 M	11,2
	0,1 M	9,74		0,1 M	10,4

3.1.2. SEM sonuçları

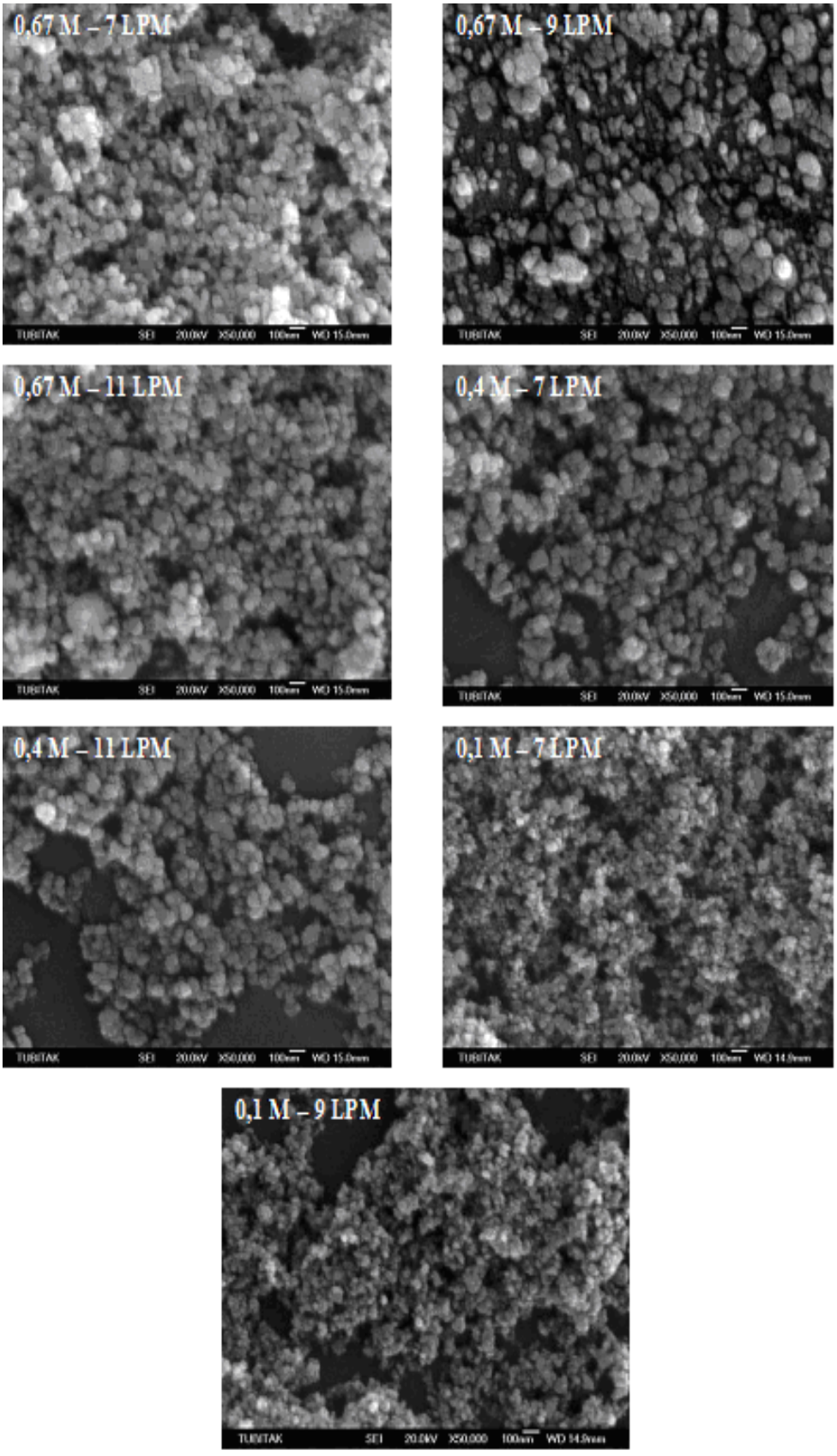
Sentezlenen katalizörlerin yüzey yapısı hakkında bilgi edinebilmek için SEM analizleri yapılarak aşağıdaki görüntüler elde edilmiştir. Farklı derişimlerde (0,67, 0,4 ve 0,1 M) ve farklı dağıtıcı gaz hızlarında (7, 9 ve 11 l/dk) çalışılarak elde edilen katalizörlerin yüzey yapısının bu değişen parametreler ile nasıl değiştiği incelenmiştir.

La-Mn ve La-Ce-Mn katalizörlerinin SEM görüntüleri Şekil 3.7 ve 3.8'de verilmiştir. Bu görüntülere bakılarak taneciklerin küresel boyutta ve homojen yapıda olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, La-Mn katalizörünün görüntülerinde aglomerasyon yani partikül birleşmesinin (topaklaşma) de var olduğu gözlenmiştir. Bu görüntülerde topakların 200 nm ve altında olduğu görülmüştür. La-Ce-Mn katalizöründe de az miktarda aglomerasyon gözlenmiştir.

Görüntülerde farklı derişimlerde ve dağıtıcı gaz hızlarında sentezlenen katalizörler yer almaktadır. Bu görüntülere dayanarak, derişim etkisi incelendiğinde La-Mn katalizöründe derişimin artması halinde katalizörün boyutunun arttığı ve topaklaşmanın daha yoğun olarak görüldüğü söylenebilir. La-Ce-Mn katalizörünün SEM görüntülerinde derişim etkisi incelendiğinde ise, düşük derişimde çalışıldığında (0,1 M) diğer derişimlere oranla daha küçük boyutlarda tanecikler gözlenmiştir. 0,4 M ve 0,67 M derişimindeki çalışmaların SEM görüntülerinde ise tanecik boyutlarının birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bunun sebebi de yüzey alanlarının birbirlerine çok yakın olmalarından kaynaklanabilir.

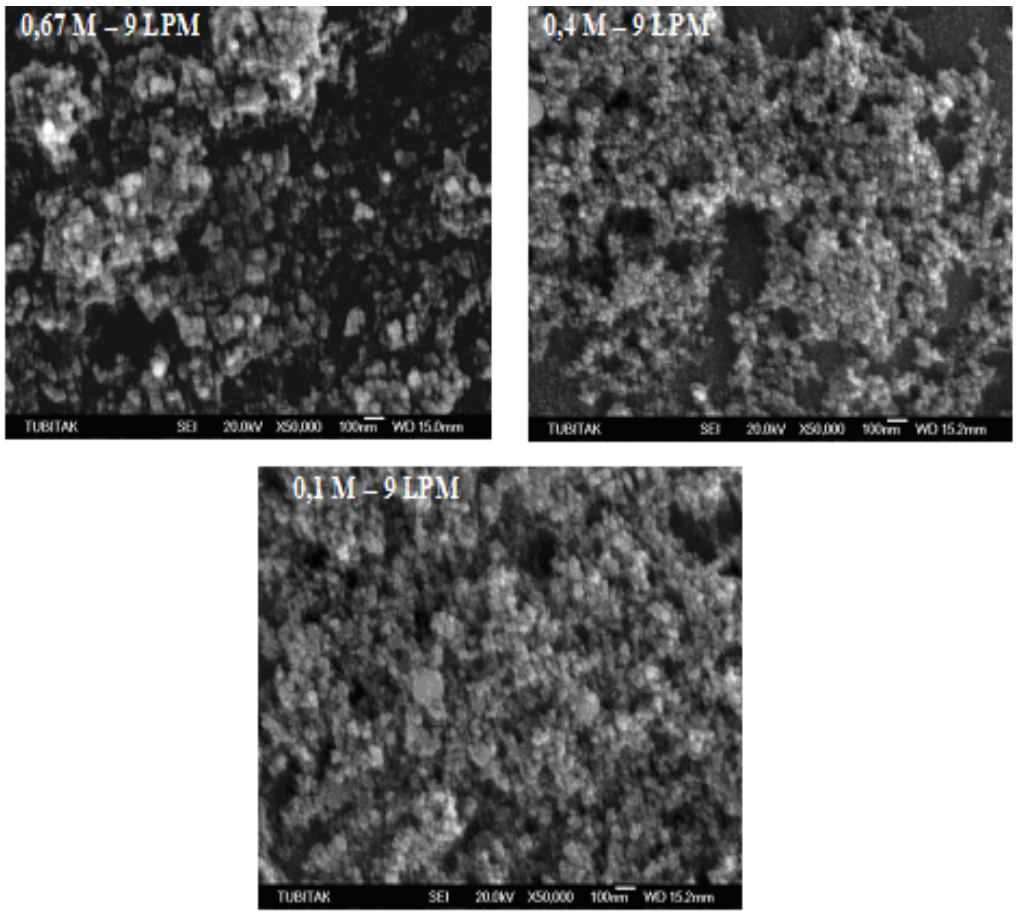


Şekil 3.7. La-Mn nano-katalizörlerinin SEM görüntüleri (20,000 büyütme oranlarında)



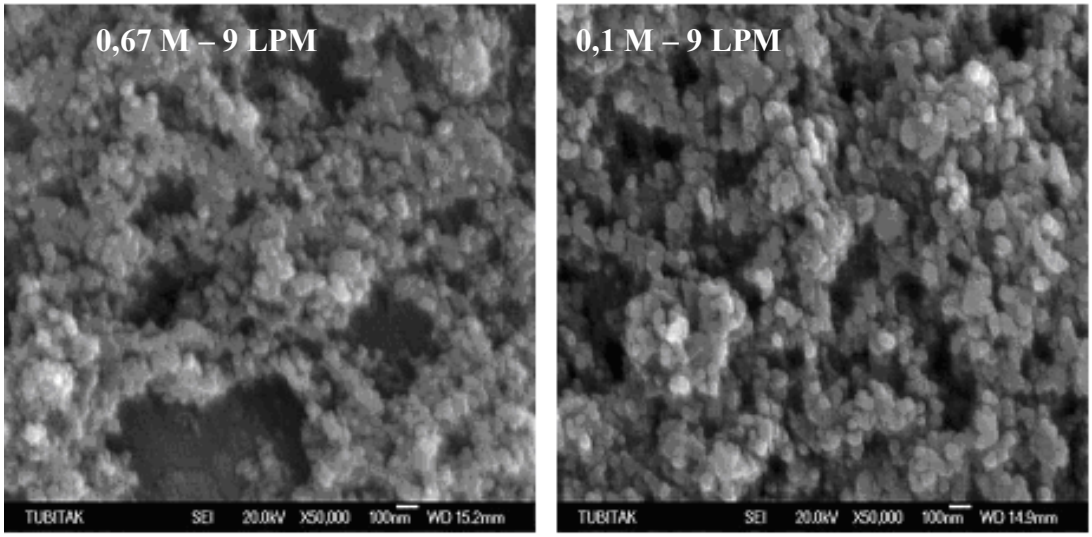
Şekil 3.8. La-Ce-Mn katalizörünün SEM görüntüleri (50,000 büyütme oranlarında)

Görüntüler yardımıyla dağıtıcı gaz hızının etkisi incelendiğinde, dağıtıcı gaz hızının artması ile belirgin bir şekilde olmasa da La-Mn ve La-Ce-Mn katalizörlerinin tanecik boyutunda bir düşüş görülmüştür. Yüksek dağıtıcı gaz hızı ile çalışıldığında daha küçük boyutlara sahip tanecikler elde edilmiştir.



Şekil 3.9. La-Co katalizörünün SEM görüntüleri (50,000 büyütme oranlarında)

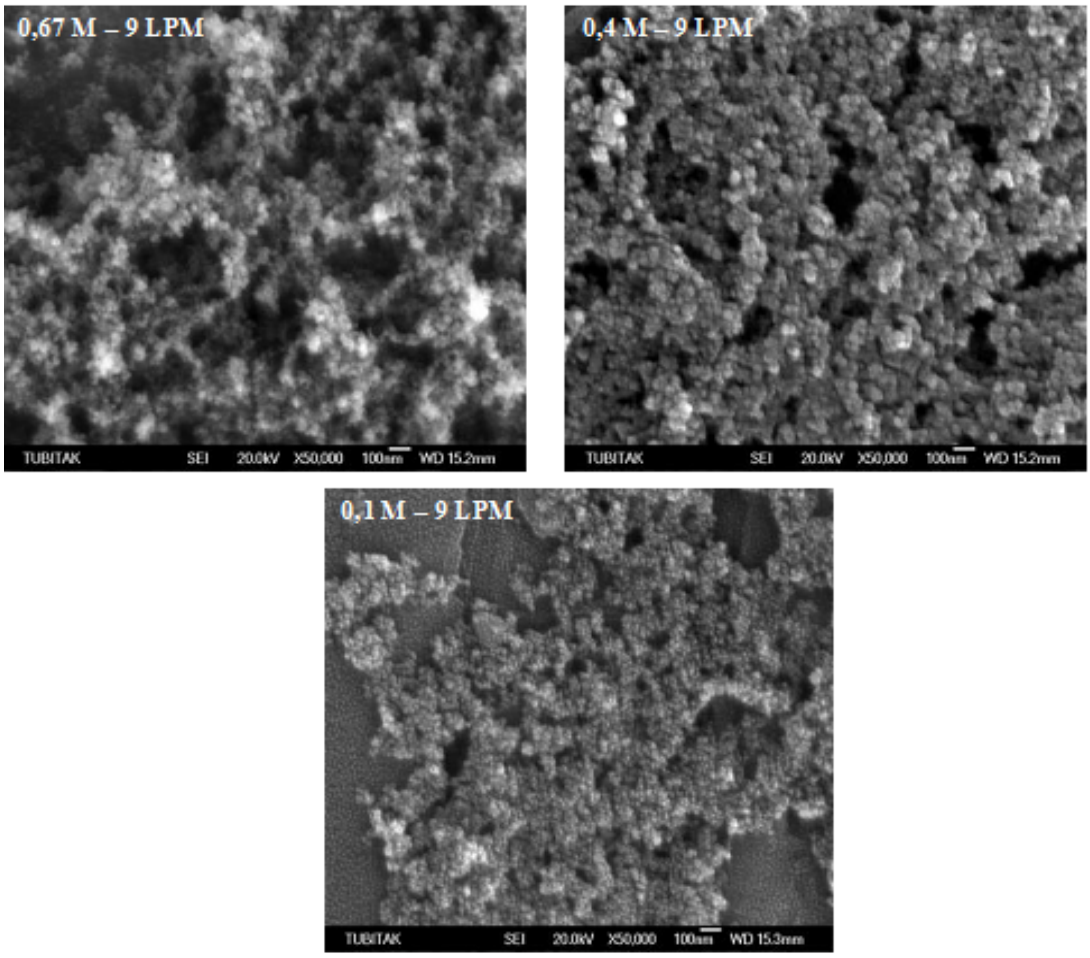
La-Co ve La-Ce-Co katalizörlerinin farklı çalışma koşullarındaki SEM görüntüleri Şekil 3.9 ve 3.10'da verilmiştir. Görüntülerde taneciklerin küresel boyutta olduğu ve homojen dağılım gösterdiği görülmektedir. La-Co katalizöründe de, küresel taneciklerin birbirleriyle birleşmesi sonucu aglomerasyon yapı gözlenmiştir. La-Ce-Co katalizöründe ise La-Co katalizörüne göre az da olsa topaklanmış yapı gözlenmiştir.



Şekil 3.10. La-Ce-Co katalizörünün SEM görüntüleri (50,000 büyütme oranlarında)

Ce katalizörünün SEM görüntüleri de aşağıda verilmiştir (Şekil 3.11). Görüntülere bakıldığında küresel boyuttaki taneciklerin aglomera yapıda olduğu görülmektedir. Ce katalizörünün sinterleşmeye karşı direnci azdır [133]. Bu sebeple de, görüntülerde sinterleşmiş yapı görülmektedir.

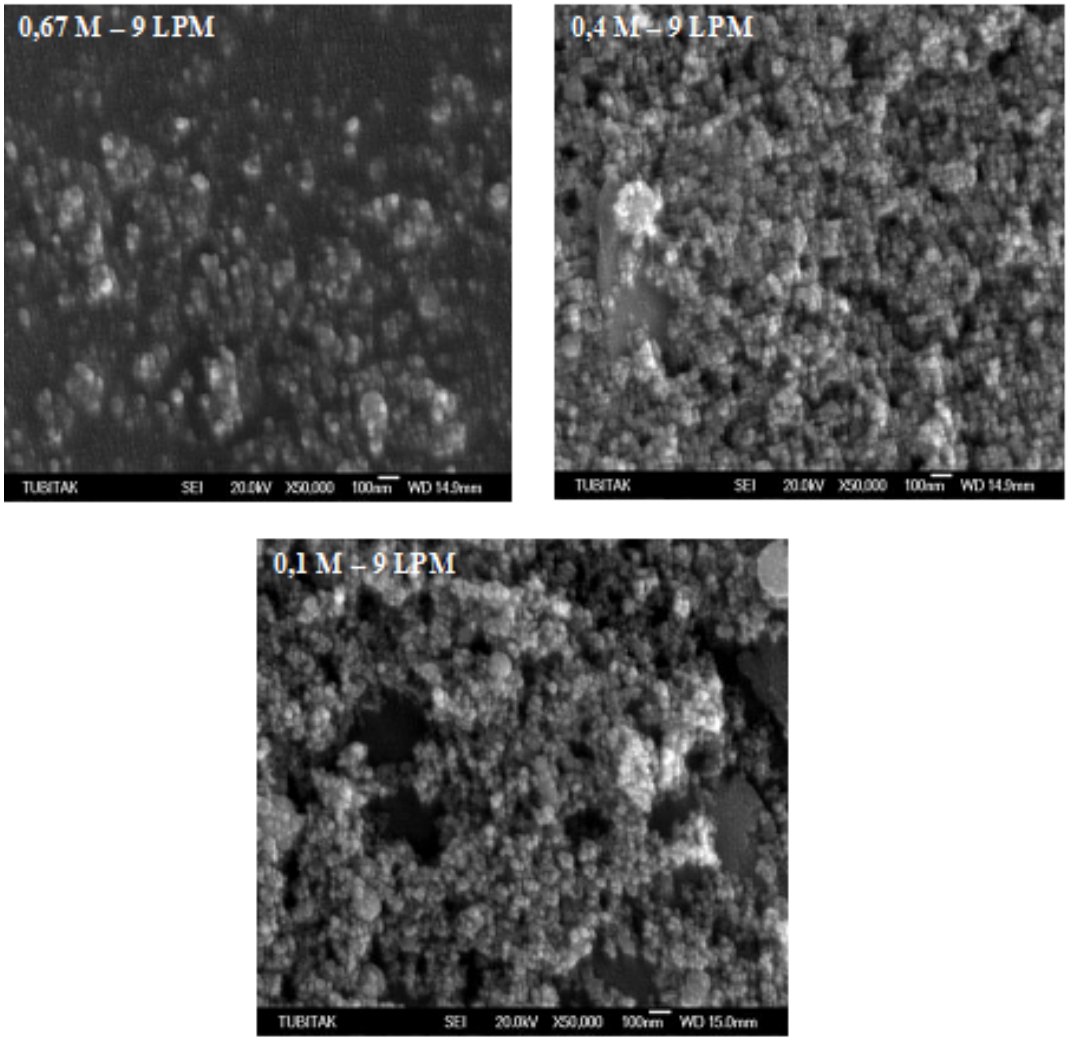
La-Co, La-Ce-Co ve Ce katalizörlerinin SEM görüntülerinden yola çıkılarak derişim etkisi incelendiğinde, derişimin artması ile katalizörün yüzey yapısında değişmeler görülmüştür. Görüntülerden derişim 0,67 M'dan 0,1 M'a düştüğünde oluşan taneciklerin boyutları küçülmekte olduğu söylenebilir. 0,67 M derişimde çalışıldığında daha sinterleşmiş yapılar görülmektedir. Bunun sebebi de, yüksek miktardaki başlatıcı tuzun aynı zaman diliminde ve aynı dağıtıcı gaz hızında parçalanmasının zor olmasından ve tuzların alev ortamında çarpışma sıklığının artmasından dolayı daha büyük ve sinterleşmiş yapılar görülebilmektedir.



Şekil 3.11. Ce katalizörünün SEM görüntüleri (50,000 büyütme oranlarında)

Co katalizörünün SEM görüntüleri Şekil 3.12'de verilmiştir. Görüntülerde küresel boyutta nano parçaçıklar görülmektedir. Görüntüler, katalizörün yüzey yapısının homojen olduğunu ve yer yer aglomere olmuş toz parçacıklarını göstermektedir. Yüksek büyütme oranlarında, tüm partiküllerin 100 nm'nin altında aglomere olmuş gevşek yığınlar olduğu anlaşılmaktadır.

Co katalizörünün SEM görüntülerinde farklı derişimlerdeki katalizörlerin yüzey yapıları ve tanecik boyutları incelenmiştir. Düşük derişimlerde (0,4 M ve 0,1 M) yapılan çalışmalarda katalizörün tanecik boyutu ve yapısı birbirine benzer olup yüksek derişim (0,67 M) ile yapılan çalışmadaki tanecik boyutundan küçük olduğu tam net olmasa da görülebilmektedir.



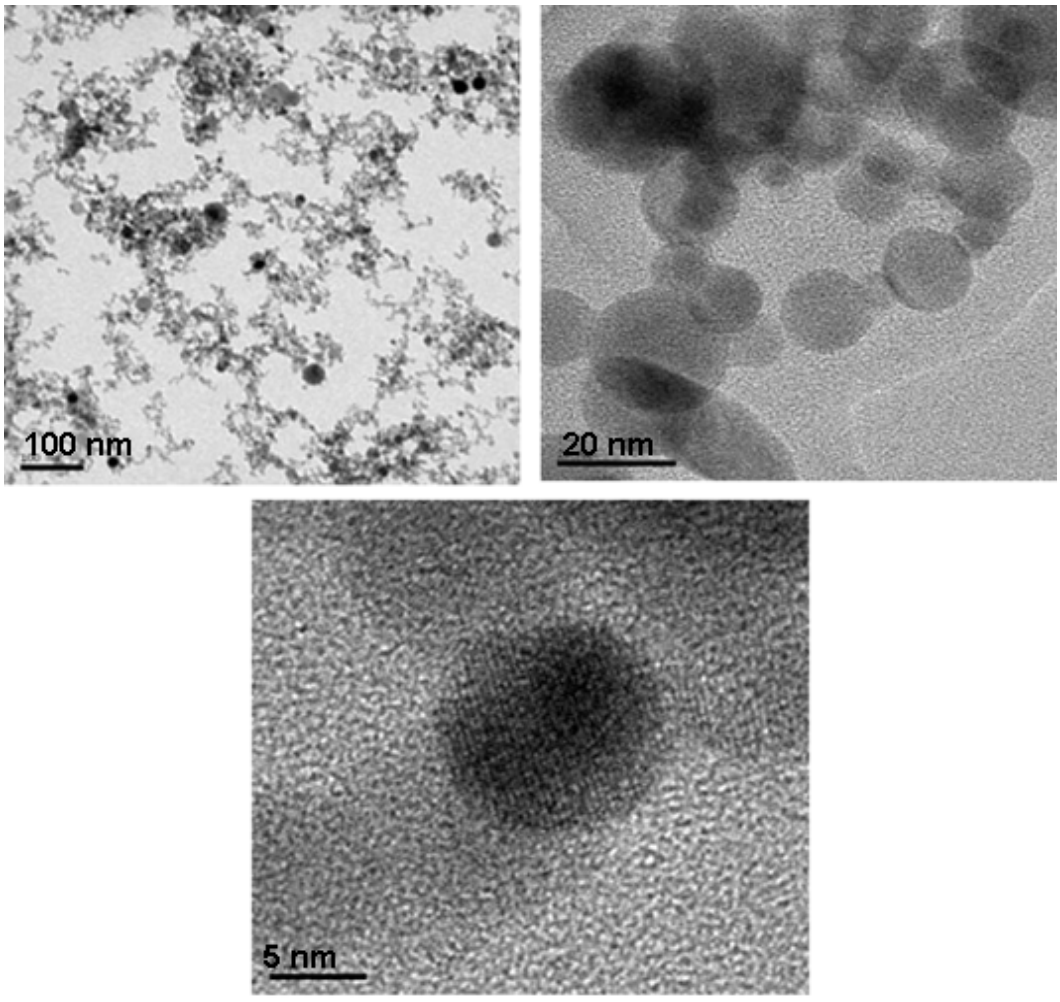
Şekil 3.12. Co katalizörünün SEM görüntüleri (50,000 büyütme oranlarında)

Yukarıda katalizörlerin SEM görüntüleri verilmiş ve tüm katalizörlerin küresel boyutta ve homojen yapıda oldukları görülmüştür. Çalışmalarda derişim etkisi incelendiğinde, derişimin artması ile tanecik boyutunun artığı gözlenmiştir. Derişimin artması alev ortamındaki başlatıcı tuz miktarını da artırır. Ortamdaki artan tuz miktarı sabit dağıtıcı gaz hızı kullanıldığında iyi parçalanamamakta ve bunun sonucunda daha büyük boyutta tanecikler oluşmaktadır. Dağıtıcı gaz hızının etkisi incelendiğinde ise, yüksek dağıtıcı gaz hızı ile çalışıldığında ortamdaki tuz yeterince parçalanabilmekte ve daha küçük boyutlara sahip tanecikler elde edilmektedir. Böylece, dağıtıcı gaz hızının artması ile katalizörlerin tanecik boyutunun azaldığı söylenebilir.

3.1.3. TEM sonuçları

Sentezlenen katalizörler tanecik boyutu hakkında bilgi edinebilmek için TEM, metallerin dağılımını görebilmek için de EDS analizleri yapılarak aşağıdaki görüntüler ve tablolar elde edilmiştir.

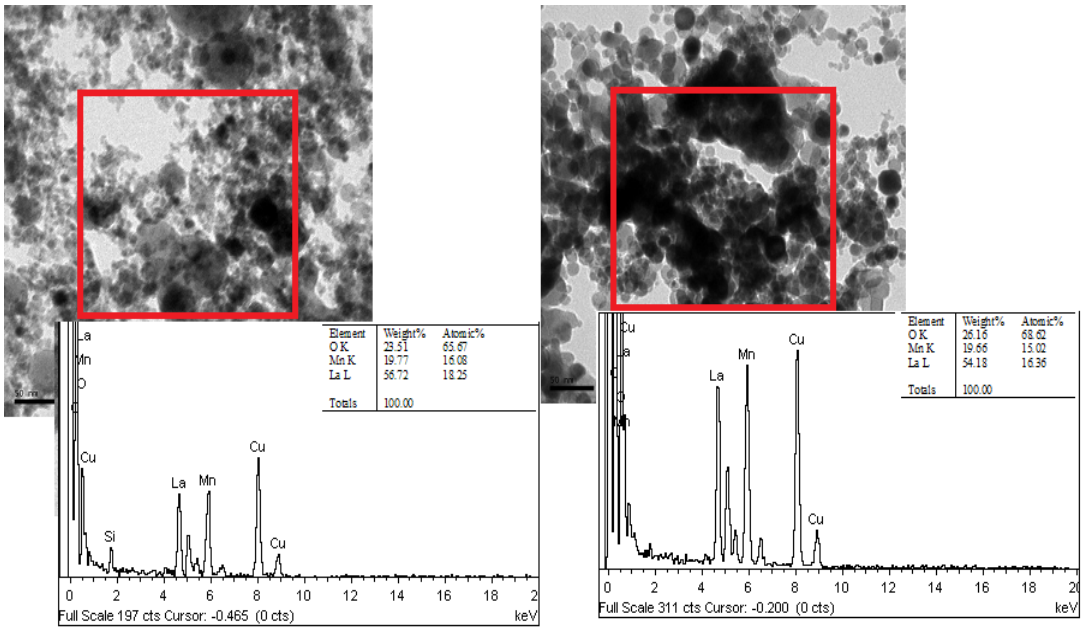
La-Mn katalizörünün, sırasıyla 100, 20 ve 5 nm ölçeğinde çekilmiş TEM görüntüleri Şekil 3.13'te verilmiştir. Görüntülere dayanarak, katalizörlerin çoğunluğunun primer partikül çaplarının 2-20 nm aralığında değiştiği söylemek mümkündür. Aynı katalizör üzerinde farklı bölümlere odaklanılarak çekilen TEM-EDS elementel kompozisyon sonuçları Tablo 3.2'de verilmiş ve katalizör içerisindeki metallerin ağırlık ve atomik yüzdelerinin her odaklanılan bölüm için farklı olduğu görülmüştür. La-Mn katalizörü için metal dağılımlarının heterojen yapıda olduğu söylenebilir.



Şekil 3.13. La-Mn nano-katalizörlerinin TEM görüntüleri (0,4M, 9 L/dk üretim koşulları)

Tablo 3.2. La-Mn katalizörünün TEM-EDS sonuçları

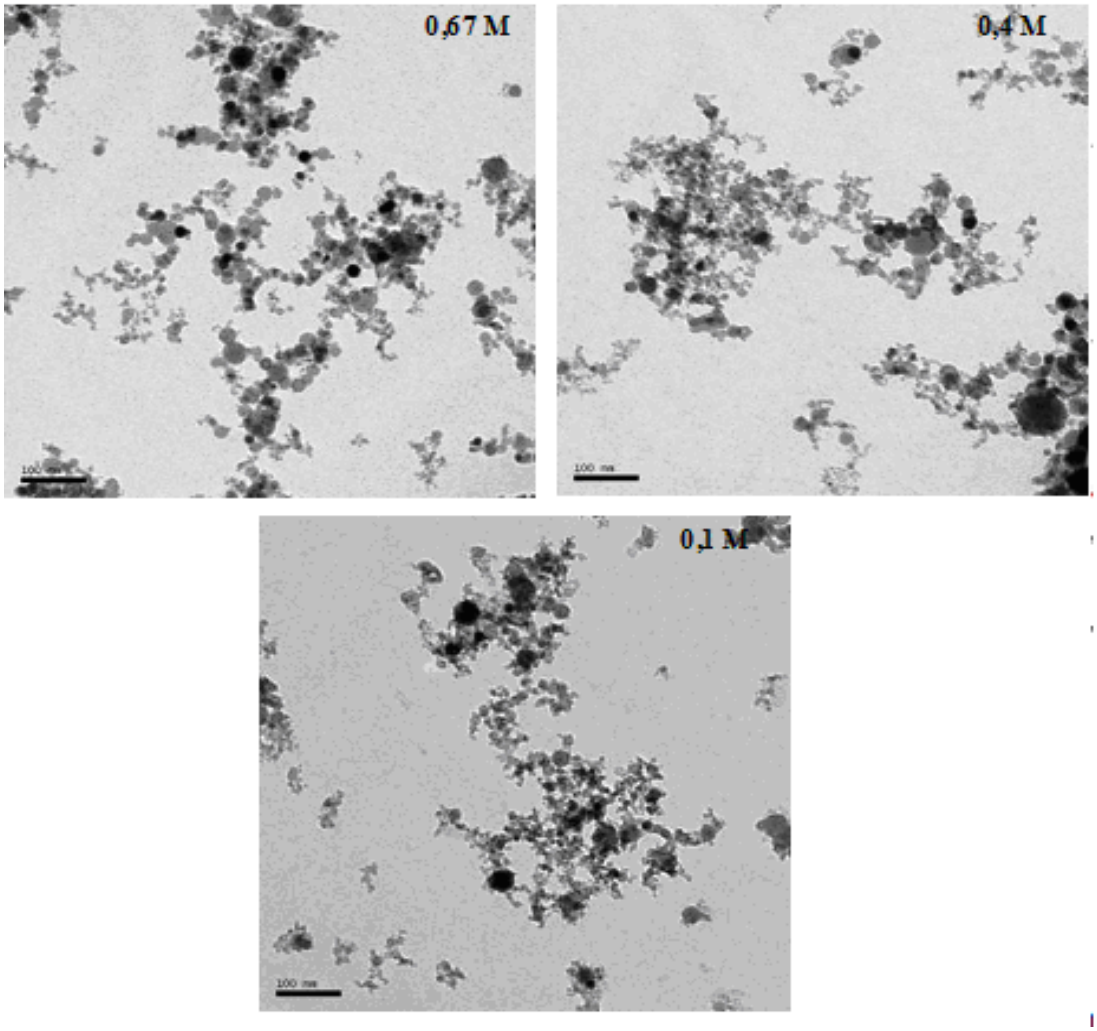
La-Mn katalizörü	% Ağırlık	% Atomik	% Ağırlık	% Atomik	% Ağırlık	% Atomik
O	20,85	62,37	23.51	65.67	26,16	68,62
Mn	19,66	17,13	19.77	16.08	19,66	15,02
La	59,49	20,5	56.72	18.25	54,18	16,36



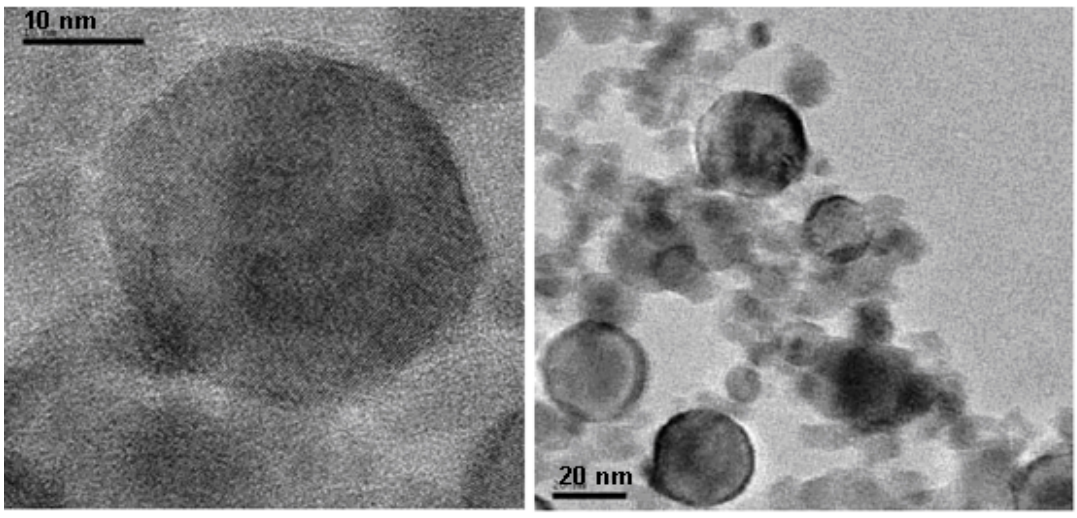
Şekil 3.14. La-Mn katalizörünün TEM-EDS görüntüleri

Literatürde de FSP yöntemiyle üretilen La-Mn katalizörünün tanecik boyutu Sol-jel (80 nm) [129] ve Alev Hidroliz (20-60 nm) [96] yöntemiyle üretilen katalizörlerin boyutuna oranla çok düşük olduğu görülmüştür. Daha önce sol-jel ile çalıştığımızda partikül boyutları 10-400 mikron aralığında değişmiştir [109].

