NANO BOYUTTA ZEOLİT DESTEKLİ METAL KATALİZÖR SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KARBONMONOOKSİDİN METANLAŞMASI REAKSİYONUNDA AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

GÜLİSTAN YAŞAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EKİM 2010
ANKARA

Gülistan YAŞAR tarafından hazırlanan "NANO BOYUTTA ZEOLİT DESTEKLİ METAL KATALİZÖR SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KARBON MONOOKSİDİN METANLAŞMASI REAKSİYONUNDA AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ" adlı tezin Yüksek lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç . Dr Filiz DEREKAYA ……..
İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, G.Ü.

Bu çalışma jürimiz tarafından oy birliği ile İleri Teknolojiler Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Müjgan ÇULFAZ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Başkanlığı, G.Ü. ……..

Yrd .Doç.Dr.Filiz DEREKAYA
İleri Teknolojiler Anabilim Dalı Başkanlığı,G.Ü. ……..

Yrd. Doç.Dr.Dilek VARIŞLI
İleri Teknolojiler Anabilim Dalı Başkanlığı , G.Ü. ……..

Tarih: 07 /10 / 2010

Bu tez G.Ü. Fen bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU …….
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Gülistan YAŞAR

NANO BOYUTTA ZEOLİT DESTEKLİ METAL KATALİZÖR SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KARBONMONOOKSİT METANLAŞMASI REAKSİYONUNDA AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Gülistan YAŞAR

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ekim 2010

ÖZET

Bu çalışmada zeolit destekli metal ve metal oksit katalizörlerinin sentezi, karakterizasyonu ve CO metanlaşması için katalitik aktivite çalışmaları gerçekleştirilmiştir.NaY ve ZSM5 destekli Ni/Co_3O_4,Ni/ZrO_2, Co_3O_4/ZrO_2 ve Ni/Co_3O_4/ ZrO_2 katalizörleri birlikte çöktürme yöntemi ile sentez edilmiştir. Katalizörlerin karakteristik özellikleri N_2 fizisorpsiyon çalışmaları, X-ışını kırınımı desenleri analizleri ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizleri kullanılarak belirlenmiştir.

Katalizörlerde genel olarak Ni, NiO, Co_3O_4, ZrO_2, Co Al_2 O_4, SiO_2 ve $NiCo_2O_4$ kristal fazlarının olduğu belirlenmiştir. Tüm katalizörlerin ortalama gözenek çapları mezogözeneklilik sınırları içinde olduğu belirlenmiştir. NaY destekli katalizörlerde daha düzgün gözenek çapı dağılımı elde edilmiştir. ZSM5 destekli katalizörler NaY destekli katalizörlerden daha düşük yüzey alan sonuçları vermişlerdir. Katalizörlerin CO metanlaşması için katalitik aktiviteleri %1 CO, %50 H_2 ve kalan He olan besleme gaz karışımında 125°C-375°C sıcaklıkları arasında belirlenmiştir. Genel olarak CO metanlaşması 273°C' de başlamıştır. Ni/Co_3O_4/ ZrO_2/ZSM5 ve Ni/ZrO_2/NaY katalizörlerde destek türüne göre en iyi aktivite sonuçları elde edilmiştir. Genel olarak Ni/ZrO_2/NaY katalizörü CO metanlaşması için en iyi katalitik aktiviteyi

vermiştir. Bütün sonuçlar incelendiğinde hem yüksek yüzey alanı,hem düzgün gözenek boyut dağılımı hem de CO metanlaşması için NaY zeolit çeşidinin destek olarak daha uygun olduğu belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.081
Anahtar Kelimeler : Metanlaşma, Zeolit, ZSM5,Katalizör
Sayfa adedi : 60
Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Filiz DEREKAYA

SYNTHESIS OF NANO-SIZED ZEOLITE SUPPORTED METAL CATALYSTS, CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF THEIR ACTIVITIES ON METHANATION REACTION OF CARBON MONOXIDE (M.Sc.Thesis)

Gülistan YAŞAR

GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
October 2010

ABSTRACT

In this study the synthesis, charactecterization and catalytic activity to CO methanation were studied over the zeolite supported metal or metal oxide catalaysts. NaY and ZSM5 supported Ni/Co_3O_4, Ni/ZrO_2, Co_3O_4/ZrO_2 and Ni/Co_3O_4 / ZrO_2 catalysts have been synthesized by the coprecipitation method. The characteristics properties of catalysts, were determined by using the N_2 physical adsorption studies, X-ray diffraction studies and scanning electron microscopy (SEM)

In general, Ni, NiO, Co_3O_4, ZrO_2, Co Al_2 O_4, SiO_2 and $NiCo_2O_4$ crystal phases of catalysts were obtained depending on the contents of the catalyst. The average pore diameters of all catalysts were within the meso+micro pores diameter range. More uniform distribution of pore diameter were obtained from NaY supported catalysts. ZSM5-supported catalysts had lower surface area than NaY-supported catalysts. Catalytic activities of the catalysts for CO methanation were determined by using 1% CO, 50% H_2 and rest of He feed gas mixture at temperatures between 125 -375 °C. In general, CO methanation started at 273 ° C. Best activity results were obtained from the Ni/Co_3O_4 / ZrO_2/ZSM5 and Ni/ZrO_2/NaY catalysts according to the support type. In general, the best catalytic activity is obtained from Ni/ZrO_2/NaY catalyst for CO methanation. When all results were examined having high surface area and

pore size distribution NaY zeolite were more appropriate as support for CO methanation.

Science Code : **912.1.081**
Key Words : **Methanation, Zeolite, ZSM5, Catalayst**
Page Number : **60**
Adviser : **Assist. Prof. Dr. Filiz DEREKAYA**

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca beni büyük bir özveri ile yönlendiren, değerli yardımlarını esirgemeyen, değerli hocam Yrd. Doç Dr. Filiz DEREKAYA 'ya, deneysel çalışmalarımı gerçekleştirdiğim Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarı Sorumlularına ,çalışmaların sırasında yardımlarını esirgemeyen Türkiye Atom Enerjisi Kurumundan Dr. Sümer Özvatana,, ODTÜ Merkez Laboratuvarından Dr.Kemal BEHLÜLGİLE, ODTÜ Metalurji Mühendisliği X-ışını laboratuarından Necmi AVCI'ya,Yüksek Lisans eğitimim boyunca manevi desteğini esirgemeyen değerleri mesai arkadaşlarıma, hayatım boyunca desteğini, sevgisini esirgemeyen canım babam Muzaffer YAŞAR 'a ve fedakar annem Arife YAŞAR' a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT vi

TEŞEKKÜR viii

İÇİNDEKİLER ix

ÇİZELGELERİN LİSTESİ xii

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xiii

RESİMLERİN LİSTESİ xiv

1. GİRİŞ 1

2. KURAMSAL TEMELLER 3

2.1. Alternatif Yakıtlar 3

2.2. Metan ve Sentez Metotları 3

2.2.1. Metanın yakıt olarak kullanımı 4

2.2.2. Metanlaşma reaksiyonunun kullanıldığı yerler 5

2.3. Zeolitler 6

2.3.1. Zeolitlerin sınıflandırılması 7

2.3.2. ZSM-5 Zeoliti 12

2.3.3. Zeolitlerin kullanım alanları 14

2.4. Katalizörler 15

2.4.1. Katalizörlerin sınıflandırılması 15

2.5. Katalizörlerin Yapısı 16

2.5.1. Aktif bileşen 17

2.5.2. Destek maddeleri 17

Sayfa

2.5.3. Güçlendiriciler 18
2.6. Katalizör Seçiciliği 19
2.7. Katalitik Aktivite 19
2.8. Deaktivasyon 19
2.9. Katalizör Hazırlama Metodları 20
2.10. Katalizörlerin Karakterizasyonu 21
3.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 23
4. ÇALIŞMANIN AMACI 31
5. DENEYSEL VE METOD 32
5.1. Katalizörlerin Hazırlanması 32
5.1.1. ZSM5 desteğinin hazırlanması 32
5.1.2. Zeolit destekli katalizörlerin çöktürme yöntemi ile hazırlanması 32
5.1.3. Katalizör karakterizasyonu 33
5.1.4. Metanlaşma reaksiyonu için katalitik aktivite deneyleri 34
6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA 37
6.1. X-Işını Kırınım Deseni Analiz Sonuçları 37
6.2. N_2 Fizisorpsiyon Sonuçları 39
6.2.1. BET yüzey alan sonuçları 39
6.2.2. N_2 Adsorbsiyon/Desorpsiyon izotermleri 41
6.2.3. Ortalama gözenek çapı sonuçları 43
6.2.4. Gözenek hacim sonuçları 45
6.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları 46

Sayfa

6.4. CO Metanlaşması İçin Katalitik Aktivite Sonuçları 50

7. ÖNERİLER 53

KAYNAKLAR 54

EKLER 58
EK-1. 59

ÖZGEÇMİŞ 60

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Doğal Zeolit çeşitleri..... 8

Çizelge 2.2. Zeolitin kimyasal yapısı..... 9

Çizelge 2.3. Gözenek açıklıklarına göre zeolitlerin sınıflandırılması..... 11

Çizelge 2.4. Katalizör bileşiminde kullanılan güçlendiriciler..... 18

Çizelge 6.1. Katalizörlerin N_2 fizisorpsiyon çalışmalarından elde edilen karakteristik özellikleri 40

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Metan Yapısı 3

Şekil 2.2. Bazı Toprak Türleri ve Zeolitlerin Katyon Değiştirme Kapasiteleri 9

Şekil 2.3.Tipik zeolit şekli 11

Şekil 6.1. NaY Destekli katalizörlerin X-Işını kırınım deseni analiz sonuçları..... 38

Şekil 6.2. ZSM5 destekli katalizörlerin X-Işını kırınım deseni analiz sonuçları..... 38

Şekil 6.3. ZSM5 desteğinin X-ışını kırınım deseni analiz sonucu..... 39

Şekil 6.4. NaY Destekli katalizörlerin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri..... 42

Şekil 6.5. ZSM5 Destekli katalizörlerin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri 43

Şekil 6.6. NaY Destekli katalizörlerin ortalama gözenek çapı grafikleri 44

Şekil 6.7. ZSM5 Destekli katalizörlerin ortalama gözenek çapı grafikleri..... 45

Şekil 6.8. NaY destekli katalizörlerin CO metanlaşması için katalitik aktivite grafikleri..... 52

Şekil 6.9. ZSM5 destekli katalizörlerin CO metanlaşması için katalitik aktivite grafikleri..... 52

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 5.1. Deney sistemi 35

Resim 5.2.Gaz Kromotografında kullanılan TcNay programının görünüşü 35

Resim 6.1. ZSM5 Desteğine ait SEM fotoğrafları 47

Resim 6.2. NAY destekli Ni/ZrO_2 katalizörünün taramalı elektron mikrosko bundan elde edilen görüntüleri 48

Resim 6.3. ZSM5 destekli Ni/ZrO_2/Co_3O_4 katalizörünün taramalı elektron mikroskobundan elde edilen görüntüleri 49

1.GİRİŞ

İnsanoğlunun en temel ihtiyaçlarından biri yakıttır. Bu amaçla kömür, petrol, doğalgaz gibi farklı yakıt türleri kullanılmaktadır. Artan nüfus artışı ile birlikte yakıt ve enerji ihtiyacı artmış, mevcut kaynaklara ihtiyaç veremeyecek duruma gelmiştir. Bu durum bilim adamlarını alternatif yakıt ve enerji kaynakları arayışına sürüklemiştir. Doğal kaynakların dışında yakıt üretmek amacıyla yola çıkan bilim adamları çok farklı yakıt denemeleri yapmış ve bu çalışmalardan bir kısmı olumlu sonuçlar vermiştir. Elde edilen yakıtlar otomotiv, nükleer gibi bir çok alanda kullanılmaya başlanmıştır, örneğin Fransa' da meclis binası yakıt hücresi ile ısıtılmaktadır. Yine çevre kirliliğine neden olan CO ve CO_2 gibi gazlar atmosferde birikmekte ve sera etkisi yaparak küresel ısınmaya neden olmaktadır. Yaşamsal etkisi olan sera gazlarının miktarının normalin üzerine çıkması ve bu artışın sürmesi de dünyanın iklimsel dengelerinin bozulmasına neden olmaktadır. Bu doğal etkiyi arttıran karbondioksit, metan, su buharı, azotoksit ve kloroflorokarbonlar sera gazları olarak adlandırılmaktadır. Ozon tabakasının incelmesi de başka bir etkendir [1].

Karbondioksit ve karbonmonooksit gazları hidrojen ile tepkimeye sokularak atmosfer üzerindeki olumsuz etkilerini ortadan kaldırılması ve metan gibi yararlı bir yakıt elde edilmesi mümkündür. Metanın yakıt olarak kullanımı ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Kömür, petrol ve doğalgaz dünyanın bugünkü enerji ihtiyacının sadece bir kısmını karşılamaktadır. Yapılarında karbon ve hidrojen elementlerini bulunduran bu fosil yakıtlar, uzun süreçler içerisinde oluşmakta buna rağmen çok çabuk tüketilmektedir. Bu da fosil yakıtları yenilenemeyen ve sınırlı yakıtlar sınıfına sokmaktadır. Buna karşın metan yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak düşünülmelidir [2].

Dünyada enerji kullanımı sürekli arttığından, kullanılmakta olan teknoloji kısa dönemde değişse bile, karbondioksit artışının durdurulması mümkün görülmemektedir. Karbondioksit artışının önüne geçilemese bile bu gazı metan gibi yararlı bir yakıta dönüştürmek ve zararlı etkilerini ortadan kaldırmak mümkündür. Bu çalışmada, hem karbonmonooksitin zararlı etkilerini ortadan kaldırmak hem de

alternatif bir yakıt olan metan gazı elde etmek amaçlanmıştır. Bu doğrultuda zeolit destekli metal oksit katalizörler sentez edilmiş, sentezlenen katalizörlerin CO in metanlaşma reaksiyonundaki aktiviteleri incelenmiştir [3].

2. KURAMSAL TEMELLER

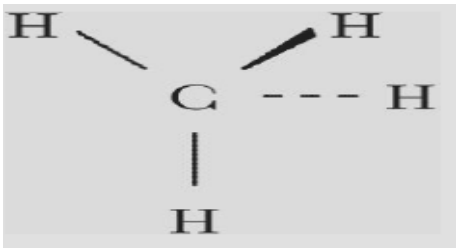
2.1.Alternatif Yakıtlar

Alternatif yakıtlar; fosil kaynakların yakılması temeline dayanmayan enerji kaynaklarıdır. Fosil yakıtların ve nükleer atıkların neden olduğu kirlilikler bu konudaki bilimsel çalışmaların artmasını sağlamıştır. Fosil yakıtlara örnek olarak; kömür, petrol ve doğal gaz verilebilir. Kullandığımız enerjinin büyük bir bölümünü petrol oluşturmaktadır, petrolden sonra ise kömür bir diğer önemli enerji kaynağıdır. Doğal gaz ise dünyadaki enerji tüketiminde üçüncü sırada yer almaktadır. Kömür kullanılarak yüksek miktarda ve ucuz maliyette elektrik üretilmektedir. Petrol ve doğal gaz rahatlıkla kullanılacağı yere taşınabilir. Fosil yakıtların yanması sonucunda, küresel ısınmanın temel nedenlerinden biri olan sera gazları oluşmaktadır. Bu sera gazları; CO_2, CH_4, NOx ve O_3 dür. Özellikle kömürün yanması ile ortaya çıkan CO_2 petrol ve doğal gazın yanmasında ortaya çıkana kıyasla daha yüksektir.

Çevreye zararı az olan ya da zararı olmayan çeşitli alternatif enerji kaynakları; güneş, rüzgar, jeotermal, hidroenerji, gel-git, dalga, nükleer olarak sıralanabilmektedir.