Farklı derişimlerdeki La-Ce-Mn katalizörünün çekilen TEM görüntüleri Şekil 3.15 ve Şekil 3.16'te verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, derişim düştükçe tanecik boyutunun da az da olsa düştüğü görülmüştür. Yüksek derişime nazaran düşük derişimde çalışılması, aleve gelen başlatıcı tuz miktarını düşüreceğinden ve böylece topaklaşmaya fazla maruz kalmayacağından dolayı, daha küçük tanecikler sentezlenmesine olanak sağlamıştır.



Şekil 3.15. La-Ce-Mn katalizörünün TEM görüntüleri (9 L/dk dağıtıcı gaz koşullarında)



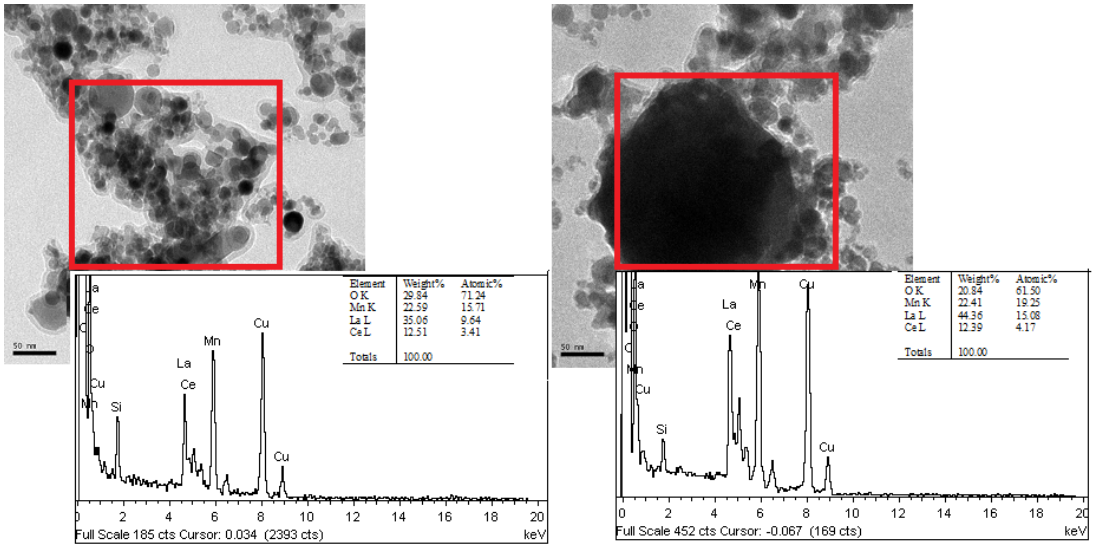
Şekil 3.16. La-Ce-Mn katalizörlerin küçük ölçeklerdeki TEM görüntüleri (0,4 M, 9 L/dk dağıtıcı gaz koşullarında)

La-Ce-Mn katalizörünün TEM-EDS görüntüleri ve sonuçları Şekil 3.17'de ve Tablo 3.3'de verilmiştir. Tablo incelendiğinde, katalizör içerisindeki metallerin her ayrı bölümde farklı olduğu görülmekte ve heterojen bir dağılım gözlenmektedir.

TEM sonuçlarına dayanarak katalizör boyutu 5-20 nm aralığında değişmektedir. Literatürde sol-jel yöntemi ile üretilen La-Ce-Mn katalizörünün boyutu ise 19-35 nm aralığındadır [134].

Tablo 3.3. La-Ce-Mn katalizörünün TEM-EDS sonuçları

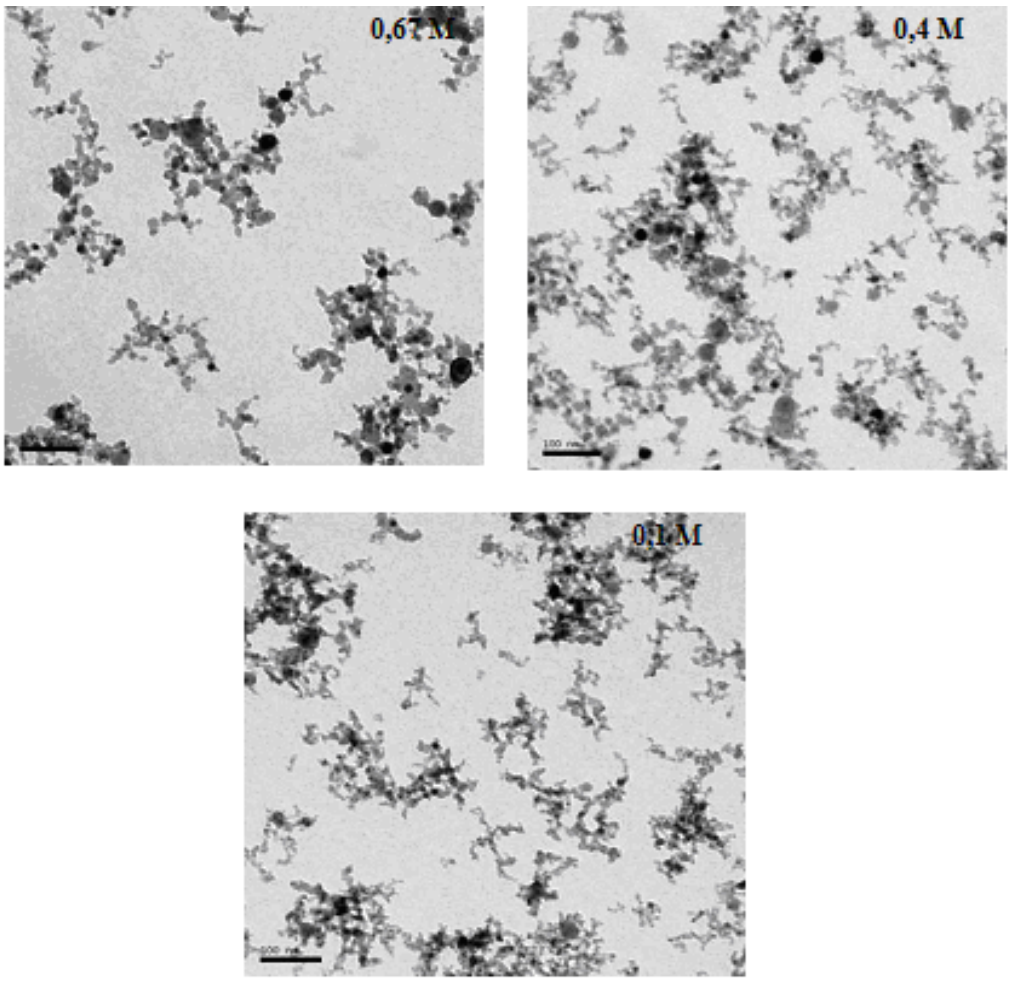
La-Ce-Mn katalizörü	% Ağırlık	% Atomik	% Ağırlık	% Atomik	% Ağırlık	% Atomik
O	29,84	71,24	19,27	59,43	20,84	61,5
Mn	22,59	15,71	21,99	19,75	22,41	19,25
La	35,06	9,64	41,13	14,61	44,36	15,08
Ce	12,51	3,41	17,61	6,20	12,39	4,17



Şekil 3.17. La-Ce-Mn katalizörlerinin TEM-EDS görüntüleri

La-Co katalizörünün TEM görüntülerine (Şekil 3.18) bakıldığında, derişim azaldıkça tanecik boyutunda da azalma görülmektedir. La-Co katalizörünün tanecik boyutu 2-20 nm aralığındadır. Literatür çalışmalarında, farklı metotlarla üretilen La-Co katalizörünün tanecik boyutları verilmiştir. Glisin yanma metodu ile elde edilen katalizörün boyutu 45-60 nm aralığında [135], sol-jel yöntemiyle 20-90 nm [136],

katı hal reaksiyonu ile 15-40 nm [137], alev hidrolizi yöntemi ile de 20-60 nm [96] aralığındadır. FSP ile yapılan başka bir çalışmada da 17,8 nm katalizör boyutu elde edilmiştir [138]. Daha önce sol-jel ile yapılan çalışmada ise 1-50 nm boyutlarında katalizörler sentezlenmiştir [109].

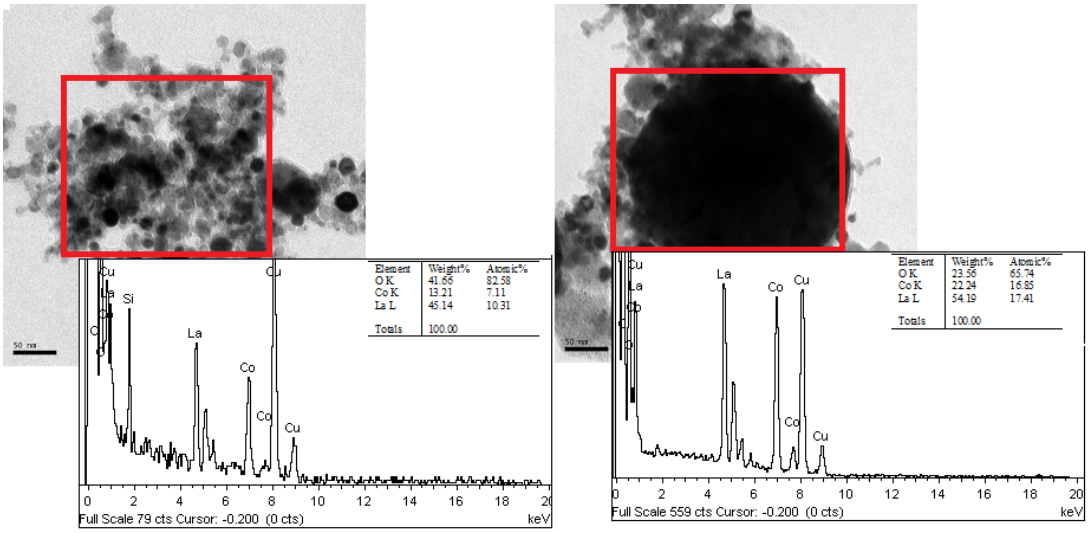


Şekil 3.18. La-Co katalizörünün farklı derişimlerdeki TEM görüntüleri (9 L/dk koşullarında)

La-Co katalizörünün TEM-EDS görüntüleri ve sonuçları Şekil 3.19'da ve Tablo 3.4'te verilmiştir. Tablo ve şekil incelendiğinde, katalizör içerisindeki metallerin her odaklanılan bölüm için farklı yüzdelerde olduğu görülmekte ve homojen olmayan bir metal dağılımı gözlenmektedir.

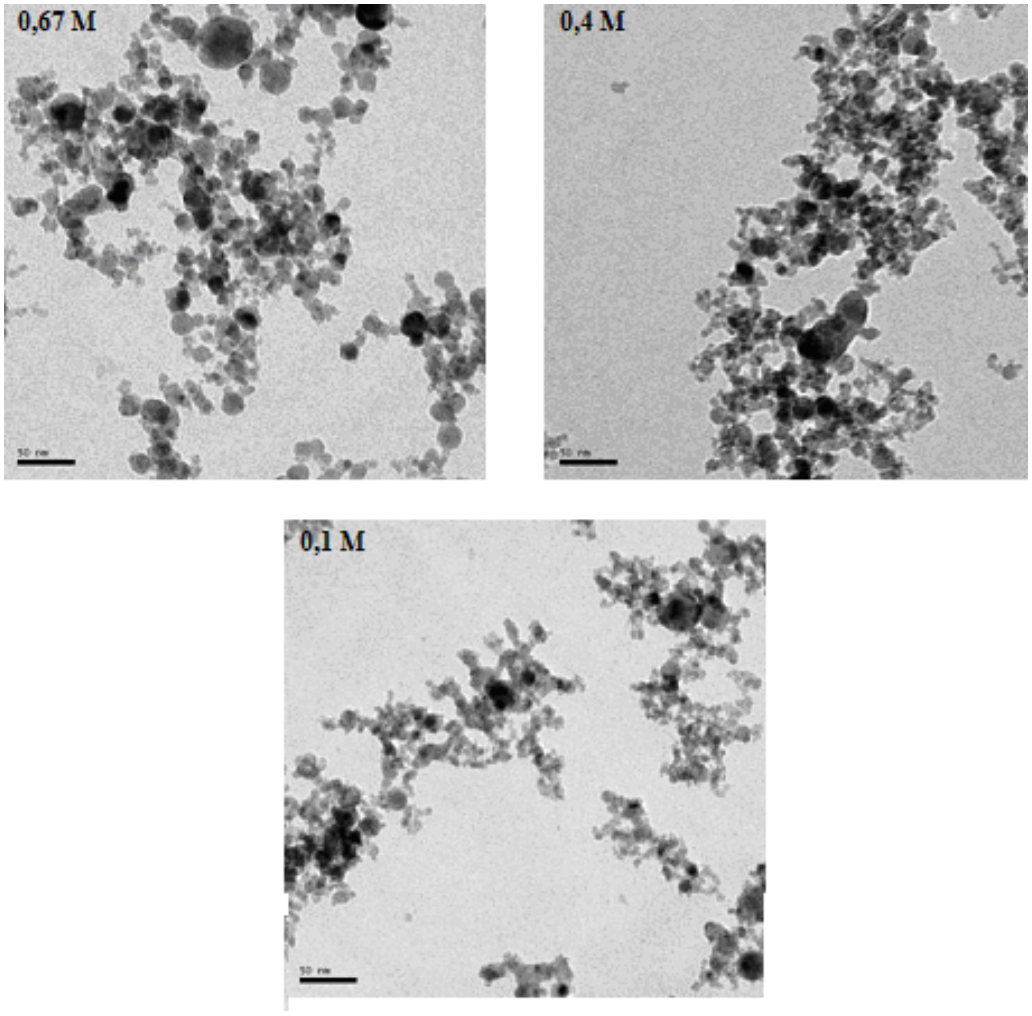
Tablo 3.4. La-Co katalizörünün TEM-EDS sonuçları

La-Co katalizörü	% Ağırlık	% Atomik	% Ağırlık	% Atomik	% Ağırlık	% Atomik
O	41,66	82,58	23,56	65,74	28,25	70,05
Co	13,21	7,11	22,24	16,85	24,41	16,43
La	45,14	10,31	54,19	17,41	47,34	13,52

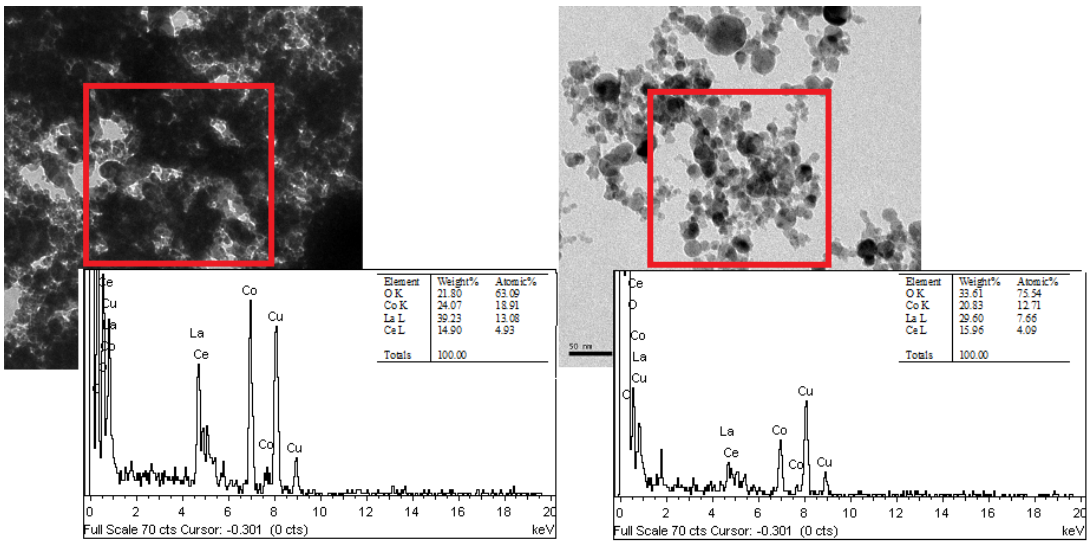


Şekil 3.19. La-Co katalizörlerinin TEM-EDS görüntüleri

La-Ce-Co katalizörünün TEM görüntüleri aşağıda verilmiştir (Şekil 3.20). TEM görüntüleri incelendiğinde derişim düştüğünde (0,67 M – 0,4 M) katalizör boyutunda küçülme olduğu görülmüştür. TEM-EDS sonuçlarında da katalizör içerisindeki metallerin her bölümde farklı yüzdelerde gözlenmesi ile heterojen bir dağılım elde edilmiştir.



Şekil 3.20. La-Ce-Co katalizörünün TEM görüntüleri (9 L/dk koşullarında)



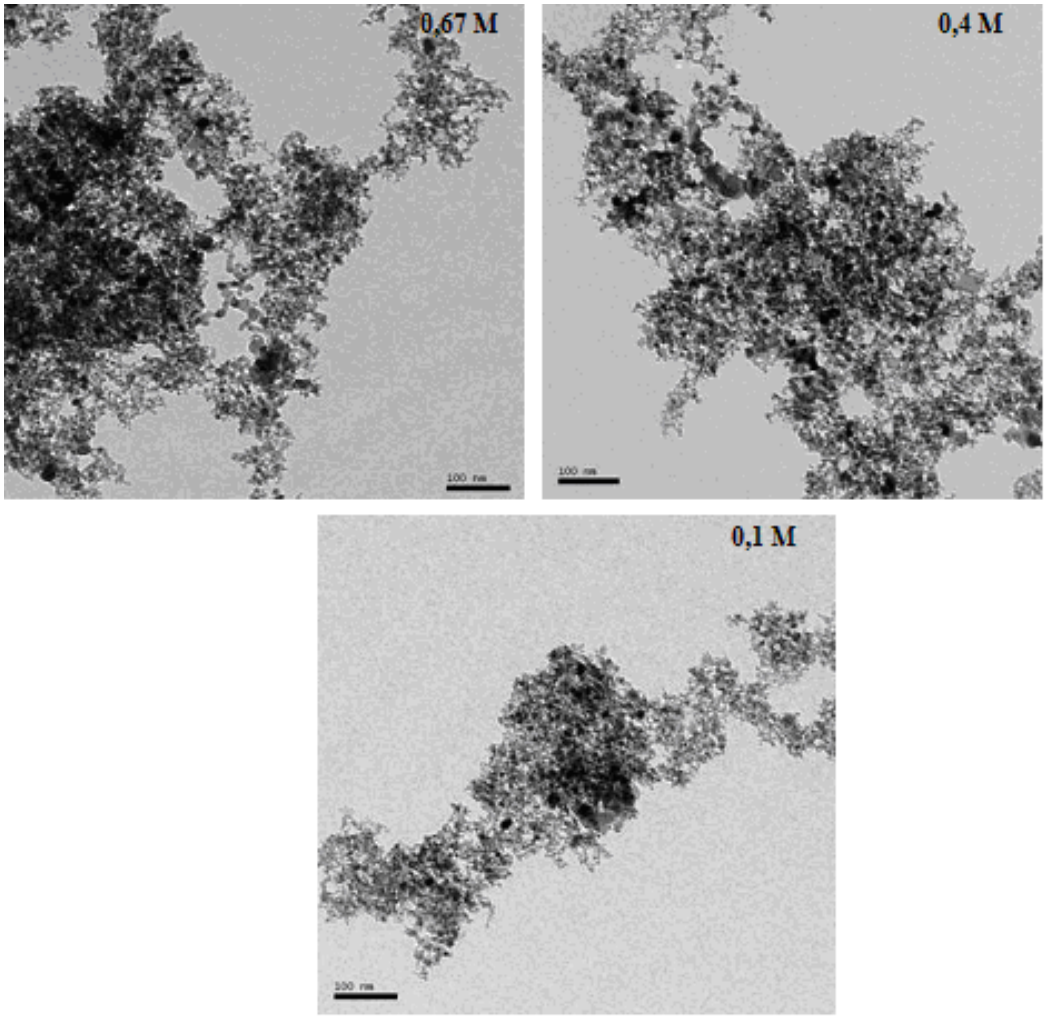
Şekil 3.21. La-Ce-Co katalizörlerinin TEM-EDS görüntüleri

Tablo 3.5. La-Ce-Co katalizörünün TEM-EDS sonuçları

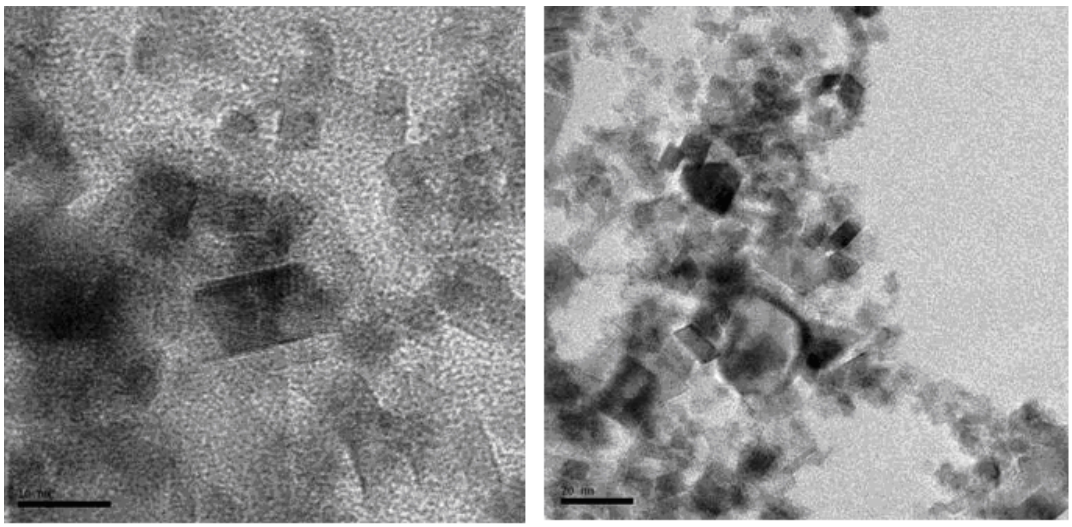
La-Ce-Co katalizörü	% Ağırlık	% Atomik	% Ağırlık	% Atomik	% Ağırlık	% Atomik
O	12,33	42,63	21,8	63,09	33,61	75,54
Co	41,68	39,11	24,07	18,91	20,83	12,71
La	30,94	12,32	39,23	13,08	29,6	7,66
Ce	15,04	5,94	14,9	4,93	15,96	4,09

FSP yöntemiyle sentezlenen La-Ce-Co primer taneciğin boyutu 2-20 nm aralığında değişmektedir. Literatür çalışmalarında, sol-jel yöntemi ile üretilen çalışmalarda La-Ce-Co katalizörünün boyutu 19-35 nm aralığında değişmektedir [134]. Daha evvel sol-jel ile yapılan çalışmalarımızda 30-120 nm çaplarında partiküller sentezlenmiştir [110,111].

Ce katalizörünün TEM görüntüleri Şekil 3.22 ve Şekil 3.23'de görülmektedir. Farklı derişimlerdeki katalizörlerin TEM görüntülerine bakılarak derişim düştükçe katalizör boyutunun düştüğü gözlenmektedir. TEM-EDS sonuçları Tablo 3.6'da verilmiş ve tablo incelendiğinde, metal dağılımının heterojen bir dağılımda olduğu görülmüştür. Ce katalizörünün tanecik boyutu 2-20 nm aralığındadır. FSP yöntemiyle yapılan başka bir çalışmada da Ce katalizörünün boyutu 4,1 nm'dir [139]. Ce katalizörü, birlikte çöktürme metodu ile üretildiğinde 30 nm katalizör boyutu gözlenmiştir [133].



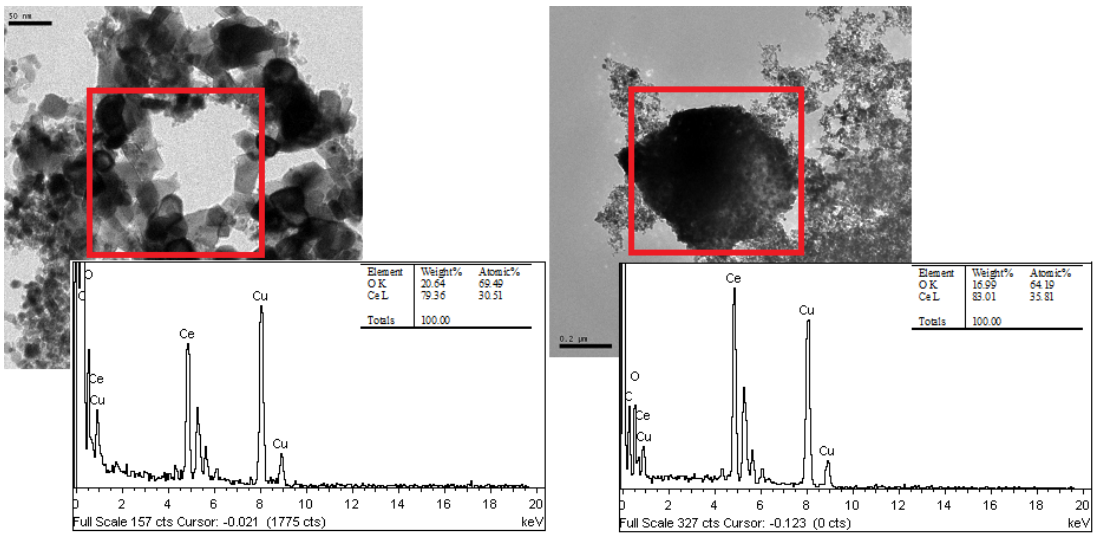
Şekil 3.22. Ce katalizörünün TEM görüntüleri (9 L/dk koşullarında)



Şekil 3.23. Ce katalizörünün sırasıyla 10 nm ve 20 nm ölçeğindeki TEM görüntüleri (0,4 M, 9 L/dk dağıtıcı gaz koşullarında)

Tablo 3.6. Ce katalizörünün TEM-EDS sonuçları

Ce katalizörü	% Ağırlık	% Atomik	% Ağırlık	% Atomik	% Ağırlık	% Atomik
O	20,64	69,49	16,99	64,19	21,73	70,86
Ce	79,36	30,51	83,01	35,81	78,27	29,14

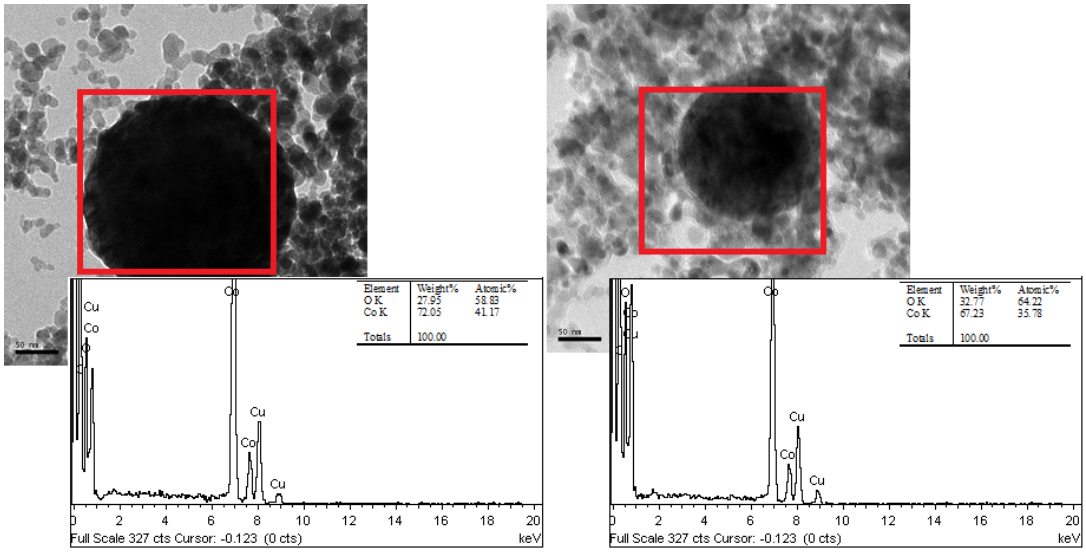


Şekil 3.24. Ce katalizörlerinin TEM-EDS görüntüleri

Co katalizörünün TEM görüntüleri aşağıda verilmektedir (Şekil 3.26). TEM görüntülerine bakıldığında derişimin düşmesiyle katalizör boyutunun küçüldüğü ve yapının homojen hal aldığı görülmektedir. Co katalizörün TEM-EDS görüntüleri ve sonuçları da Şekil 3.25'de ve Tablo 3.7'de verilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda, içerisindeki metal yüzdelerinin odaklanılan bölüme göre değiştiği ve heterojen bir metal dağılımının olduğu görülmektedir.

Tablo 3.7. Co katalizörünün TEM-EDS sonuçları

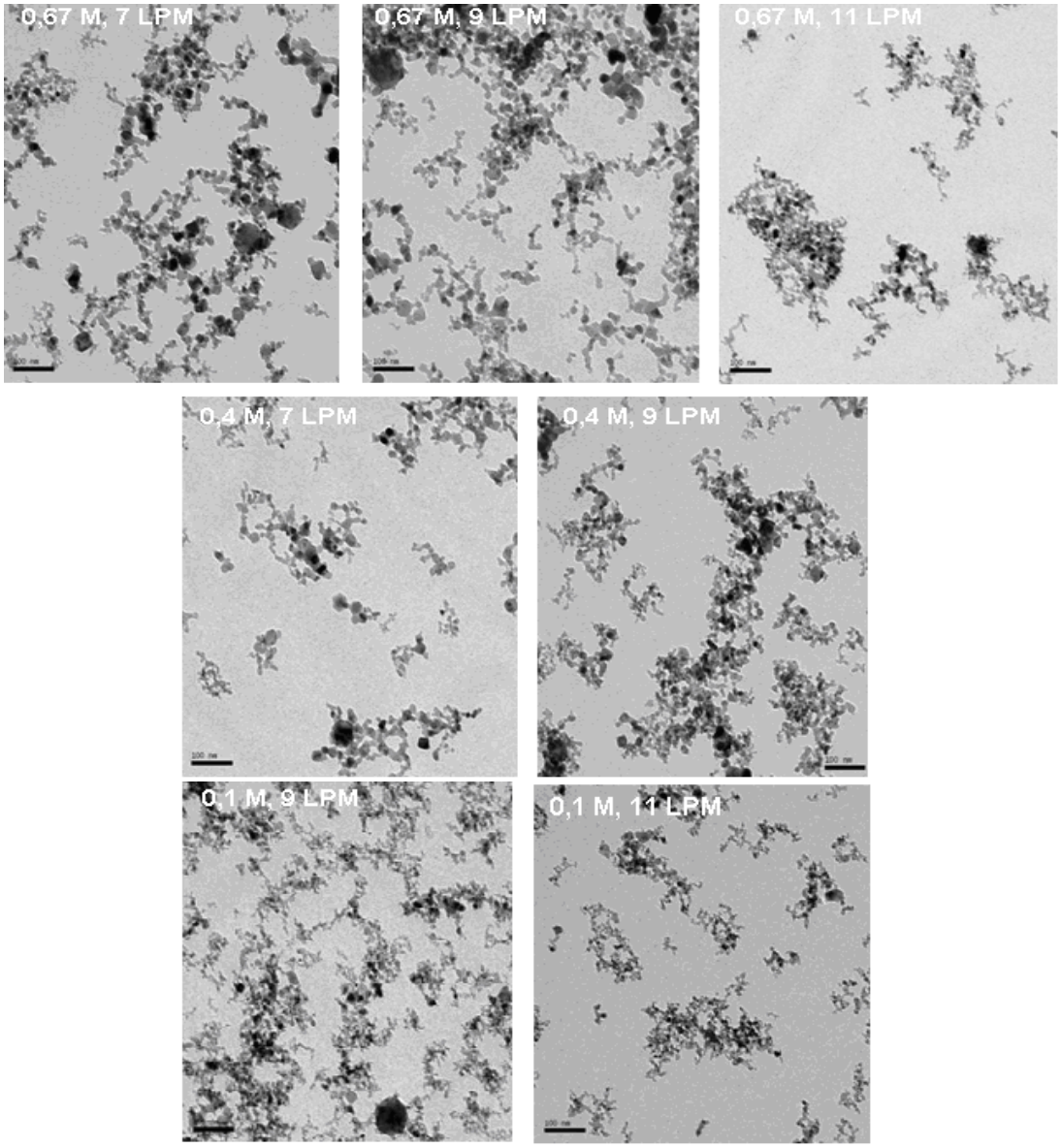
Co katalizörü	% Ağırlık	% Atomik	% Ağırlık	% Atomik	% Ağırlık	% Atomik
O	27,95	58,83	27,01	57,68	32,77	64,22
Co	72,05	41,17	72,99	42,32	67,23	35,78



Şekil 3.25. Co katalizörlerinin TEM-EDS görüntüleri

Derişim sabit tutulduğunda, örneğin 0,67 M derişimle yapılan çalışmalar incelenirse dağıtıcı gaz hızının 7 l/dk'dan 11 l/dk'ya artması ile Co katalizörünün tanecik boyutunda bir küçülme olduğu gözlenmektedir. Alev boyu dağıtıcı gaz hızının artmasıyla kısalmakta olduğundan tuzun alevde kalma süresi kısalır ve oluşan partiküller sinterleşmeye uğramadan filtreye ulaşır. Bu sebeple de yüksek dağıtıcı gaz hızlarında küçük partiküller elde edilmektedir.

Dağıtıcı gaz hızı sabit tutulduğunda, derişimin 0,67 M'dan 0,1 M'a azalmasıyla katalizörün tanecik boyutunda düşüş görülmektedir. Düşük derişimde çalışıldığında aleve gelen tuz miktarı azalacağından çarpışma sıklığı azalmakta ve dağıtıcı gazın etkisiyle daha kolay parçalanmaktadır. Bunun sonucunda da küçük boyutta partiküller sentezlenebilmektedir. Co katalizörünün TEM görüntülerinden yola çıkılarak ortalama katalizör boyutu 2-10 nm aralığında olduğu görülmektedir. Co katalizörü birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlendiğinde 116 nm boyutunda tanecikler görülmektedir [140].

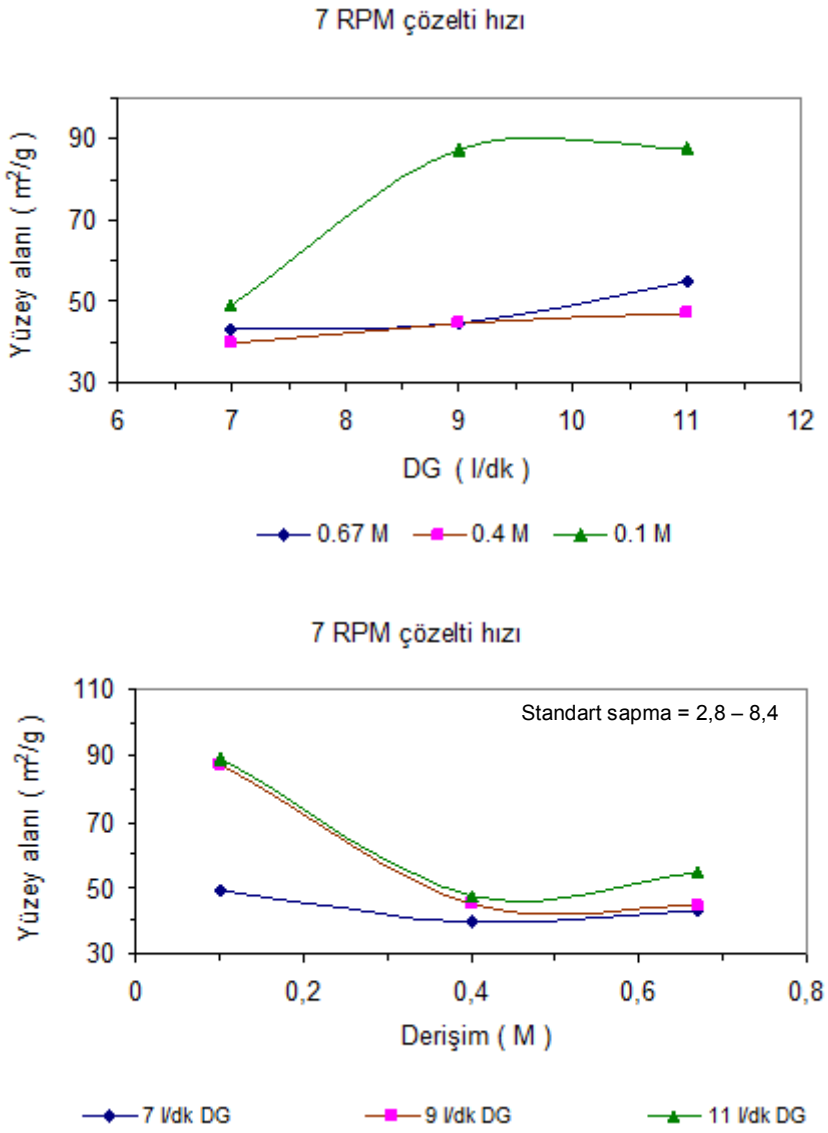


Şekil 3.26. Co katalizörünün TEM görüntüleri (100 nm ölçeğinde)

3.1.4. Yüzey alanı analiz sonuçları

FSP yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin XRD, SEM ve TEM analizleri yapılarak safsızlıkları, kristal yapısı, yüzey yapısı ve partikül boyuttları hakkında bilgi edinilmiştir. Son olarak da yüzey alanı analizleri (BET metot) yapılarak katalizörlerin yüzey alanları ve partikül çapları (d_{BET}) hakkında bilgi edinilecektir.

Katalizörlerin yüzey alanı FSP üretim sistemindeki değişkenlere bağlı olarak farklılık göstermektedir. Dağıtıcı oksijen gazının ve başlatıcı tuz derişiminin değişmesiyle yüzey alanı da değişme göstermiştir.



Şekil 3.27. La-Mn katalizörünün dağıtıcı gaz ve derişim ile yüzey alanı grafikleri

La-Mn katalizörlerinin yüzey alanı değişimleri aşağıda Şekil 3.27'de verilmiştir. Grafiklerden yola çıkarak, farklı derişimlerdeki La-Mn katalizörünün yüzey alanı dağıtıcı gaz hızının artmasıyla artmıştır. Gaz sisteme 7 l/dk hızında gönderildiğinde katalizörün yüzey alanı 50 m^2/g iken, hız 11 l/dk'ya artırıldığında yüzey alanı 90 m^2/gr'a kadar artmıştır (0,1M koşulunda). Bu durum, düşük hızda gönderilen dağıtıcı gazın, aleve gelen başlatıcı tuzun yeteri kadar dağılmasını sağlayamaması ve tuzun alevde uzun süre kalarak sinterleşmesi ve bu sebepten de yüzey alanı düşük tanecikler oluştuğu şeklinde yorumlanmıştır. Dağıtıcı gaz hızı artıkça, alev boyunda kısalma görülmüş ve dolayısıyla da başlatıcı tuzun alevde kalma süresi kısalmış, böylece, daha küçük boyutta ve daha yüksek yüzey alanına sahip partiküller

oluşmuştur. Bu çıkarım FSP literatürü ile de uyumludur [80]. Literatürde SiO_2 üretilen bir çalışmada, HMDSO/etanol karışımı çözeltisinin dağıtıcı oksijen gazı 1,7 l/dk hızından 3,2 l/dk hızına yükseldiğinde yüzey alanı 233 m^2/g'dan 315 m^2/g'a yükselmiştir [67]. Aynı konsantrasyonda, yüksek dağıtıcı gaz hızında yüksek yüzey alanına sahip partiküller sentezlenebileceği literatürle de desteklenmektedir.

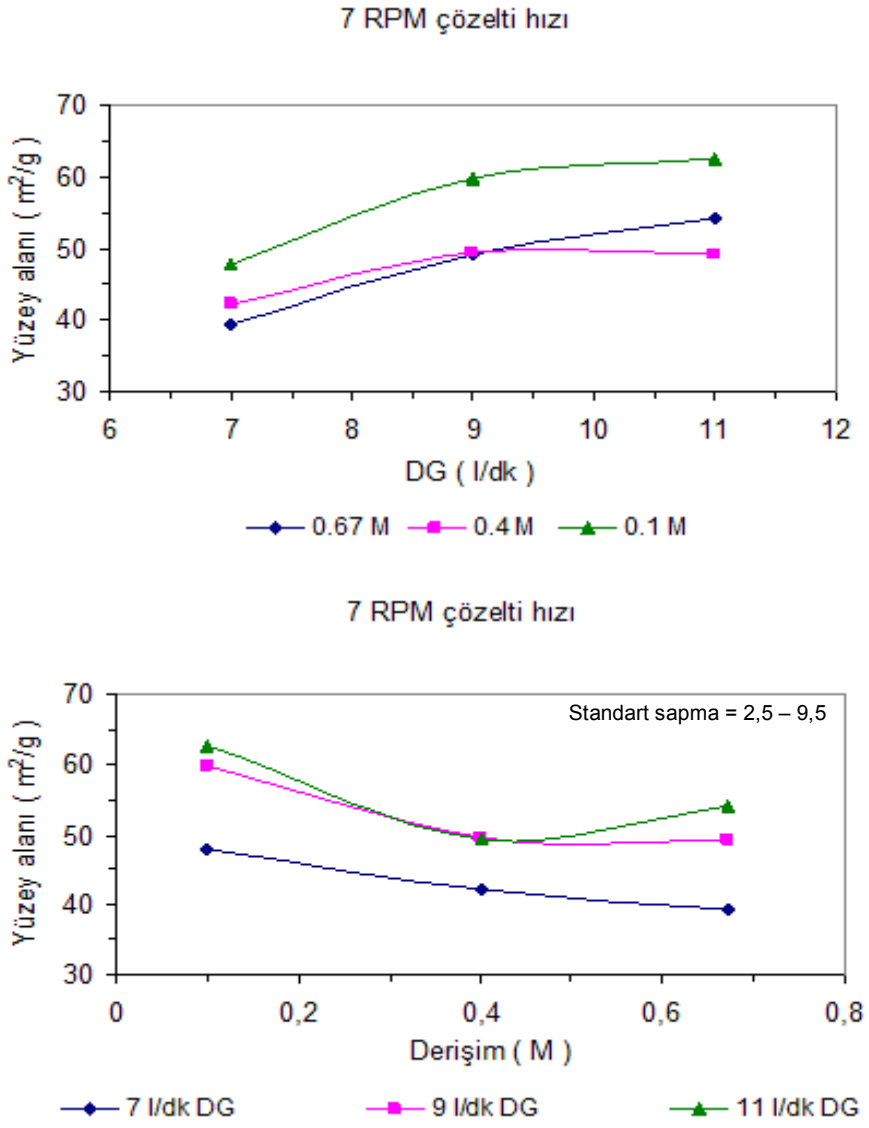
Yüksek konsantrasyondaki çözeltilerle üretim hızı arttırılabilir, böylece zamandan, solventten, sistemde kullanılan gazlardan tasarruf edilmiş olur. Fakat konsantrasyonu arttırmak, grafiklere bakıldığında, yüzey alanınında dikkate değer düşüşlere sebep olmaktadır ve üretilen tozlar katalitik amaçlı kullanılacaksa bu istenmeyen bir durumdur. Yüzey alanının düşmesinin sebebi ise, alev içinde başlatıcı tuz konsantrasyonunun artması dolayısıyla çarpışma hızlarının ve bunun sonucunda da sinterleşmenin artması olduğu düşünülmektedir.

La-Mn katalizörlerinin yüzey alanı 39-88 m^2/g aralığında değişmektedir. Sol-gel yöntemiyle üretilen La-Mn katalizörünün yüzey alanı 21 m^2/g [141], alev hidroliz tekniğiyle üretilen katalizörün de 15-22 m^2/g [96] aralığında değişmektedir. Daha evvel sol-jel ile yapılan çalışmanın sonucunda ise katalizörün yüzey alanı 9,79 m^2/g olarak görülmüştür [109].

FSP yöntemiyle elde edilen katalizör diğer yöntemlere göre yüksek yüzey alanına sahiptir. Bunun katalitik yanma reaksiyonlarında sağlayacağı avantaj açıktır.

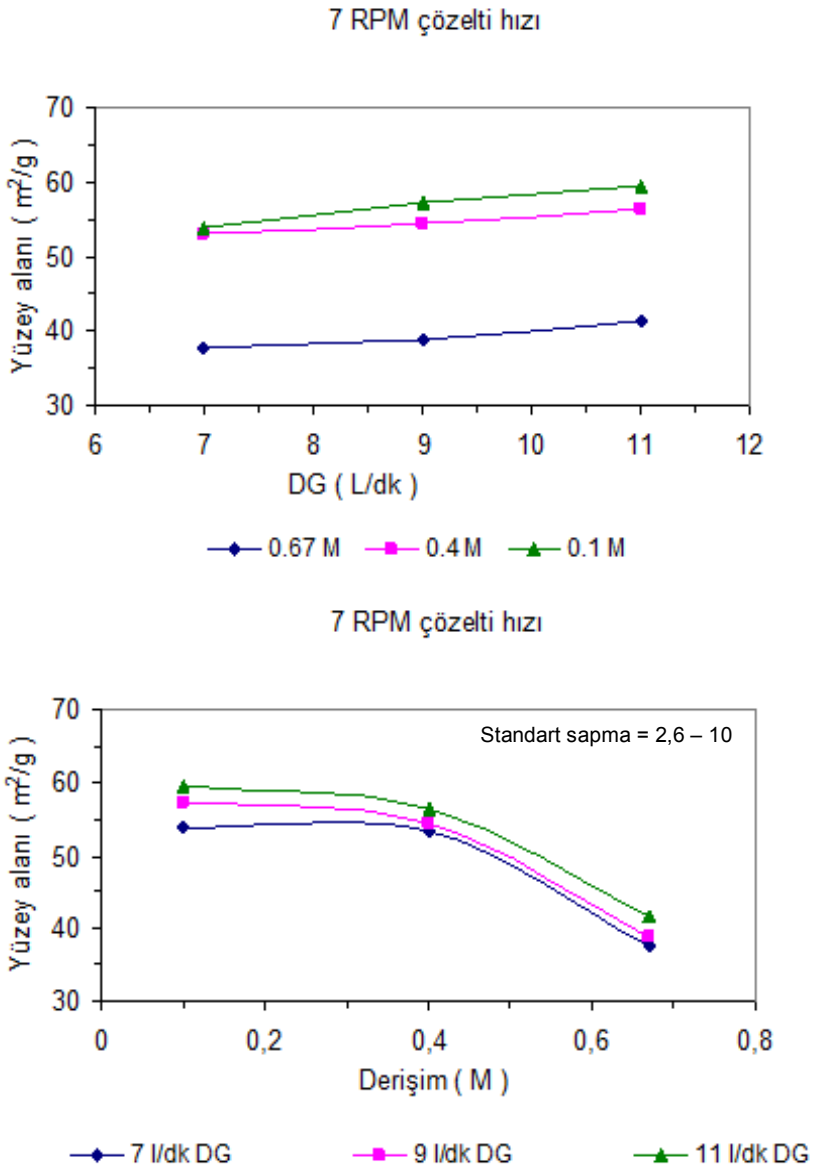
La-Ce-Mn katalizörünün derişim ve dağıtıcı gaz hızıyla yüzey alanının değişimi Şekil 3.28'de verilmiştir. Grafikler incelendiğinde, dağıtıcı gaz hızı artışının yüzey alanında artışa, derişim artışının ise düşüşe sebep olduğu görülmektedir. Bu sonuç yukarıdaki bileşim ve literatür ile de uyumludur [142].

FSP yöntemiyle üretilen La-Ce-Mn katalizörü için yüzey alanı 39-62 m^2/g aralığındadır. Sol-gel metoduyla üretildiğinde katalizörün yüzey alanı 27,7 m^2/g olarak elde edilmiştir [134].



Şekil 3.28. La-Ce-Mn katalizörünün dağıtıcı gaz ve derişim ile yüzey alanı grafikleri

Sonuç olarak, La-Mn katalizörüne seryum ilavesi düşük derişimlerde çalışıldığında katalizörün tanecik boyutunu bir miktar arttırdığı, ve yüzey alanını da az miktarda düşürdüğü gözlenmiştir. La-Mn katalizörünün yüzey alanı 39-88 m^2/g aralığında (standart sapma: 2,8 – 8,4) değişirken La-Ce-Mn katalizörünün yüzey alanı 39-62 m^2/g (standart sapma: 2,5 – 9,5) aralığındadır. (Aynı koşullarda farklı üretimlerin standart sapmalarıdır.)



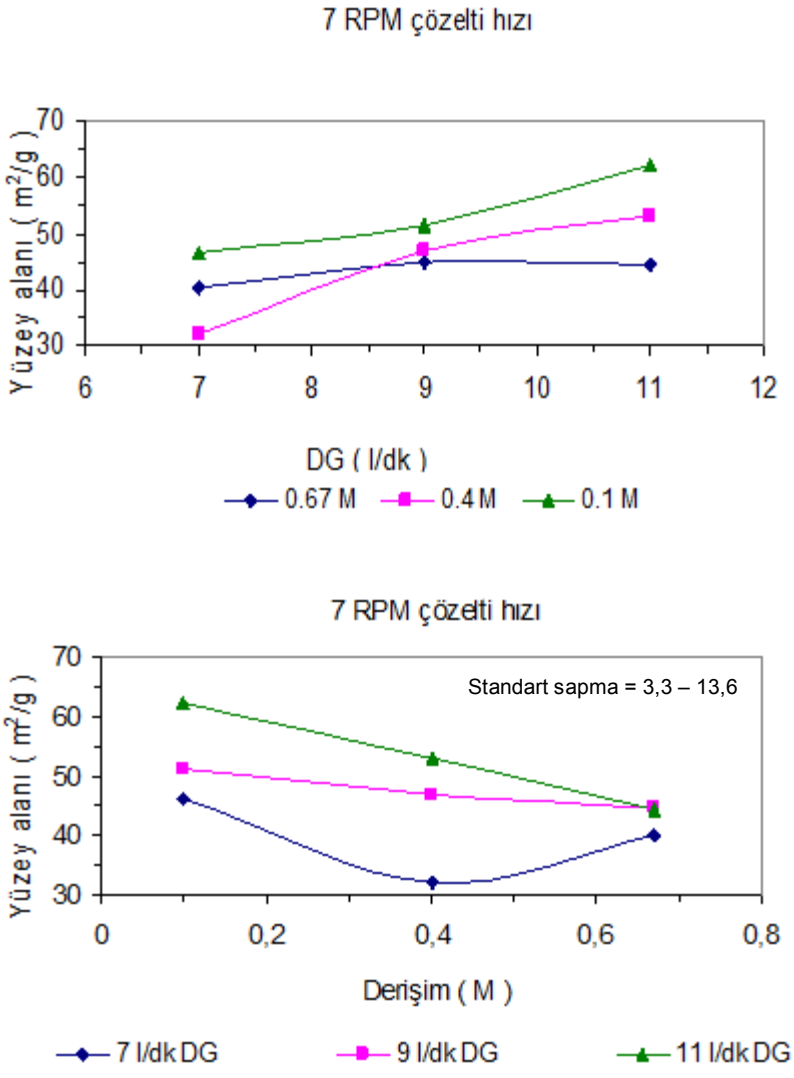
Şekil 3.29. La-Co katalizörünün dağıtıcı gaz ve derişim ile yüzey alanı grafikleri

La-Co katalizörünün yüzey alanı grafikleri Şekil 3.29'da verilmiştir. İlk grafik incelendiğinde, üretim aşamasında dağıtıcı oksijen hızı artırılırsa yüzey alanının da artacağı görülmüştür. Diğer grafikte de derişim etkisi incelenmiş ve derişim 0,1 M olduğunda daha yüksek yüzey alanı gözlenmiş olup derişimin artıkça yüzey alanının azaldığı görülmüştür.

Bu grafiklere bakarak yüzey alanının 37 - 60 m^2/g aralığında değişmekte olduğu görülmektedir. Literatür çalışmalarında, sol-jel yöntemiyle yapılan çalışmalarda 8 m^2/g [116], alev hidrolizi ile yapılan çalışmalarda ise 17,9 m^2/g [97] yüzey alanları

elde edilmiştir. FSP yöntemiyle elde edilen katalizörün yüzey alanı diğer yöntemlere göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Daha evvel yapılan çalışmalarımızda sol-jel yöntemi kullanılarak 1,327 m^2/g yüzey alanına sahip La-Co katalizörleri sentezlenmiştir [109].

La-Ce-Co katalizörünün yüzey alanı grafikleri aşağıda Şekil 3.30'da gösterilmiştir. Grafikler incelendiğinde dağıtıcı oksijen hızı artıkça yüzey alanının artığı gözlenmiştir.



Şekil 3.30. La-Ce-Co katalizörünün dağıtıcı gaz ve derişim ile yüzey alanı grafikleri

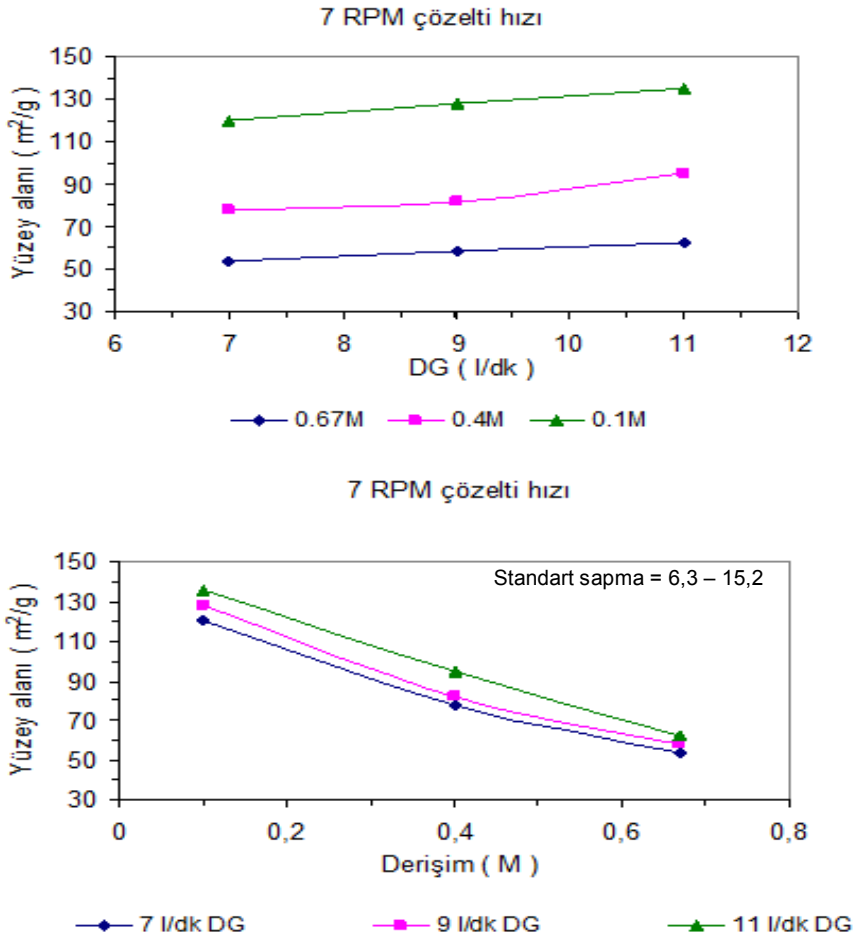
Yüksek dağıtıcı gaz hızlarında çalışıldığında, partiküller alev boyunun kısalmasıyla alevde daha kısa süre kalacağından sinterleşme gerçekleşmemekte ve dolayısıyla

yüzey alanı yüksek partiküller sentezlenmektedir. Bu sebeple, yüksek derişimlerde dahi, dağıtıcı gaz hızı yüksek tutulduğunda yüzey alanının arttığı görülmekte, dolayısıyla üretilen tozların yüzey alanının ve üretim hızının yüksek olmasının gerektiği durumlarda, dağıtıcı gaz hızını arttırarak bu koşulun sağlanabileceği görülmektedir.

Derişim düştükçe yüzey alanında bir artış görülmektedir. Dağıtıcı gaz hızının 7 l/dk olduğu koşullarda, derişim 0,1 M'den 0,4 M'a yükseldiğinde yüzey alanında düşüş gözlenmiş olup, ancak, derişimin 0,67 M'a yükselmesinde artış gözlenmektedir. Bunun sonucunda, 0,67 M ve 7 l/dk çalışma koşullarında çalışıldığında elde edilen katalizörün yüzey alanında sapma olduğu söylenebilir. Genellemeden sapmanın deneysel olduğu düşünülerek üretimler tekrarlanmış, ve standard sapma 3,3-13,6 aralığında bulunmuştur. Bu sonuçlara dayanarak, yüzey alanının bileşimden bağımsız olarak üretim koşullarına göre değiştiği görülmektedir.

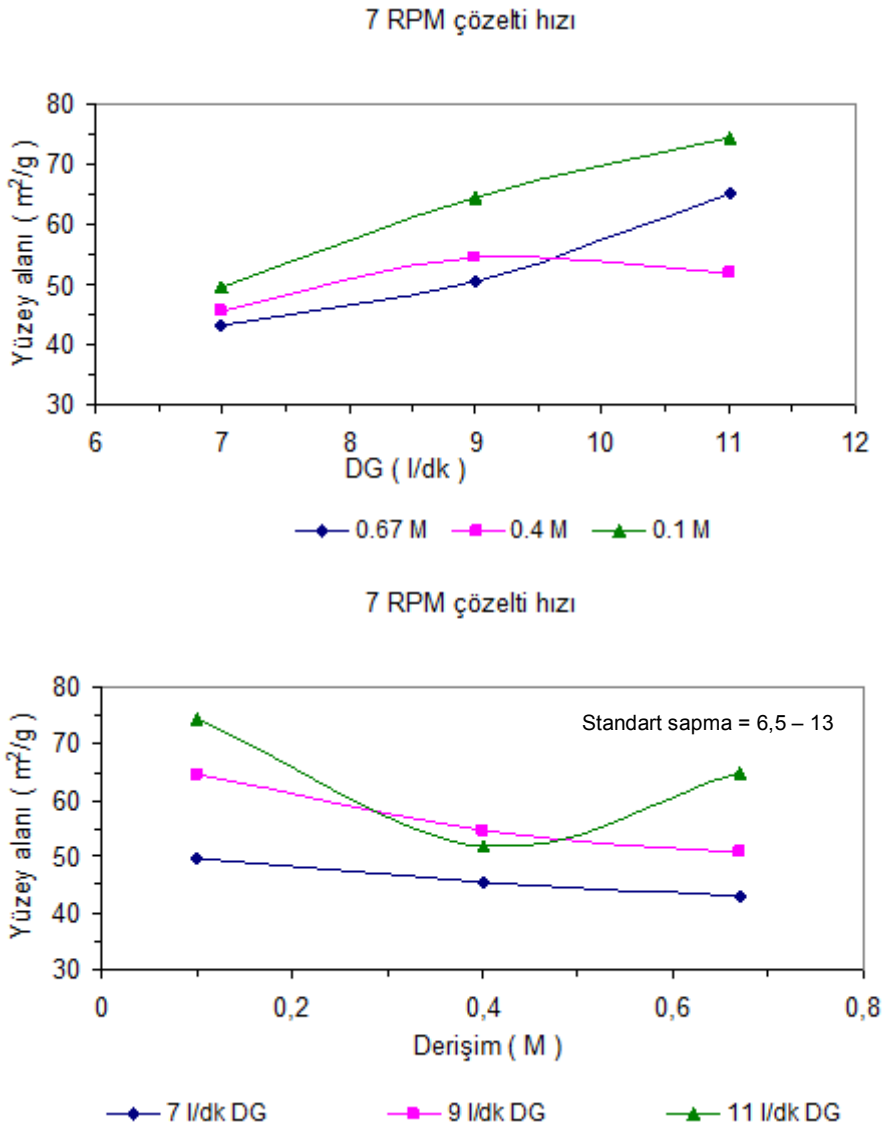
FSP ile üretilen La-Ce-Co katalizörünün yüzey alanı aralığı 32-64 m^2/g dır. Literatürde başka bir metotla (sol-jel) üretildiğinde ise yüzey alanı 14,3 m^2/g olarak görülmüştür [134]. Daha önce sol-jel ile yapılan çalışmalarımızda La-Ce-Co katalizörünün yüzey alanı 8,7 – 16,8 m^2/g olarak görülmüştür [111]. FSP yöntemiyle elde edilen katalizörün yüzey alanı diğer üretim yöntemlerine göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Ce katalizörünün yüzey alanının derişim ve dağıtıcı oksijen gaz hızıyla değişimi aşağıdaki grafiklerde verilmiştir (Şekil 3.31). Yüzey alanı, dağıtıcı oksijen hızının artmasıyla artmakta ve derişimin artmasıyla da azalmaktadır. Bu çalışmada, Ce katalizörünün yüzey alanının 54 - 135 m^2/g aralığında olduğu görülmektedir. Grafikler incelendiğinde, çok yüksek yüzey alanları elde edilmiş, malzemenin yüzey alanının derişime bağlılığının, dağıtıcı gaz hızına bağlılığından daha fazla olduğu görülmüştür.