2.2 Metan ve Sentez Metodları

Metan kimyasal formülü CH_4 olan bir bileşiktir. Normal sıcaklık ve basınçta gaz halde bulunur, kokusuzdur ve patlayıcı özelliktedir. Şekil 2.1. de metanın yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Metan Yapısı

Metan LPG ve nafta gibi hidrokarbonların buhar reforminginden elde edilen H_2-CO-CO_2 gaz karışımından, aşağıdaki reaksiyonlar gereği elde edilmektedir. [4]. Literatürde yer alan çalışmalarda metan sentezi ile ilgili değişik çalışmalara rastlanmıştır, Yamasaki ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada metan gazı, toplanan CO_2 ve elektrik jeneratörü kullanılarak deniz suyunun elektrolizi ile elde edilen H_2 reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. CO_2 gazlarının yoğun olduğu bölgelerde sudan H_2 elektroliz ile elde edilerek CH_4 elde edilmiştir [5]. CO_2 metanlaşma reaksiyonu için Ni-Zr alaşımlarından hazırlanan katalizörlerin katalitik davranışları incelenmiş zirkonyum ilavesiyle karbon monoksit metanlaşma reaksiyonunun en yüksek hız değerine ulaştığı gözlemlenmiştir. [6].

Metanın birçok sentez metodu vardır. En bilinen sentez yöntemi karbondioksit ve karbonmonooksit ile hidrojenin reaksiyonudur. Bu reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.(1-CO den metan sentezi, 2 -CO_2 den metan sentezi).Reaksiyonun çalışma basıncı 1 atm ve çalışma sıcaklığı 573K dir. (a-Karbonmonooksitten metan sentezi, b-Karbondioksitten metan sentezi)

$$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O \quad (2.1)$$

$$CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O \quad (2.2)$$

Metanlaşma reaksiyonu sırasında yan reaksiyonlar oluşabilmektedir. Bu yan reaksiyonlarda karbonmonooksit ve su oluşur. Metanlaşma sırasında oluşan yan reaksiyonlar aşağıdaki gibidir. (c-Karbonmonooksit oluşumu, d-Su oluşumu)

$$CO + 1/2O_2 \longrightarrow CO_2 \quad (2.3)$$

$$H_2 + 1/2O_2 \longrightarrow H_2O \quad (2.4)$$

2.2.1. Metanın yakıt olarak kullanımı

Karbondioksit ve karbonmonooksit gazları hidrojen ile tepkimeye sokularak bu gazların atmosfer üzerindeki olumsuz etkilerini ortadan kaldırmak ve metan gibi yararlı bir yakıt elde etmek mümkündür. Metan yakıt olarak kullanılarak çevre

kirliliğini önlemektedir. ve yakıt olarak kullanılmaktadır. Buhar reformer gazının birim hacimde verdiği enerjinin düşük olması ve gaz karışımında zehirli karbon mono oksit bulunması H_2-CO-CO_2 gaz karışımının yakıt olarak kullanılmak için metan gibi daha yüksek enerjili gaza dönüştürülmesi gerekmektedir.

2.2.3. Metanlaşma reaksiyonunun kullanıldığı yerler

Metanlaşma reaksiyonu hidrojen yada amonyak tesislerinde gaz karışımlarından karbon oksitlerin uzaklaştırılmasında, etilen tesislerinde ve rafinerilerde hidrojenin arıtılması gibi geniş kullanım alanlarına sahip olan bir reaksiyondur. Seçici metanlaşma reaksiyonu, hidrojence zengin gaz karışımında CO derişiminin oldukça düşük seviyelere düşürülmesi yakıt hücre uygulamalarında gereklidir. PEM yakıt hücre elektrotları CO' den zehirlendiği için CO in uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu uzaklaştırma hem metanlaşma reaksiyonu ile hem de seçici CO oksidasyonu ile de gerçekleştirilebilmektedir [7]. CO_2 'in kullanımı son zamanlarda üzerinde önemle durulması gereken bir konu haline gelmiştir. Dünyadaki ciddi problemlerin çoğu CO_2 den kaynaklanmaktadır. CO_2 giderimi için metanlaşma reaksiyonu kullanılmaktadır [8].

Yakıt hücrelerinde Pt elektrotlarının karbonmonooksitten zehirlenmesini önlemek için metanlaşma reaksiyonu da kullanılmaktadır. Buna gore dönüşüm esnasında oluşan CO miktarını azaltmak için genellikle 2 ya da 3 aşama ön görülmektedir. Su-gaz dönüşüm reaksiyonu CO in birincil oksidasyonu, ya da CO membrane filtresi kullanılmaktadır. Su gazı dönüşüm reaksiyonu ekzotermik bir prosestir (ΔH=−41,1 kJ mol−1), karbon monoksidin denge dönüşümü düşünülerek düşük sıcaklıklar tercih edilmektedir. Alternatif olarak CO konsantrasyonunu minimuma indirmek için metanlaşma (ΔH=−206,2 kJ mol−1) reaksiyonu da kullanılabilir. Metanlaşma reaksiyonu CO in bir miktar hidrojen tüketimi ile metana dönüşümüne sebep olmaktadır [9].

2.3. Zeolitler

Zeolitler alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip, sulu alüminyum silikatlarıdır. Zeolit minerali ilk olarak 1756 yılında keşfedilmiş olmasına rağmen endüstriyel uygulama alanına son 40 yılda girmiştir. Bugün katalizör, adsorbent ve iyon değiştirici olarak kimya endüstrisinde kullanılmaktadır**.** Zeolitlerin genel yapısal formülleri aşağıdaki gibidir.,

$$M_X/n[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O \qquad (2.5)$$

olarak verilebilir. Burada; n, iyon yükü, x, y ve w, mol sayılarıdır. SiO_2 / Al_2O_3 mol oranı; y / x, zeolit türüne bağlı olarak değişir. Zeolit kristalinin en küçük yapı birimi AlO_4 ya da SiO_4 dört yüzlüsüdür. Dörtyüzlülerin uzayda değişik biçimde birleşmelerinden zeolitin gözenek ve kanallarını içeren yapısı oluşur. Dörtyüzlülerin merkezinde oksijenden daha küçük olan silisyum yada alüminyum iyonu, köşelerinde ise oksijen iyonu bulunur. Zeolitin yapısında bulunan silisyum iyonu kendisini çevreleyen oksijen iyonlarının ancak - 4 yükünü karşılar. Böylece her oksijen iyonu başka bir silisyum ya da alüminyum iyonu ile birleşebilir. Alüminyum iyonunun bulunduğu dörtyüzlülerde elektrik yükünün dengelenmesi ve kararlı bir kristal yapısı için ek bir artı yüke ihtiyaç vardır. Zeolitlerin gözenek boyutları kristal yapılarına bir dereceye kadar da içerdikleri katyonlara bağlıdır. Çoğu zeolitte kristal yapı Si - O - Al atomlarının meydana getirdiği halkalarla bağlanmış gözeneklerden oluşur. Bu halkaların oluşturduğu geçite pencere adı verilir ve pencerelerin boyutu halkalardaki atom sayısıyla orantılıdır [10].

Zeolitlerin mikro gözenekleri kristal suyu ile dolu durumdadır. Zeolitler ısıtıldıklarında bu su buharlaştırılarak yapıdan uzaklaştırılır. Suyun buharlaşması ile yapıda bulunan boşluklar, bu boşluklara sığabilecek büyüklükte olan gaz veya sıvı molekülleri ile doldurulabilir. Bir gaz karışımı içinde sadece bu pencerelerden geçebilecek büyüklükteki moleküller adsorplanarak, daha büyük boyutlu moleküller zeolit dışında kalırlar. Zeolitlere, molekülleri büyüklüklerine göre bu

ayırma özelliğinden dolayı "molekül elekleri" adı verilir. Zeolitler homojen bir gözenek yapısına sahip olmaları ile genel olarak gözenek yapıları bir dağılım gösteren diğer adsorbentlerden ayrılırlar. Zeolitler ayrıca polar yada polarize olabilen moleküllere daha fazla ilgi gösterirler. Bu özelliğin temelinde kristal yapısının anyonik niteliği ve bu yapının elektrik yükünü dengeleyen katyonların neden olduğu elektrostatik alan vardır [11].

2.3.1. Zeolitlerin sınıflandırılması

Zeolitler, doğal zeolit çeşitleri ve sentetik zeolit çeşitleri olmak üzere ikiye ayrılırlar. Her iki zeolit türü de kendi içerisinde farklı türleri vardır. Doğal ve sentetik zeolitler arasındaki en önemli fark doğal zeolitlerin içerebileceği safsızlıklardır. Ayrıca özellikle gözenek açıklıklarının aynı yataktan üretilen doğal zeolitlerde bile sıklıkla değişmesi mümkündür. Son derece temiz ve gözenek açıklıkları sabit olan sentetik zeolitler karşısında doğal zeolitlerin kullanımı oldukça sınırlıdır. Bu nedenle yüksek saflığa gereksinim duyulan moleküler elek ve katalizör olarak kullanımda sadece sentetik zeolitler, tüketimin daha sınırlı olduğu absorpsiyon, suların temizlenmesinde iyon değiştirici, sıvı taşıyıcılar ve kedi kumu üretimi gibi alanlarda ise doğal zeolitler kullanılmaktadır.

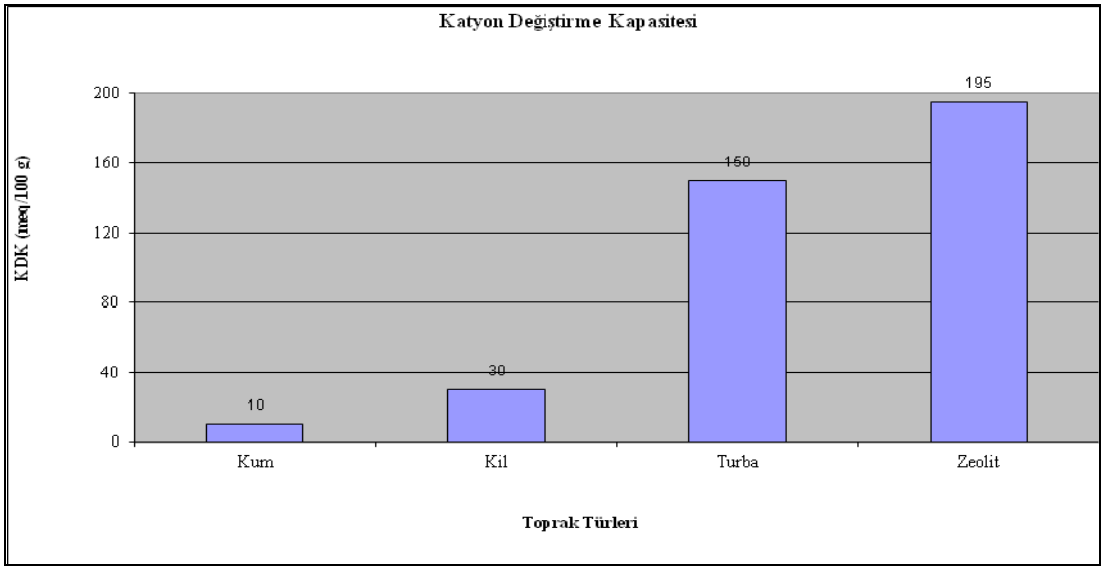
<u>Doğal zeolitler</u>

Tabii olarak 40 tür doğal zeolit minerali bilinmekte olup ve bunların 7 türünün yaygın olarak bulunduğu, bunun yanında son otuz yılda 150 tür sentetik zeolitin de üretildiği belirtilmektedir. Sınıflandırma bakımından; analsim, sabazit, klinoptilolit, krionit hölandit, lömontit, mordenit, natrolit ve filipsit yaygın bulunan minerallerdir. Çizelge 2.1 de zeolit çeşitleri örnek gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Doğal Zeolit çeşitleri

Zeolit	Formül	İyon değiştirme (Meq/g)
Grup 1:Tek 4- Halka(S4R)		
Analsim	$Na_{16}[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{32}\cdot 16H_2O]$	4,54
Flipsit	$(K,Na)_{10}[(AlO_2)(SiO_2)_{22}\cdot 20H_2O]$	3,87
Laumontit	$Ca_4[(AlO_2)_8(SiO_2)_{46}\cdot 16H_2O]$	4,25
Grup 2:Tek 6 –Halka(S6R)		
Eriyonit	$(Ca,Mg,K_2Na_2)_{4.5}\ [(AlO_2)_9(SiO_2)_{27}]\cdot 27H_2O$	3,12
Grup 3:Çift 4-Halka(D4R)		
Zeolit A (Linde)	$Na_{12}[(AlO_2)_{12}]\cdot 27H_2O$	5,48
Grup 4:Çift 6-Halka(D6R)		
Zeolit Y	$Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}]\cdot 264H_2O$	4,73
Şabazit	$Na_{56}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}]\cdot 250H_2O$	3,81
Grup 5:Karmaşık 4-1, T_5O_{10} birim (T_5O_{10})		
Natrolit	$Na_{16}[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{124}]\cdot 16H_2O$	5,26
Grup 6:Karmaşık 5-1, T_8O_{16} birim (T_8O_{16})		
Mordenit	$Na_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}]\cdot 24H_2O$	2,29
Grup 7:Karmaşık 4-4-1, $T_{10}O_{20}$ birim ($T_{10}O_{20}$)		
Klinoptilolit	$Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}]\cdot 24H_2O$	2,54

Doğal zeolitlerin kullanımında; mineral tipi, kimyasal yapısı, iç yüzey alanı, boşluk hacmi ve boyutu, tane boyutu ve bunlara bağlı olarak katyon değişimi ve absorpsiyon kapasiteleri ayırt edici özelliklerdir. (Bkz Şekil 2.2)



Şekil 2.2. Bazı Toprak Türleri ve Zeolitlerin Katyon Değiştirme Kapasiteleri

Fizikokimyasal özelliklerinden dolayı, bitkilerin yetişme ortamı ve toprak düzenleyici olarak, tarımla uğraşanların uzun zamandır ilgisini çeken ve doğada pek çok çeşidi olan zeolitin, tarımda yalnız klinoptilolit türü kullanılmaktadır. Klinoptilolitin yüksek bir amonyum absorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bilinmektedir.

Klinoptilolit mineralinin fiziksel özellikleri Çizelge 2.2'de görülmektedir . Klinoptilolit, dünyadaki zeolit türleri arasında en yaygın olanı ve yüksek oranda silis içeren bir mineraldir. Yüksek absorpsiyon, iyon değişimi, kataliz ve dehidrasyon özelliklerine sahiptir.

Çizelge 2.2. Zeolitin Kimyasal Yapısı

Kimyasal Yapısı	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	H_2O	CaO	MgO	Na_2O	Ti	Ag	B (ppm)
%	71.29	13,55	1,15	3,50	5,90	1,96	0,70	0,60	0,02	0,04	30

Zeolit minerallerinin en önemli özelliği; bünyesindeki boşluklara kolayca girebilen ve yer değiştirebilen sıvı ve gaz molekülleri ile toprak alkali iyonlarından ileri gelen "moleküler elek'' olmasıdır. Doğal zeolitlerin yüksek kapasitede nem çekme eğilimi bulunmaktadır. Bu nedenle, kolaylıkla su absorbe edebilmektedirler. Ayrıca, kristal yapıları ve nem çekme özellikleri bozulmadan absorbladıkları suyu geri verebilmektedirler. Bu özellikleri sayesinde, aktive edilmiş doğal zeolitler, nem çekici olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca; zeolitlerin düşük bağıl nemlerde bile nem çekme özelliklerini yitirmemeleri, zeolitlere özgü çok önemli bir özellik olarak ön plana çıkmaktadır. Zeolitin bilinen özelliklerinden dolayı toprağa eklenmesi sonucunda su rejimini düzelttiği, bitki besin maddelerinin yıkanmasını engellediği belirtilmektedir. Toprakta azotlu gübrenin yıkanma ve NH_3 gazı şeklinde yitirildiği bilinmektedir. Buna karşın, zeolitin amonyağa olan yüksek seçiciliği ve amonyum değişim kapasitesinin yüksek olması nedeniyle azotlu gübrenin yıkanmasını azalttığı ifade edilmektedir. Zeolit; N ve K temin eden, yavaş-verici olarak değerlendirilir. Ayrıca, fazla miktarı toksik etki yapabilecek NH_4'u kanallarına alarak topraktan uzaklaştırır ve amonyum zehirlenmesini azaltır. Sodyumca zengin zeolitlerin toprağın düzenlenmesinde iyi sonuç vermediği, zira serbest kalan fazla miktardaki Na iyonlarının toprakta alkaliliğe neden olmasının yanı sıra, ozmotik problemler oluşturduğu tespit edilmiştir.