Şekil 3.31. Ce katalizörünün dağıtıcı gaz ve derişim ile yüzey alanı grafikleri

Co katalizörünün yüzey alanı grafikleri aşağıda Şekil 3.32'de verilmektedir. Grafikler incelendiğinde her derişim için dağıtıcı gaz hızı artıkça yüzey alanında da artış gözlenmiştir. Derişimin etkisine bakıldığında ise derişimin artmasıyla yüzey alanı düşmüştür ve en düşük derişim (0,1 M) ile çalışıldığında yüksek yüzey alanları elde edilmiştir. Bu grafiklerde, katalizörün 4 M, 11 l/dk koşulunda bir sapma olduğu gözlenmekte ve bu sapma deneysel hata olarak değerlendirilmektedir. Bu çalışmadaki standart sapma 6,5 - 13 aralığında görülmektedir.



Şekil 3.32. Co katalizörünün dağıtıcı gaz ve derişim ile yüzey alanı grafikleri

FSP ile sentezlenen Co katalizörü için elde edilen yüzey alanı 45 - 74 m^2/g aralığında olduğu görülmektedir. Literatürdeki farklı üretimlerle kıyaslandığında, birlikte çöktürme yöntemiyle 5 m^2/g [133] yüzey alanında Co katalizörü elde edilmiş olup sol-jel yöntemiyle ise 3,6 m^2/g [116] katalizör elde edilmiştir. FSP yöntemiyle elde edilen Co katalizörünün yüzey alanı diğer yöntemlere göre oldukça yüksek değerlerde olduğu görülmektedir.

Bu çalışmada, sentezlediğimiz katalizörlerin yüzey alanları ve teorik yoğunlukları ($\rho_{La\text{-}Co}$, $_{La\text{-}Ce\text{-}Co}$= 7,29 g/cm^3, ρ_{Co}= 60,8 g/cm^3, ρ_{Ce} =7,21 g/cm^3) bilindiği takdirde d_{BET} partikül çapları kolaylıkla hesaplanabilmektedir. Hesaplanan partikül çapları Tablo

3.8'de verilmiştir. Tablo incelendiğinde partikül çapları 7 ie 26 nm aralığında değişmekte olduğu görülmektedir.

Tablo 3.8. Katalizörlerin hesaplanan d_{BET} çapları

	d_{BET} (nm)			
Çalışma Koşulları	La-Co	La-Ce-Co	Co	Ce
0,67M 7 l/dk	21,8	20,5	23	15,4
0,67 M 9 l/dk	21,2	18,4	19,5	14,3
0,67 M 11 l/dk	19,8	18,6	15,2	13,3
0,4 M 7 l/dk	15,5	25,6	21,8	10,7
0,4 M 9 l/dk	15,2	17,5	18	10,2
0,4 M 11 l/dk	14,6	15,5	19	8,8
0,1 M 7 l/dk	15,3	17,8	15	7
0,1 M 9 l/dk	14,4	16	13,3	6,5
0,1 M 11 l/dk	13,9	13,2	13,3	6,1

Farklı karakterizasyon yöntemleriyle hesaplanan partikül çapları karşılaştırıldığında, katalizörlerin d_{XRD} çapları 9 - 22 nm aralığında, d_{BET} çapları da 7 - 26 nm aralığında değişmekte olduğu görülmüştür. TEM'deki partıkül çapları 2 – 20 nm arasında değiştiği göz önüne alınırsa bu sonuçların birbirine yakın oldukları söylenebilir. Buradaki en doğru ve güvenilir sonucu TEM partikül çapları (d_{TEM}) vermektedir. BET partikül çapının biraz büyük çıkmasının sebebi de hesaplarda aglomerasyon olmadığı kabulu yapılmasıdır. TEM görüntülerine bakıldığında aglomerasyon olduğu görülmektedir. Bu sebeple de katalizör boyutu biraz büyük çıkmıştır.

Yukarıda La-Mn, La-Ce-Mn, La-Co, La-Ce-Co, Ce ve Co katalizörlerinin karakterizasyon test sonuçları verilmiş ve bu sonuçların derişim ve dağıtıcı oksijen gazı hızıyla nasıl etkilendiği incelenmiştir. SEM ve TEM görüntülerinde de görüldüğü gibi, FSP sisteminde yüksek derişimlerde çalışıldığında, alev ortamına gelen başlatıcı tuz miktarının fazla olması, bu tuzların çarpışma sıklığının artması ve dağıtıcı gazın yeteri kadar parçalayamaması gibi sebeplerden dolayı daha büyük boyutta partiküller elde edilmiştir. Yüksek dağıtıcı gaz hızlarında çalışıldığında ise alev boyu kısalarak tuzun yüksek sıcaklıktaki alev ortamında kalma süresi azalmış ve partiküller sinterleşmeye uğramadan küçük boyutlarda sentezlenebilmiştir. TEM görüntüleri sonucunda, FSP yöntemiyle sentezlenen bu katalizörlerin tanecik boyutu genel olarak 2 - 20 nm aralığındadır.

Yüzey alanı analiz sonuçları genel olarak incelendiğinde, FSP yöntemiyle 37 - 135 m^2/g aralığında yüksek yüzey alanına sahip katalizörler elde edilmiştir. Derişim ve dağıtıcı gaz hızının yüzey alanına etkisine bakıldığında, düşük derişim ve yüksek dağıtıcı gaz hızı koşullarında çalışıldığında daha küçük boyutta partiküller sentezlenmiş ve daha yüksek yüzey alanları elde edilmiştir.

3.2. Aktiflik Test Sonuçları

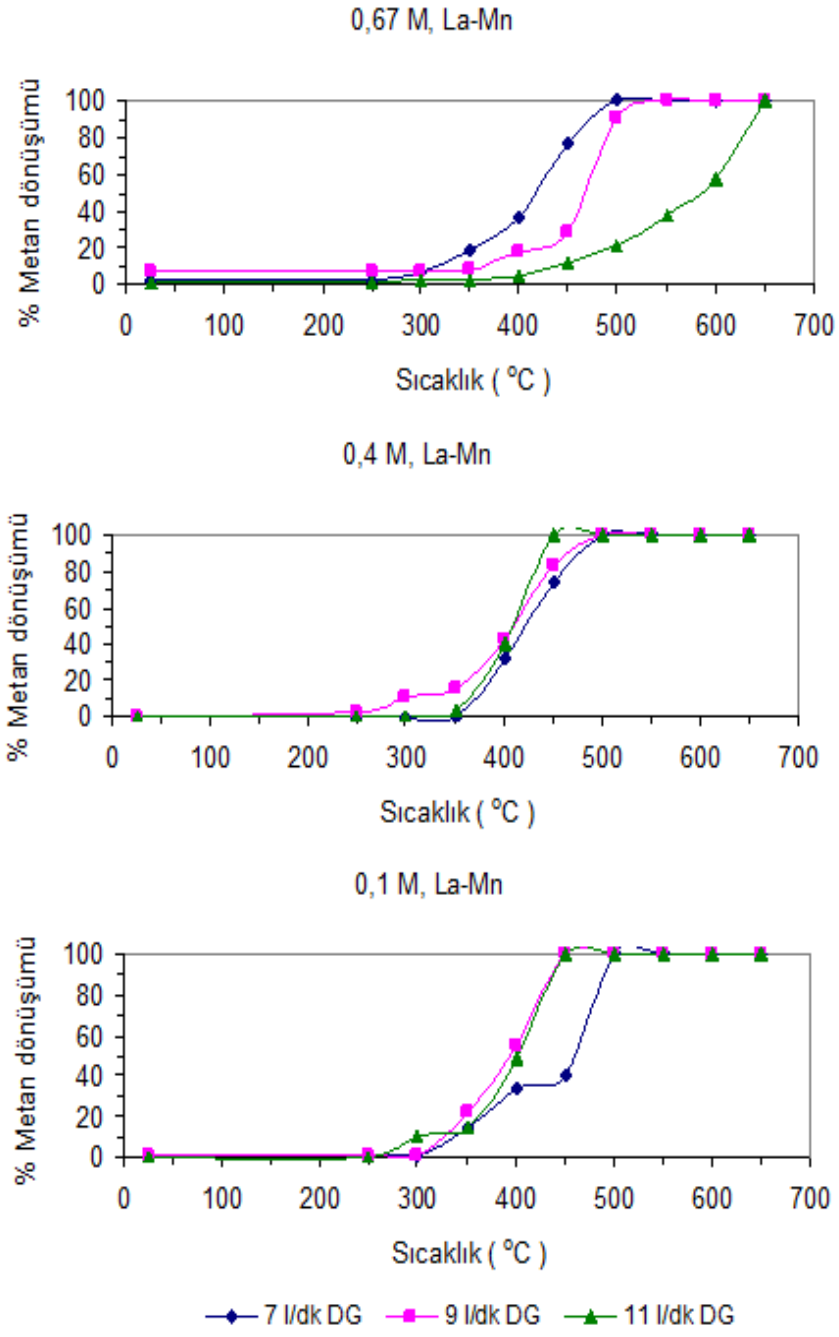
Önceki bölümde, metan yanmasında kullanmak üzere üretilen nano-katalizörlerin karakterizasyon testleri ve sonuçları verilmiştir. Bu bölümde de, özellikleri bilinen bu katalizörler metanın katalitik yanmasında kullanılarak aktiflikleri hakkında bilgi edinilecektir.

3.2.1. La-Mn katalizörü aktiflik testi

Metanın katalitik yanmasında, farklı dağıtıcı oksijen gaz hızı ve derişimlerde hazırlanmış La-Mn katalizörünün metan dönüşümleri aşağıdaki grafiklerde verilmiştir (Şekil 3.33). Bu grafikler yardımıyla T_{50} ve T_{100} sıcaklıkları belirlenmiştir (Tablo 3.9). La-Mn katalizörünün T_{50} sıcaklıkları ortalama 400 - 460 ^oC aralığında, T_{100} sıcaklıkları ise 450 – 525 ^oC aralığında olduğu görülmektedir. Bu çalışmalar, üç kez tekrarlanarak standart sapmaları belirlenmiş ve dönüşmedeki sapma 2,95 - 15,00 aralığında bulunmuştur. Başka bir deyişle, La-Mn katalizörünün % metan dönüşümünde 2,95 ile 15,00 aralığında sapma gözlenebilmektedir.

Aşağıda verilen grafiklere bakılarak, 0,67 M ve 11 L/dk çalışma koşullarında çalışılan katalizörde diğerlerine bakarak deneysel hatadan kaynaklı bir sapma olduğu söylenebilir. La-Mn katalizörü ile farklı derişimlerde çalışıldığında, bazı durumlarda derişim etkisinin olduğu görülmezken, bazı durumlarda da düşük derişimde az da olsa daha düşük metan dönüşüm sıcaklıkları elde edilmiştir. Yüksek dağıtıcı gaz hızlarında çalışıldığında da metan dönüşüm sıcaklıklarının düşük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, bu koşullarda sentezlenen katalizörün yüzey alanının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Katalizörün yüzey alanı, katalitik yanma prosesinde önemli bir etkendir [74, 101]. Küçük boyutlarda yüksek yüzey alanına sahip katalizörler metanın katalitik yanmasında kullanıldığında düşük sıcaklıklarda

dönüşme vermekte olduğu görülmektedir. Bu nedenle, yüzey alanı artıkça katalizörün etkinliği de artmaktadır.



Şekil 3.33. La-Mn katalizörünün sıcaklık – metan dönüşümü grafikleri

Tablo 3.9. La-Mn katalizörünün metan dönüşüm sıcaklıkları

La-Mn Metan dönüşüm sıcaklıkları	7 l/dk		9 l/dk		11 l/dk	
	T_{50} (°C)	T_{100} (°C)	T_{50} (°C)	T_{100} (°C)	T_{50} (°C)	T_{100} (°C)
0,67 M	410	500	460	525	590	650
0,4 M	420	500	400	500	400	450
0,1 M	460	500	400	450	400	450

Katalizör hazırlama yöntemi, katalizör yapısını ve özelliklerini buna bağlı olarak da katalitik aktifliği önemli derecede etkilemektedir. Bu çalışmada, FSP yöntemiyle ve diğer yöntemlerle elde edilen La-Mn katalizörünün metan dönüşüm sıcaklıkları Tablo 3.10'da verilerek karşılaştırılmıştır. Tablo incelendiğinde FSP yöntemi ile diğer yöntemlere oranla metanın katalitik yanmasında kullanılacak daha aktif katalizörler sentezlenebildiği görülmektedir.

Tablo 3.10. La-Mn katalizörünün aktiflik karşılaştırması

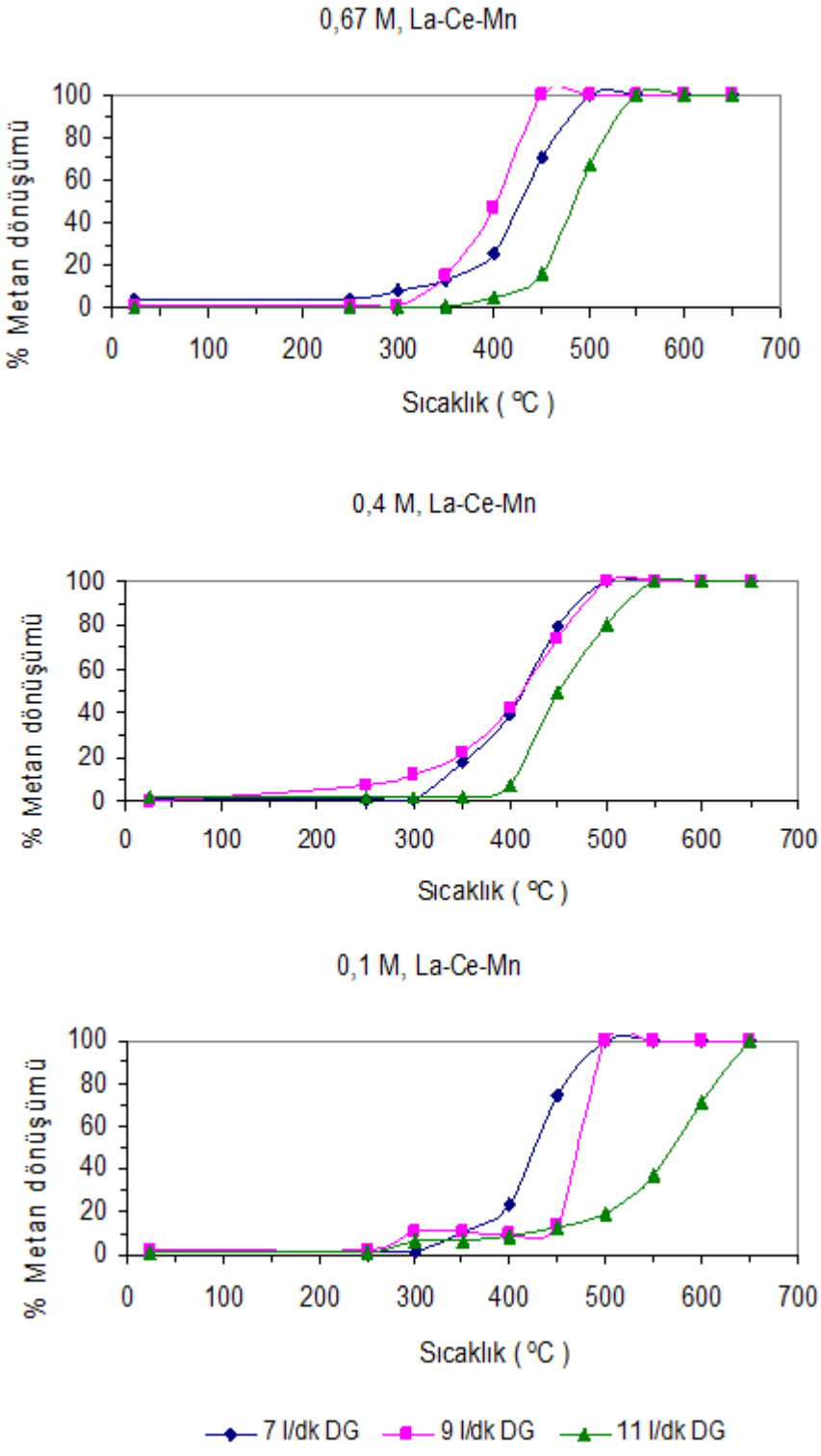
Üretim yöntemi	**T_{50} (°C)**	**T_{100} (°C)**	**Referans**
Sol-jel	450	600	138
Sol-jel	426	550	109
Birlikte çöktürme	606	686	143
Alev hidrolizi	489	605	97
Alev sprey pirolizi	400-460	450-525	Bu çalışma

3.2.2. La-Ce-Mn katalizörü aktiflik testleri

La-Ce-Mn katalizörünün metan dönüşüm grafikleri aşağıda Şekil 3.34'de verilmiştir. Farklı derişim ve dağıtıcı gaz hızında hazırlanan katalizörlerin T_{50} ve T_{100} sıcaklıkları

grafikler yardımıyla belirlenmiştir. La-Ce-Mn katalizörünün T_{50} sıcaklıkları ortalama 400 - 490 ^{o}C aralığında, T_{100} sıcaklıkları 450 – 550 ^{o}C aralığında görülmektedir. Tablo 3.11 incelendiğinde derişim ve dağıtıcı gaz hızının değişimiyle katalizörün aktifliğinde pek bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. La-Mn ve La-Ce-Mn katalizörlerinin 11 l/dk çalışma koşullarında elde edilen veriler standart sapmanın dışına çıktığından, değerlendirmeye alınmamıştır. La-Ce-Mn katalizörü için standart sapma 2,36 - 9,86 aralığında değişmektedir.

Bir önceki çalışma olan La-Mn katalizörünün T_{50} sıcaklıkları ortalama 400 - 460 ^{o}C, T_{100} sıcaklıkları ise 450 – 525 ^{o}C aralığında olarak belirlenmişti. Bu çalışma ile karşılaştırıldığında seryum ilavesi La-Ce-Mn katalizörünün aktifliğini az da olsa düşürmüştür. Karakterizasyon testleri sonucunda düşük yüzey alanına sahip olan bu katalizörün düşük aktiflik göstermesi öngörülmüştür. Bunun sebebi, La-Ce-Mn katalizörünün CeO_2 fazı varlığından kaynaklanmakta olduğu düşünülebilir. Bu sonucu yorumlayabilmek için Ce katalizörünün de aktifliğini bilmek gerekir. Bu nedenle aşağıda Ce katalizörünün de aktiflik testine yer verilecektir.



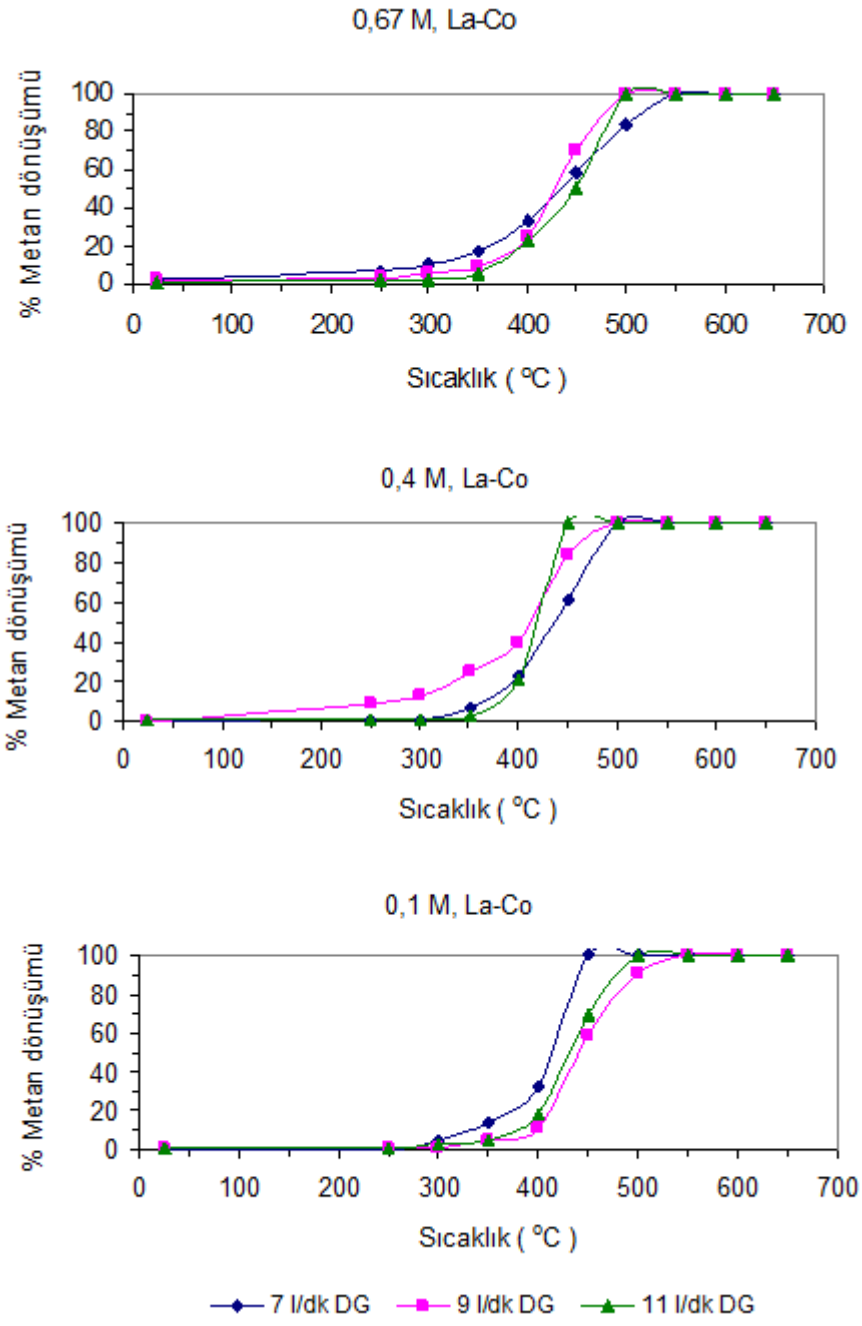
Şekil 3.34. La-Ce-Mn katalizörünün sıcaklık – metan dönüşümü grafikleri

Tablo 3.11. La-Ce-Mn katalizörünün metan dönüşüm sıcaklıkları

La-Ce-Mn Metan dönüşüm sıcaklıkları	7 l/dk		9 l/dk		11 l/dk	
	T_{50} (^{o}C)	T_{100} (^{o}C)	T_{50} (^{o}C)	T_{100} (^{o}C)	T_{50} (^{o}C)	T_{100} (^{o}C)
0,67 M	430	500	400	450	490	550
0,4 M	410	500	410	500	450	500
0,1 M	425	500	475	500	570	650

3.2.3. La-Co katalizörü aktiflik testleri

La-Co katalizörünün aktiflik testleri sonucunda çıkan grafikler (Şekil 3.35) yardımıyla katalizörün T_{50} ve T_{100} sıcaklıkları Tablo 3.12'de verilmiştir. Dağıtıcı oksijen hızının ve derişimin değişmesiyle katalizörün T_{50} sıcaklıklarında hemen hemen bir değişme olmadığı görülmektedir. T_{50} sıcaklıkları 410 – 450 ^{o}C aralığında değişmektedir. Tam dönüşmenin gerçekleştiği T_{100} sıcaklıkları ise 450 – 550 ^{o}C aralığındadır. Bu çalışmada, standart sapma 2,77 - 5,67 aralığında bulunmuştur. Böylece, metan dönüşümünde % 2,77 ile % 5,67 aralığında sapma görülebileceği söylenebilir.



Şekil 3.35. La-Co katalizörünün sıcaklık – metan dönüşümü grafikleri

Tablo 3.12. La-Co katalizörünün metan dönüşüm sıcaklıkları

La-Co Metan dönüşüm sıcaklıkları	7 l/dk		9 l/dk		11 l/dk	
	T50 (^{o}C)	T100 (^{o}C)	T50 (^{o}C)	T100 (^{o}C)	T50 (^{o}C)	T100 (^{o}C)
0,67 M	440	550	435	500	450	500
0,4 M	440	500	410	500	415	450
0,1 M	410	450	430	525	425	500

Literatür çalışmaları ile karşılaştırıldığında (Tablo 3.13), alev sprey pirolizi, sol-jel ve alev hidroliz yöntemiyle yapılan çalışmalarda La-Co katalizörü yüksek T_{50} ve T_{100} sıcaklıkları göstermiştir. Bu çalışmada en yüksek 550 ^{o}C sıcaklıkta tam dönüşme gerçekleşmiştir. Aynı iki yöntemin farklı dönüşme sıcaklıkları vermesi, üretim koşullarının ve dolayısıyla da oluşan ürünün karakteristik özelliklerinin aktiflik üzerinde etkisi olduğunu göstermektedir.

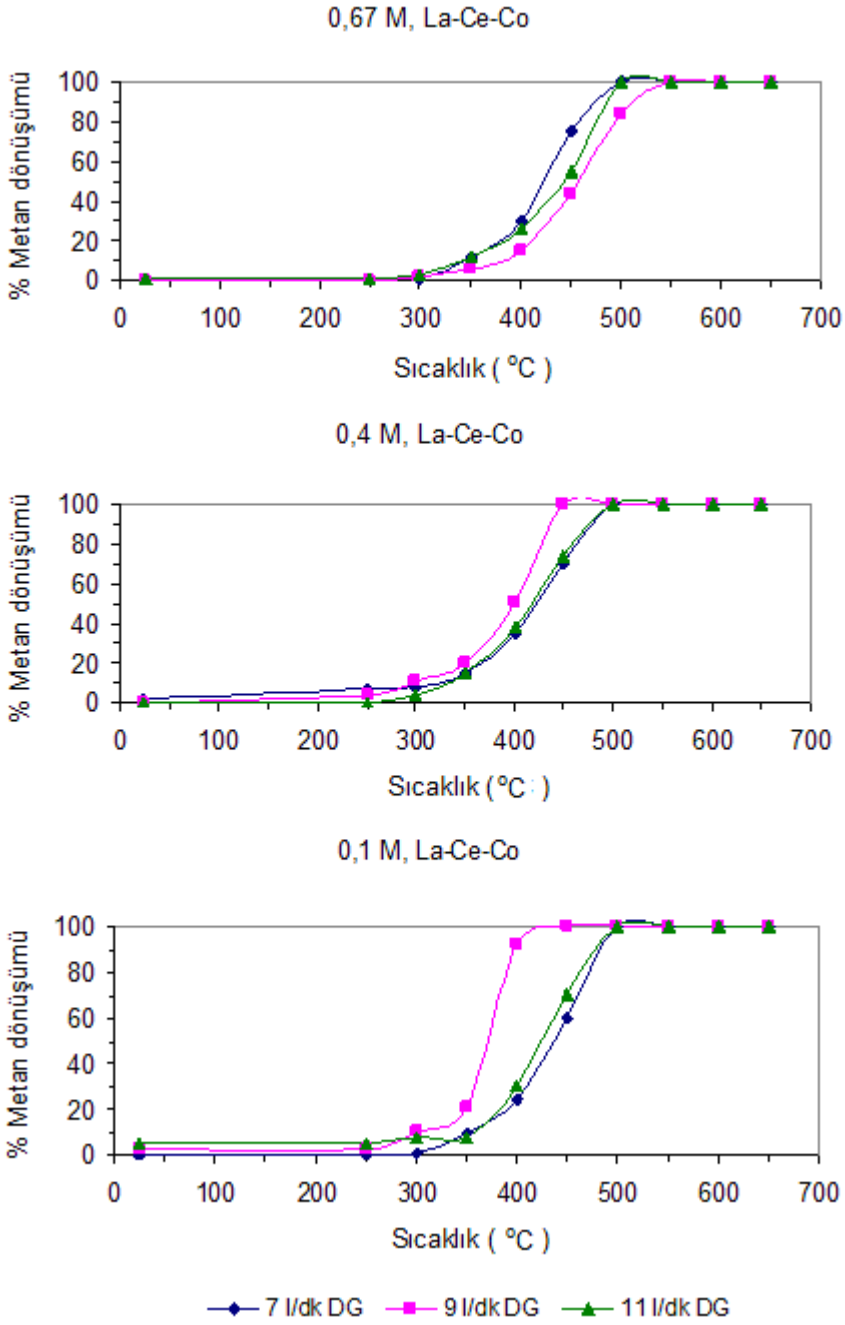
Tablo 3.13. La-Co katalizörünün aktiflik karşılaştırması

Üretim yöntemi	**T_{50} (^{o}C)**	**T_{100} (^{o}C)**	**Referans**
Alev sprey pirolizi	450	600	116
Sol-jel	615	695	144
Sol-jel	475	600	109
Alev hidrolizi	466	602	97
Alev sprey pirolizi	410-450	450-550	Bu çalışma

3.2.4. La-Ce-Co katalizörü aktiflik testleri

La-Co katalizörüne Ce ilavesinin katalizör aktifliğini nasıl etkilediği hakkında yorum yapabilmek için La-Ce-Co katalizörü metanın katalitik yanmasında test edilmiştir.

Katalitik yanma sonucu elde edilen sıcaklık - metan dönüşüm grafikleri Şekil 3.36'da verilmiştir. Bu grafiklerden yola çıkılarak katalizörün T_{50} ve T_{100} sıcaklıkları belirlenmiştir.



Şekil 3.36. La-Ce-Co katalizörünün sıcaklık – metan dönüşümü grafikleri

La-Ce-Co katalizörünün T_{50} sıcaklıkları 370 – 455 °C, T_{100} sıcaklıkları 425 – 550 °C aralığında değişmektedir. Bu çalışmada, standart sapma 4,76 - 12,49 aralığında olup

% metan dönüşümü bu aralıklarda sapma gösterebilir. 7 ve 11 l/dk koşullarında çalışıldığında her derişim için benzer dönüşümler elde edilmiştir. 9 l/dk dağıtıcı oksijen hızında çalışıldığında ise, düşük derişimlerde La-Ce-Co katalizörünün yüzey alanlarının yüksek olması sebebiyle daha düşük sıcaklıklarda dönüşüm sağlanmış olup, daha aktif katalizörler elde edilmiştir. Daha önce sol-jel üretim yöntemiyle sentezlenen La-Ce-Co katalizörlerinin T_{50} sıcaklıkları 353 - 447 ^{o}C aralığında, T_{100} sıcaklıkları 500 – 650 ^{o}C aralığında değişmektedir [110]. Bu çalışmada kullanılan FSP yöntemi ile sol-jel yöntemine kıyasla aktifliği yüksek katalizörler sentezlendiği görülmüştür.