Zeolitler asidik heterojen katalizör olarak petrokimya endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak yine de birçok kimya endüstrisinde katalizör olarak sıvı asit kullanılmaya devam etmektedir. Bunların zeolit gibi katı asit katalizörler ile değiştirilmesini etkileyen faktör, yeni kullanılacak olan malzemelerin öncekilere kıyasla düşük aktivite göstermesi ve hızlı bir şekilde deaktive olmasıdır. Zeolitlerin mikrogözeneklerinde difüzyon hızının düşük olması belirtilen bu problemlerin yaşanmasına da neden olmaktadır.



Şekil 2.3.Tipik zeolit şekli

Doğal zeolitler çeşitli jeolojik süreçlere bağlı olarak oluşmaktadır. Göl ve denizlerde çökelmiş volkanosedimanter kayaçlara bağlı yatakları ekonomik öneme sahiptir. Japonya, İtalya, Yeni Zellanda, ABD ve Türkiye'deki yataklar bunlara örnek gösterilebilir. Yataklarda en yaygın bulunan zeolit mineralleri analsim, şabazit, klinoptilolit, eriyonit, hoylandit, mordenit ve filipsittir. En çok ise analsim ve klinoptilolite rastlanmaktadır. Zeolit mineralleri sedimanların gömülmesinden sonra aluminosilikatların gözenek suyu ile reaksiyonu sonucunda oluşmaktadır. Çeşitli kil mineralleri ve feldispatlar da zeolit oluşumuna uygundur.

Zeolitlerin gözenek açıklıklarına göre yapılan sınıflandırılması Çizelge 2.3 ' de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Gözenek açıklıklarına göre zeolitlerin sınıflandırılması

GÖZENEK BOYUTU	TETRAEDER SAYISI	MAX. KANAL AÇIKLIĞI	TİCARİ ÖRNEKLER
Geniş	12	7,5 Å	X, Y, mordenit
Orta	6.8	6,3 Å	ZSM-5, L, ferrierit
Küçük		4,3 Å	A, klinoptilolit, şabazit

Sentetik Zeolitler

Sentetik olarak üretilen zeolitlerin sayısı ise 150'den fazladır. Ticari bakımdan en önemli olan zeolit A'dır. Her alüminyum silisyum arasında bir oksijen vardır.(Na_{12} (Al_{12} Si_{12} O_{48}) 27 H_2O) Sentetik zeolitler çevre dostu olarak fosfat yerine kullanılırlar. Bunların avantajı; deterjan bünyesindeki zeolitlerin su yumuşatma özelliği göstermesi ve çevre koruma kapsamı içerisinde fosfatlı deterjan imalinin sınırlandırılmasıdır. Göl veya nehirlerde artan fosfatlı deterjan kirliliği deterjan üreticilerinin STPP (sodyum tripoli fosfat) yerine zeolit A'yı kullanmalarına yol açmıştır. Petrokimya ve kimya endüstrilerinde kullanılan katalizörlerin büyük bir kısmını katı asit katalizörleri oluşturmaktadır. Sentetik zeolitlerin organik tepkimelerde asit katalizör olarak kullanılması üzerine son 10 yılda yapılan çalışmalar oldukça çok artmıştır. n-Buten'nin izo-bütene izomerizasyonu bunlardan bir tanesidir. ZSM-5 ve ZSM-22'de Bronsted ve Lewis asit merkezleri bulunur. Asitliğin dağılımı, yoğunluğu ve asit merkezlerin oldukları yerler katalizörün seçiciliğini etkilemektedir. Zeolit asitliği zeolit yapısında bulunan Si/Al oranının değiştirilmesi veya iyon değişimi ile yapılabilir. Farklı Si/Al oranına sahip zeolitler, sentez sırasında yapıya girecek olan aluminyum miktarını değiştirerek veya zeolitlerin asitle de-alumune edilmesi ile hazırlanabilirler [12] .

2.3.2. ZSM-5 Zeoliti

ZSM-5 Zeoliti, rafinerilerde gaz halindeki bileşiklerin ayrılmasında katalitik membran reaktörlerinde kullanılmaktadır. Zeolitler mikrogözenekli, kristal yapıda, alumina silikat maddeler olarak son derece küçük gözenek çapına sahiptir. Bu düşük gözenek boyutlarından dolayı yüksek seçiciliğe sahiptirler ve gaz ayırma işlemlerinde sıkça kullanılırlar. ZSM-5, mikrogözenekli aluminasilikat kristalleridir ve zeolit olarak silikalitin Al içeren bir tipidir. ZSM-5 kristallerinin ana maddesi silika ve tetrapropilmonyum iyonlarıdır (TPA^+). TPA^+ iyonları silikanm inorganik-organık yapısını düzenleyerek ZSM5 kristalleri haline çevirir. ZSM-5 kristalleri yüksek seçiciliğe ve iyon değiştirme özelliğine sahiptir. ZSM-5 zeoliti, molekülün nötralliğinin sağlanması için H^+, Na^+, K^+, Ca^+ vb. formlarında bulunur ve bu formları

sebebiyle iyon değiştirebilme özelliğine sahiptirler.H-ZSM5, bu kristalin iyonuyla doyurulmuş H^+ formudur. Yaptığımız çalışmada ZSM-5 zeolitinin ***Yt*** formu seçilmiştir çünkü yakıt hücresinde anottan katota iletilecek iyon protondur. H-ZSM5 zeolitinin yakıt hücrelerinde denenmek üzere seçilmesindeki amaç ise, bu kristalin günümüzde yakıt hücrelerinde kullanılan geleneksel membranlardan çok daha ucuz bir şekilde elde edilebilmesidir [13] .

Zeolitlerin Özellikleri

Zeolitlerin en önemli üç özelliği iyon değiştirme, absorbanlık ve dehidratasyondur. Bu özellikler hakkında aşağıda kısaca bilgiler verilmiştir.

İyon değiştirme: İyon değiştiriciler, değişebilir katyon ve anyonları taşıyan, çözünür olmayan katı maddelerdir. Bu sentetik reçineler, yapı olarak iki kısımdan oluşur. İyon değiştirici maddelerin yapısını üç boyutlu hidrokarbon ağı ya da (matrix) elastik oluşturur. Diğer kısmını ise hidrokarbona kimyasal bağlarla bağlanmış asidik ya da bazik, iyonlaşabilen gruplar oluşturur. Organik ağ sabittir ve genel olarak laboratuarda kullanılan çözücülerde çözünmezler. Ayrıca tüm pratik amaçlar için kimyasal inerttir. Fakat matrixe bağlı iyonlaşabilen ya da tepkimeye girebilen aktif iyonlara sahiptir. Bu nedenle eğer bir değiştirici parçası, iyon içeren sulu eriyik ile temasa sokulursa, sonuncusu kolayca reçine ya da baştan bağlı olan iyonlarla değiştirilebilir. Bu özellik zeolit bileşiminde silisyumun yerine daha fazla aluminyumun geçmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. +3 değerde doğan yük eksikliği bileşime alkali ve /veya toprak alkalilerin girmesiyle dengelenmektedir. Bunlar da kristal yapıya zayıf şekilde bağlandığından, zeolitin içinde bulunduğu çözeltilerdeki misafir iyonlarla kolayca yer değiştirmektedir.

Absorbanlık: Zeolitlerin absorbanlık özelliği kurutma sonucu mikroboşluklarındaki suyun uzaklaştırılmasına bağlı olarak bazı gazların ve çözeltilerin buralarda tutulması şeklindedir. Genellikle 350-400º C'de ısıtılan zeolitler, kristal yapıları bozulmadan mikro kanallarındaki suyu kaybederler. Bu kanalların çapı çok küçük olduğundan molekül yapıları o oranda küçük olan gaz ve çözeltileri bünyelerine alabilirler. Bu

özellikleri nedeniyle zeolitlere moleküler elek de denilmektedir. Bu özelliğinden yararlanılacak zeolitlerin bir gramında birkaç yüz metrekare gözenek yüzeyi vardır. Kuru ağırlıklarının % 30'u miktarda gaz veya sıvıyı absorblayabilirler.

Dehidratasyon: Isıtıldıktan sonra orijinal kristal yapının korunması zeolitler için önemlidir. Hölandit, lamontit, natrolit ve stilbit türü zeolitler 300º C'ye kadar ısıtıldıklarında bünyeleri bozulur ve kristallerinin başlangıç yapıları değişir. Bünyeyi terk eden su bir daha dönemez. Bu tür zeolitler ancak bu derecenin altında dehidratasyon işlemlerinde kullanılabilirler. Dehidratasyon değerleri düşüktür. Yapay olanlar da dahil diğer zeolitler 700-800º C'ye kadar ısıtıldıklarında bile iç yapı ve orijinal kristal düzenlerini korurlar ve kullanılmaya devam ederler. Dehidratasyon değerleri yüksektir.

2.3.3. Zeolitlerin kullanım alanları

Zeolitlerin çok çeşitli kullanım alanları vardır örneğin;

- Doğal gazlardaki karbondioksitin uzaklaştırılması
- Petrol ve doğal gaz sahalarında rezerv koşullarının belirlenmesi
- Rafinerilerde katalizör
- Derinlerdeki çok kükürtlü kömürlerin yeraltında yakılarak elektrik elde edilmesi. Yanmanın sağlanması ve sürdürülmesi için oksijence zengin havanın sürekli olarak sağlanması sırasında açığa çıkan kükürtlü ve diğer zararlı gazların uzaklaştırılması.

Küçük yapıların ısıtılması veya bunlar için sıcak su elde edilmesinde kullanılan güneş enerjisi birimlerinde su verip alma işleminin düzenlenmesi

Zeolitlerin en genel olarak kullanım alanları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Kirlilik kontrolü
- Tarım ve hayvancılık
- Madencilik ve metalürji

- Kağıt endüstrisi
- İnşaat sektörü
- Sağlık sektörü
- Deterjan sektörü

2.4. Katalizörler

Katalizörler, herhangi bir kimyasal tepkimede kendisi tepkimeye girmeden reaksiyona dahil olan ve reaksiyon hızını arttıran ya da yavaşlatan maddelerdir. Tepkimenin hızını arttırıyorsa pozitif katalizör, azaltıyorsa negatif katalizör adını alır. Bir katalizör kimyasal reaktantlar gibi reaksiyona dahil olur, reaksiyon sonunda harcanmadan kalır. Katalizör reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürerek daha kısa sürede reaksiyonun tamamlanmasını sağlar**.** Katalizörlerle ilgili önemli bir nokta katalizörlerin reaksiyon boyunca kalıcı olmalarıdır. İdeal olarak katalizör reaksiyon tarafından değiştirilemez. Kimyasal bir bileşen olarak girerse tersinmez kimyasal ve fiziksel değişimlere uğrar ki bu da katalizörün performansını düşürür. Katalizörlerle ilgili 3 temel fonksiyon vardır, aktivite, seçicilik ve deaktivasyon. Katalizör geliştirmeyle ilgili katalizörün mutlaka kimyasal aktivitesi olmalıdır. Aktivite artışının belli başlı yararları vardır. Bunlar;

1. Bazı koşullar için daha yüksek reaksiyon hızı
2. Eş değer hızda fakat daha küçük reaktörlerde reaksiyon

2.4.1. Katalizörlerin sınıflandırılması

Endüstriyel olarak kullanılan katalizörler, üç grupta sınıflandırılmaktadır. Bunlar homojen katalizörler, heterojen katalizörler ve enzim katalizörlerdir.

Homojen katalizörler

Katalizör reaktantları benzer fazlardadır. Örneğin Esterlerin asitler tarafından hidrolizi (sıvı-sıvı), NO_2 varlığında SO_2-oksidasyonu (gaz-gaz), Potasyum kloratın

mangan varlığında ayrışması(Katı-Katı). Genel olarak sıvı katalizörler kullanılmaktadır. Reaktantlar çözelti halindedir. Homojen katalizörlerin endüstride kullanımı yaygındır, özellikle gıda ve ilaç sektöründe çok kullanılırlar. Asetik asetik üretiminde de yine homojen katalizörler kullanılır.

Heterojen katalizörler

Bu sistemde genel olarak katalizörler farklı fazlardadır. Çoğunlukla katı katalizörler sıvı ve gaz reaktantlarla kullanılır. Heterojen katalizörlerde reaktant ve katalizörler ayrı fazlardadır. Çoğunlukla katı katalizör ile sıvı ve gaz fazında reaktantlar yaygındır. Bu tür katalizörlerde difüzyon, absorbsiyon, adsorbsiyon önemli rol oynar. Heterojen katalizörlerin ticari kullanımı yaygındır. Heterojen bir katalizörün basitçe hazırlanışı pelletler halinde olur, paketlenir tüp reaktöre yerleştirilir ve üzerinden gaz geçirilerek kullanılır.

Heterojen katalizörlerin kulanım alanlarına örnek olarak amonyak sentezi verilebilir.

Enzim katalizörler

Enzim katalizörler koloidal büyüklükte moloküler homojen ve makroskopik heterojen katalizörler arasında protein molekülleridir.Biyokimyasal reaksiyonlar enzim katalizörler üzerinden yürütülür.Enzim katalizörler diğer katalizörlere göre daha hızlıdır.Örneğin bir enzim katalizör inorganik Hidrojen peroksit katalizörüne göre 10^9 kat daha hızlıdır.

2.5.Katalizörlerin Yapısı

Katalizörler yapı bakımından etkili,uzun ömürlü olmalı,sinterleşme, zehirlenme,bozulmalara karşı dayanıklı olmalıdır. Toz olarak üretilen katalizörler partiküllerin gözenek ve şekillerine göre sınıflandırılırlar.Pellet,küreler,granüller şekilde olabilirler.Genel olarak büyük çaplı katalizörler ucuzdur. Katalizör 3 ayrı

bileşenden oluşur bunlar aktif bileşen, destek maddesi, güçlendirici bileşenlerden oluşur.

2.5.1. Aktif bileşen

Aktif bileşen kimyasal aktiviteden sorumludur. Kimyasal reaksiyonun gerçekleştiği alanlardır.Katalizör geliştirme çalışmalarının en önemli basamağıdır.Kimyasal reaksyonlar bu merkezlerde gerçekleşir.Aktif bileşenler;metaller,yarı iletken oksitler ve sülfitler, yalıtkan oksitler ve sülfitlerinden oluşur. Örneğin; metal aktif bileşenlerden; Fe,Ni,Pt Pd,Cu,Ag gibi metaller,yükseltgenme,indirgenme reaksiyonlarında (Hidrojenasyon,Oksidasyon,) kullanılır. Oksit ve sülfitlerden; NiO,ZnO,CuO gibi metal oksitler seçici hidrojenasyon, oksidasyon, gibi reaksiyonlarda kullanılır. Oksitlerden Al_2O_3,SiO_2, MgO ve zeolit gibi oksitlerde polimerleşme, ısıl parçalanma, ayrışma gibi reaksiyonlarda kullanılır.

2.5.2 Destek maddeleri

Destek maddesi katalizör tasarımında, katalizörün yüzey alanını arttırmak, yani aktif bileşen için yüksek yüzey alanı sağlamak, reaksiyonun gerçekleşmesi için daha uygun bir ortam sağlamak gibi amaçlarla kullanılır. Yüksek yüzey alanı, gözeneklilik sağlayarak mekanik alanı arttırır. Destek Maddeleri bazik, amfoterik, asidik, nötral, olmak üzere 4 grupta ele alınırlar. Bazik destek maddeleri için bazı örnekler şunlardır; MgO,CaO,Ca_2SiO_4,BaO,Ca_3SiO_5. Amfoterik destek maddelerine örnek vermek gerekirse; ThO_2,CeO_2,Cr_2O_3,La_2O_3, TiO_3. Nötral destek maddelerine örnek olarak; $MgAl_2O_4$,$MgCr_2O_4$, $ZnCr_2O_4$,$CaSiO_4$ bileşikleri sayılabilir. Asidik destek maddelerine örnek olarak da;SiO_2,SiO_2-Al_2O_3 verilebilir. Gözenek yapısının düzgün olması, gözeneklerinin düzgün dağılımı , dayanıklılık, yüksek sıcaklıklarda kullanıma ve kristal kafes oluşumlarına imkan vermesinden dolayı zeolit, destek olarak tercih edilir.