Tablo 3.14. La-Ce-Co katalizörünün metan dönüşüm sıcaklıkları

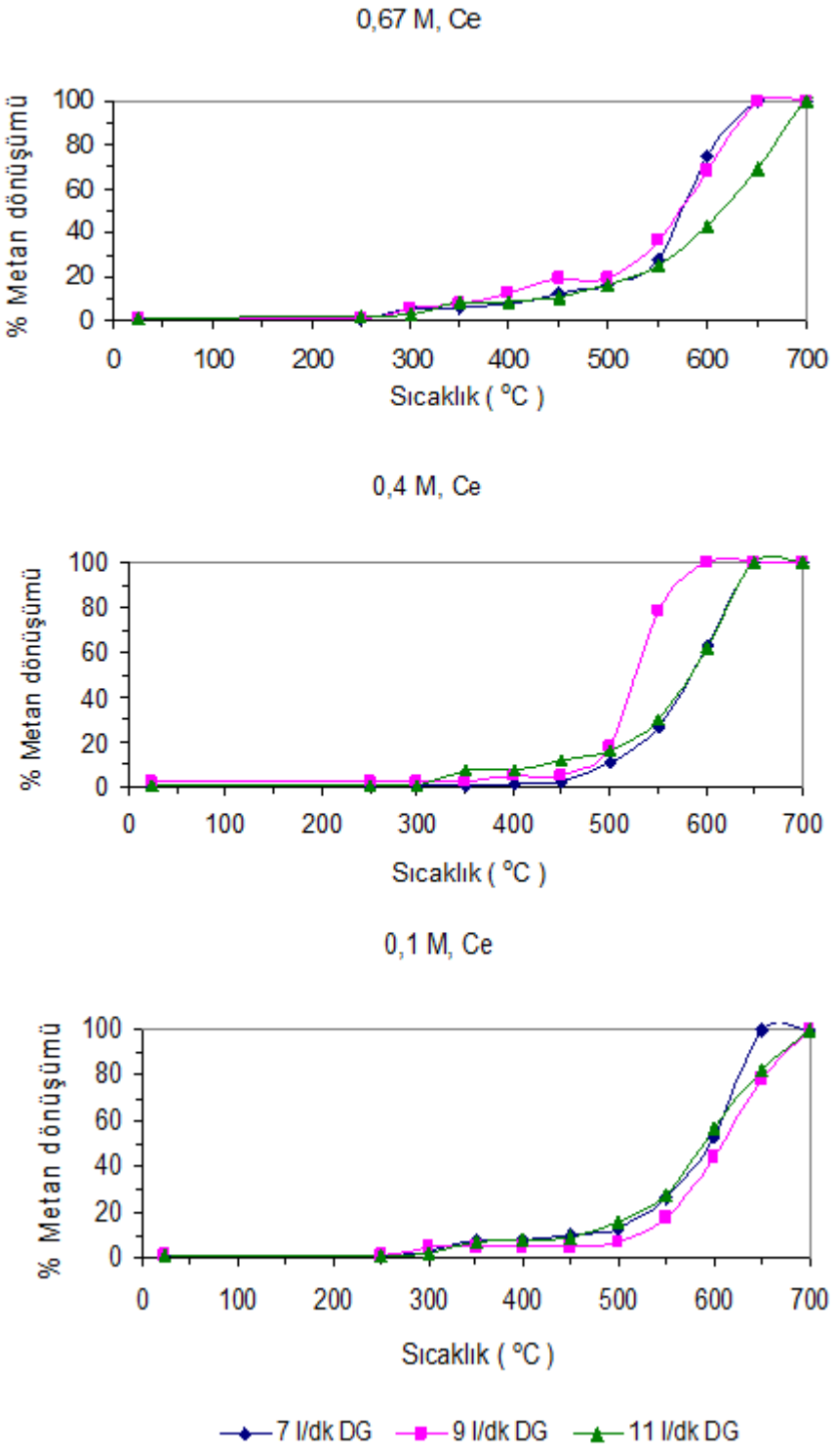
La-Ce-Co Metan dönüşüm sıcaklıkları	7 l/dk		9 l/dk		11 l/dk	
	T_{50} (^{o}C)	T_{100} (^{o}C)	T_{50} (^{o}C)	T_{100} (^{o}C)	T_{50} (^{o}C)	T_{100} (^{o}C)
0,67 M	420	500	455	550	445	500
0,4 M	425	500	400	450	425	500
0,1 M	440	500	370	425	430	500

La-Co katalizörü ile La-Ce-Co katalizörünün aktiflikleri karşılaştırıldığında, Ce ilavesi ile katalizörün aktifliğinde bariz bir değişiklik olmadığı görülmüştür, ancak düşük derişimlerde çalışıldığında çok az da olsa düşük sıcaklıklarda dönüşüm gerçekleşmiştir. Bunun sebebi, La-Ce-Co katalizörünün XRD sonuçlarında görülen Co_3O_4 fazı olduğu düşünülebilir. Bunun sonucunda diyebiliriz ki, La-Ce-Co katalizörü ile düşük derişimlerde üretildiğinde, La-Co katalizörüne göre az da olsa daha aktif katalizörler elde edinilebilir.

3.2.5. Ce katalizörü aktiflik testleri

Ce ilavesi ile La-Mn ve La-Co katalizörlerinin aktifliklerinin nasıl değişim gösterdiği yukarıdaki çalışmalarda görülmüştür. Şu ana kadar perovskit yapıdaki katalizörlerin aktifliği incelenmiş olup, şimdi de tekli metal oksit olan Ce katalizörünün aktifliği

incelenecektir. Metan yanmasında kullanılan Ce katalizörünün sıcaklık – metan dönüşümü eğrileri Şekil 3.37'de verilmiştir. Grafikler yardımıyla katalizörün T_{50} ve T_{100} sıcaklıkları belirlenmiştir.



Şekil 3.37. Ce katalizörünün sıcaklık – metan dönüşümü grafikleri

Tablo 3.15'e bakıldığında Ce katalizörünün T_{50} sıcaklıkları 525 – 610 ^{o}C aralığında olup, T_{100} sıcaklıkları 600 – 750 ^{o}C aralığında değişmektedir. Diğer katalizörlere göre Ce katalizörü çok yüksek sıcaklıklarda dönüşme sağlamıştır. Katalitik yanmada kullanılan metan gazının normal koşullardaki tam yanma sıcaklığı 650 – 750 ^{o}C aralığındadır. Bu bilgi göz önüne alınarak, CeO_2'in metan yanmasında tek başına hiç bir rolü olmadığı, metan gazının homojen yanma sıcaklığında kendiliğinden yandığı söylenebilir.

Tablo 3.15. Ce katalizörünün metan dönüşüm sıcaklıkları

Ce Metan dönüşüm sıcaklıkları	7 l/dk		9 l/dk		11 l/dk	
	T_{50} (^{o}C)	T_{100} (^{o}C)	T_{50} (^{o}C)	T_{100} (^{o}C)	T_{50} (^{o}C)	T_{100} (^{o}C)
0,67 M	575	650	575	650	610	700
0,4 M	580	650	525	600	580	650
0,1 M	590	650	610	700	590	700

Ce katalizörü tek başına aktiflik göstermezken, bir yapıya dahil olduğunda aktiflikte önemli rol oynamaktadır [145]. La-Mn ve La-Co katalizörüne Ce ilave edildiğinde, oluşan perovskit yapıya dahil olmak yerine, CeO_2 fazının ayrıca oluşması durumunda katalizörün katalitik aktifliği düşebilmektedir. La-Ce-Mn katalizöründe bu örneği görebiliriz. CeO_2 fazı varlığından dolayı La-Mn katalizörüne göre daha düşük aktiflik göstermiştir. La-Co çalışmasında bu durum gözlenmemiştir. Bu durum, La-Co katalizöründe Co_3O_4 fazının olmasından kaynaklanabileceği öngörülmektedir. Co katalizörünün aktiflik çalışmaları da incelendikten sonra bu durum daha iyi anlaşılabilecektir.

3.2.6. Co katalizörü aktiflik testleri

Çalışmamızda diğer tekli metal oksit olan Co katalizörü metan yanmasında kullanılarak aktifliği hakkında bilgi edinilmiştir. Sıcaklık – metan dönüşümü eğrileri Şekil 3.38'de verilmiştir. Grafikler yardımıyla T_{50} ve T_{100} sıcaklıkları belirlenmiştir (Tablo 3.16).

Tablo 3.16. Co katalizörünün metan dönüşüm sıcaklıkları

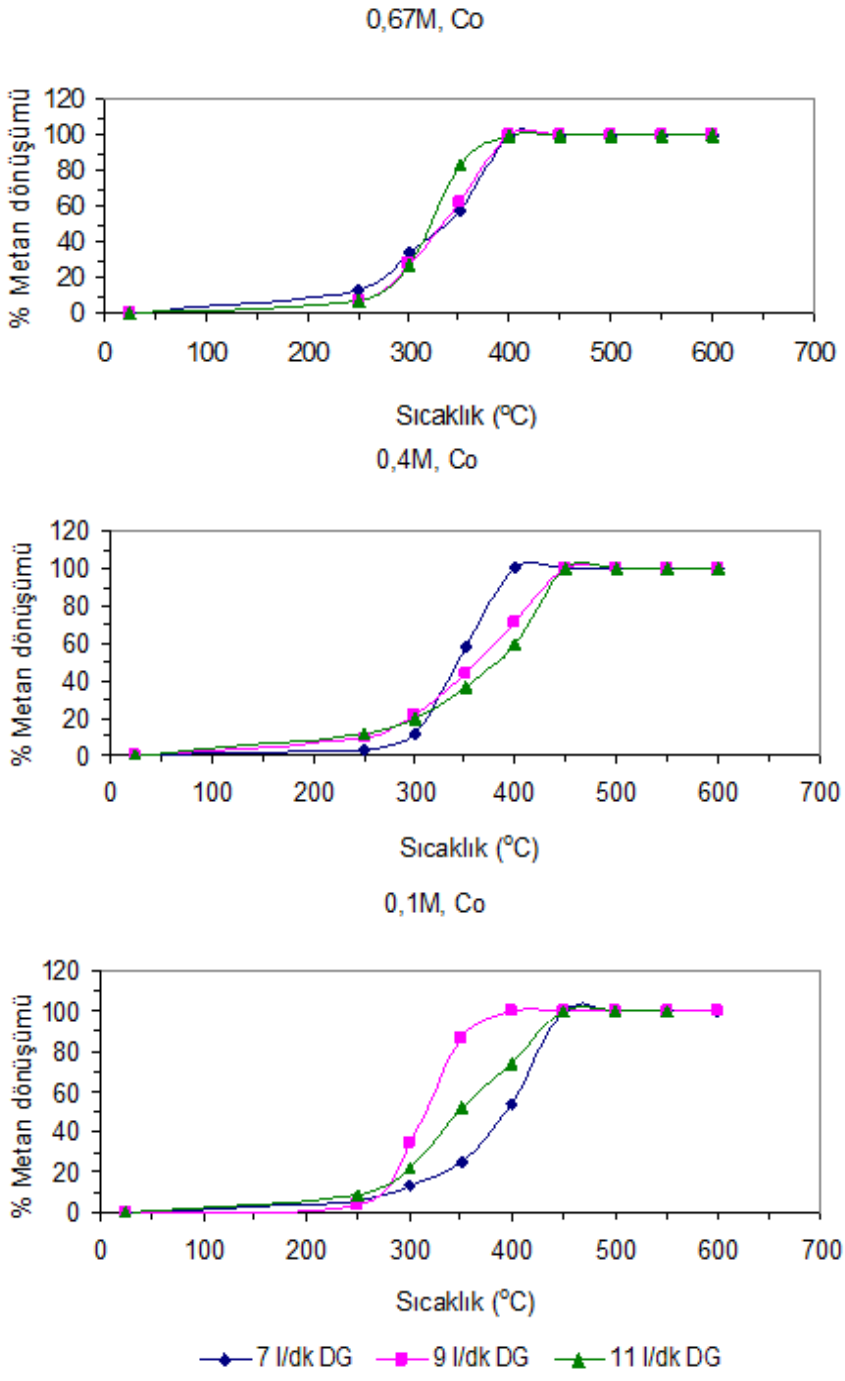
Co Metan dönüşüm sıcaklıkları	7 l/dk		9 l/dk		11 l/dk	
	T_{50} (°C)	T_{100} (°C)	T_{50} (°C)	T_{100} (°C)	T_{50} (°C)	T_{100} (°C)
0,67 M	340	400	340	400	325	400
0,4 M	340	400	355	450	385	450
0,1 M	400	450	320	400	350	450

Co katalizörünün T_{50} ve T_{100} sıcaklıkları sırasıyla 320 – 400 °C ve 400 - 450 °C aralığında değişmekte olduğu görülmektedir. Bu çalışmada standart sapma 1,37-11,20 aralığında bulunmuş olup bu aralıkta % metan dönüşümü farklılık gösterebilmektedir. Sonuçlara dayanarak her derişim ve dağıtıcı oksijen hızında benzer sonuçlar elde edildiği söylenebilir. Bu sıcaklık aralıkları, destek üzerine yayılmamış bir katalizör için oldukça düşüktür. Co katalizörü, diğer katalizörlerle karşılaştırıldığında daha düşük sıcaklıklarda metan dönüşümünü sağlamıştır. Bu da katalizörün yüksek aktiflikte olduğunu göstermektedir.

Katalizörlerin aktifliği ve termal kararlılığı partikül boyut dağılımı, yapısı ve kristalliği, yüzey alanı gibi karakteristik özellikleri ile yakından ilişkilidir [97, 105]. Bu çalışmada, Co katalizörü diğer katalizörlere göre küçük tanecik boyutu ve yüksek yüzey alanı göstermiştir. Bu sebeple de düşük sıcaklıklarda dönüşme gösterdiği söylenebilir.

Literatürde, Co katalizörü farklı yöntemlerle üretildiğinde T_{50} ve T_{100} sıcaklıkları sırası ile sol-jel yöntemi ile 507 ve 627 °C [116], birlikte çöktürme yöntemi ile 445

ve 650 ℃ [117] olarak elde edilmiştir. Bu çalışmada, FSP yöntemiyle elde edilen Co katalizörü 400–450℃ aralığında dönüşmüş ve literatürdeki katalizörlerle kıyaslandığında çok daha yüksek aktifliğe sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 3.38. Co katalizörünün sıcaklık – metan dönüşümü grafikleri

Yapılan aktiflik testleri sonucunda genel olarak farklı derişim ve dağıtıcı oksijen hızlarında çalışıldığında dönüşüm sıcaklıklarında az da olsa değişiklik olduğu

görülmektedir. Yüksek derişim olan 0,67 M ile çalışıldığında bazı durumlarda yüksek dönüşme sıcaklıkları elde edilmiştir. Daha düşük derişimlerde çalışıldığında daha yüksek aktiflik gözlenmiştir. Fakat, yüksek derişimden düşük derişime doğru gidildikçe elde edilen ürün miktarında azalma olmaktadır. Ancak 0,1 M ile çalışıldığında elde edilen ürün miktarı çok düşük olduğundan, yapılacak bütün testler için yeterli olamayacağı için 0,4 M derişimle çalışmaya karar verilmiştir. Dağıtıcı oksijen hızları kıyaslandığında, yüksek hızlarda çalışıldığında daha aktif katalizörler elde edileceği düşünülmektedir. Ancak, yüksek hız olan 11 l/dk ile çalışıldığında bazı durumlarda standard sapmanın dışına çıkılmıştır. Bu yüzdendir ki, sonraki çalışmalara derişimin 0,4 M, dağıtıcı oksijen gaz hızının 9 l/dk olduğu koşullarda üretilen katalizörlerle devam edilmiştir.

FSP yöntemiyle sentezlenen altı farklı katalizörün (La-Mn, La-Ce-Mn, La-Co, La-Ce-Co, Ce ve Co) aktiflik testleri yukarıda incelenmiş ve içlerinden tekli metal oksit olan Co katalizörü en yüksek aktifliğe sahip katalizör olarak bulunmuştur. Ardından sırasıyla perovskit yapıda olan La-Mn, La-Ce-Co, La-Co ve La-Ce-Mn katalizörü gelmektedir. Ce katalizörünün metan yanmasında bir etkinliğinin olmadığı yukarıda görülmüştür. O sebepten dolayı, Ce katalizörüne yeni yapılacak testlerde yer verilmeyecektir.

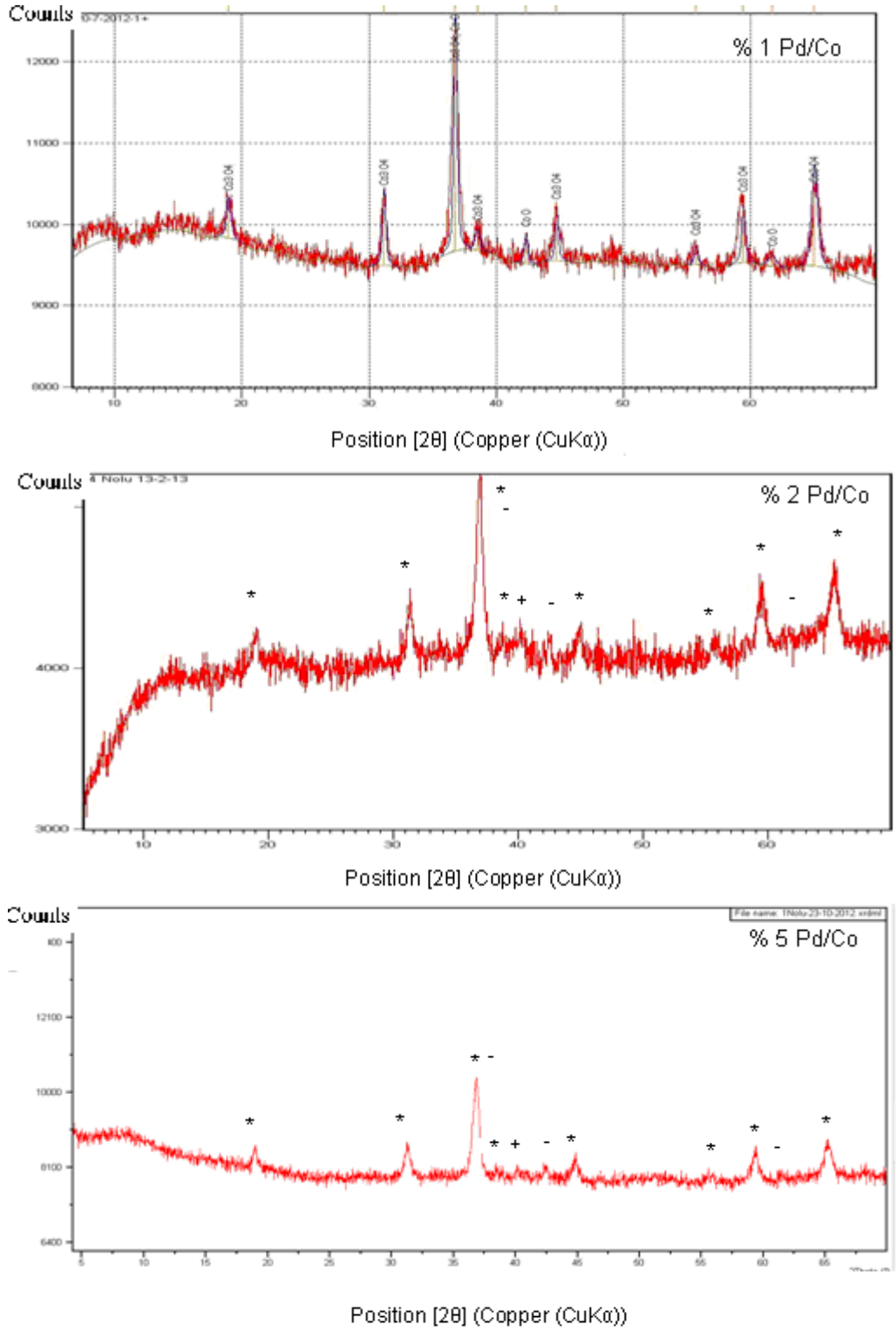
Bir sonraki bölümde, yukarıdaki çalışmalar sonucunda aktifliği en iyi olarak belirlenen Co_3O_4 katalizörüne (0,4 M ve 9 l/dk O_2 gazı hızı koşullarında üretilmiş) farklı miktarlarda soy metaller (Pd ve Rh) ilave edilerek, sentezlenen yeni katalizörlerin karakteristik özelliklerinin ve aktifliklerinin nasıl değiştiği incelenip, soy metal ilavesinin Co_3O_4 nano-katalizörünün metan yanmasındaki aktifliğini iyileştirip iyileştirmediği test edilecektir.

3.3. Soy Metallerle Yapılan Çalışmaların Karakterizasyon Test Sonuçları

3.3.1. Pd/Co çalışmaları

Bu çalışmada, tekli metal oksit olan Co katalizörüne ağırlıkça % 1, % 2 ve % 5 olmak üzere üç farklı yüzdelerde Pd soy metali eklenerek, elde edilen katalizörlerin kristal faz içeriği, yüzey yapısı, tanecik boyutu ve yüzey alanı gibi karakteristik özellikleri hakkında bilgi edinilecektir.

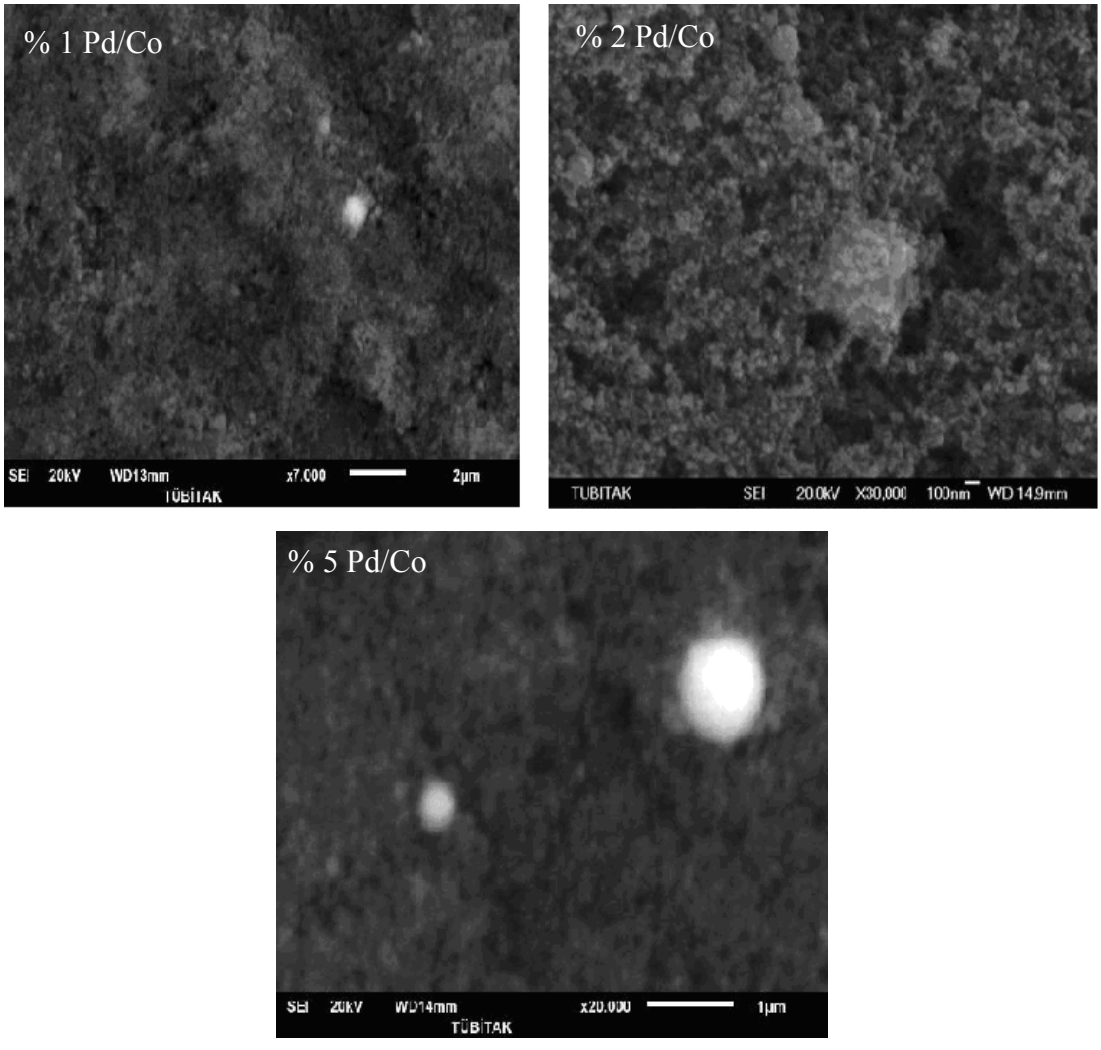
Farklı yüzdelerdeki Pd/Co katalizörlerinin XRD profilleri aşağıda Şekil 3.39'da verilmiştir. XRD profillerinden, katalizörlerin 19,0000, 31,2716, 36,4919, 36,8475, 38,5491, 40,1179, 42,3865, 44,8114, 55,6568, 59,3584, 61,4970 ve 65,2374^{o} 2 theta açılarında pikler verdiği görülmektedir. Ağırlıkça %1 Pd içeren Co katalizörünün XRD görüntüsüne bakıldığında, Co_3O_4 (PDF No: 4-5-4386) ve çok az CoO (PDF No: 48-1719) fazları gözlenmekte olup, Pd metaline ilişkin pik (2 theta= 40,1179) bulunmamaktadır. Bunun sebebi, katalizörün çok az miktarda Pd içermesinden dolayı XRD profillerinde görülmemesinden kaynaklanabilir. Bu düşünceyle testler daha düşük tarama hızlarında tekrar edilerek, gözden kaçan pikin olup olmadığı araştırılmıştır. Tüm piklerin göründüğü test koşulları belirlendikten sonra testlere devam edilmiştir. Ağırlıkça %1, % 2 ve % 5 Pd içeren Co katalizörlerinin XRD profilleri incelendiğinde, baskın fazın Co_3O_4 (PDF No: 4-5-4386) olduğu, % 2 ve 5 ilave durumunda, çok az miktarda CoO (PDF No: 48-1719) ve Pd (PDF No: 46-1043) metaline ait pik gözlenmiştir. Burada, Pd metalinin oksit formda (PdO) gözlenmesi beklenmiş, ancak eklenen Pd, XRD profillerinden metal formda görülmüştür.



Şekil 3.39. Pd/Co katalizörlerinin XRD profilleri * Co_3O_4, - CoO, + Pd

Pd/Co katalizörlerinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri Şekil 3.40'ta verilmiştir. SEM görüntülerinde, katalizörlerin küresel boyutta ve aglomera yapıda olduğu görülmektedir. FE-SEM cihazı bozuldugundan daha evvel sunulan SEM görüntüleriyle aynı büyütme oranlarında görüntü alınamamış, ancak TEM görüntüleriyle bu eksik giderilmiştir.

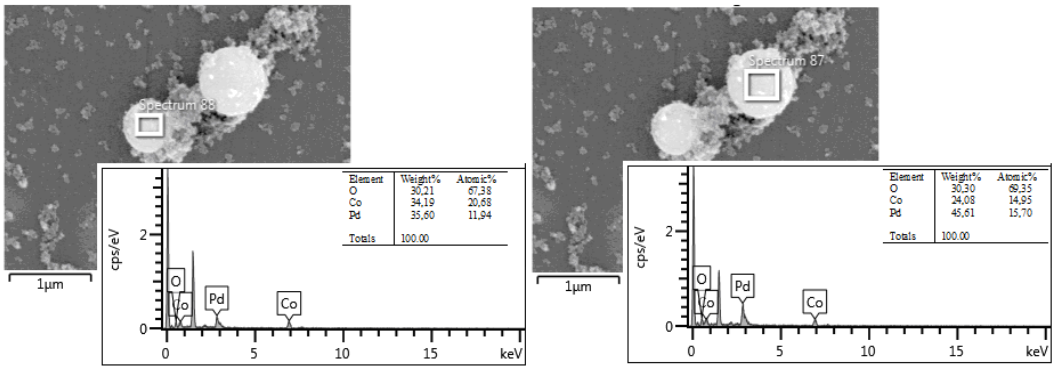
% 2 Pd/Co katalizörünün farklı bölümlerine odaklanılarak bulunan SEM-EDS sonuçları Tablo 3.17'de verilmiştir. Tablo incelendiğinde, Pd metali dağılımının her ayrı bölüm için farklı olduğu görülmekte olup, homojen bir dağılmadan söz edilememektedir. EDS sonuçlarındaki farklılık üretim sırasında kaynaklanan başlatıcı tuzun spreylenmesi ve dağılımı sırasındaki kayıplardan kaynaklanmaktadır. EDS verileri burada katalizör içerisindeki Pd varlığını doğrulamak ve Pd metalinin katalizör içerisinde dağılmış olduğunu göstermek için kullanılmaktadır.



Şekil 3.40. Pd/Co katalizörlerinin SEM görüntüleri

Tablo 3.17. Pd/Co katalizörlerin SEM-EDS sonuçları

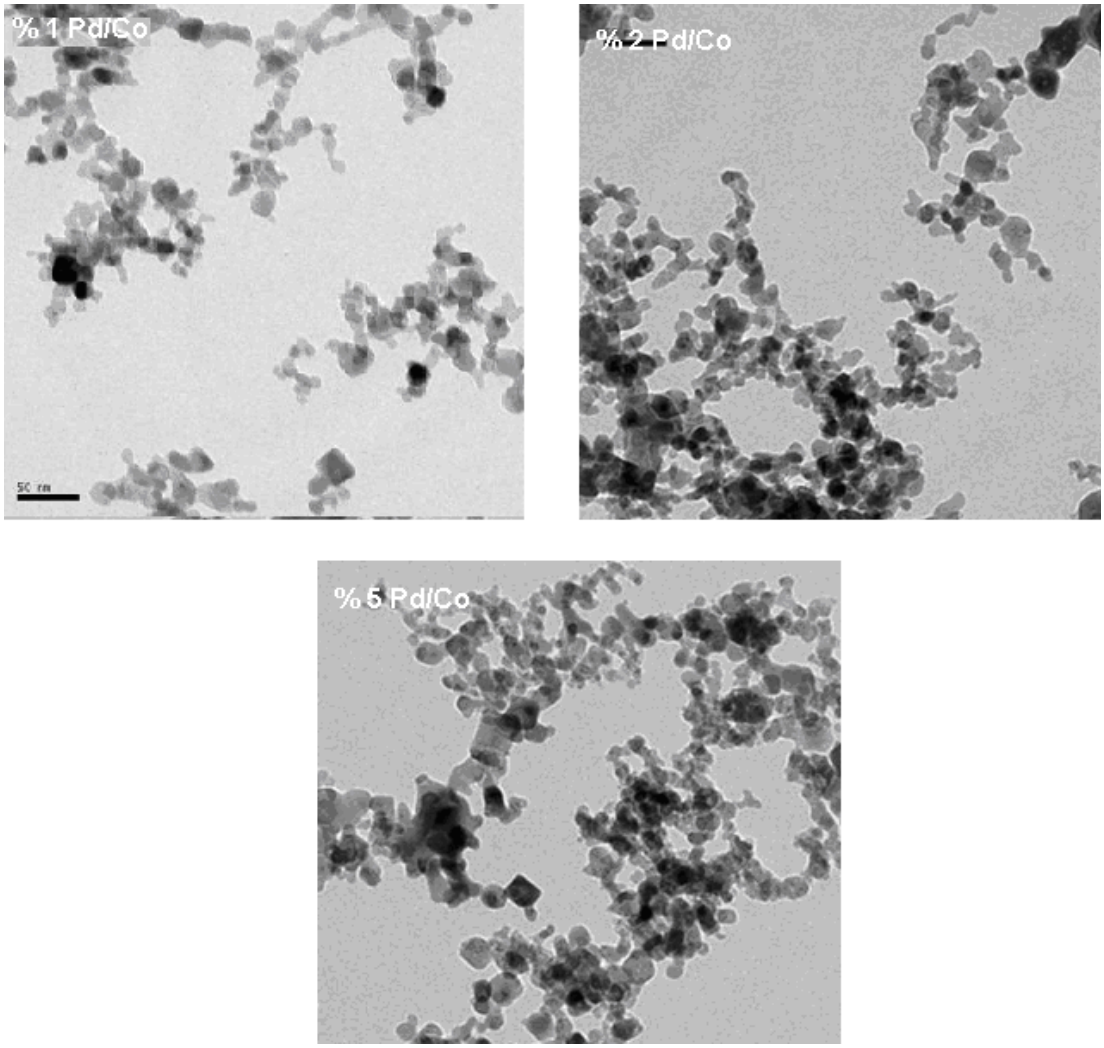
2% Pd/Co SEM	% Ağırlık	% Atomik	% Ağırlık	% Atomik	% Ağırlık	% Atomik
O	30,30	69,35	30,57	66,32	30,21	67,38
Co	24,08	14,95	42,09	24,76	34,19	20,68
Pd	45,61	15,70	27,34	8,92	35,60	11,94



Şekil 3.41. Pd/Co katalizörlerinin SEM-EDS görüntüleri

Şekil 3.42'de katalizörlerin TEM görüntüleri verilmektedir. Görüntüler incelendiğinde, farklı Pd içeren katalizörlerin tanecik boyutlarının birbirlerine yakın olduğu görülmektedir. Pd içeriğinin artması ya da azalmasıyla tanecik boyutunda bir değişme gözlenmemiştir. Yapılan bir literatür çalışmasında Pd/SiO_2 katalizörünün Pd içeriğinin %2 - 10 arasında değişmesiyle katalizör tanecik boyutunun değişmediği görülmektedir [146]. Başka bir çalışmada da Pd/Fe_3O_4 katalizörünün Pd içeriği %1 ile %10 arasında değişmesiyle tanecik boyutu 9 nm'den 8 nm'ye düşerek önemsenmeyecek kadar az bir değişim gözlenmektedir [147]. Sonuç olarak, Pd içeriğinin tanecik boyutunu etkilemediği görülmüş ve literatür ile de desteklenmiştir.

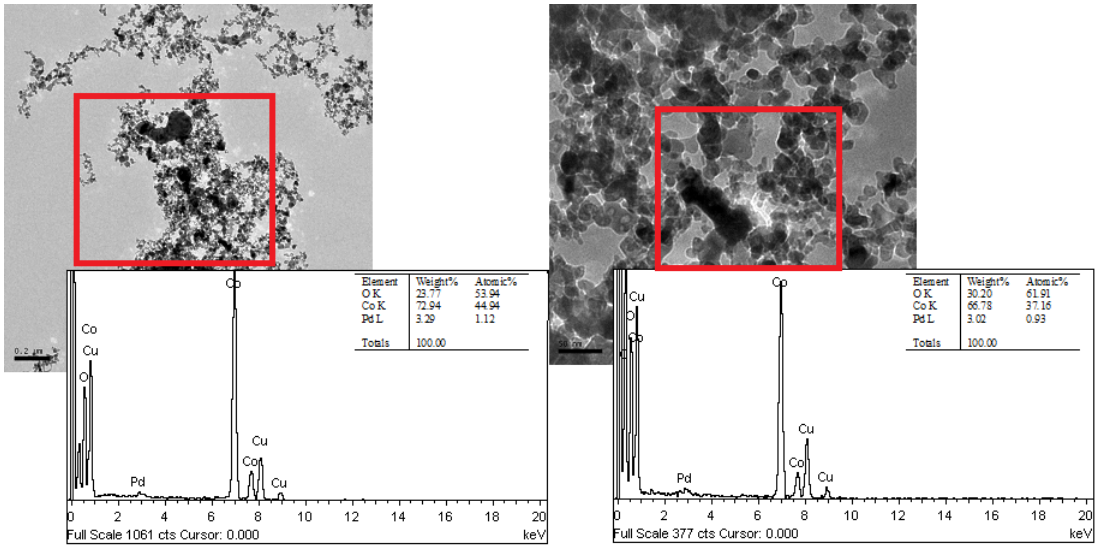
TEM-EDS görüntüleri ve sonuçları da Şekil 3.43'de ve Tablo 3.18'de verilmiş olup Pd içeriğinin her odaklanılan iki bölümünde de benzer olduğu ve homojen bir Pd dağılımı görülmektedir. Bu çalışmada, Pd/Co katalizörlerinin tanecik boyutu 2-20 nm aralığında değişmektedir.



Şekil 3.42. Pd/Co katalizörlerinin TEM görüntüleri

Tablo 3.18. Pd/Co katalizörlerin TEM-EDS sonuçları

5% Pd/Co	% Ağırlık	% Atomik	% Ağırlık	% Atomik
O	23,77	53,94	30,20	61,91
Co	72,94	44,94	66,78	37,16
Pd	3,29	1,12	3,02	0,93



Şekil 3.43. Pd/Co katalizörlerinin TEM-EDS görüntüleri

Yüzey alanı analiz sonuçları aşağıda Tablo 3.19'da verilmiştir. %1 Pd içeren Co katalizöründe yüksek yüzey alanı (51,4296 m^2/g) elde edilmiştir. %2 ve %5 Pd/Co katalizöründe yüzey alanında pek bir değişim görülmemiştir. %1 Pd/Co katalizörünün diğer iki katalizöre göre yüksek çıkmasının nedeninin içeriğinde Pd fazı bulundurmaması olduğu düşünülmüştür. Co katalizörünün soy metal ilave edilmeden önceki çalışmalarında aynı koşullardaki yüzey alanı 54,6561 m^2/g olduğuna göre, yüzey alanının Pd içeriği ile pek değiştiği söylenemez.

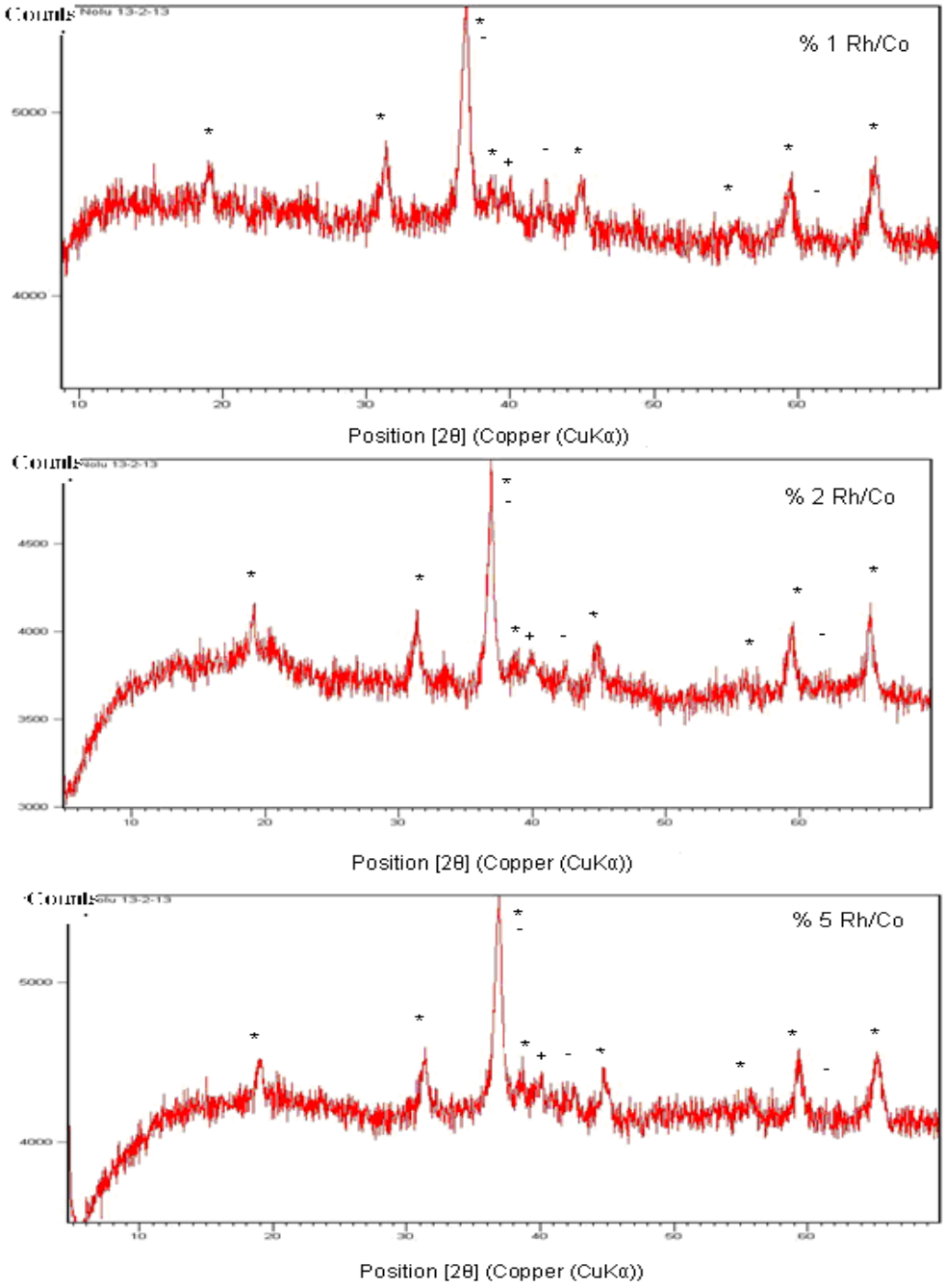
Tablo 3.19. Pd/Co katalizörlerinin yüzey alanları

Ağırlıkça	Yüzey Alanı (m^2/g)
% 1 Pd/Co	51,4296
% 2 Pd/Co	42,6651
% 5 Pd/Co	44,1854

3.3.2. Rh/Co çalışmaları

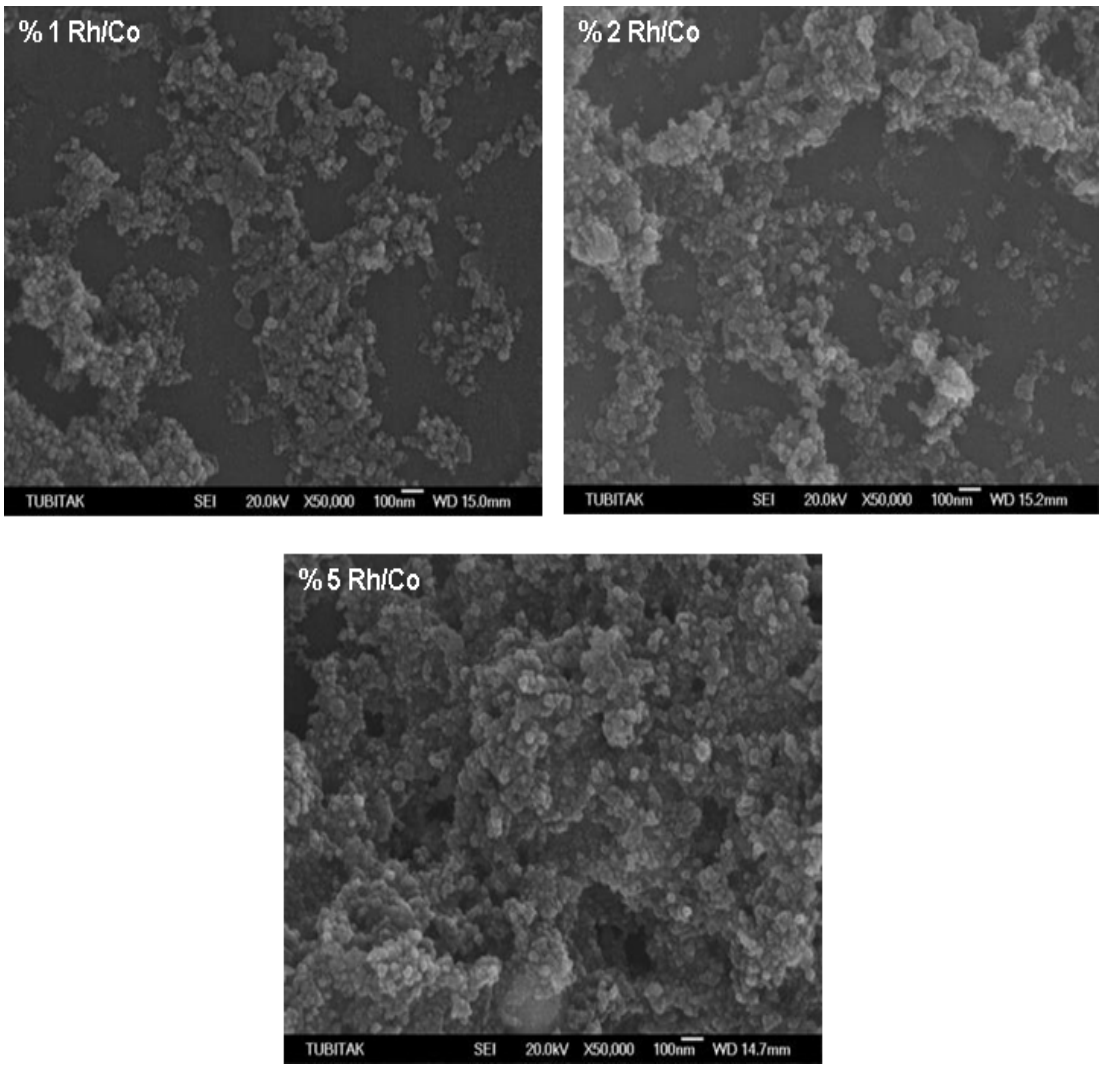
Bu çalışmada, Co katalizörüne Rh soy metalinin ağırlıkça farklı yüzdelerde ilave edilmesiyle Rh/Co katalizörü sentezlenmiş ve Rh ilavesinin katalizörlerin karakteristik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Şekil 3.44'te Rh/Co katalizörlerinin XRD profilleri verilmiştir. Profiller incelendiğinde, 19,0000, 31,2716, 36,4919, 36,8475, 38,5491, 41,0670, 42,3865, 44,8114, 55,6568, 59,3584, 61,4970 ve 65,2374^{o} 2 theta açılarında pikler görülmektedir. Bu pikler doğrultusunda, baskın faz yine Co_3O_4 (PDF No: 4-5-4386) olarak gözlenmekte ve görüntülerde az miktarda CoO (PDF No: 48-1719), ve yine eser miktarda Rh (PDF No: 5-0685) görülmektedir. Her katalizör için de XRD profilleri aynı fazlar içermektedir.



Şekil 3.44. Rh/Co katalizörlerinin XRD profilleri * Co_3O_4, - CoO, + Rh

Rh/Co katalizörlerinin SEM görüntüleri aşağıda Şekil 3.45'de verilmiştir. Bu görüntüler doğrultusunda, katalizörlerin küresel yapıda oldukları ve homojen dağıldıkları gözlenmektedir. Katalizördeki Rh içeriğinin artması ile görüntülerden aglomerasyonun artmakta olduğu görülmektedir.

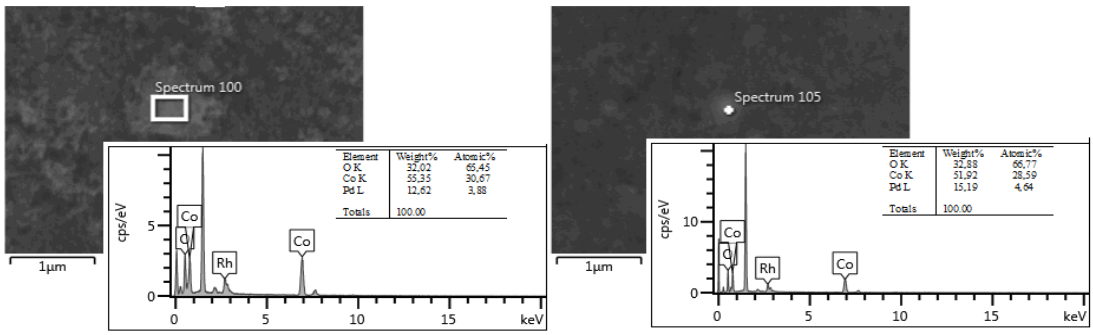


Şekil 3.45. Rh/Co katalizörlerinin SEM görüntüleri

Katalizörlerin farklı bölümlerine odaklanılarak elde edilen SEM-EDS sonuçları aşağıdaki Tablo 3.20'de verilmiştir. Tablolardan da anlaşılacağı üzere katalizörler her bölümde farklı yüzdelerde dağılarak homojen olmayan bir dağılım göstermektedir.

Tablo 3.20. Rh/Co katalizörlerinin SEM-EDS sonuçları

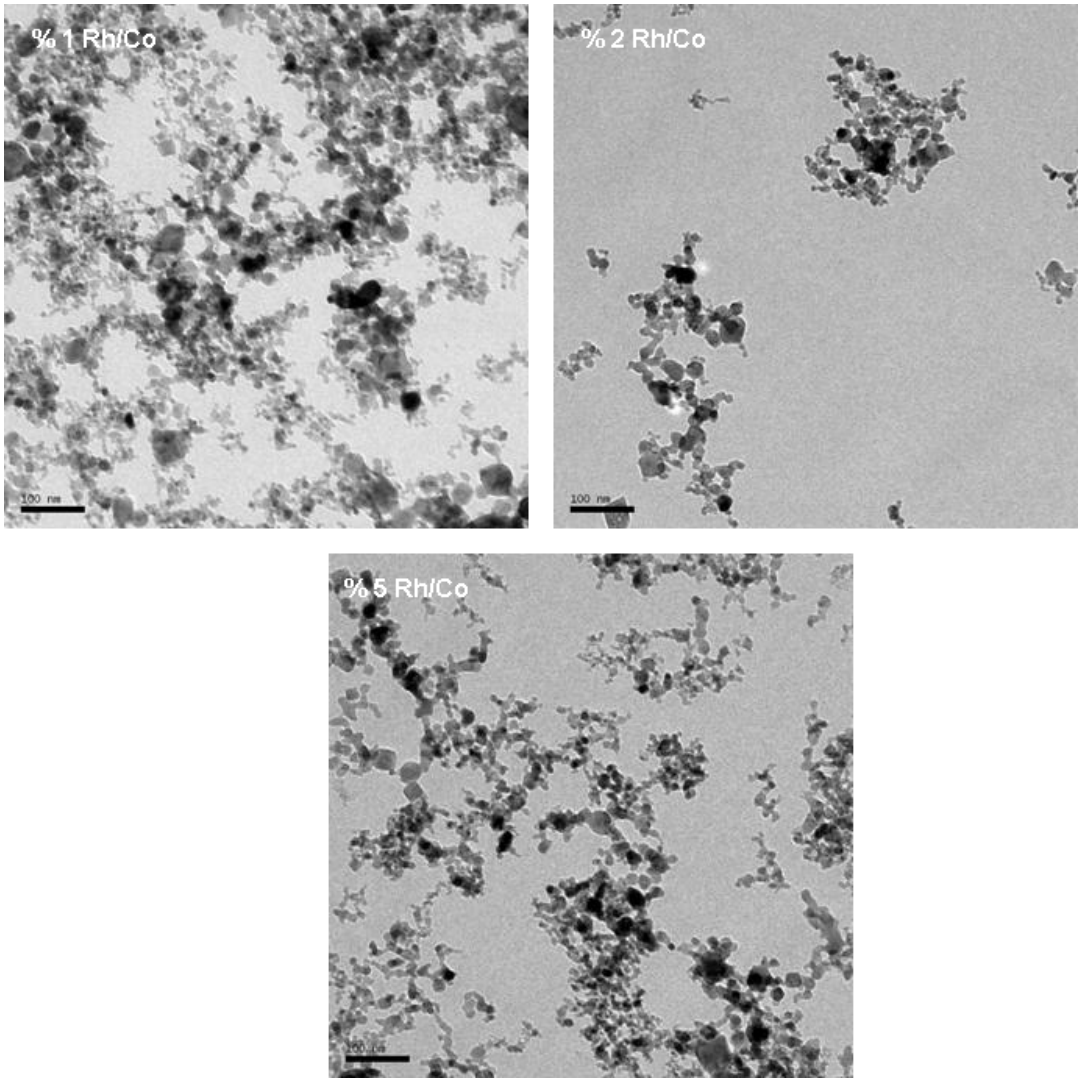
1% Rh/Co	% Ağırlık	% Atomik	% Ağırlık	% Atomik	% Ağırlık	% Atomik
O	32,02	65,45	23,35	54,38	32,88	66,77
Co	55,35	30,67	66,74	42,15	51,92	28,59
Rh	12,62	3,88	9,90	3,47	15,19	4,64



Şekil 3.46. Rh/Co katalizörlerinin SEM-EDS görüntüleri

TEM görüntüleri Şekil 3.47'de verilmiştir. Görüntülere bakıldığında, katalizördeki Rh içeriğinin artmasıyla tanecik boyutunun değişmediği ve yakın olduğu görülmektedir. TEM görüntülerinden, bu çalışmadaki katalizörlerin tanecik boyutunun 2- 30 nm aralığında değişmekte olduğu söylenebilir.

Rh/Co katalizörlerinin TEM-EDS sonuçları Tablo 3.21'de verilmektedir. Rh içeriği %1 ve %2 iken TEM-EDS sonuçlarında Rh gözlenmemiş olup bu sonuç Rh metalinin bu aralıklarda iyi bir dağılım gösterdiğini vermektedir [148]. %5 Rh/Co katalizörünün verilen TEM-EDS sonuçları doğrultusunda katalizörlerdeki Rh içeriğinin heterojen bir dağılım gösterdiği görülmüştür.



Şekil 3.47. Rh/Co katalizörlerinin TEM görüntüleri

Tablo 3.21. Rh/Co katalizörlerinin TEM-EDS sonuçları

5% Rh/Co	% Ağırlık	% Atomik	% Ağırlık	% Atomik	% Ağırlık	% Atomik
O	34,25	66,49	22,67	53,79	27,64	59,17
Co	60,67	31,98	64,24	41,38	67,47	39,21
Rh	5,08	1,53	13,09	4,83	4,88	1,62

Rh/Co katalizörlerinin yüzey alanları aşağıdaki tabloda verilmektedir (Tablo 3.22). Katalizörlerin yüzey alanları 46,7851 - 53,5281 m^2/g aralığında değişmekte olup birbirlerine yakın sonuçlar elde edilmiştir. Aynı koşullardaki Co katalizörünün yüzey

alanı (54,6561 m^2/g) ile de benzerlik gösterdiğinden, bu sonuçlar doğrultusunda katalizördeki Rh içeriğinin yüzey alanını pek etkilediği söylenemez.

Tablo 3.22. Rh/Co katalizörlerinin yüzey alanları

Ağırlıkça	Yüzey Alanı (m^2/g)
% 1 Rh/Co	53,5281
% 2 Rh/Co	46,7851
% 5 Rh/Co	53,1573

Yukarıdaki sonuçlara genel olarak bakıldığında, Co katalizörüne soy metal ilavesi ile XRD görüntülerinden metal formda oluştukları, SEM ve TEM görüntülerinden de soy metal içeriğinin artmasıyla ya da azalmasıyla tanecik boyutunda bir değişme görülmemektedir. Pd/Co ve Rh/Co katalizörlerinin tanecik boyutları sırası ile 2-30 nm ve 2-20 nm aralığında değişmekte olduğu yukarıda verilmişti. Ancak, aynı şartlarda sentezlenen tekli metal oksit olan Co katalizörünün tanecik boyutu 2-10 nm aralığında değiştiği göz önüne alındığında, Co katalizörüne az miktarlarda yapılan soy metal ilavesinin tanecik boyutunu artırdığı söylenebilir. Soy metal ilavesi artırıldıkça da katalizörlerin tanecik boyutlarında pek bir değişme gözlenmemiştir.

Karakterizasyon testleri ile karakteristik özellikleri incelenen Pd/Co ve Rh/Co katalizörler bir sonraki bölümde metanın katalitik yanmasında kullanılarak aktiflikleri incelenecektir.

3.4. Soy Metallerle Yapılan Çalışmaların Aktiflik Test Sonuçları

3.4.1. Pd/Co katalizörü aktiflik testi

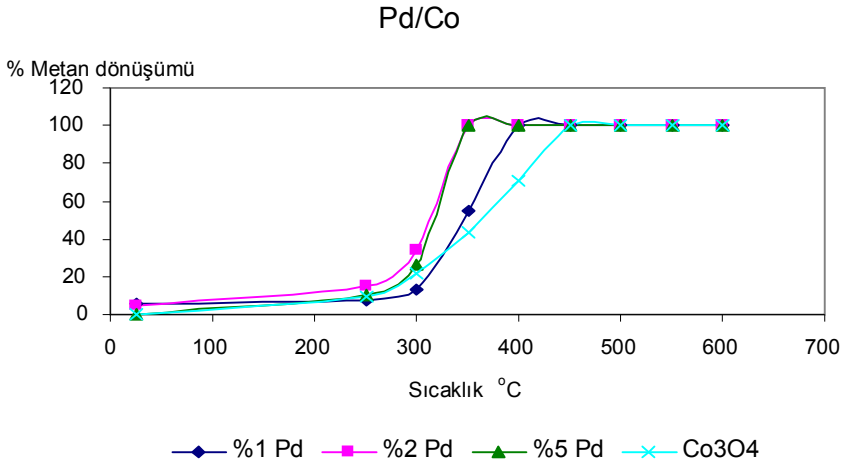
Çeşitli soy metal katalizörler özellikle paladyum içeren katalizörler düşük sıcaklıklarda metanın katalitik yanmasında yüksek aktiflik sergilemişlerdir [149, 150]. Son zamanlarda Pd/Co_3O_4 katalizörü metan yanmasında iyi aktiflik göstermektedir [151].

Ağırlıkça farklı yüzdelerdeki (%1, %2 ve %5) Pd/Co katalizörleri metan yanmasında kullanılarak, katalizördeki Pd içeriğinin katalizör aktifliği üzerine etkisi incelenecektir.

Farklı sıcaklıklarda verilen metan dönüşümü grafiği Şekil 3.48'de görülmektedir. Grafik yardımıyla elde edilen Pd/Co katalizörünün T_{50} ve T_{100} sıcaklıkları Tablo 3.23'de gösterilmektedir. Tablo incelendiğinde, % 2 ve % 5 Pd içeren katalizörün dönüşüm sıcaklıklarının aynı olduğu görülmektedir. % 1 Pd/Co katalizöründe Pd fazının bulunmamasından dolayı diğer katalizörlere kıyasla yüksek sıcaklıklarda dönüşme elde edilmiştir. Pd içeriğinin değişmesiyle katalizörlerin aktifliğinde pek bir değişim görülmemektedir. Bu çalışmada, her bileşim için üç kez tekrarlanan aktiflik testi sonucunda standart sapma 1,51 - 5,46 aralığında bulunmuştur. Metan dönüşümü % 1,51 ile % 5,46 aralığında sapma göstermektedir.

Tablo 3.23. Pd/Co katalizörlerinin metan dönüşüm sıcaklıkları

Pd/Co Metan dönüşüm sıcaklıkları	0,4 M, 9 l/dk	
	T_{50} (°C)	T_{100} (°C)
%1 Pd/Co	360	400
%2 Pd/Co	310	350
%5 Pd/Co	310	350



Şekil 3.48. Pd/Co katalizörlerinin sıcaklık - metan dönüşümü grafiği

Aynı koşullarda sentezlenen Co katalizörünün T_{50} ve T_{100} sıcaklıkları sırasıyla 360^{o}C ve 450^{o}C olarak önceki bölümlerde verilmişti. Bu sonuç doğrultusunda, Pd/Co katalizörünün Pd metalinin varlığı ile, dönüşme sıcaklıklarını düşürerek daha iyi aktiflik gösterdiği görülmüştür. Bir literatür çalışmasında da Pd içeriği %2,5 – 5 aralığında olduğunda katalitik aktiflik de bir değişiklik gözlenmemektedir [152]. Başka bir çalışmada da Pd/Co katalizörü 460 ^{o}C'de tam dönüşmeyi sağlamakta ve Pd içeriğinin % 1'den % 20'ye artımasıyla dönüşmelerde pek bir değişiklik gerçekleşmemektedir [153].

Co katalizörü tek başınayken yüksek aktiflik göstermesine rağmen % 1 – 5 arası Pd içerdiğinde katalizörlerin aktiflikleri artmıştır. Farklı yüzdelerdeki Pd ilavesiyle de aktifliklerinde değişiklik görülmemiştir.

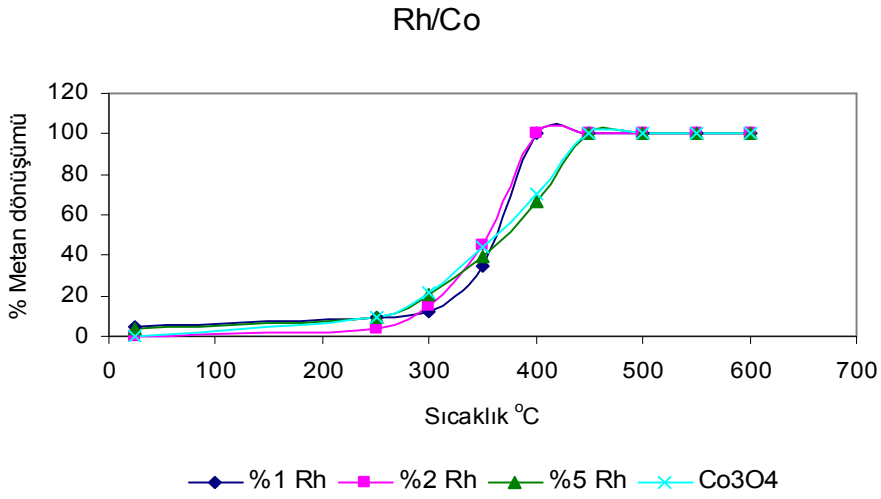
3.4.2. Rh/Co katalizörü aktiflik testi

Co katalizörüne Rh metalinin farklı yüzdelerde (%1, %2 ve %5) ilave edilmesiyle sentezlenen Rh/Co katalizörleri metanın katalitik yanmasında kullanılarak aktiflikleri bu bölümde incelenecektir.

Rh/Co katalizörlerinin metan dönüşümlerini gösteren grafik aşağıdaki Şekil 3.49'da verilmiştir. Grafikler sonucunda aşağıda verilen Tablo 3.24 oluşturulmuştur. Yüksek yüzey alanlarına sahip olan Rh/Co katalizörlerinin Rh içeriğinin değişmesiyle katalitik aktifliklerinin pek değiştiği söylenemez. Bu sonuçların standart sapması 0,78 – 9,59 aralığında olup, % metan dönüşümünde bu aralıklarda sapma gözlenebilmektedir.