2.5.3 Güçlendiriciler

Güçlendiriciler; katalizörlerin 3. bileşenini oluştururlar. Genellikle düşük miktarlarda kullanılır, aktiviteyi, seçiciliği ve dayanıklılığı arttırırlar. Destek ve aktif bileşene yardımcı olurlar.Güçlendiricilerin en önemli fonksiyonu da dayanıklılığı artırmalarıdır.

Güçlendiriciler çoğunlukla desteğe ilave edilerek aktiviteyi etkiler.
Katalizör bileşiminde kullanılan güçlendiriciler Çizelge 2.4. de görülmektedir.

Çizelge 2.4. Katalizör bileşiminde kullanılan güçlendiriciler

Katalizör	Güçlendirici	Fonksiyonu
Al_2O_3 destek ve katalizör	SiO_2,ZrO_2,P K2O HCl MgO	Termal stabiliteyi arttırıcı Kok sitelerinde zehirlenme, Asitliğin arttırılması, Aktif bileşenin sinterleşmesini geciktirici
SiO2-Al2O3 Katalizör ve matriks	Pt	CO oksidasyonunu arttırıcı
Zeolitler katalizör	Pd	Hidrojenasyonu arttırıcı
Pt/Al_2O_3	Ni,Co	C-N ve C-S için hidrogenolssis arttırıcı
Ni/ Seramik destek Buhar reformingi	K	Karbon uzaklaştırımasını arttırıcı
Cu-Zn- Al_2O_3	ZnO	Cu sinterleşmesini düşürücü

2.6. Katalizör Seçiciliği

Katalizör tarafından yalnızca istenen ürünün oluşturduğu reaksiyonun katalizlenmesi olayına katalizörün seçiciliği denir. Seçicilik birden fazla reaksiyon olduğu zaman reaksiyona giren maddenin ne kadarının istenen ürüne dönüştüğünü göstermektedir. Seçicilik genellikle basınç,sıcaklık,tepkimeye giren maddenin bileşimi ve dönüşüm değişkenleri kullanılmaktadır.

2.7. Katalitik Aktivite

Katalizörlerin geliştirilmesinde aktivite optimizasyon, tasarım, seçme ve bir çok şey için anahtar parametredir.Farklı zamanlarda bir çok kişi tarafından aktivite ile ilgili çalışılmıştır. Aktivitenin ölçümü önemli bir konu haline gelmiştir. Aktivite iki çeşittir,bunlar kinetik ve pratik aktivitedir. Kinetik aktivite hem katalizör hem de reaktör tasarımı açısından önemlidir. Hız eşitlikleri katalizörlerin mekanizmalarının daha iyi anlaşılması ,katalizör tasarımlarının geliştirilmesi ve daha iyi prosesler hazırlanması açısından önemlidir.Pratik aktivitenin ise amaçları bellidir,bunlar katalizör bileşenlerinin incelenmesi, proses parametrelerinin belirlenmesi, deaktivasyon çalışmaları ve ürün kalitesin belirlenmesidir.

2.8. Deaktivasyon

Katalizörün aktivitesinden gözlenen azalma çoğunlukla katalizör deaktivasyonu olarak adlandırılmaktadır. Heterojen katalitik proseslerdeki katalizör deaktivasyonu katalizörlerin ne kadar süre aktivitelerini kaybetmeden çalışabildiklerini göstermektedir ve bu nedenle de katalizörlerin endüstriyel sistemlere uygulanmasında kullanılan önemli bir parametredir.

Deaktivasyon sonucunda istenen aktivite ve seçicilik değerlerine ulaşılamamaktadır.

2.9. Katalizör Hazırlama Metodları

Katalizör hazırlamak için kullanılan hazırlama yöntemleri en genel olarak aşağıdaki gibi sıralanmaktadır. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanları birlikte çöktürme, emdirme ve sol-jel olarak sıralanabilir.

1 Emdirme
2.Birlikte çöktürme
3.Sol-jel yöntemi
4. Nemli ya da kuru karıştırma
5.Termal parçalanma
6. Liçing (Kimyasal Aktivasyon)
7. Buharlaştırma

1.*Emdirme yöntemi:* Destek gözeneklerinin metal oksitlerle doldurulması tekniğidir.Destek ile metal oksit ve çözücü karıştırılır,daha sonra ortamdan çözücü uzaklaştırılır.Emdirme yöndetimnde yüzeyin anyonik ve katyonik olması önem arzeder,Genel olarak zeolitler önemli iyon değiştiricilerdir.Emdirme yönteminde yıkama işlemi pek uygulanmaz bunun yerine kurutma ve kalsinasyon işlemleri uygulanır.

2.*Birlikte çöktürme yöntemi*: Metal tuz çözeltisi ile gözeneklerin doldurulması esasına dayanır. Yeterli konsantrasyonda metal içeren metal tuz çözeltisi destek üzerine çöktürülür,belli bir müddet karıştırılır,çökelekler süzülür,kurutulur ve kalsinasyon yapıldıktan sonra katalizör kullanıma hazırdır.

3. *Sol Jel Yöntemi:* Bu yöntemle tek aktif oksit bileşenler ve destekler yüksek yüzey alanı ve gözenekli olarak hazırlanabilmektedir.

4.*Nemli kuru karıştırma:*Katalizörü oluşturacak bileşenler karıştırılarak çamur haline getirilir.Daha sonra kurutme ve kalsinasyon işlemlerine tabi tutulur.

5. *Termal parçalama:* Metal oksit yapısını elde etmek için direk ısıl işleme tabi tutulur.Co_3O_4 den CoO eldesi gibi.

6. *Liçing (Kimyasal Aktivasyon):* Katalizörün yapısında bulunan bileşenin az ya da çok miktarda kimyasal reaksiyon ile katalizör içeriğinden uzaklaştırılmasıdır.
7.*Buharlaştırma:* Isıyla işlem yapılmasıdır. Bu yöntem metal filmler ya da tek kristalli katalizörler sentezlemek için kullanılır.

2.10 Katalizörlerin Karakterizasyonu

Katalizörlerin karakterizasyonu katalizör geliştirilmesi sırasındaki her basamak için gereklidir. Kritik parametreler, oluşacak ürün hakkında bilgi verir. Katalizörlerin karakteristik özelliklerini belirlemek için kullanılan karakterizasyon teknikleri aşağıdaki gibidir.

-*FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy):*Katalizörün yüzeyine adsorplamış türleri ve bu türlerin yüzeye fiziksel mi , kimyasal mı adsorblandığını belirlemede kullanılan yöntemdir.Ayrıca sentezlenen maddede hangi fazların oldu da bu yöntemle belirlenebilir.

-*XRD (X-ışını kırınım desenleri):*Bu metotta X ışınlarının malzemenin kristal örgülerindeki kırınımından yararlanılır. Yığın fazdaki dönüşüm kinetiğini incelemek ve yığın faz yapısını belirlemek için kullanılan tekniktir.

-*XPS (X ışını fotoelektron spektroskopisi):* Elementlerin oksidasyon halinde bir fazın diğer faz üzerindeki dağılımı ile ilgili elementel kompozisyon hakkında bilgi vermektedir.

-*Sıcaklık programlı metotlar;* yatışkın olmayan hal metotlarıdır. Malzemeler lineer bir ısıtma programı ile ısıtılmaktadır. Katı-gaz arasındaki ilişkiyi açıklayan önemli bir tekniktir. TPD(Sıcaklık programlı desorpsiyon), TPR(Sıcaklık programlı

indirgeme), TPRS(Sıcaklık programlı reaksiyon), TPO(Sıcaklık programlı oksidasyon) olmak üzere dörde ayrılır.

-*Elektron mikroskobileri (SEM ve TEM):* Malzemenin yüzey topografyası, kimyasal kompozisyon, faz geçişleri,yabancı maddelerin tortulaşması, desteklenmiş partiküllerin şekli ve boyutu, metal destek katalizörlerde bileşenlerin yerleşmeleri ile ilgili bilgi sağlanmaktadır.

-Azot fizisorpsiyon /desorpsiyon izotermleri:Yüzey alanı belirlemede kullanılmaktadır. Adsorplanan atom yada moleküllerin yüzeydeki etkileşimlerine göre fiziksel ve ya kimyasal adsorbsiyon adını almaktadır [14].

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Balbaşı ve ark. (1994) yaptıkları çalışmada yüksek silikatlı sentetik zeolit ZSM-39 (Zeolite Socony MobilNumber 39) kristallerinin termal şartlar altında ve kesikli sistemde 150°C-200°C sıcaklık aralığında sentezi, karakterizasyonu ve sentez kinetiğini incelenmiştir. Sentez karışımının bileşenleri sodyum silikat , su, organik yardımcı çözücü "etil amin" ve şablon madde işlevini gören tetrametilamonyumbromür tuzunun karışımından oluşmaktadır. Sıcaklığın ZSM-39 kristalizasyonu üzerine etkisi 160°C-190°C sıcaklıklarda incelenmiştir. Sentezde elde edilen katı ürünler XRD, IR ve SEM yöntemleriyle analiz edilerek tanımlanmış ve karakterize edilmiştir. XRD analizleriyle, farklı sıcaklıklarda (160 °C, 170°C, 180 °C, 190 °C) kristallenme derecesinin zamanla değişimini içeren kinetik veriler çıkartılmıştır. Bu veriler sıcaklık etkileri de dahil edilerek analiz edilmiştir. Sentez eğrilerini tanımlayan parametreler, aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü elde edilen verilerin modele uydurulmasıyla bulunmuştur. Parametre tahmininde Marquardt optimizasyon algoritmasıyla çalışan ve doğrusal olmayan en küçük kareler yöntemi kullanılmıştır. Sonuçlar kristallenme mekanizmasındaki reaksiyonlar üzerinde yorumlanmış ve sentez eğrileri iki kısımda incelenerek ZSM-39 için görünür aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır [35].

Habazaki ve ark. (1998) Karbon monoksit ve karbon dioksitin Zr ile beraber Ni ve Co katalizörlerinin aktivite ve dayanıklılıkları incelemişlerdir [37].

Habazaki ve ark.(1998)tarafından yapılan çalışmada karbondioksit ve karbonmono oksitin metanlaşma reaksiyonunda Co ve Ni katalizörlerinin aktivitelerini incelenmiştir. Çalışmalarında Co %15 Zr, Ni %40Zr ve Ni %40 Zr, Ni % 40Zr, Sm katalizörlerini kullanmışlardır. Metanlaşma reaksiyonu 523 K' de gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon için iki farklı gaz karışımı hazırlanmıştır. Bu gaz karışımları: (H_2-CO-CO_2 ve H_2-CO) ayrı ayrı gönderilirken katalizör aktiviteleri incelenmiş ve bir taraftan da besleme karışımının reaksiyon üzerine etkileri belirlenmiştir. Sonuçlara bakıldığında H_2-CO-CO_2 gaz karışımının H_2-CO karışımına göre aktiviteyi arttırdığı; katalitik reaksiyon sırasında tetragonal ZrO_2 'in

yüksek aktivitesine karşılık monoklinik ZrO_2 'in termodinamik dönüşümler için daha uygun olduğu gözlemlenmiştir [30].

Nam ve ark. (1999) tarafından karbondioksitin hidrokarbonlarla katalitik dönüşümü çalışılmıştır. Y zeolitine Fe yüklenmiştir ve katalizörler iyon değişimi yöntemi kullanılarak sentez edilmiştir. Reaksiyon 300°C de gerçekleştirilmiştir. Fe_2O_3' ün Fe'e indirgendiği görülmüştür [26].

Battison ve ark. (2002) $FeCl_3$ buhar tortusundan ZSM5 destekli Fe/ZSM5 katalizörü hazırlamış ve farklı karakterizasyon teknikleri ile karakterize etmişlerdir. XRD, N_2 fizisorbsiyonu ve FTIR spektroskopisi metotları karakterizasyon için kullanılmıştır. Sonuç olarak $FeCl_3$ buhar tortusundan sağlanan Fe ' in ZSM5 zeoliti gözenekleri içerisinde düzgün kafesler oluşturduğu ve aktif bölge sayısının yüksek olduğu belirlenmiştir [39].

Jiunn-Nan Lin ve ark. (2002) tarafından, Au ve Au/Fe destekli olarak hazırlanan Y zeolit katalizörü ile CO oksidasyonu çalışılmıştır. Zeolit katalizörler emdirme metodu ve iyon değişimi metodu ile hazırlanmış ve sıcaklıkla indirgeme metodu ile karakterize edilmiştir. Aktivite deneyleri 80°C - 700°C sıcaklıkları arasında denenmiştir. CO oksidasyonunda Y zeolitine destek olarak kullanılan Au ve Au/Fe' in katalitik aktivitelerinin oldukça iyi olduğu görülmüştür. Au ve Fe arasında iyi bir etkileşim olduğu, iyon değişimi metodu ile hazırlanan Au/Fe katalizörünün emdirme metodu ile hazarlanana göre CO dönüşümünde daha etkin Olduğu gözlemlenmiştir [19].

Utaka ve ark. (2003) tarafından yapılan çalışmada CO'in yakıttan uzaklaştırılmasında Cu-Al_2O_3-ZnO katalizörleri üzerinden incelenmiştir. Ayrıca Pt/Al_2O_3 katalizörü de kullanılmıştır. Reaksiyonlar 200°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Katalizörler emdirme metodu ile hazırlanmış ve karakterizasyonları TPD, azot fizisorbsiyonu gibi metotlarla yapılmıştır. Sonuçlara bakıldığında, Cu-Al_2O_3-ZnO katalizörünün yüksek aktiviteye sahip olduğu ve bu katalizör kullanıldığında ortama O_2 ilavesinin reaksiyon hızını arttırdığı

gözlemlenmiş, ayrıca metal katalizör kullanıldığında H_2 arttığı görülmüştür. Kullanılan katalizörlerden Pt/Al_2O_3' nın daha düşük sıcaklıklarda CO ' nin dönüşümünü artırdığı tespit edilmiştir [38].

Yushii-Bi ve ark. (2003) tarafından Na ZSM-5 zeoliti destekli Pt katalizörü ile CO oksidasyonu çalışılmıştır. Katalizör emdirme metodu ile hazırlanmıştır. Katalizörü %50 CO dönüşümünü 38°C' de ve %100 CO dönüşümünü ise 90°C 'de vermiştir. Katalizörler XRD, XPS ve TEM metodları ile karakterize edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının artması ile aktivitenin azaldığı, yüksek sıcaklık ve yüksek Pd oranı ile ise CO oksidasyonunun katalitik aktivitesinin yüksek olduğu gözlemlenmiştir [23].

Jenewein ve ark. (2003) tarafından yapılan çalışmada karbonmonooksidin metanlaşma reaksiyonu için iki farklı katalizör geliştirilmiş; destek ve aktif maddeler değiştirilerek her iki katalizörün aktiviteleri incelenmiştir. Çalışmada ayrıca yüksek ve düşük sıcaklıkların katalizör aktiviteleri üzerine etkileri de belirlenmiştir. CeO_2/Rh ve Rh /CeO_2 katalizörleri geliştirilmiştir. Nano boyutta Rh ce CeO_2 üzerine film kaplanarak katalizörler hazırlanmıştır. Rh /CeO_2 ince film model katalizörünün kinetik ölçümleri benzer reaksiyon koşulları altında bilgisayar destekli geri döngülü bir reaktörde yapılmıştır. Sonuç olarak CeO_2/Rh katalizörünün reaksiyonun aktivasyon enerjisini Rh /CeO_2 katalizörüne göre daha düşük olduğu belirlenmiştir [31].

Takenoka ve ark. (2004) tarafından metal destekli katalizör üzerinden hidrojence zengin gaz karışımında CO metanlaşma reaksiyonunu çalışılmıştır. Aktivite deneyleri 373^0C sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Ni/ZrO_2 ve Ru/TiO_2 katalizörleri ;çeşitli metal tuzlarının desteğe emdirilmesi ile hazırlanmıştır. Karakterizasyon metodları olarak da N_2 fizisorbsiyonu , XRD ve FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde metanlaşma reaksiyonunda kullanılan katalizörlerde Ru metalinin küçük boyutlarda yüksek aktivite verdiği ,Ni metal partiküllerinin büyük boyutlarda etkili olduğu elde edilmiştir. [29].

Görke ve ark.(2005) karbonmonooksidin metanlaşma reaksiyonunu mikro kanallı reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Mikro kanal reaktörün iç kısmında bulunan plakalar katalizör ile kaplanmış ve besleme gazı bu reaktörden geçirilerek metan elde edilmiştir. Katalizör olarak Ru/SiO_2 ve Ru/Al_2O_3 kullanılmıştır. Katalizörler mikro kanallı reaktörde kullanılacağından sol-gel metodu ile hazırlanmıştır. Reaksiyon 300°C' de gerçekleştirilmiştir. Sonuçlara bakıldığında gaz karışımına oksijen ilave edildiğinde CH_4 seçiciliği %95 yükselmiştir. Karbonmonoksit konsantrasyonu 140-200°C' de daha yüksek olduğu ve bunun nedeninin daha düşük sıcaklıklarda CO'in CO_2 e dönüşümü ile açıklanmıştır. Ru/SiO_2 ve Ru/Al_2O_3 katalizörlerinin her ikisinin de bu reaksiyonda yüksek aktivite verdikleri belirlenmiştir [32].

Nakham ve ark. (2006) tarafından Au-Pt/zeolit A ve Pt/zeolit A katalizörleri ile karbonmonoksitin katalitik oksidasyonu incelenmiştir. Yapılan çalışmada aktivite deneyleri 50°C - 310°C sıcaklıkları arasında geçekleştirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde az miktarda altının Pt-zeolit A katalizörüne ilave edilmesinin CO seçiciliğini düşük sıcaklarda geliştirdiğini ve %1 Au-Pt/zeolit A katalizörünün en iyi performansı verdiği belirlenmiştir [27].

Boubeker ve ark. (2006) tarafından katı haldeki Co^{+2} /ZSM5 katalizörünün sentezi sırasında suyun Co üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Co^{+2} /ZSM5 hazırlanması sırasında katı haldeki reaksiyonda kobaltın ZSM5 içindeki dağılımı ve ekstra kafesler içerisindeki dağılımları incelenmiştir. Kobaltın ZSM5 içindeki dağılımını geliştirmek için katı kobalt asetat üzrine su ilave edilerek kobaltın destek içerisindeki dağılımı arttırılarak daha fazla sayıda aktif merkez oluşturulmuştur. Katalizörler emdirme ve katı karıştırma metotlarıyla hazırlanmıştır. Karakterizasyonlar TPR ,N_2 fizisorpsiyon, X-Ray absorbsiyon spektroskobisi teknikleri ile birlikte yapılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde düşük Co derişimlerinde gözeneklerde aktif merkez sayısının arttığı, yüksek Co derişiminde zeolit gözeneklerinde kafes oluşumunun ve aktif merkezlerin artmadığı gözlemlenmiştir [36].

Kramer ve ark. (2007) CO metanlaşma reaksiyonunda kullanılan katalizörleri H_2' ce zengin gaz karışımından hidrojenin arıtılması için de kullanmışlardır. Reaksiyon

160-300°C ’de gerçekleştirilmiştir. 2000 numune üzerinde yapılan çalışmada CO aktivite ve seçiciliği için katalizörler değerlendirilmiş ve tipik endüstriyel metanlaşma katalizörleri hidrojen arıtımında denenmiştir. Katalizörler XRD, N_2 fizisorpsiyonu ve TPR ile karakterize edilmişlerdir. Ru/TiO_2 $Re_2Y_9Ni_8Ox$ ve $Ti_8Hf_9Ni_{83}Ox$ katalizörleri hidrojen arıtımında da yüksek performans gösterdikleri belirlenmiştir.[34]

Kustov ve ark. (2007) Ni ve Fe ikili metallerini kullanarak katalizör hazırlamış ve hazırladıkları katalizörün CO metanlaşması üzerine etkilerini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada aktivite deneyleri 200°C sıcaklıktadır. Katalizörler emdirme metoduyla sentezlenmiştir. BET,azot fizisorbsiyonu, X-Ray metolarıyla karakterizasyonları yapılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde nano ve bimetalik Ni-Fe katalizörleri spinel ve alümina destekleri üzerinde hazırlanmış ve CO metanlaşması reaksiyonundaki etkileri şöyle belirlenmiştir; her iki katalizörün de metanlaşma reaksiyon hızını arttırdıkları fakat Ni katalizörünün reaksiyon hızını daha çok arttırdığı gözlenmiştir [28] .

Labhestwar ve ark. (2007) tarafından, CO ile NO indirgenmesi çalışılmıştır. Bu indirgenme reaksiyonu için mordenit zeoliti destekli Ru içeren katalizör hazırlanmıştır. Mordenitin H ve Na formları kullanılmıştır. Katalizörler iyon değişim metodu ile hazırlanmış AES yöntemi ile karakterize edilmiştir. Reaksiyon 100°C - 400°C sıcaklık aralığında denenmiştir ve sıcaklık arttıkça NO dönüşümünün arttığı ve dönüşümün en yüksek 400 °C’ de gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Na formundaki mordenit zeolitinin çok daha iyi aktivite verdiği görülmüştür [20].

Pattarasuda ve ark. (2007) tarafından, Zeolit A destekli Pt ve Pt/Au katalizörü ile CO oksidasyonu çalışılmıştır. Zeolit katalizörler emdirme metodu ile hazırlanmıştır. CO dönüşümünün en az 50°C, en fazla ise 310°C de olduğu görülmüştür. A zeolitine desteklenen Au ve Pt metallerinin eklenmesi H_2 tüketiminin artmasına neden olmuştur. Au’ nın desteklenmesi ile hazırlanan zeolit katalizörlü C reaksiyonda CO seçiciliğinin daha az olduğu gözlemlenmiştir. Au/Pt –zeolit A katalizöründe Au/Pt oranının 1/2 olduğu durumda en iyi performans elde edilmiştir [21].

Tarek ve ark. (2007) tarafından CO_2 in hidrojen peroksit çözeltisi ile oksidasyonu üzerine çalışılmıştır. Na-Y zeoliti katalizör olarak kullanılmıştır. Katalizörler Pt ve Au ile desteklenmiştir ve emdirme metodu ile hazırlanmıştır. Katalizörler XRD yöntemi ile karakterize edilmiştir. Aktivite deneyleri 30^0C -800^0C arasında yapılmıştır. Pt destekli Na-Y' nin Au destekli Na-Y zeolitinden daha aktif olduğu ve Pt destekli Na-Y zeolit katalizöründe Pt oranı arttıkça katalizörün aktivitesinin arttığı görülmüştür. 80°C' de Au destekli Na-Y zeolitinin en yüksek aktivite gösterdiği ve CO oksidasyonu aktivasyon enerjisinin katalizör miktarının azalması ile düştüğü gözlemlenmiştir [22].

Luengnaruemitchai ve ark. (2007) tarafından Pt destekli hazırlanan Na-A zeolitinin CO seçici oksidasyonunda etkisi çalışılmıştır. Aktivite deneyleri 100°C - 300°C arasında yapılmıştır. Katalizör emdirme metodu ile hazırlanmıştır. Zeolitin katalizör desteği olarak çok iyi performans gösterdiği, CO_2' in katalizöre fazla etki etmediği, su buharının ise katalizörün katalitik performansını düşürdüğü gözlemlenmiştir [24].

Simakov ve ark. (2007) tarafından, CO oksidasyonu mordenit zeolit destekli Au katalizörü ile çalışılmıştır. Deneyler 25°C -525°C sıcaklıkları arasında yapılmıştır. Katalizör iyon değişimi metodu kullanılarak sentez edilmiştir. Su içerikli Au parçalarının zeolit ile kolayca adsorbe olduğu ve katalizör aktivitesinin 270°C de en iyi olduğu belirlenmiştir [25].

Panagiotopou ve ark. (2008) soy metalleri üzerinde CO' in seçici metanlaşma reaksiyonunu incelemişlerdir. CO ve CO_2 gaz karışımın Al_2O_3 destekli soy metal katalizörleri üzerinde çalışmışlardır. Deney sonuçları incelendiğinde tüm koşullarda Ru ve Rh karalizörlerinin Pt ve Pd katalizörlerinden daha aktif olduğu görülmüştür [18].

Matterew ve ark. (2008) karbonmonooksidin karbondioksite dönüşümünde CoO_x/ZrO_2 katalizörünü çalışmışlardır.

Katalizörler emdirme metodu ile hazırlanmıştır. 80-200°C sıcaklık aralığında CO için yüksek seçicilik elde edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda ve CoO_x/ZrO_2 varlığında CO oksidasyonu ve metanlaşmanın arttığı gözlemlenmiştir [33].

Zwang ve ark (2009) CO metanlaşması ve adsorbsiyonu için katalitik aktivite çalışmalarını Ni/SiO_2 and Ni/ZrO_2-SiO_2 katalizörleri üzerinden incelemişlerdir. Sürekli akışkan mikro reaktörde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Sonuçlara bakıldığında CO 'in tamamının dönüşümü 200°C 'de Ni/ZrO_2-SiO_2 katalizörü üzerinde % 1 CO, boşluk hızı 5000 h^{-1} iken atmosfer basıncı altında elde edilmiştir. CO dönüşümü Ni/ZrO_2-SiO_2 katalizörü üzerinden %35 dönüşüm değerine ulaşılmıştır. Karbonmonooksit 270°C ye kadar tamamen dönüşümü gerçekleşmemiştir. Katalitik aktivitenin artışında ZrO_2 güçlendiricisinin çok etkili olduğu belirlenmiştir [16].

Zhiyuan ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada CO' in uzaklaştırılması iki basamaklı metanlaşma reaksiyonu ile çalışılmıştır. CO metanlaşmasında CO nun %1 değerinden %0.1 değerine düşürülmesi sağlanmıştır Alumina destekli Ru katalizörleri kullanılmıştır. Gaz karışımı 250°C ile 300°C sıcaklık aralığında 3 saat boyunca sabit yataklı reaktörden geçirilmiştir. İlk basamakta kullanılan katalizörler düşük aktivite ve yüksek seçiciliğe sahipken ikinci basamakta kullanılan katalizör yüksek aktiviteye sahip oldukları belirlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde ikinci basamaktaki ters su gazı reaksiyonunun CO uzaklaştırılmasında etkin bir faktör olduğu görülmüştür [17].

Galetti ve ark. (2010) seçici CO metanlaşmasını yakıt hücresi uygulamalarında CO' i uzaklaştırılması için Ru destekli katalizörler üzerinden çalışmışlardır. CO' in tamamen uzaklaştırmak için hidrojence zengin gaz karışımı Al_2O_3 destekli Ru katalizörü üzerinden geçirilerek metanlaşma gerçekleştirilmiştir, katalizörlere %3 , %4 ve %5Ru oranlarında emdirme metodu ile hazırlanmıştır. CO uzaklaştırılması aktivite deneyleri sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. %0.5CO, %40H_2, %18CO_2, %15 H_2O ve He gaz karışımında CO' in tamamen dönüşümü

gözlemlenmiştir, En iyi sonuçlar % 4 Ru–Al_2O_3 katalizöründe 300–340 °C sıcaklıkları arasında elde edilmiştir [15].

4. ÇALIŞMANIN AMACI

Bu tez çalışmasında zeolit destekli metal ya da metal oksit katalizörlerinin sentezi, karakterizasyonu ve katalizörler üzerinden CO metanlaşma reaksiyonunun incelenmesi amaçlanmıştır. Na-Y-Zeolit ve ZSM5 destekli Ni/Co_3O_4,Ni/ZrO_2, Co3O4/ZrO_2 ve Ni/Co_3O_4/ ZrO_2 katalizörleri birlikte çöktürme yöntemi ile sentez edilecektir**.** Katalizörler sentez edildikten sonra karakteristik özellikleri çeşitli sistemlerde belirlenecektir. Karakterizasyonda N_2 adsorbsiyon ,desporbsiyon yöntemi, X-ışını difraktometre cihazı, SEM analizleri ile karakteristik özellikleri belirlenmesi amaçlanmıştır. Yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı N_2 fizisorpsiyon ölçümleri ile, katalizörlerin yapılarında oluşan fazlar X-ışının kırınım desenleri ile ve katalizörlerin yüzey yapısının belirlenmesi birlikte çöktürme yöntemi ile sentez edilmesi amaçlanmıştır.

Literatürde yer alan çalışmalara yenilik olarak bu çalışmada projede Na-Y-Zeolit ve ZSM5 destekli 25/25/50 Ni/Co_3O_4, 25/25/50 Ni/ZrO_2, 25/25/50Co_3O_4/ZrO_2 ve 10/20/20/50Ni/Co_3O_4/ ZrO_2 katalizörleri sentez edilmiştir.

Bu tezde diğer çalışmalara yenilik olarak ZSM5 zeolit türü destek maddesi olarak sentezlenmiştir. Sentez zeolit ZSM5 ile ticari sodyum Y zeoliti destek olarak kullanılmış ve elde edilen sonuçların birbirine göre karşılaştırması yapılmıştır.

Hazırlanan katalizörlerin metanlaşma reaksiyonu için yüksek aktivite vermesi ulaşılmak istenen hedefler arasındır. Literatürde yapılan çalışmalar değerlendirilmiş ve aktif bileşen olarak Kobaltoksit ve Nikel, Zirkonyum oksit düşünülmüştür. Destek Maddesi olarak zeolit türlerinden, gözenek yapısını düzgün olması geniş yüzey alanına sahip olması gibi nedenlerden dolayı ZSM5 ve NaY belirlenmiştir.

5. DENEYSEL VE METOD

5.1. Katalizörlerin Hazırlanması

Bu çalışmada NaY ve ZSM-5 zeolit destekli 25/25/50 Ni/Co_3O_4, Ni/ZrO_2, Co_3O_4/ZrO_2 ve 10/20/20/50 $Ni/Co_3O_4/ZrO_2$ katalizörleri birlikte çöktürme metodu ile sentez edilmiştir.

5.1.1. ZSM5 zeolit desteğinin hazırlanması

Katalizörlerde destek olarak NaY ve ZSM-5 kullanılmıştır. Sodyum-zeolit-Y proje kapsamında satın alınmıştır. ZSM-5 tez çalışması kapsamında sentez edilmiştir.

ZSM-5 sentezinde Özvatan ve ark (2001)tarafından verilen hazırlama yöntemi kullanılmıştır. ZSM-5 tipi zeolit n –propil amine, n- bütil amin ve i- bütil amin gibi alkillerden 3-4 karbonlu mono alkil aminden yararlanarak sentezlenmiştir. Sentez 250 ml otoklavda atmosfer basıncında, 150ºC de 44-168 saatte gerçekleştirilmiştir. Reaktan malzemeler olarak; Sodyum silikat solüsyonları, $Al_2(SO_4)_3.16\ H_2O$, n-proylamine, n-butylamine, i-butylamine ,sülfirik asit (%98) ve distile su kullanılmıştır. Hazırlama aşamasında üç çeşit çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltile A, B ve C olarak adlandırılmıştır. *A Çözeltisi:*45 gr sodyum silikat ve 56gr distile su; *B Çözelitsi:*1,54 gr $Al_2(SO_4)_3.16\ H_2O$, 3,75 gr H_2SO_4 ve 77 gr distile su; *C çözeltisi:* 0,0085 mol amine' den oluşmuştur. C çözeltisi A silika solüsyonuna eklenecek ve homojen oluncaya kadar karıştırılmış, daha sonra otoklava konulmuştur. 150ºC de 44-168 saat reaksiyon gerçekleştirilmiş ve daha sonra ürün reaksiyona girmeyen bileşenlerinden filtrasyon ile ayrılmış ve yıkanmıştır. Yıkama işlemine pH 7 oluncaya kadar devam edilmiştir. Ürün 105 ^oC de kurutulmuştur [40] .