Tablo 3.24. Rh/Co katalizörlerinin metan dönüşüm sıcaklıkları

Rh/Co Metan dönüşüm sıcaklıkları	0,4 M, 9 l/dk	
	T_{50} (^{o}C)	T_{100} (^{o}C)
%1 Rh/Co	350	400
%2 Rh/Co	350	400
%5 Rh/Co	360	450



Şekil 3.49. Rh/Co katalizörünün sıcaklık -metan dönüşümü grafiği

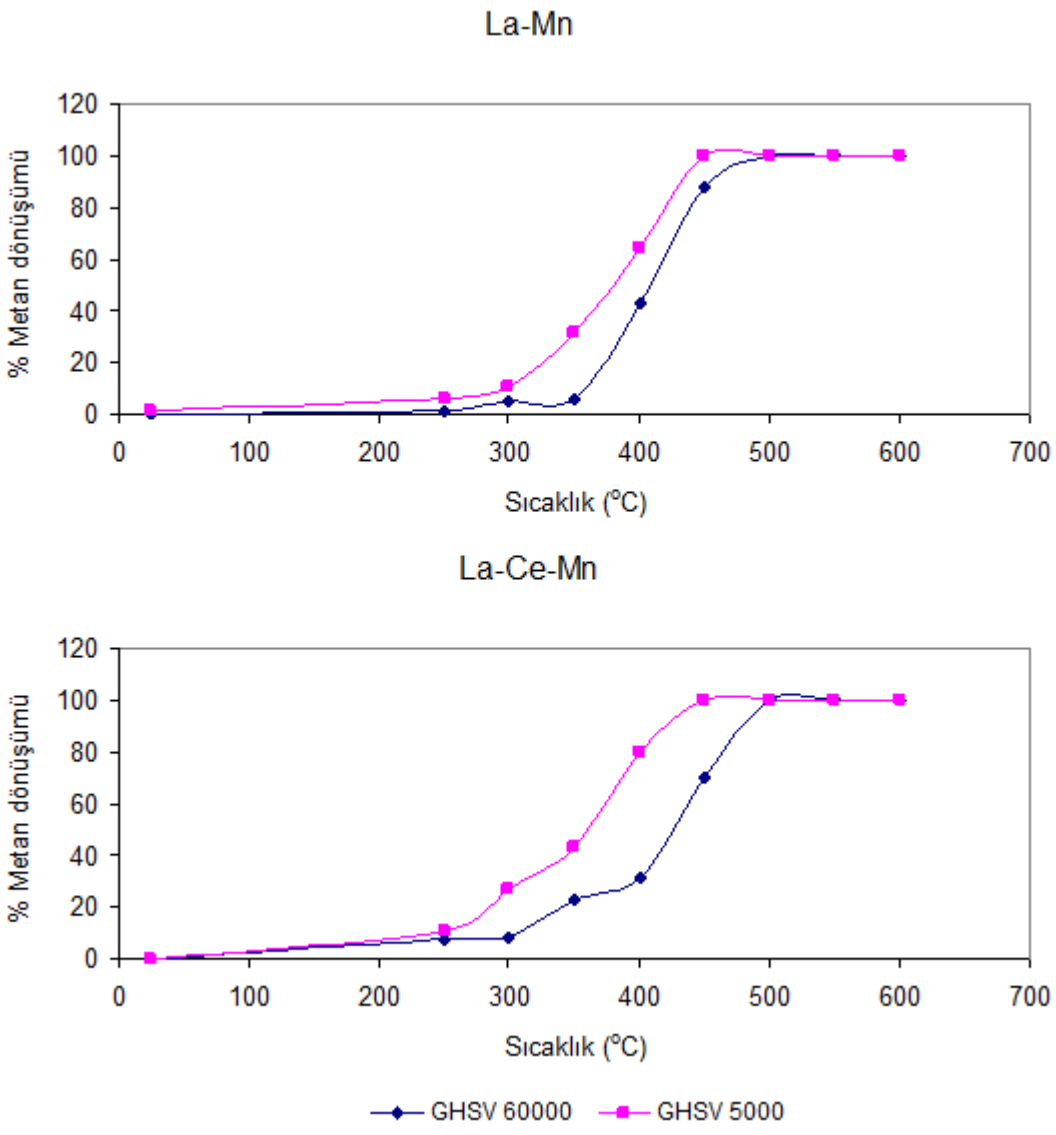
Rh/Co katalizörleri aynı koşullarda sentezlenen Co katalizörü ile karşılaştırıldığında, %1 ve %2 Rh/Co katalizörleri 400°C 'de tam dönüşme sağlayarak 450 °C'de dönüşen Co katalizörüne oranla daha iyi katalitik aktiflik göstermiştir. Bir literatür çalışmasında, Rh/MgO katalizörünün Rh içeriği % 0,3-1 arasında katalitik aktifliğin artığı , %1-3,2 aralığında ise sabit kaldığı görülmektedir [154]. Bu çalışmada da %1-2 aralığında çalışıldığında sabit bir dönüşüm görülmüştür. Rh içeriğinin %2'den fazla olması durumunda Rh içeriğinin artmasıyla katalizör üzerindeki Rh dağılımı azalmakta olduğundan katalitik aktiflik de azalmaktadır [148].

Yukarıdaki çalışmada, Co katalizörüne soy metal ilavesi yapılarak elde edilen katalizörlerin (Pd/Co ve Rh/Co) metanın katalitik yanmasında kullanılması ile aktiflikleri incelenmiştir. Yukarıda verilen sonuçlar doğrultusunda katalizöre soy metal ilavesi, düşük sıcaklıkta metan dönüşümü sağlamış olup, katalizörün aktifliğini artırdığı söylenebilmektedir.

3.5. GHSV Testi Sonuçları

Bu bölümde, katalitik yanmada farklı GHSV hızları kullanılarak (5000, 60000 ve 150000 sa^{-1}) test edilen katalizörlerin aktiflik sonuçları verilmiştir. GHSV hızlarının değişmesinin metan dönüşüm sıcaklıklarındaki etkisi bu çalışmalar doğrultusunda incelenmiştir. Yüksek GHSV hızlarında çalışıldığında kütle transfer etkileri minimum seviyeye inmekte ve reaksiyon hızını etkilememektedir. GHSV hızının değişimiyle reaksiyona etki eden kütle transfer etkileri incelenmiştir.

La-Mn ve La-Ce-Mn katalizörlerinin farklı GHSV hızlarındaki metan dönüşüm grafikleri aşağıda verilmiştir (Şekil 3.50). Burada, 150000 sa^{-1} GHSV hızında çalışmalar yapılamamıştır. Yüksek GHSV hızı, reaktör hacminin her çalışmada sabit olduğu düşünülürse yüksek akış hızı demektir. La-Mn ve La-Ce-Mn katalizörlerinde yüksek akış hızlarında çalışıldığında, manganın (Mn) manyetik özelliğinden dolayı reaktörden geçişe izin vermemiş ve bu sebeple de yüksek GHSV hızı çalışması yapılamamıştır. İki farklı GHSV hızında yapılan çalışmada 5000 sa^{-1} hızında çalışıldığında, 60000 sa^{-1} hızına göre 50 ^{o}C daha düşük sıcaklıkta dönüşme gerçekleştiği görülmektedir.

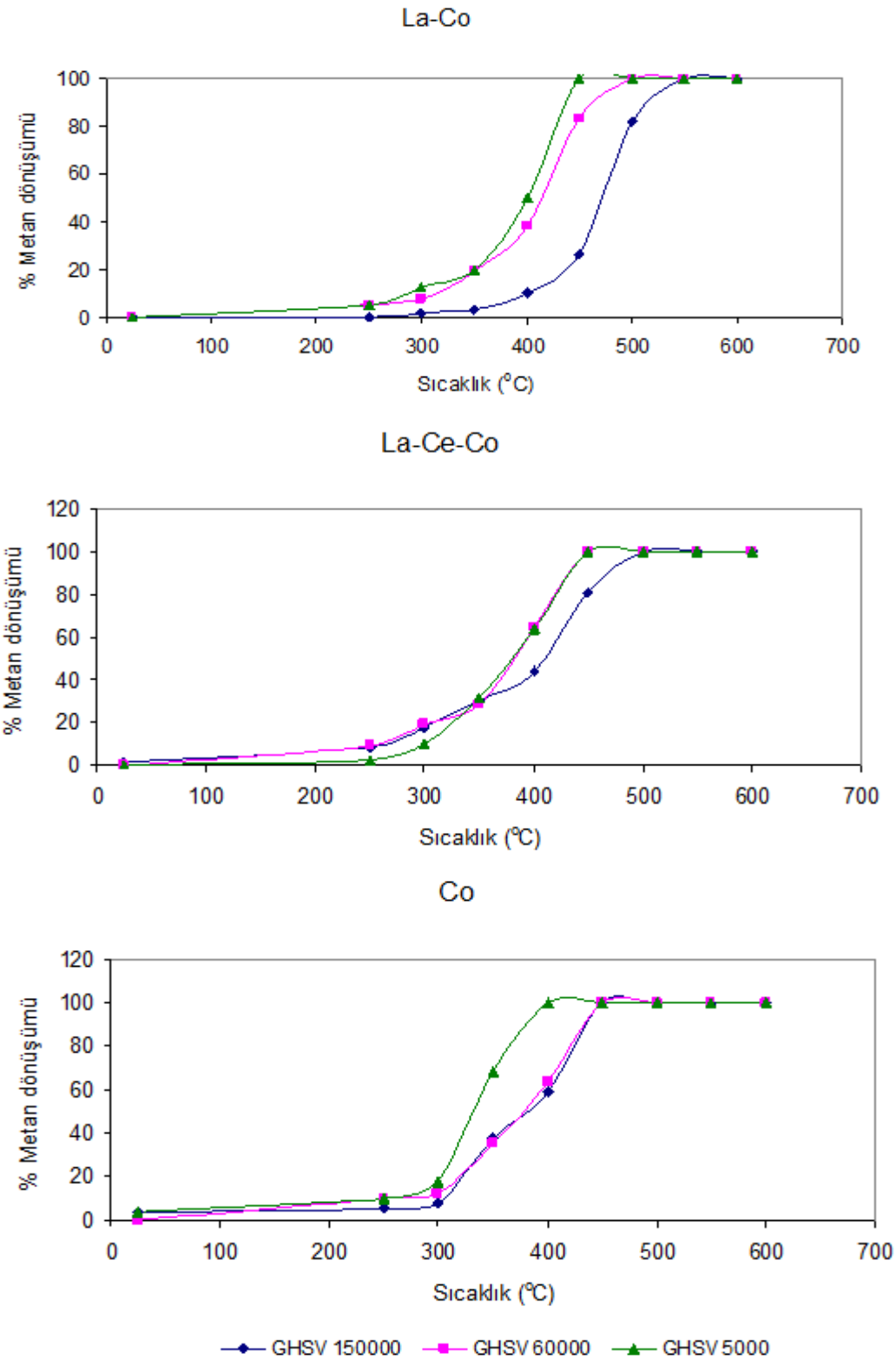


Şekil 3.50. La-Mn ve La-Ce-Mn katalizörlerine GHSV etkisi

La-Co, La-Ce-Co ve Co katalizörleri ile farklı GHSV hızlarında çalışıldığında aşağıdaki grafikler elde edilmiştir (Şekil 3.51). Genellikle, yüksek GHSV hızında ($150000sa^{-1}$) çalışıldığında düşük metan dönüşümü gözlenmektedir. Düşük GHSV hızında ($5000\ sa^{-1}$) çalışıldığında ise daha düşük sıcaklıklarda yüksek dönüşme sağlandığı görülmektedir. Literatürde bir çalışmada da, GHSV hızının artması ile dönüşümün azaldığının görülmesi bu çalışmadaki sonucu desteklemektedir [142].

Reaktördeki düşük akış hızı, dış difüzyon direncinin yüksek olmasına neden olur. GHSV hızı artıkça kütle transfer hızı da artmakta ve katalizör üzerinde kütle transferi için bir dış direnç gözlenmemektedir. Böylece, katalizör aktif alan (site) çevresindeki konsantrasyon ile geçen akım konsantrasyonu aynı olacaktır. Dış difüzyon etkisi kütlesel hızın artmasıyla azalmakta ve bu koşullar altında reaksiyon hızını etkilememektedir.

Düşük GHSV hızında, geçen akımdan katalizör yüzeyine kütle transferi yavaş gerçekleşir. Reaktanların gaz, katalizörün katı fazda olduğu göz önünde bulundurularak dış difüzyon direnci yüksek olmaktadır ve reaksiyon hızı için önemli bir faktör haline gelir. Düşük GHSV'de reaksiyon hızı reaktanların dış difüzyon etkileriyle kontrol edilmektedir [155]. Dış difüzyon direnci sıcaklık, basınç, reaktör içindeki yüzeysel hız gibi akış parametrelerine bağlıdır [127]. Değişen bu parametreler dış difüzyon direncini azaltmaya yardımcı olabilirler.



Şekil 3.51. La-Co, La-Ce-Co ve Co katalizörlerine GHSV etkisi

Tablo 3.25'te farklı GHSV hızlarında hesaplanan yüzey alanı başına reaksiyon hızları verilmiştir. Burada reaksiyon hızları PFR denkliğinden yola çıkılarak hesaplanmıştır.

$$r_A = F_{Ao}\, x / w \qquad (3.1)$$

Bu denklemdeki r_A (mol/gcat.dk), reaksiyon hızını, F_{Ao} (mol/dk), reaktörden geçen molar akış hızını, x, elde edilen dönüşümü ve w (g), katalizör miktarını göstermektedir. Yüzey alanı başına reaksiyon hızı da (r_{AS}, mol/m^2.dk), reaksiyon hızının (r_A) yüzey alanına (SA, m^2/g) bölünmesiyle elde edilir.

$$r_{AS} = r_A / SA \qquad (3.2)$$

Bu formül ile hesaplanan katalizörlerin birim yüzey başına hızlarına bakıldığında, GHSV hızının artmasıyla reaksiyon hızının da artığı görülmektedir. Yüksek GHSV'de dış difüzyon etkileri minimuma indiğinde reaksiyon hızı artmaktadır. Düşük GHSV hızında çalışıldığında dış difüzyon etkileri reaksiyon hızına etki ederek hızı düşürmektedir.

Tablo 3.25. Katalizörlerin farklı GHSV hızlarında hesaplanan reaksiyon hızları

Katalizörler	Yüzey alanı başına reaksiyon hızları, mol/m^2.dk					
	GHSV=5000 sa^{-1}		GHSV=60000 sa-1		GHSV=150000 sa^{-1}	
	r_A (T_{50})x10^{-6}	r_A (T_{100})x10^{-6}	r_A (T_{50})x10^{-6}	r_A (T_{100})x10^{-6}	r_A (T_{50})x10^{-6}	r_A (T_{100})x10^{-6}
La-Mn	0,761	1,374	8,855	15,418	-	-
La-Ce-Mn	0,712	1,246	7,915	13,988	-	-
La-Co	0,523	0,973	6,183	10,921	14,114	25,656
La-Ce-Co	0,518	0,936	6,036	12,381	14,656	26,278
Co	0,39	0,693	4,47	7,743	10,716	19,357

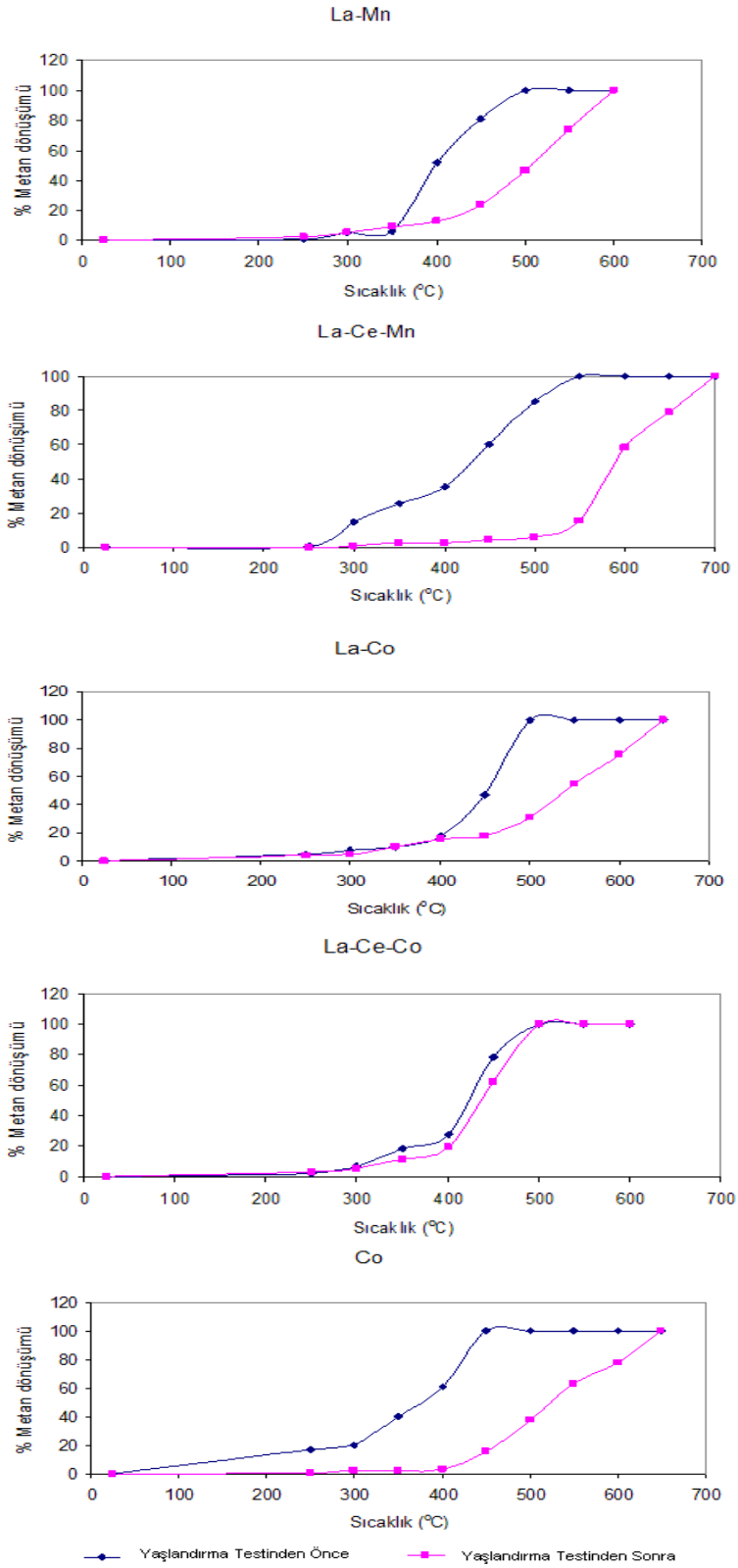
3.6. Yaşlandırma Testi Sonuçları

Katalizörlerin yüksek sıcaklık dayanıklılığını, sinterleşme eğilimini, termal ve kimyasal kararlılığını ölçmek için yapılan bu testte, katalizörler iki gün T_{100} sıcaklığında tutulduktan sonra bir süre yüksek sıcaklıkta bırakılmış ve ardından katalizörlere aktiflik testi yapılmıştır. Yüksek sıcaklık öncesi ve sonrası yapılan aktiflik testleri karşılaştırılarak aşağıdaki grafikler elde edilmiştir (Şekil 3.52).

Yüksek sıcaklıklarda katalizörlerde sinterleşme gözlenmekte ve buna bağlı olarak da katalizördeki aktif madde dağılımı azalmakta ve böylece, yüksek sıcaklıklarda dönüşme gözlenmektedir [156]. Aşağıda verilen eğrilerden, katalizörlerin yüksek sıcaklığa maruz kalmadan önceki metan dönüşüm sıcaklıklarının düşük olduğu ve yüksek sıcaklıkta tutulduktan sonra dönüşüm sıcaklıklarının yükseldiği (600 – 700 ^{o}C) görülmektedir. Ancak, La-Ce-Co katalizörünün dönüşüm sıcaklıklarında pek bir değişme görülmemiş olup, bu katalizörün yüksek sıcaklığa dayanıklı olduğu söylenebilir. Diğer katalizörlere bakıldığında, T_{100} sıcaklıklarında 100 – 200 ^{o}C arasında değişen bir artış görülmektedir. Yüksek aktifliğe sahip olan Co tekli metal oksit katalizörünün perovskit katalizörlere oranla daha düşük termal dayanım gösterdiği gözlenmiştir. Çoğu tekli metal oksit katalizörlerin yüksek sıcaklıkta kullanabilmek için yeterli derecede kararlı olmadığı bilinmektedir [157]. Sonuç olarak, katalizörlerin yüksek sıcaklık altında sinterleşme eğiliminde olduğu söylenebilir. Bu yüzden, bu katalizörlerin destek üzerine dağıtılarak kullanılması gerektiği sonucuna varılabilir.

Tablo 3.26.Yaşlandırma öncesi ve sonrası katalizörlerin dönüşüm sıcaklıkları

Metan dönüşüm sıcaklıkları	Yaşlandırma Testinden Önce		Yaşlandırma Testinden Sonra	
	T_{50} (^{o}C)	T_{100} (^{o}C)	T_{50} (^{o}C)	T_{100} (^{o}C)
La-Mn	400	500	500	600
La-Ce-Mn	425	550	575	700
La-Co	450	500	520	650
La-Ce-Co	425	500	435	500
Co	360	450	500	650



Şekil 3.52. Katalizörlerin yaşlandırma testinde metan dönüşüm eğrileri

4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, FSP yöntemiyle La-Mn, La-Ce-Mn, La-Co ve La-Ce-Co perovskitleri, Ce ve Co tekli metal oksitleri ve Pd/Co ve Rh/Co soy metal katalizörleri nano boyutta sentezlenerek, bu katalizörlerin karakteristik özellikleri ve metan yanmasındaki aktiflikleri incelenmiştir.

Perovskit katalizörler ve tekli metal oksit katalizörleri farklı derişim ve farklı dağıtıcı gaz hızlarında sentezlenmiş ve bu parametrelerin son ürün üzerine etkisi araştırılmıştır. Sabit dağıtıcı gaz hızlarında, başlatıcı tuz derişiminin 0,1 M'dan 0,67 M'a artması ile yüksek sıcaklıktaki alevde çarpışma sıklığı artmış ve katalizörler bu çarpışmalarda birleşmeye başlayarak sinterleşme meydana gelmiştir. Bunun sonucunda büyük boyutta katalizörler elde edilerek yüzey alanlarında düşüş gözlenmiştir. Dağıtıcı gaz hızının 7 l/dk'dan 11 l/dk'ya artması ile alev boyu kısalarak tuzun yüksek sıcaklıktaki alev ortamında kalma süresi azalmış ve partiküller sinterleşmeye uğramadan küçük boyutlarda sentezlenebilmiştir.

Derişim ve dağıtıcı gaz hızının yüzey alanına etkisine bakıldığında, düşük derişim ve yüksek dağıtıcı gaz hızı koşullarında çalışıldığında daha küçük boyutta partiküller sentezlenmiş ve daha yüksek yüzey alanları elde edilmiştir. Ancak, derişim düştükçe, elde edilen ürün miktarında azalma görülmekte olup, istenilen miktar elde edilene kadar üretim tekrarlanmaktadır. Bunun sonucunda da zaman kaybı yaşanmaktadır. Diğer taraftan, yukarıda da değinildiği gibi derişim artıkça katalizörün yüzey alanı düşmektedir. Bu yüzden derişim seçimine dikkat edilmelidir. Sentezlenen katalizörlerin yüzey alanının ve üretim hızının yüksek olmasının gerektiği durumlarda, dağıtıcı gaz hızını arttırıp, FSP sisteminde modifikasyon yaparak bu koşulun sağlanabileceği öngörülmektedir. FSP sisteminde metan/oksijen ve dağıtıcı gaz hızlarını değiştirerek istenilen özelliklerde ürün sentezlemek mümkündür. Bu sistemde, bazı iyileştirmeler yaparak da ürün miktarı artırılabilir. Başlatıcı tuz çözeltisini sisteme beslerken peristaltik pompa kullanmak yerine sürekli bir akışı sağlayabilecek bir pompa kullanılması durumunda çözelti kesintisiz olarak (pulse

free) alev içerisine ulaşacaktır. Bu çalışmada kullandığımız filtreler mikron boyutlarda gözeneklere sahip olduğundan sentezlenen katalizörler filtrenin gözeneklerini doldurduktan sonra filtre üzerinde toplanmaktadır. Bunun sonucunda da sentezlenen ürün miktarı az olmaktadır. Bu yüzden, nanoboyutlardaki partikülleri tutabilecek filtreler kullanılmalıdır. Pompa da toplanan ürün miktarında etkili olmaktadır. Bu durumda da iyi çekiş gücüne sahip toz pompası kullanılarak ürün miktarı artırılabilir.

Bu çalışmada, elde edilen TEM görüntüleri sonucunda, FSP yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin tanecik boyutunun genel olarak 2 - 20 nm aralığında değişmekte olduğu görülmüştür. Yüzey alanı analiz sonuçları genel olarak incelendiğinde ise, bu yöntemle 37 - 135 m^2/g aralığında yüzey alanına sahip katalizörler elde edilmiştir.

Literatürde, farklı yöntemler kullanılarak hazırlanan katalizörlerin yüzey alanları ile kıyaslandığında, bu çalışmada FSP yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür.

La-Mn ve La-Co katalizörlerine Ce ilavesi yapılarak La-Ce-Mn ve La-Ce-Co katalizörleri sentezlenmiştir. Düşük derişimde çalışıldığında Ce ilavesi, La-Mn katalizörünün yüzey alanı çok az da olsa düşürdüğü görülmüştür, ancak genel olarak bakıldığında yüzey alanını pek etkilediği söylenemez. Katalizörlerdeki toplam metal iyon sayısı artıkça yüzey alanının azaldığı görülmüştür. Tekli metal oksitler perovskit oksitlerden daha yüksek yüzey alanına sahiptir (Ce, Co > La-Mn, La-Co > La-Ce-Mn, La-Ce-Mn) Farklı erime noktalarına sahip metaller alevde oluşan yanma ve sinterleşme gibi partikül oluşum adımlarını karmaşık hale getirerek yüzey alanını azaltmaktadır.

FSP yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin aktiflik testleri yukarıda incelenmiş ve tekli metal oksit olan Co katalizörü düşük sıcaklıklarda (400-450^oC) tam dönüşme sağlamıştır. Yüzey alanı 45 – 74 m^2/g aralığında olan bu katalizör metanın katalitik yanmasında iyi aktiflik göstermiştir. Diğer katalizörlerin metan dönüşüm sıcaklıkları birbirlerine yakın olup, aktiflikleri bakımından sıralamak gerekirse perovskit yapılarda olan La-Mn, La-Ce-Co, La-Co ve La-Ce-Mn katalizörleri gelmektedir. Ce katalizörü yüksek yüzey alanına (54 – 135 m^2/g) sahip olmasına rağmen 600 – 750^oC sıcaklıklarında dönüşme sağlamıştır. Metanın kendiliğinden yanması da bu

sıcaklık aralıklarında gerçekleştiğinden, CeO_2 katalizörünün tek basina metan yanmasında bir etkinliğinin olmadığı sonucuna varılmıştır. La-Mn katalizörüne Ce ilave edilmesiyle, katalizörün aktifliğinde düşüş görülmüştür. Bunun nedeni, Ce ilavesinin aglomerasyonu artırarak yüzey alanını düşürmesinden kaynaklanmaktadır. La-Co katalizörüne ilave edilen Ce ise, metan dönüşüm sıcaklıklarını düşürmüş ve La-Co katalizörüne göre iyi aktiflik gösteren La-Ce-Co katalizörü elde edilmiştir. Bu katalizör, düşük yüzey alanına sahip olsa da, içeriğinde Co_3O_4 fazı bulunmasından dolayı katalitik aktifliği yüksektir.

Metanın katalitik yanmasında, genel olarak katalizörlerin dönüşüm sıcaklıkları farklı derişim ve dağıtıcı gaz hızlarında çalışıldığında az da olsa değişiklik göstermiştir. Yüksek derişim olan 0,67 M ile çalışıldığında bazı durumlarda yüksek dönüşme sıcaklıkları elde edilmiş olup, daha düşük derişimler olan 0,4 M ve 0,1 M ile çalışıldığında ise dönüşme sıcaklıkları düşmüş ve yüksek katalitik aktiflik gözlenmiştir. Ancak, derişim düştükçe elde edilen ürün miktarında azalma gerçekleştiğinden, 0,1 M derişimle yapılan çalışmalarda ürün miktarı testler için yetersiz kalmaktadır. Bu sebeple de, diğer testler için yine düşük derişim olan 0,4 M ile çalışmaya karar verilmiştir. Genelleme yapacak olursak, üretim sistemi ihtiyaca göre optimize edilerek üretim şartları belirlenmelidir.

Düşük dağıtıcı gaz hızlarında üretim durumunda, metan dönüşümü yüksek sıcaklıklarda elde edilmiş olup, katalizör aktifliği düşmüştür. Yüksek dağıtıcı gaz hızlarında çalışıldığında daha aktif katalizörler elde edileceği düşünülmüş, ancak, yüksek hız olan 11 l/dk ile çalışıldığında bazı durumlarda deneysel hatalar görülmüştür. Yüksek dağıtıcı hız gönderildiğinde alev karakteristiği bozulmuştur. Bu hızda çalışabilmek için ana alevin etrafındaki metan/oksijen alevlerinin hızlarıyla oynanabilerek alev karakteristiği düzeltilebilir. Ancak, metan/oksijen alevlerinin akış hızları değiştiğinde diğer verilerle karşılaştırılamayacağından, 9 l/dk hızında çalışılarak daha aktif katalizörler elde edilmesi sağlanmıştır.

Yukarıdaki koşullar doğrultusunda elde edilen katalizörlere GHSV ve yaşlandırma testleri uygulanmıştır. GHSV testinde, 150,000, 60,000 ve 5,000 sa^{-1} hızları kullanılarak aktiflik testleri yapılmış ve GHSV hızının değişmesi reaksiyon hızını ve katalizör aktifliğini nasıl etkilediği incelenmiştir. Yüksek GHSV hızlarında

çalışıldığında dış difüzyon etkileri minimuma inerek reaksiyon hızının artmakta olduğu görülmüştür. Endüstrilerde metan yanmasında kullanılan GHSV hızları 40,000 ve 70,000 sa^{-1} aralığında değişmektedir. Bu sebeple bu çalışmada aktiflik testleri bu aralıkta 60,000 sa^{-1} hızında gerçekleştirilmiştir. Hızın artması ile metanın reaktörde alıkonma zamanı kısalmış ve düşük katalitik aktiflik gözlenmiştir. Yaşlandırma testlerinde ise, katalizörlerin yüksek sıcaklık dayanıklılığı, sinterleşme eğilimi, termal ve kimyasal kararlılığı incelenmiştir. Yüksek aktiflik gösteren Co katalizörünün bu test sonucunda düşük termal kararlılığa sahip olduğu görülmüştür. Buna karşın, La-Ce-Co katalizörünün Co katalizörüne oranla düşük aktiflik sergilemiş olmasına rağmen iyi termal dayanıklılık gösterdiği ve katalizörün yüksek sıcaklığa dayanıklı olduğu söylenebilir.

İyi katalitik aktiflik gösteren Co katalizörüne ağırlıkça farklı yüzdelerde (%1, %2 ve %5) Pd ve Rh soy metalleri ilave edilerek aktiflik iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Soy metal içeriğinin değişmesiyle tanecik boyutlarında değişme görülmemiştir. Bu katalizörler metanın katalitik yanmasında kullanılmış olup, Pd/Co katalizörleri 350 - 400 ^{o}C aralığında ve Rh/Co katalizörleri 400 – 450 ^{o}C gibi düşük sıcaklık aralığında tam dönüşme sağlamıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda, Co_3O_4 katalizörüne soy metal ilavesinin katalizörün aktifliğini artırdığı görülmüştür.

Yapılan bütün çalışmalar ışığında, tekli metal oksit olan Co_3O_4, Pd/Co_3O_4 ve Rh/Co_3O_4 nano-katalizörlerinin düşük sıcaklıklarda tam yanmayı sağladığı bulunmuştur. Soy metal tuzlarının pahalı olmaları göz önünde bulundurulduğunda, Co_3O_4 katalizörü hem ekonomik hem de yüksek aktiflik göstermesi bakımından tercih sebebi olabilir. Yüksek aktifliğe sahip bu katalizörler, enerji üretim sistemlerinde temiz çevre uygulamalarında kullanılmak üzere gelecek vaad etmektedirler, ve geliştirilmelidirler.

Katalitik yanmada dikkat edilmesi gereken nokta katalizörün aktifliği ve termal kararlılığıdır. Bu çalışmada, sentezlenen katalizörler çok düşük sıcaklıklarda tam dönüşmeyi sağlamaktadır ancak, termal dayanımları düşüktür. Dayanıklılığı artırmak için katalizör destek üzerinde dağıtılabilir ya da hala yetersizse La, Ce gibi termal dayanıklılıkları yüksek metaller ilave edilerek yüksek termal kararlılık sağlanabilir.