5.1.2. Zeolit destekli katalizörlerin çöktürme yöntemi ile hazırlanması

NaY zeolit ve ZSM-5 zeolit destekli (25/25/50) % mol Ni/Co_3O_4, (25/25/50) % mol Ni/ZrO_2, (25/25/50) % mol Co_3O_4/ZrO_2 ve (10/20/20/50) % mol $Ni/Co_3O_4/ZrO_2$ katalizörleri birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. $Co(NO_3)_3.6H_2O$

(Sigma Aldrich), $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ (Sigma Aldrich), $Zr(NO_3)_4.xH_2O$ (Sigma Aldrich) ve destek olarak zeolit istenilen molar oranda toplam sulu çözeltinin konsantrasyonu 0,1 M olacak şekilde deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiye 1 M Na_2CO_3 çözeltisi çözeltinin pH' ı 8 olana kadar damla damla (10 ml/min) eklenmiştir. Elde edilen çözeltiye 5 saat oda sıcaklığında yaşlandırma işlemi uygulanmıştır. Çözelti daha sonra süzülür, fazla iyonlarından uzaklaştırılmak için 60°C' de sıcak deiyonize su ile yıkanmış ve 110°C' de bir gece boyunca kurutulmuştur. Elde edilen destek 500°C' de 3 saat kalsine edilmiştir.

5.1.3. Katalizör karakterizasyonu

Katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları ile :

- Yüzey alanı
- Gözenek boyut dağılımı, gözenek hacmi
- Yüzey topografyası
- Faz yapısı
- X-Işını kırınım deseni analizleri

özellikleri belirlenmiştir.

Katalizörlerin içeriğinin hangi fazlardan meydana geldiğini belirlemek amacıyla PHILIPS PW 1840 marka X-Işını kırınım cihazı kullanılmıştır. CuKα radyasyonu (1,5406 Å) üreten Rigaku dönen anodlu X-Işını kırınımı ile ve 0,1 derece/saniye tarama hızında XRD desenleri belirlenmiştir. Örnekler ince homojen bir toz haline getirilmek için ezilmiş, elekten geçirilmiş ve bir gece boyunca neminden uzaklaştırmak için kurutulmuştur.

Azot adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermleri

Katalizörlerin, azot adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermleri "Quantochrome Autosorp 1 C" cihazı yardımıyla belirlenmiştir. Azot adsorpsiyon/ desorpsiyon verileri sıvı azot

sıcaklığında ve $1x10^{-2}$-0,99 P/P_0 aralığında belirlenmiştir. Çok noktalı BET yüzey alanları azot adsorpsiyon/ desorpsiyon izoterminin $0,05<P/P_0<0,35$ aralığındaki adsorplanan azot hacim değerlerinden, elde edilmiştir. Toplam gözenek hacmi, (V_{toplam}) $P/P_0=0,99$ değerindeki, mikro gözenek ve mezogözenek toplam hacmi, ($V_{mezo+mikro}$) $P/P_0=0,96$ değerindeki desorpsiyon verisinden elde edilmiştir. Mikro ve mezogözenek dağılımları BJH yöntemi ile azot desorpsiyon verilerinden belirlenmiştir.

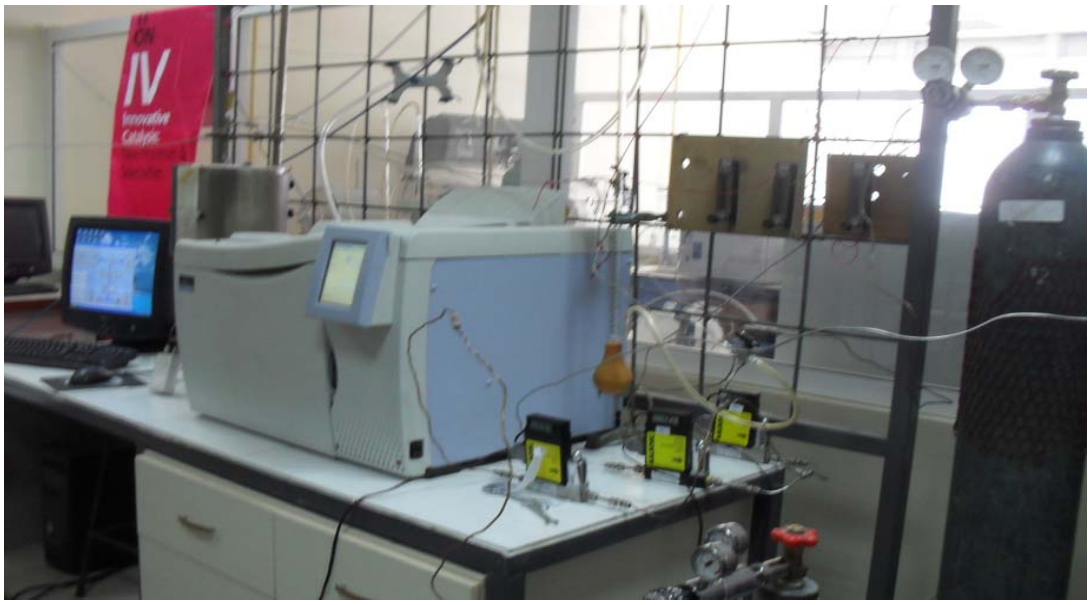
Taramalı Elektron Miksroskopisi Çalışmaları (SEM)

Katalizörün yüzey yapısı ile ilgili çalışmalar için SEM görüntüleri incelenmiştir. SEM fotoğrafları da NOVA NANOSEM 430 cihazında çekilmiştir.

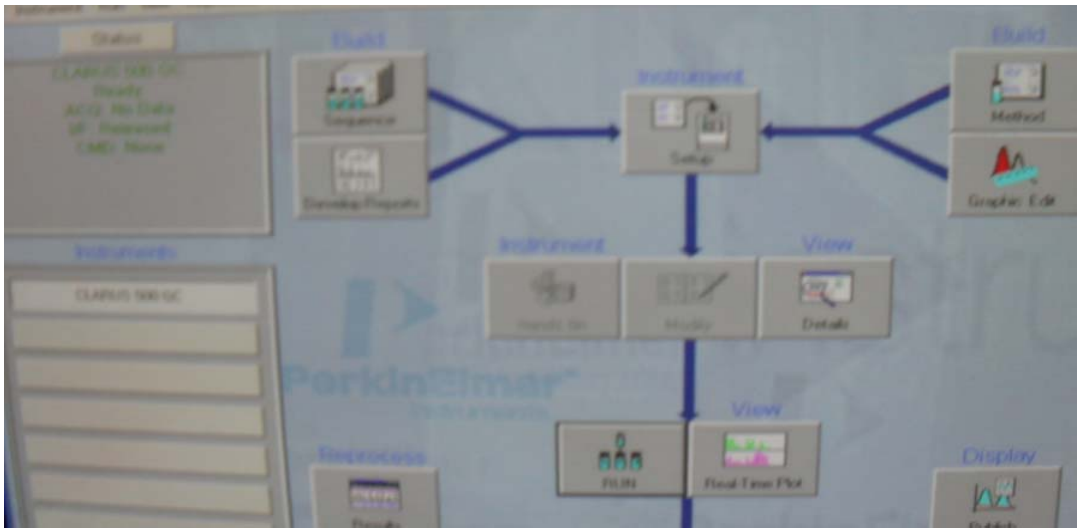
5.1.4. Metanlaşma reaksiyonu için katalitik aktivite deneyleri

Deney Sistemi

Katalizörlerin aktivite çalışmaları Resim 5.1 de görülen deney sistemde gerçekleştirilmiştir. Sistemde Perkin Elmer Clarus 500 marka gaz kromotografi cihazı kullanılmıştır. Metanlaşma deneyleri için gerekli olan besleme gazları sistemin yanında yer alan gaz tüplerinden sağlanmıştır. İstenilen besleme gaz karışımını hazırlamak için 10/90 CO/He, %100 CO_2, %100 H_2, %100 He gazları kullanılmaktadır. Bu gaz tüpleri sisteme bakır borularla bağlanmıştır. Tüpler kütle akış ölçerlere bağlı olup istenen akış hızı Allborg marka kütle akış ölçerlerle ayarlanmıştır. Akış ölçerlerin kalibrasyonu sabun akış ölçerler ile yapılmıştır. Reaktör olarak 5mm çapında 30 cm uzunluğunda Quartz cam borular kullanılmıştır. Katalizör (0,0250g) bu cam reaktöre cam ile desteklenerek yerleştirilmiştir. İçerisinde katalizör bulunan reaktör aktivite çalışmalarını yapmak üzere dikey fırın içine yerleştirilmiştir. Sistemdeki sıcaklık termoçift ile kontrol edilmiş ve sistemdeki sıcaklık Cole parmer Digi-Sense R/S marka sıcaklık kontolörü vasıtası ile ayarlanmıştır. Reaktörde belli sıcaklıklarda metanlaşma deneyi gerçekleşirken sistemden çıkan gazlar gaz kromotografı analiz edilmiştir.



Resim 5.1. Deney sistemi



Resim 5.2.Gaz Kromotografında kullanılan TcNay programının görünüşü

CO metanlaşması için aktivite deneyleri dikey cam tüp reaktörde 0.0250 g katalizör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aktivite deneylerine başlamadan önce katalizör %100 H_2 ile 500°C' de 1 saat indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. %1 CO ,%50 H_2 ve kalanı He olan gaz karışımı reaktörde (boşluk hızı:45000h^{-1}) hacimsel akış hızında

reaktörden geçirilmiştir. Sıcaklık 125°C ile 375° C aralığında kademeli olarak arttırılmış reaktörden çıkan gaz içi buz dolu suda yoğunlaştırıldıktan sonra gaz kromotografına (GC-Perkin Emler CLARUS 500) gönderilmiştir. Gaz kromotografi cihazından elde edilen veriler ile harcanan/oluşan gazların değerleri tespit edilmiştir. Katalitik aktiviteler % 50 dönüşüm verme ($T_{1/2}$) sıcaklıklarına göre belirlenmiştir.

6. SONUÇLAR

6.1. X-Işını Kırınım Deseni Analiz Sonuçları

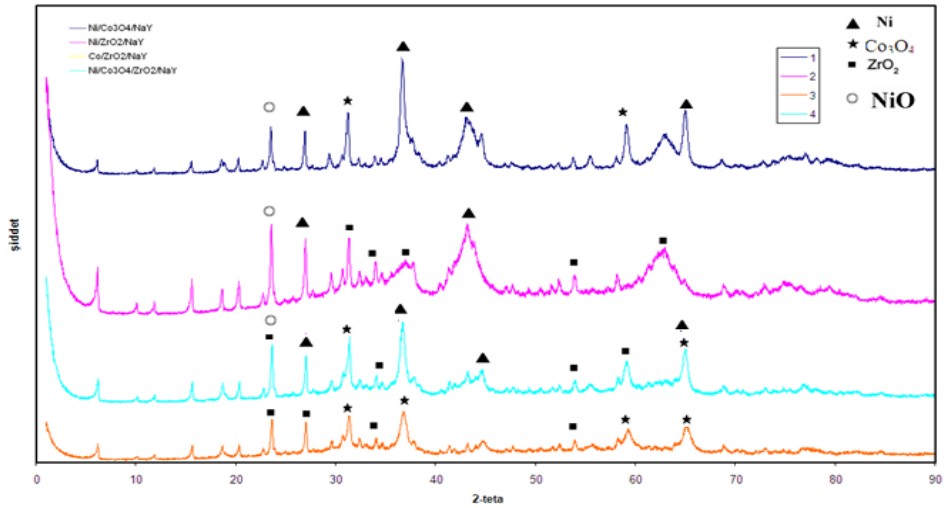
Katalizörlerin yapılarında bulunan kristal fazları belirlemek için X-ışını kırınım desenleri analizleri elde edilmiştir.

Şekil 6.1 ve Şekil 6.2' de katalizörlerin X ışını spektrumları verilmiştir. NaY destekli katalizörlerin X ışını spektrumları Şekil 6.1' de gösterilmiştir. Katalizörlerde genel olarak Ni, NiO, Co_3O_4, Zr_2O_4 kristal fazların olduğu belirlenmiştir. Ni/Co_3O_4/NaY katalizöründe Ni fazı 2 Θ = 23°, 37°, 43° ve 66° lerde elde edilmiş, NiO fazı 2 Θ = 23° de ve Co_3O_4 fazı ise 2 Θ = 30° ve 60° de elde edilmiştir. Ni/ZrO_2/NaY katalizöründe ise Ni fazı 2 Θ = 27° ve 43° de NiO fazı 2 Θ = 23° de ve ZrO_2 fazı ise 2 Θ = 30° ve 60° de elde edilmiştir. Co_3O_4 /ZrO_2/NaY katalizöründe ise ZrO_2 fazı 2 Θ = 23°, 26° ve 55° değerlerinde elde edilirken Co_3O_4 fazı 2 Θ = 30°, 34°, 38°, 58° ve 65°değerlerinde elde edilmiştir.

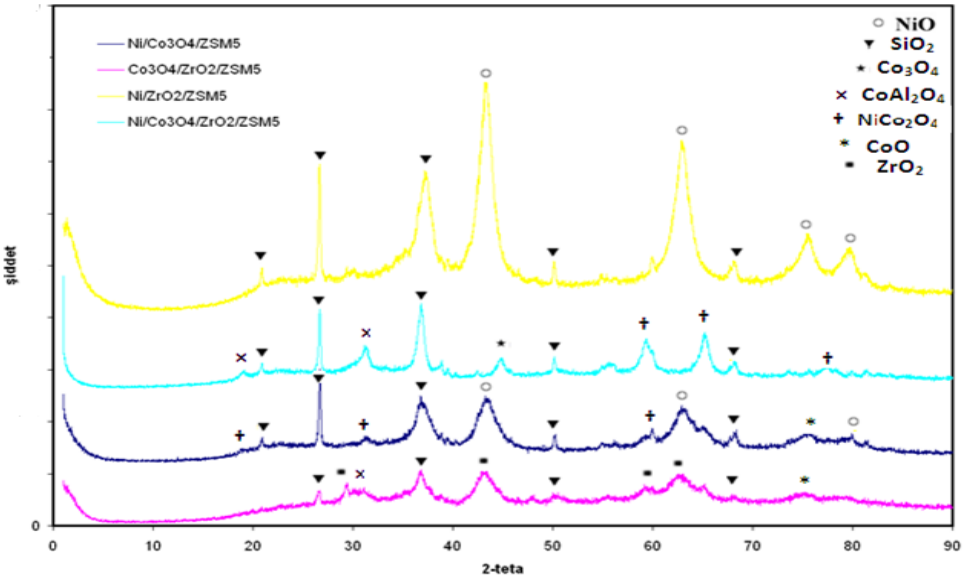
ZSM5 destekli katalizörlerin X-Işını spektrumları Şekil 6.2.' de gösterilmiştir. Katalizörlerde genel olarak NiO, SiO_2, $CoAl_2O_4$, Co_3O_4, $NiCo_2O_4$ kristal fazların oluştuğu belirlenmiştir. Ni/ZrO_2/ZSM5 katalizöründe NiO ve SiO_2 kristal fazları elde edilmiştir. NiO fazına 2 Θ = 44°,62°,75° ve 80° değerlerinde rastlanırken, SiO_2 fazına 2 Θ = 20°,25°,37°,50° ve 68° değerlerinde rastlanmıştır. Ni/Co_3O_4/ZSM5 katalizöründe Ni, Co_2O_4, SiO_2 ve NiO kristal fazların oluştuğu görülmüştür.$NiCo_3O_4$ fazı 2Θ= 18° de pik verirken, SiO fazı 2Θ= 63° ve 80° değerlerinde pikler vermiştir.

Co_3O_4/ZrO_2/ZSM5 katalizöründe SiO_2,Co_3O_4,$CoAl_2O_4$ kristal fazlarına rastlanmıştır. Ni/Co_3O_4/ZrO_2/ZSM5 katalizöründe ise $CoAl_2O_4$,SiO_2,Co_3O_4 ve $NiCo_2O_4$ kristal fazları elde edilmiştir. $CoAl_2O_4$ fazı 2 Θ = 18° ve 32° de çıkmıştır.SiO_2 fazı 2 Θ =20°,25°,37°,50°,68° değerlerinde çıkmış,Co_3O_4 fazı, 2 Θ = 45° de çıkmış ve $NiCo_3O_4$ fazı 2 Θ = 58° ve 66°değerlerinde çıkmıştır.