KAYNAKLAR

[1] Skandan G., Chen Y. J., Glumac N., Kear B. H., Synthesis of oxide nanoparticles in low pressure flames, *Nanostructured Materials,* 1999, **11**, 149–158.

[2] Matthey J., Flame Spray Pyrolysis: A unique facility for the production of nanopowders, *Platinum Metals Review*, 2011, **55**, 149–151.

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

[4] Sharifzadeh M., Nanotechnology sector report, *Cronus Capital Markets Inc*., 1st Quarter, 2006.

[5] Basic Energy Sciences and Advanced Scientific Computing Advisory Committees, Theory and modeling in nanoscience, *U.S. Department of Energy*, 2002.

[6] Taylor J. M., New dimensions for manufacturing: UK strategy for nanotechnology, *U.K. Department of Trade and Industry*, URN 02/1034, 2002.

[7] Feynman R. P., There is plenty of room at the bottom: an invitation to enter a new field of physics, *Caltech Engineering and Science*, 1960, **23** (5), 22-36.

[8] Menceloğlu Y., Kırca M., Uluslararası Rekabet Stratejileri: Nanoteknoloji ve Türkiye, *TÜSİAD*, 11/474, 2008.

[9] Harper T., Global funding of nanotechnologies & its impact, Cientifica Ltd., http://cientifica.com/wp-content/uploads/downloads/2011/07/Global-Nanotechnology-Funding-Report-2011.pdf (Ziyaret tarihi: 7 Ocak 2013).

[10] TÜBİTAK, Nanobilim ve nanoteknoloji stratejileri vizyon 2023 projesi, TMMOB Elektrik Mühendisleri Odası, http://bbm.emo.org.tr/genel/katalog_detay.php?katalog=4&kayit=37 (Ziyaret tarihi: 7 Ocak 2013).

[11] Özbay E., Günümüzde nanoteknoloji ve uygulamaları, *Bilişim Kültürü Dergisi*, Mayıs 2007, **97**, 25-28.

[12] Nanotechnology regulation and oversight principles, 2011, http://www.whitehouse.gov/sites/default/files/omb/inforeg/for-agencies/nanotechnology-regulation-and-oversight-principles.pdf (Ziyaret tarihi: 10 Ocak 2013).

[13] Public funding of nanotechnology, 7th European Framework Programme, 2012, http://www.observatorynano.eu/project/filesystem/files/PublicFundingofNanotechnologies_March2012.pdf (Ziyaret tarihi: 7 Ocak 2013).

[14] Soldatenko A., An overwiew of activities related to nanotechnologies in Central and Eastern Europe, Caucasus and Central Asia, University of Strasbourg, http://www.unitar.org/cwm/sites/unitar.org.cwm/files/AN%20OVERVIEW%20OF%20ACTIVITIES%20RELATED%20TO%20NANOTECHNOLOGIES%20IN%20CENTRAL%20AND%20EASTERN%20EUROPE,%20CAUCASUS%20AND%20CENTRAL%20ASIA%20(A.Soldatenko)%20.pdf (Ziyaret tarihi: 10 Ocak 2013).

[15] Ulusal Nano Teknoloji Merkezi, Bilkent Üniversitesi / DPT Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Enstitüsü, http://www.nano.org.tr/ (Ziyaret Tarihi 21 Mart 2013).

[16] Özgüz V., Türkiye'de nanoteknoloji araştırma ve geliştirme, Sabancı Üniversitesi, Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi, 2012.

[17] Yetgin S. H., Nanoteknoloji ve nano kompozitler, Sakarya Üniversitesi, Metal Eğitimi Bölümü, 2007.

[18] Luther W., International strategy and foresight report on nanoscience and nanotechnology, VDI Technologiezentrum GmbH, 2004, http://pf-mh.uvt.rnu.tn/455/2/International_Strategy_and_Foresight_Report_on_Nanoscience_and_Nanotechnology.pdf (Ziyaret tarihi: 11 Ocak 2013).

[19] Prista L., Future needs and challenges for materials and nanotechnology research, European Commission Research Directorate General, 2001, http://ec.europa.eu/research/growth/pdf/nanotech-conclusions_en.pdf (Ziyaret tarihi: 14 Ocak 2013).

[20] Göktan A. G., Otomotiv sektöründe nanoteknoloji uygulamaları, *Otomotiv Teknoloji Platformu (OTEP)*, Tübitak Proje No: 108M172, 29, 2011.

[21] Wagner V., Wechsler D., *Nanobiotechnologie II: Anwendungen in der Medizin und Pharmazie,* VDI Technologiezentrum GmbH, Duesseldorf, 2004.

[22] Alifanti M., Kirchnerova J., 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*, 2002, **231**, 65–80.

[23] Goldstain A., *Handbook of nanophase materials*, Marcel Dekker Inc, New York, 1997.

[24] Rao C. N. R., Müller A., Cheetham A. K., *The chemistry of nanomaterials volume 1*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 2005.

[25] Miller J. C., Serrato R., Represas-Cardenas J. M. and Kundahl, G., *The Handbook of Nanotechnology*, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2004.

[26] Gürmen S., Ebin B., Nanopartiküller ve üretim yöntemleri – 1, *Metalurji Dergisi*, 2008, **150**, 31-38.

[27] Cao G., *Nanostructures and nanomaterials — synthesis, properties, and applications*, Imperial College Press, London, 2004.

[28] Charinpanitkul T., Faungnawakij K., Tanthapanichakoon W., Review of Recent Research on Nanoparticle Production in Thailand, *Advanced Powder Technology,* 2008, **23** (19), 443–457.

[29] Zaki A., Processing and synthesis techniques for the preparation of nanomaterials, 2006, http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1710 (Ziyaret Tarihi: 15 Nisan 2013).

[30] Wang Z. H., Choi C. J., Kim B. K., Kim J. C. and Zhang Z. D., Characterization of Fe-Co alloyed nanoparticles synthesized by chemical vapor condensation, *Materials Letters*, 2003, **57**, 3560-3564.

[31] Wang Z. H., Choi C. J. Kim B. K., Kim J. C. and Zhang Z. D., Microstructure and magnetic property of Fe-Co nanoparticles prepared by chemical vapor condensation process, *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, **351**, 319-323.

[32] Stephen W., Richard J. and Alison G., Physics at the nanoscale and nanotechnology production methods with special focus on biology, 2003, http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1207 (Ziyaret Tarihi: 12 Mart 2013).

[33] Jang H. D., Hwang D. W., Kim D. P., Kim H. C., Lee B. Y. and Jeong I. B., Preparation of cobalt nanoparticles by hydrogen reduction of cobalt chloride in the gas phase, *Materials Research Bulletin*, 2004, **39**, 63-70.

[34] Suh H. J., Jang H. D., Chang H., Kim W.B. and Kim, H. C., Size-controlled synthesis of Fe-Ni alloy nanoparticles by hydrogen reduction of metal chlorides, *Powder Technology*, 2006, **161**, 196-201.

[35] Swihart M. T., Vapor-phase synthesis of nanoparticles, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2003, **8**, 127-133.

[36] Roth P., Particle synthesis in flames, *Proceedings of Combustion Instute*, 2007, **31**, 1773-1788.

[37] Hu Y., Li C., Gu F. and Zhao Y., Facile flame sytnhesis and photoluminescent properties of core/shell TiO_2/SiO_2 nanoparticles, *Journal of Alloys and Compunds*, 2007, **432**, L5-L9.

[38] Liveri V. T., Controlled synthesis of nanoparticles in microheterogeneous systems, Springer Science+Business Media Inc., New York, 2006.

[39] Sakka S., *Handbook of Sol-gel Science and Technology*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 129-149, 2005.

[40] Eserci D., Alümina, zirkonya ve alümina-zirkonya kompozit malzeme üretimi, karakterizasyonu ve etkin difüzyon sabitinin bulunması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.

[41] Lee Y. K., Lee J. K., Manufacturing method for ferroelectric thin film using sol-gel process, U.S. Patent No: 5656073, 1-7, 2003.

[42] Pierre A.C., *Introduction to sol-gel prosessing*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1-8, 1998.

[43] Happian-Smith J., *An introduction to modern vehicle design*, Elsevier, Jordan Hill, Oxford, 1-7, 2001.

[44] Ersson A., Materials for high-temperature catalytic combustion, PhD Thesis, KTH-Kungliga Tekniska Högskolan Department of Chemical Engineering and Technology, Stocholm, 1-55, 2003.

[45] Tok A. I. Y., Boey F. Y. C., Dong Z., Sun X. L., Hydrothermal synthesis of CeO_2 nanoparticles, *Journal of Materials Processing Technology*, 2007, **190**, 217-222.

[46] Edelstein A. S., Cammarata R. C., *Nanomaterials: synthesis, properties and applications,* Institute of Physics Publishing, Bristol, 2001.

[47] Strobel R., Baiker A., Pratsinis S. E., Aerosol flame synthesis of catalysts, *Advanced Powder Technology*, 2006, **17**, 457–480.

[48] Kodas T. T., Hampden-Smith M., *Aerosol processing of materials*, Wiley-VCH, New York, 1999.

[49] Fristrom R. M., *Flame structure and processes*, Oxford University Press, New York, 1995.

[50] Mühlenweg H., Pridöhl M., Zimmermann G., Gas-phase production of nanoparticles, *Kona powder and particle journal,* 2002, **20**, 24-37.

[51] Stark W. J., Pratsinis S. E., Baiker A., Heterogeneous catalysis by flame-made nanoparticles, *Chimia*, 2002, **56**, 485–489.

[52] Johannessen T., Jenson J. R., Mosleh M., Johansen J., Quaade U. and Livbjerg H., Flame synthesis of nanoparticles — applications in catalysis and product / process engineering, *Chemical Engineering Research and Design*, 2004, **82**, 1444–1452.

[53] Zachariah M. R., Shull R. D., McMillin B. K. and Biswas P., In situ characterization and modeling of the vapor-phase formation of a magnetic nanocomposite, *Nanotechnology*, 1996, **622**, 42-63.

[54] Pratsinis S. E., Mastrangelo S. V. R., Material synthesis in aerosol reactors, *Chemical Engineering Progress*, 1989, **85**, 62.

[55] Kammler H. K., Synthesis of oxide nanoparticles with closely controlled characteristics, PhD Thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 2002.

[56] Ulrich G. D., Flame synthesis of fine particles, *Chemical Engineering News*, 1984, **62**, 22–29.

[57] Pratsinis S. E., Flame aerosol synthesis of ceramic powders, *Progress in Energy and Combustion Science,* 1998, **24**, 197–219.

[58] Wegner K., Pratsinis S. E., Scale-up of nanoparticle synthesis in diffusion flame reactors, *Chemical Engineering Science*, 2003, **58**, 4581–4589.

[59] Wegner K., Pratsinis S. E., Gas-phase synthesis of nanoparticles: scale-up and design of flame reactors, *Powder Technology*, 2005, **150**, 117–122.

[60] Wooldridge M. S., Gas-phase combustion synthesis of particles, *Progress in Energy and Combustion Science,* 1998, **24**, 63–87.

[61] Mädler L., Liquid-fed aerosol reactors for one-step synthesis of nano-structured particles, *Kona powder and particle journal*, 2004, **22**, 107–120.

[62] Marshall B. S., Telford I., Wood R., Field method for determination of zinc oxide fume in air, *Analyst*, 1971, **96**, 569–578.

[63] Zachariah M. R., Huzarewicz S., Aerosol processing of YBaCuO superconductors in a flame reactor, *Journal of Materials Research*, 1991, **6**, 264–269.

[64] Kammler H. K., Pratsinis S. E., Flame temperature measurements during electrically assisted aerosol synthesis of nanoparticles, *Combustion and Flame*, 2002, **128**, 369–381.

[65] Zhao Q. Q., Boxman A., Chowdhry U., Nanotechnology in the chemical industry – opportunities and challenges, *Journal of Nanoparticle Research*, 2003, **5**, 567–572.

[66] Sokolowksi M., Sokolowska A., Michalski A., Gokieli B., The 'in-flame-reaction' method for Al_2O_3 aerosol formation, *Journal of Aerosol Science*, 1977, **8**, 219–229.

[67] Mädler L., Kammler H. K., Mueller R. and Pratsinis S. E., Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis, *Journal of Aerosol Science*, 2002, **33**, 369–389.

[68] Hunt A. T., Carter W. B. And Cochran J. K., Combustion chemical vapor deposition: a novel thin film deposition technique, *Applied Physics Letters*, 1993, **63**, 266–268.

[69] Wortmann A., Kistler-Momotova A., Zenobi R., Heine M. C., Wilhelm O. and Pratsinis S. E., Shrinking droplets in electrospray ionization and their influence on chemical equilibria, *Journal of American Society for Mass Spectrometry*, 2007, **18**, 385–393.

[70] Chiarello G. L., Rossetti I., Forni L., Flame-spray pyrolysis preparation of perovskites for methane catalytic combustion, *Journal of Catalysis*, 2005, **236**, 251–261.

[71] Zhu W., and Pratsinis S. E., Flame synthesis of nanosize powders: effect of flame configuration and oxidant composition, *Nanotechnology*, 1996, **622**, 64-78.

[72] Stark W. J., Mädler L., Maciejewski M., Pratsinis S. E. and Baiker A., Flame synthesis of nanocrystalline ceria-zirconia: effect of carrier liquid, *Chemical Communications*, 2003, **5**, 588–589.

[73] Lefebvre A. H., *Atomization Spray*, Taylor and Francis, London, 1989.

[74] Rodes C., Smith T., Crouse R., Ramachandran G., Measurements of the size distribution of aerosols produced by ultrasonic humidification, *Aerosol Science Technology*, 1990, **13**, 220-229.

[75] Vollath D., Sickafus K. E., Synthesis of nanosized ceramic oxide powders by microwave plasma reaction, *Nanostructured Materials*, 1992, **1**, 427-437.

[76] Strobel R., Pratsinis S. E., Flame aerosol synthesis of smart nanostructured materials, *Journal of Materials Chemistry*, 2007, **17**, 4743-4756.

[77] Teoh, W. Y., Amal, R., Mädler, L., Flame spray pyrolysis: An enabling technology for nanoparticles design and fabrication, *Nanoscale*, 2010, **2**, 1324-1347.

[78] Pratsinis S. E., Zhu W. and Vemury S., The role of gas mixing in flame synthesis of titania powders, *Powder Technology*, 1996, **86**, 87-93.

[79] Chiarello G. L., Rossetti I., Lopinto P., Migliavacca G., Forni L., Preparation by flame spray pyrolysis of ABO_3 catalysts for the flameless combustion of methane, *Catalysis Today*, 2006, **117**, 549–553.

[80] Siriwong C., Phanichphant S., Flame-made single phase Zn_2TiO_4 nanoparticles, *Materials Letters*, 2011, **65**, 2007–2009.

[81] Kammler H. K. and Pratsinis S. E., Scaling-up the production of nanosized SiO2 particles in a double diffusion flame aerosol reactor, *Journal of Nanoparticle Research*, 1999, **1**, 467-477.

[82] Zhu W. and Pratsinis S. E., Synthesis of SiO_2, and SnO_2 particles in diffusion flame reactors, *AIChE Journal*, 1997, **43**, 2657-2664.

[83] Briesen H., Fuhrmann A. and Pratsinis S. E., The effect of precursor in flame synthesis of SiO_2, *Chemical Engineering Science*, 1998, **53**, 4105-4112.

[84] Hazen R. M., Perovskites, *Scientific American*, 1988, **258**, 52–61.

[85] Wei X., Hug P., Figi R., Trottmann M., Weidenkaff A., Catalytic combustion of methane on nano-structured perovskite-type oxides fabricated by ultrasonic spray combustion, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **94**, 27–37.

[86] Tanaka H., Misono M., Advances in designing perovskite catalysts, *Materials Science*, 2001, **5**, 381–387.

[87] Çömez İ., ABO_3 tipi perovskit yapıların fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2007.

[88] Nora A., Bibiana M., Barbero P., Grange P., Cadús L. E., $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ perovskite-type oxides: preparation, characterisation, stability, and catalytic potentiality for the total oxidation of propane, *Journal of Catalysis*, 2005, **231**, 232–244.

[89] Song K., Cui H. X., Kim S. D., Kang S., Catalytic combustion of CH_4 and CO on $La_{1-x}M_xMnO_3$ perovskites, *Catalysis Today*, 1999, **47**, 155.

[90] Voorhoeve R. J. H., Burton J. J., Garten R. L., *Advanced materials in catalysis*, Academic Press, New York, 129, 1977.

[91] Shu J., Kaliaguine S., Well-dispersed perovskite-type oxidation catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, **16**, 303-308.

[92] Muroi T., Role of precious metal catalysts, Editor: Su Y. H., *Noble Metals*, InTech, Japan, 301-330, 2012.

[93] Torbati R., Platinum, palledium and rhodium catalysts feature in combustion developments, 6th International Workshop on Catalytic Combustion, Johnson Matthey Technology Centre, *Platinum Metals Review*, 2006, **50**, 64–66.

[94] Fornasari G., Process for the catalytic combustion of methane, US Patent No: 5302365, 1994.

[95] Hayes R. E., Kolaczkowski S. T., *Introduction to catalytic combustion*, Gordon and Breach Science Publishers, London, 1998.

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

[97] Campagnoli E., Tavares A., Fabbrini L., Rossetti I., 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*, 2005, **55**, 133–139.

[98] Forzatti P., Groppi G., Catalytic combustion for the production of energy, *Catalysis Today*, 1999, **54**, 165.

[99] Windawi H., Chu W., Control VOCs via catalytic oxidation, *Chemical Engineering Progress*, 1996, **92**, 37-43.

[100] Tübitak Marmara Araştırma Enstitüsü, İleri Enerji Teknolojileri, http://www.mam.gov.tr/ee/sib/hidrojen.html (Ziyaret Tarihi: 20 Haziran 2013).

[101] Thevenin P., Catalytic combustion of methane, PhD Thesis, KTH-Kungliga Tekniska Högskolan, Department of Chemical Engineering and Technology, Stocholm, 2002.

[102] Buekens A., Thermal and catalytic combustion, Pollution Control Technologies, Vrije Universiteit Brussel, Department of Chemical Engineering, Belgium, 2005.

[103] Pına P., Mallada R., An example of falsified kinetics by diffusional limitations in gas-solid catalytic reactions, *International Journal of Engineering Education*, 2004, **20**, 1074-1084.

[104] Leanza R., Fabbrini L., Rossetti I., 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*, 2000, **28**, 55–64.

[105] Yamazoe N., Teraoka Y., Oxidation catalysis of perovskites relationships to bulk structure and composition (valency, defect, etc.), *Catalysis Today*, 1990, **8**, 175.

[106] Ye W., Catalytic oxidation of methane over supported palladium catalysts, Master Thesis, University of Alberta Department of Chemical and Material Department, Admenton Alberta, 1999.

[107] Alifanti M., Kirchnerova J., Delmon B., Effect of substitution by cerium on the activity of $LaMnO_3$ perovskite in methane combustion, *Applied Catalysis A: General*, 2003, **245**, 231–243.

[108] Garin F., Review environmental catalysis, *Catalysis Today*, 2004, **89**, 255–268.

[109] Karakaya C., $La_{(1-x)}Ag_xB_{(1-y)}B'_yO_{3\pm\delta}$ tipi perovskit katalizörlerin metanın katalitik yanmasındaki aktifliklerinin araştırılması ve kinetik verilerin modellenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2008.

[110] Özer E. E., $La_xA'_yCo_{2-x-y}O_{3+\delta}$ tipi perovskit katalizörlerde Ce ve Ag yer değiştirmesinin metanın yanma performansına ve katalitik yapıya etkisinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2008.

[111] Çelepçi A., Perovskit tipi $La_xCe_yCo_{2-x-y}O_{3+\delta}$ katalizörlerin hazırlanması, karakterizasyonu ve metanın katalitik yanmasındaki aktifliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2006.

[112] Hacettepe Üniversitesi, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı, *Nanobülten Nanoteknoloji ve Nanotıp Bilim Dergisi*, 2011, **13**, 70-71.

[113] Cargnello M., Delgado Jaén J. J., Hernández Garrido J. C., Bakhmutsky K., Montini T., Calvino Gámez J. J., Gorte R. J., Fornasiero P., Exceptional activity for methane combustion over modular $Pd@CeO_2$ Subunits on Functionalized Al_2O_3**,** *Science*, 2012, **337**, 713-717.

[114] Tahan C., Nanotechnology and society, *Science and Technology Studies 201*, University of Wisconsin-Madison, Section 84405, 2005.

[115] Tina M., Mädler L., Pratsinis S. E., Homogeneous ZnO nanoparticles by flame spray pyrolysis, *Journal of Nanoparticle Research*, 2002, **4**, 337–343.

[116] Buchneva O., Rossetti I., Biffi C., Allieta M., Kryukov A., Lebedev N., La–Ag–Co perovskites for the catalytic flameless combustion of methane, *Applied Catalysis A: General*, 2009, **370**, 24–33.

[117] Liotta L. Di Carlo F., 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: Influence of catalyst pretreatment temperature and oxygen concentration in the reaction mixture, *Applied Catalysis B: Environmental,* 2007, **70**, 314–322.

[118] Rossetti I., Biffi C., Forni L., Oxygen non-stoichiometry in perovskitic catalysts: Impact on activity for the flameless combustion of methane, *Chemical Engineering Journal*, 2010, **162**, 768–775.

[119] Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuarı, X-ışını Difraksiyon Laboratuarı (XRDL), X-ışını Difraktometresi, http://merlab.metu.edu.tr/x-isini-difraktometresi (Ziyaret tarihi: 20 Nisan 2013).

[120] Arslan T., X-ışınları ve kullanım alanları, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2010.

[121] Terim Kapakin K. A., Taramalı elektron mikroskobu, *YYÜ Veteriner Fakültesi Dergisi*, 2006, **17** (1-2), 55-58.

[122] Afyon Kocatepe Üniversitesi, Malzeme ve karakterizasyon teknikleri ders notları, Taramalı Elektron Mikroskobu, 2010.

[123] Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuarı, Transmisyon Elektron Mikroskobu Laboratuarı (TEML), Yüksek Çözünürlüklü Transmisyon Elektron Mikroskobu, http://merlab.metu.edu.tr/yuksek-cozunurluklu-transmisyon-elektron-mikroskobu-rtem (Ziyaret tarihi: 20 Nisan 2013).

[124] Akdemir A., Çevresel nanoteknoloji ders notları-6, On Dokuz Mayıs Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü.

[125] Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuarı, Yüksek Çözünürlüklü Yüzey Alanı ve Mikro Gözenek Boyutu Analiz Cihazı, http://maral.bilecik.edu.tr/IcerikDetay.aspx?No=23 (Ziyaret tarihi: 20 Nisan 2013).

[126] Balıkçı F., Gümüş kobalt seryum karısık oksit katalizörlerinin sentezi, karakterizasyonu ve düsük sıcaklıkta seçici karbon monoksit oksidasyonunun reaksiyon mekanizmasının incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.

[127] Fogler H. S., *Elements of chemical reaction engineering*, Fourth edition, Pearson International Edition, New Jersey, 2006.

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

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

[130] Song K. S., Klvana D., Kirchnerova J., Kinetics of propane combustion over $La_{0.66}Sr_{0.34}Ni_{0.3}Co_{0.7}O_3$ perovskite, *Applied Catalysis A: General*, 2001, **213**, 113-121.

[131] Burman L., Albertsson C., Evaluation of long-term performance of antioxidants using prooxidants instead of thermal acceleration, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2005, **43**, 4537-4546.

[132] Liotta L. F., Carlo G., Pantalo G., Venezia A. M., Deganelloa G., Borla E., Pidria M., Combined CO/CH_4 oxidation tests over Pd/Co_3O_4 monolithic catalyst: Effects of high reaction temperature and SO_2 exposure on the deactivation process, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **75**, 182-188.

[133] Liotta L. F., Di Carlo G., Pantaleo G., Venezia A. M., Deganello G., Co_3O_4/CeO_2 composite oxides for methane emissions abatement: Relationship between Co_3O_4 - CeO_2 interaction and catalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, **66**, 217–227.

[134] 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*, 2003, **41**, 71–81.

[135] Wang Y., Cao J., Li Y., Xia X., Xu X., Preparation and cyclic voltammetry behaviors of $LaCoO_3$ nanocrystals, *IEEE*, 2010, **978**, 4244-7739.

[136] Xiong G., Zhi Z., Yang X., Lu L., Wang X., Characterization of perovskite-type $LaCoO_3$ nanocrystals prepared by stearic acid sol–gel process, *Journal of Materials Science Letters*, 1997, **16**, 1064–1068.

[137] Li F., Yu X., Chen L., Pan H., Xin X., Solid-state synthesis of $LaCoO_3$ perovskite nanocrystals, *Journal of American Ceramic Society*, 2002, **85**, 2177–80.

[138] Chiarello G. L., Rossetti I., Forni L., Lopinto P., Migliavacca G., Solvent nature effect in preparation of perovskites by flame pyrolysis 2. Alcohols and alcohols + propionic acid mixtures, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **72**, 227–232.

[139] Vegten N., Maciejewski M., Krumeich F., Baiker A., Structural properties, redox behaviour and methane combustion activity of differently supported flame-made Pd catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **93**, 38–49.

[140] Liotta L. F., Di Carlo G., Pantaleo G., Deganello G., Co_3O_4/CeO_2 and $Co_3O_4/CeO_2–ZrO_2$ composite catalysts for methane combustion: Correlation between morphology reduction properties and catalytic activity, *Catalysis Communications*, , 2005, **6**, 329–336.

[141] Arendt E., Maione A., Klisinska A., Sanz O., Montes M., Suarez S., Blanco J., Ruiz P., Structuration of $LaMnO_3$ perovskite catalysts on ceramic and metallic monoliths: Physico-chemical characterisation and catalytic activity in methane combustion, *Applied Catalysis A: General*, 2008, **339**, 1–14.

[142] Chang H., Park J., Jang H. D., Flame synthesis of silica nanoparticles by adopting two-fluid nozzle spray, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects,* 2008, **313–314**, 140–144.

[143] Cimino S., Pirone R., Lisi L., Zirconia supported $LaMnO_3$ monoliths for the catalytic combustion of methane, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, **35**, 243–254.

[144] 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*, 2004, **90**, 121–126.

[145] L. Fabbrini, I. Rossetti, L. Forni, Effect of honeycomb supporting on activity of $LaBO_{3_d}$ perovskite-like catalysts for methane flameless combustion, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, **63**, 131–136.

[146] Somboonthanakij S., Mekasuwandumrong O., Panpranot J., Nimmanwudtipong T., Strobel R., Pratsinis S. E., Praserthdam P., Characteristics and catalytic properties of Pd/SiO_2 synthesized by one-step flame spray pyrolysis in liquid-phase hydrogenation of 1-heptyne, *Catalysis Letter,* 2007, **119**, 346–352.

[147] Minnermann M., Pokhrel S., Thiel K., Zielasek V., Mädler L., Bäumer M., The role of palladium in iron based Fischer-Tropsch catalysts prepared by flame spray pyrolysis, *The Journal of Physical Chemistry*, 2010, **115**, 1302.

[148] Bradford M. C. J., Vannice M.A., CO_2 reforming of CH_4, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 1999, **41**, 1-42.

[149] Demoulin O., Le Clef B., Navez M., Ruiz P., Combustion of methane, ethane and propane and of mixtures of methane with ethane or propane on Pd/γ-Al_2O_3 catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 2008, **344**, 1-9.

[150] Zhu G. H., Han J. Y., Zemlyanov D. Y., Ribeiro F. H., The turnover rate for the catalytic combustion of methane over palladium is not sensitive to the structure of the catalyst, *Journal of American Society*, 2004, **126**, 9896-9897.

[151] Li Z. H., Hoflund G. B., Catalytic oxidation of methane over Pd/Co_3O_4, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 1999, **66**, 367-374.

[152] Guan G., Kusakabe K., Taneda M., Uehara M., Maeda H., Catalytic combustion of methane over Pd-based catalyst supported on a macroporous alumina layer in a microchannel reactor, *Chemical Engineering Journal,* 2008, **144**, 270–276.

[153] Wang B., Qin Z., Wang G., Wu Z., Fan W., Zhu H., Li S., Zhang Y., Li Z., Wang J., Catalytic combustion of lean methane at low temperature over palladium on a CoO_x –SiO_2 composite support, *Catalysis Letters*, 2013, **143**, 411-417.

[154] Naito S., Tanaka H., Kado S., Miyao T., Naito S., Okumura K., Kunimori K., Tomishige K., Promoting effect of Co addition on the catalytic partial oxidation of methane at short contact time over a Rh/MgO catalyst, *Journal of Catalysis*, 2008, **259**, 138-146.

[155] Wang J. G., Qin Y. N., Jiang B. Z., Effects of temperature and space velocity on catalytic performace in liquid phase dymetil ether synthesis from syngas, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 1998, **7**, 259-265.

[156] Svensson E. E., Nanomaterials for high-temperature catalytic combustion, Master Thesis, Stockholm, Sweden, 2007.

[157] McCarty J. G., Gusman M., Lowe D. M., Hildenbrand D. L., Lau K. N., Stability of supported metal and supported metal oxide combustion catalysts, *Catalysis Today*, 1999, **47**, 5–17.

KİŞİSEL YAYIN ve ESERLER

[1] **Şanlıtürk S.**, Machin N., Duygulu Ö., Production of La-Ce-Co based Nano catalysts by Flame Spray Pyrolysis and Investigation of their Activity in Catalytic Combustion of Methane, *National Catalysis Congress 4*, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, 21-24 Mart 2012.

[2] **Şanlıtürk S.**, Machin N., Duygulu Ö., Metanın Katalitik Yanmasının, La-Mn ve La-Co Perovskit tipi Nano Katalizörler Üzerinde Araştırılması, *12. Uluslararası Yanma Sempozyumu*, Kocaeli Sanayi Odası, Kocaeli, 24-26 Mayıs 2012.

[3] **Şanlıtürk S.**, Machin N., Duygulu Ö., Parlar Ö., Synthesis of Co_3O_4 Nano-catalyst by Flame Spray Pyrolysis, *Nanobilim ve Nanoteknoloji Kongresi 8 (NanoTR VIII),* Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 25-29 Haziran 2012.

[4] **Şanlıtürk S.**, Machin N., Duygulu Ö., Şen N., La-Ce-Mn Perovskit tipi Katalizörlerin Alev Sprey Piroliz ile Sentezlenmesi ve Metanın Katalitik Yanmasında Aktifliğinin İncelenmesi, *Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi 10 (UKMK-10)*, Koç Üniversitesi, İstanbul, 3-6 Eylül 2012.

[5] **Şanlıtürk S.**, Machin N., Duygulu Ö., Addition of Pd and Rh on Co3O4 Nanocatalyst Synthesized by Flame Spray Pyrolysis, *Advanced Materials World Congress*, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir, 16-19 Eylül 1013.

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılının Nisan ayında Çanakkale'nin ilçesi Biga'da doğdu. İlk, orta eğitimini Biga Hamdibey İlköğretim Okulu'nda, lise eğitimini Biga Atatürk Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2006 yılında Kocaeli Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümünü kazandı. Dört yıllık eğitimini tamamladıktan sonra, 2011 yılının Şubat ayında Kocaeli Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı. Yüksek lisans eğitiminde, "Alev Hidrolizi Yöntemiyle, Nano Büyüklükte Malzeme Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Uygulamaları için Performans Testleri" başlıklı Tübitak 1001 projesinde proje asistanı olarak görev aldı. Şuan da yüksek lisans eğitimim devam etmektedir.