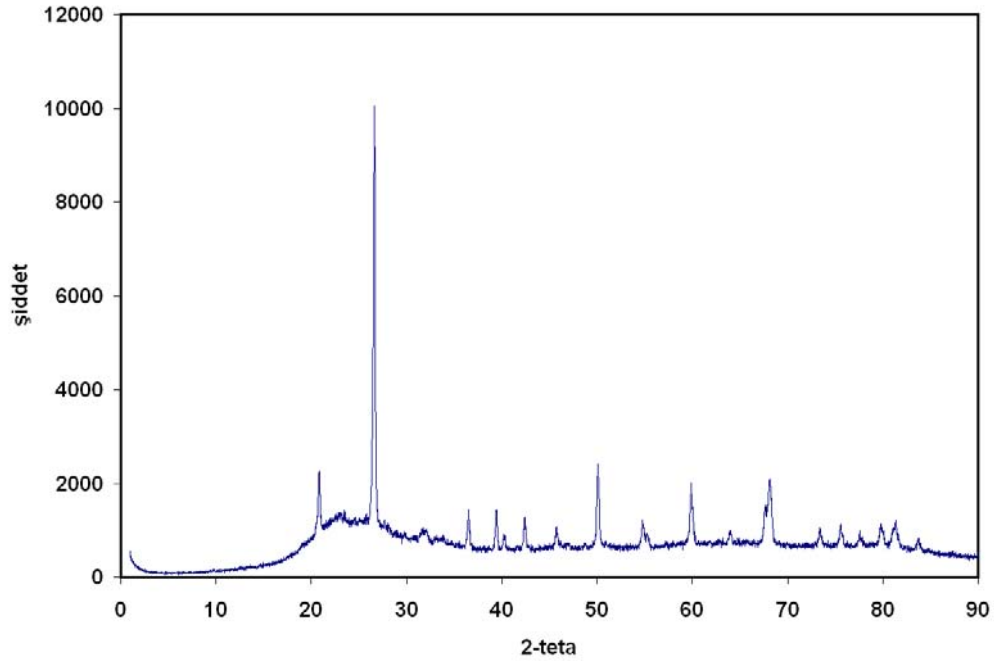
ZSM5 destekli ve ZrO_2 içeren katalizörlerde ZrO_2 kristal fazına ait pike rastlanmamıştır. Bu ZrO_2 nin katalizör yüzeyinde iyi bir şekilde dağıldığını ya da katı çözeltiye iyi bir şekilde katıldığını göstermektedir. ZSM5 destekli katalizörlerde yine NaY destekli katalizörler ile karşılaştırma yapıldığında bazı katalizörlerin yapısında $CoAl_2O_4$ ve SiO_2 fazların oluştuğu belirlenmiştir. Şekil 6.3.' de bu çalışmada sentezlenmiş ZSM5 desteğine ait X-Işını kırınım deseni analiz sonucu görülmektedir. Desteğin X-Işını spektrumu literatürde yer alan çalışmalar ile uyumluluk göstermiştir [43].



Şekil 6.1. NaY Destekli katalizörlerin X-Işını kırınım deseni analiz sonuçları



Şekil 6.2. ZSM5 destekli katalizörlerin X-Işını kırınım deseni analiz sonuçları



Şekil 6.3. ZSM5 desteğinin X-ışını kırınım deseni analiz sonucu

6.2 N_2 Fizisorpsiyon Sonuçları

6.2.1. BET yüzey alan sonuçları

Katalizörlerin çok noktalı BET yüzey alanı değerleri Çizelge 6.1' de görülmektedir. ZSM5 destekli katalizörlerin NaY destekli katalizörlere göre çok düşük yüzey alan sonucu vermiştir.

Desteğin yüzey alanının düşük olması bu desteğin kullanılarak hazırlandığı katalizörlerinde düşük yüzey alanı değerleri vermesine neden olmuştur. Ticari olarak satın alınan NaY desteğinin bu tez çalışmasında hazırlanmış olan ZSM-5 desteğine göre yüksek yüzey alan değeri olduğundan, NaY desteği kullanılarak hazırlanmış katalizörler daha yüksek yüzey alan değerleri vermiştir. NaY desteli katalizörler arasında $Ni/Co_3O_4/NaY$ katalizörü en düşük yüzey alan değeri vermiştir. Ni/Co_3O_4 metal/metaloksit çeşidini içeren ZSM5 destekli katalizörlerde $Ni/Co_3O_4/NaY$ katalizörünün yüzey alan sonucuna çok yakın değerde yüzey alan sonucu vermiştir.

En Yüksek yüzey alanı değeri $Ni/ZrO_2/NaY$ katalizöründe elde edilmiştir. Co_3O_4/NaY katalizörü ile $Ni/ZrO_2/NaY$ katalizör yüksek yüzey alan değeri verirken Co_3O_4 ün Ni ile kombinasyonu sonucu oluşmuş $Ni/Co_3O_4/NaY$ katalizörünün yüzey alanı değeri çok büyük oranda düşmüştür. Ni, Co_3O_4, ZrO_2 kombinasyonu sonucu oluşmuş $Ni/Co_3O_4/ZrO_2/NaY$ katalizörünün yüzey alanı değeri ise $Ni/Co_3O_4/NaY$ katalizörüne göre yaklaşık beş kat artmıştır. Burada ZrO_2 katalizörünün yüzey alanı değerini arttırıcı yüzde etki yapmıştır. Ni ve Co_3O_4 arasındaki etkileşimden dolayı $Ni/Co_3O_4/NaY$ katalizörünün yüzey alanı değeri düşük çıkmıştır. ZSM-5 destekli katalizörler arasında isen yüksek yüzey alanı değeri $Ni/Co_3O_4/ZSM5$ katalizöründe elde edilmiştir.

Çizelge 6.1. Katalizörlerin N_2 fizisorpsiyon çalışmalarından elde edilen karakteristik özellikleri

Katalizör	Çok Nokta Yüzey Alanı m^2/g $0.05<P/P_0<0.35$	Ortalama Gözenek Çapı, nm	V mezo+mikro Gözenek Hacmi, (sıvı N_2 hacmi cc/g)	V makro Gözenek Hacmi, (sıvı N_2 hacmi cc/g)	V toplam Gözenek Hacmi, (sıvı N_2 hacmi cc/g)
$Ni/Co_3O_4/NaY$	59,41	12	0,220	0,026	0,245
$Ni/ZrO_2/NaY$	363,5	4,9	0,289	0,041	0,329
Co_3O_4/NaY	277,4	7,72	0,262	0,034	0,296
$Ni/Co_3O_4/ZrO_2/NaY$	293	7.75	3,618	10,047	13,665
$Ni/Co_3O_5/ZSM5$	55	3.7, 6.4	0,090	0,020	0,110
$Co_3O_4/ZrO_2/ZSM5$	35,02	9.3	0,098	0,012	0,110
$Ni/ZrO_2/ZSM5$	28,75	4.2, 6.3, 9.2, 16	0,112	0,078	0,191
$Ni/Co_3O_4/ZrO_2/ZSM5$	32,05	2.1, 4.2	0,301	0,386	0,687
ZSM5	19,5	2.1, 3, 3.7, 6.3, 11.6	0,031	0,050	0,082

6.2.2. N_2 adsorbsiyon/desorpsiyon izotermleri

Katalizörlerin N_2 adsorsiyon/desorpsiyon izotermleri Şekil 6.4 ve Şekil 6.5' de gösterilmiştir. Katalizörlerin izoterm davranışları incelenerek katalizörlerin hangi tip gözenek yapısına sahip olduğu ve katalizörlerin adsorpsiyon davranışları belirlenmiştir.

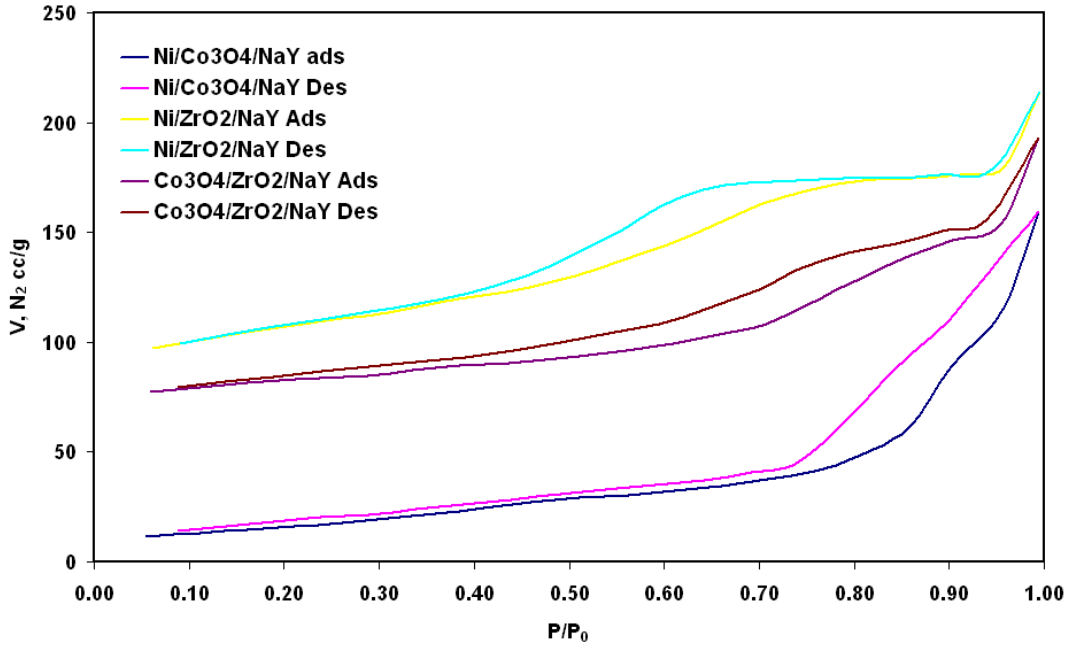
Genel olarak katalizörlerde BDDT sınıflandırması içinde yer alan adsorpsiyon/desorpsiyon izotermlerinden III.Tip ve IV.Tip izoterm davranışlarına uydukları belirlenmiştir.

$Ni/Co_3O_4/NaY$, $Ni/Co_3O_4/ZrO_2/NaY$, $Ni/Co_3O_4/ZrO_2/ZSM5$ ve $Co_3O_4/ZrO_2/NaY$ katalizörlerinin N_2 adsorsiyon/desorpsiyon izotermlerinin III.Tip izoterm davranışına uydukları belirlenmiştir. III.Tip N_2 adsorbsiyon/desorpsiyon izotermi düşük BET yüzey alanına sahip olunduğunu göstermektedir.Bunun nedeni hidrotermal sentez ileyapıya yüksek miktarda metal emdirilmesi ile karakteristik desteğin bozulması gözeneklerin çöken silikat grupları ile kısmen kapanması ve yüzey alanına katkıda bulunduğu düşünülen gözenek iç duvarlarının bloke olmasıdır.Eklenen metal oranı arttıkça yüzey alanı küçülmektedir. Birinci tabakanın ads ısısı yoğunlaşma ısısından az olan adsorpsiyon izotermleri bu şekildedir. Adsorblama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe benzemektedir. III.Tip izoterm giriş aralığında konkav bir yapıya sahip olup II.Tipkeki gibi dönüm noktasına sahip değildir. Adsorpsiyon ısısının adsorplanan gazın ısısından düşük olduğu durumlarda görülür. Kapiler kondenzasyon azdır. Adsorpsiyon gücü düşük katılar bu eğilimi gösterir.

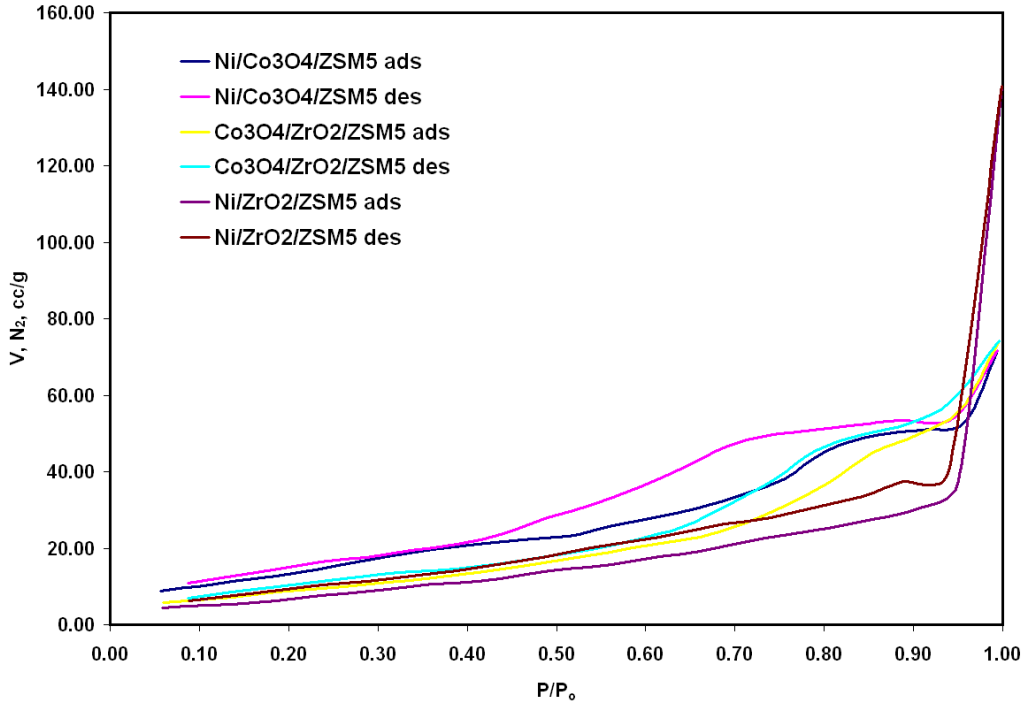
$Ni/ZrO_2/NaY$, $Ni/Co_3O_4/ZSM5$, $Co_3O_4/ZrO_2/ZSM5$ ve $Ni/ZrO_2/ZSM5$ katalizörlerin N_2 adsorsiyon/desorpsiyon izotermleri ise IV.Tip izoterm davranışı ile uyumluluk göstermiştir.

Bu tip izoterm yapısında mezo gözenek içeren mikro gözenekli katıların verdiği adsorbsiyon izotetermidir.İzotermden de görüldüğü gibi yüksek kısmı basıçlarda

desteğin yapısıyla ilgili olarak mezogözeneklerin varlığındandolayı desorpsiyon süresince histerisis oluşur. Mezogözenekli yapıdan dolayı desorpsiyon işlemin deadsorblanan gazın gözeneklerden boşalması önce mezo gözeneklerde sonra mikro gözeneklerde gerçekleşmektedir. Adsorbsiyon sırasında önce mezo gözenekler sonrada mikro gözenekler dolmaktadır. Bunu sonucunda histerisis oluşmaktadır. Histeris davranışı paralel katalizörün paralel katmanlardan oluştuğunu göstermektedir. Metal emdirme işlermi sonrası katalizörün mevcut gözenek boyutlarının daha da küçüldüğü ve sayısının azaldığı histerisis araığının daralmasından görülmektedir. Histerisis aralığında meydana gelen bu genişleme artan kondenzasyon sıcaklığı ile bundan daha mezogözenekli yapıya doğru olan dönüşümügöstermektedir.



Şekil 6.4. NaY Destekli katalizörlerin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri



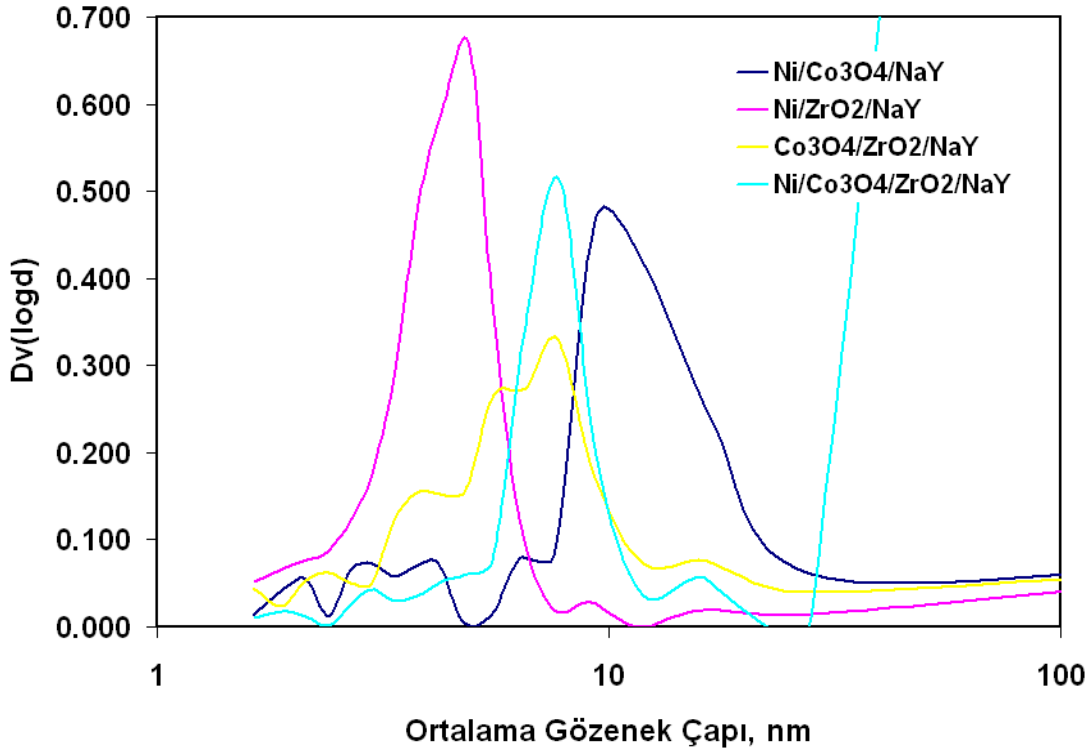
Şekil 6.5. ZSM5 Destekli katalizörlerin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri

6.2.3. Ortalama gözenek çapı sonuçları

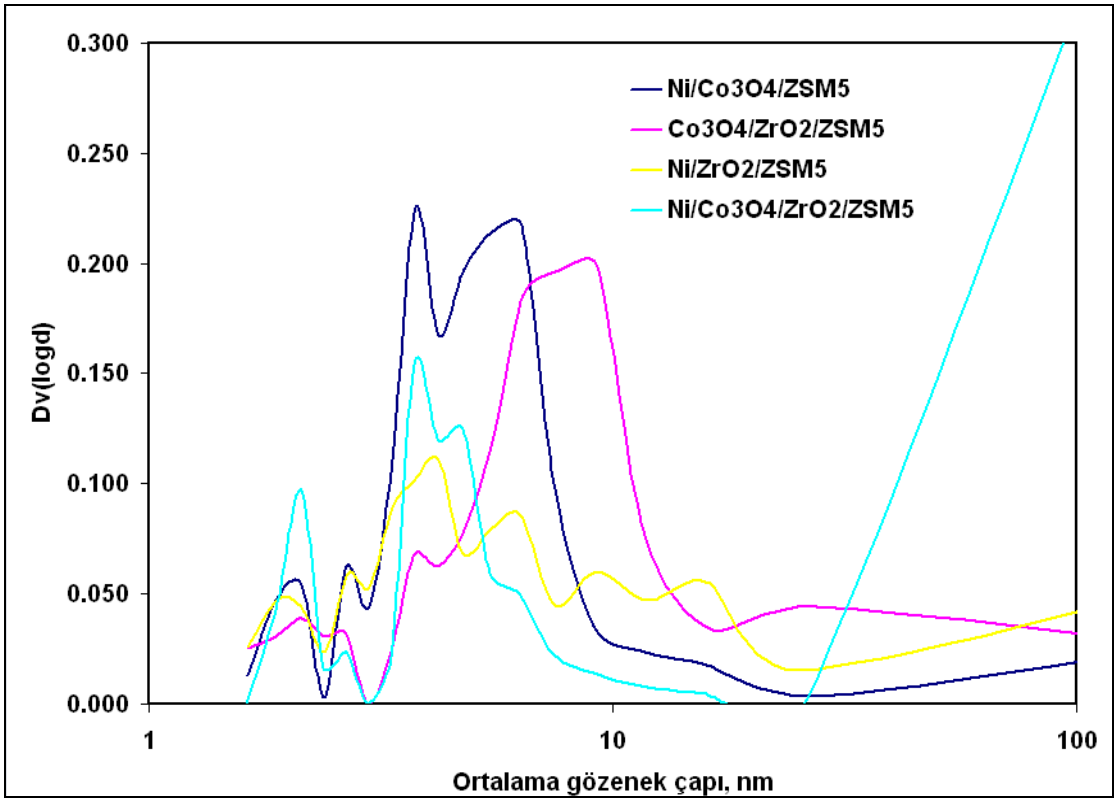
Çizelge 6.1' de ve Şekil 6.6 ve Şekil 6.7' da hazırlanmış olan katalizörlerin ortalama gözenek çap değerleri görülmektedir. Destek türünün ve metal ya da metal oksit türünün ortalama gözenek çap değerine etkisi incelenmiştir.

Hazırlanmış olan tüm katalizörlerin ortalama gözenek çapı değerinin mezogözeneklilik sınırları içinde ($2nm<d_{ort}<50nm$) oldukları belirlenmiştir. Katalizörlerin ortalama gözenek çapı değerleri iki açıdan incelenmiştir. İlk olarak destek çeşidinin etkisi belirlenmiştir. NaY destekli katalizörlerde tek tip ortalama gözenek çapı elde edilirken ZSM5 destekli katalizörlerde ($Co_3O_4/ZrO_2/ZSM5$ hariç) birden fazla ortalama gözenek çapı değeri elde ediliştir. Birden fazla ortalama gözenek çapı değerleri ZSM5 destek türünden kaynaklanmıştır. Çizelge 6.1.' de ZSM5' in ortalama gözenek çapı değerinin beş değerde toplandığı görülmektedir. Destek türünde birden fazla ortalama gözenek çağ değerinin olması, bu destek kullanılarak hazırlanmış olan katalizörlerin genelinde de birden fazla ortalama gözenek çapı değeri elde edilmesine neden olmuştur.

Katalizörlerin ortalama gözenek çapı değerleri metal yada metal oksit içeriğine göre de incelendiğinde en küçük ortalama gözenek çap değerini $Ni/ZrO_2/NaY$ ve $Ni/Co_3O_4/ZSM5$ ve $Ni/Co_3O_4/ZrO_2/ZSM5$ katalizörlerinin verdiği belirlenmiştir. Co_3O_4/NaY ve $Ni/Co_3O_4/ZrO_2/NaY$ katalizörlerinde birbirine çok yakın ortalama gözenek çapı değerleri elde edilmiştir. Genel olarak sonuçlar incelendiğinde düzgün gözenek dağılımı elde edebilmek için NaY desteğinin kullanılmasının daha uygun olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6.6. NaY Destekli katalizörlerin ortalama gözenek çapı grafikleri



Şekil 6.7. ZSM5 Destekli katalizörlerin ortalama gözenek çapı grafikleri

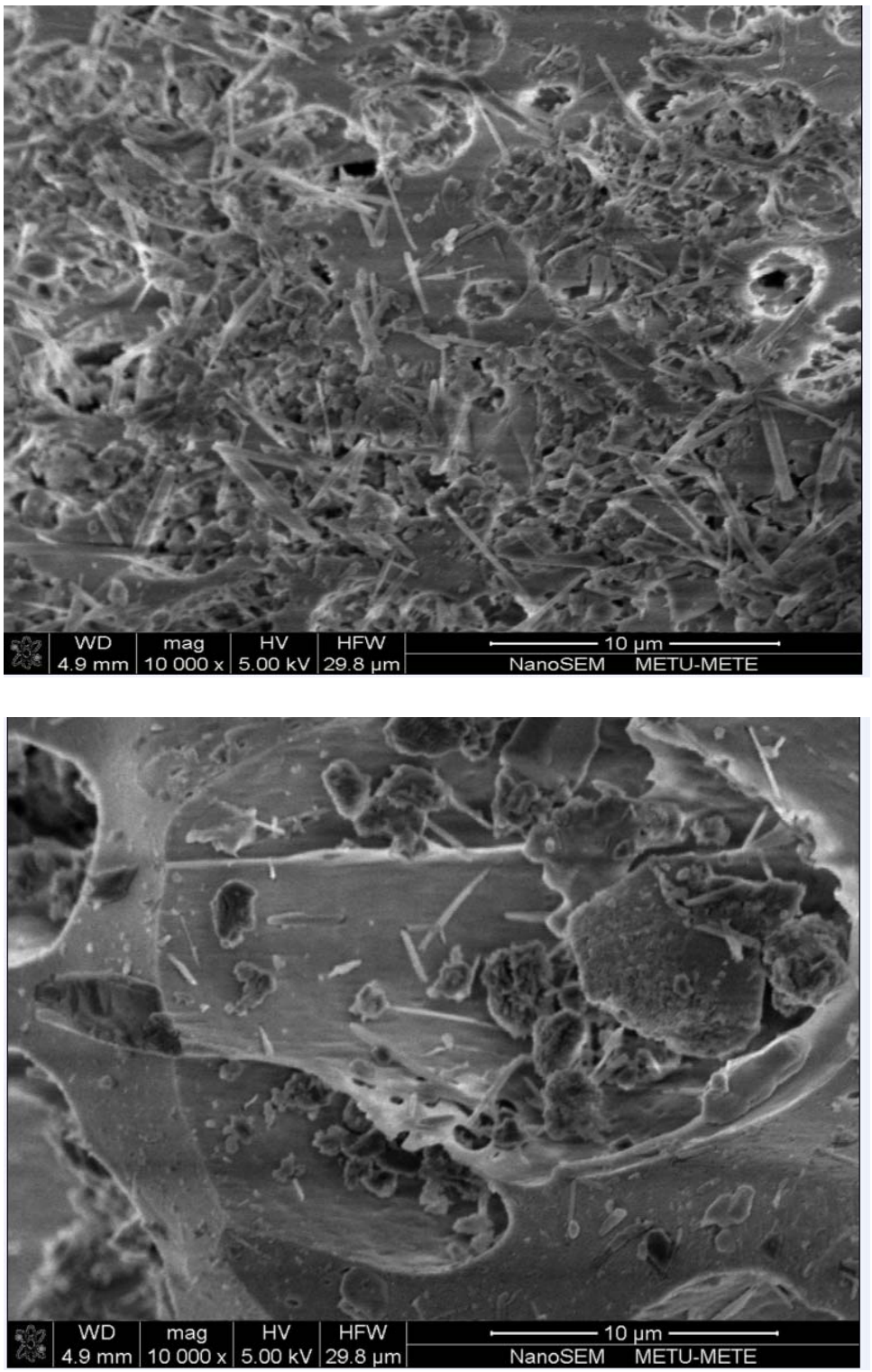
6.2.4. Gözenek hacim sonuçları

Çizelge 6.1.' de katalizörlerin gözenek hacim değerleri verilmiştir. Toplam gözenek hacim değeri sonuçları ile (mikro+mezo) gözenek hacim değeri sonuçları incelendiğinde genel olarak katalizörlerde mikro+mezo gözenek hacminin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ni/Co_3O_4/ZrO_2/NaY ve ZSM5 desteğinde makro gözenek hacminin mikro+mezo gözenek hacminden daha fazla çıkmıştır. Ni/Co_3O_4/ZrO_2/ZSM5 katalizöründe ise mikro+mezo gözenek hacminin makro gözenek hacmine çok yakın belirlenmiştir. Ni/Co_3O_4/ZrO_2/ZSM5 katalizöründe desteğin gözenek hacmi düşük olmasına rağmen diğer ZSM5 destekli katalizörlere göre en yüksek toplam gözenek hacmi elde edilmiştir.

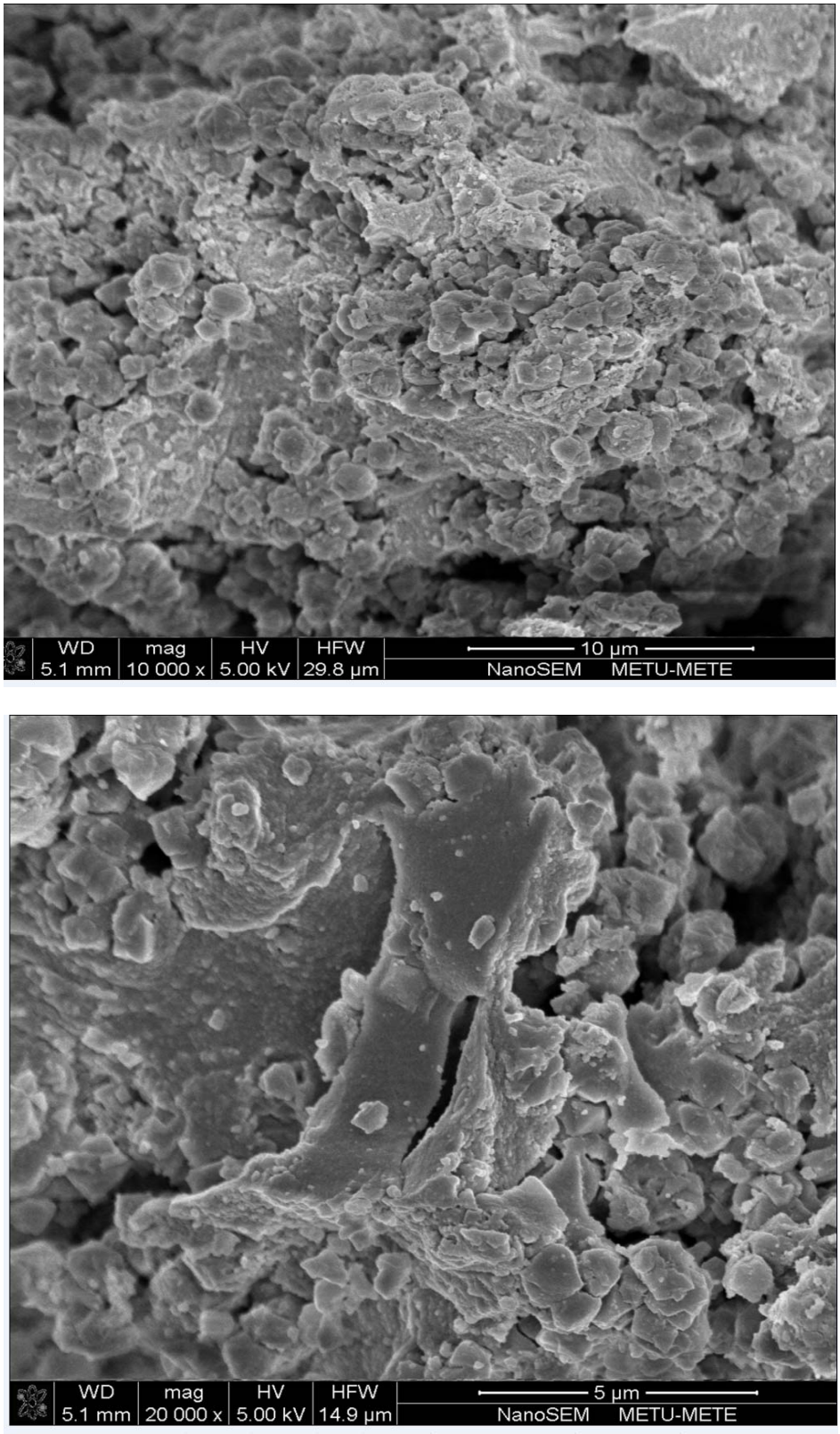
6.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları

Taramalı elektron mikroskobu SEM görüntüleri CO metanlaşması reaksiyonunda en aktif çıkan katalizörler için çekilmiştir $Ni/ZrO_2/NaY$ destekli katalizörleri ile $Ni/ZrO_2/Co_3O_4$ /ZSM5 destekli katalizörler CO metanlaşmasında en iyi aktiviteyi gösterdikleri için katalizörlerin SEM görüntüleri çekilmiştir.

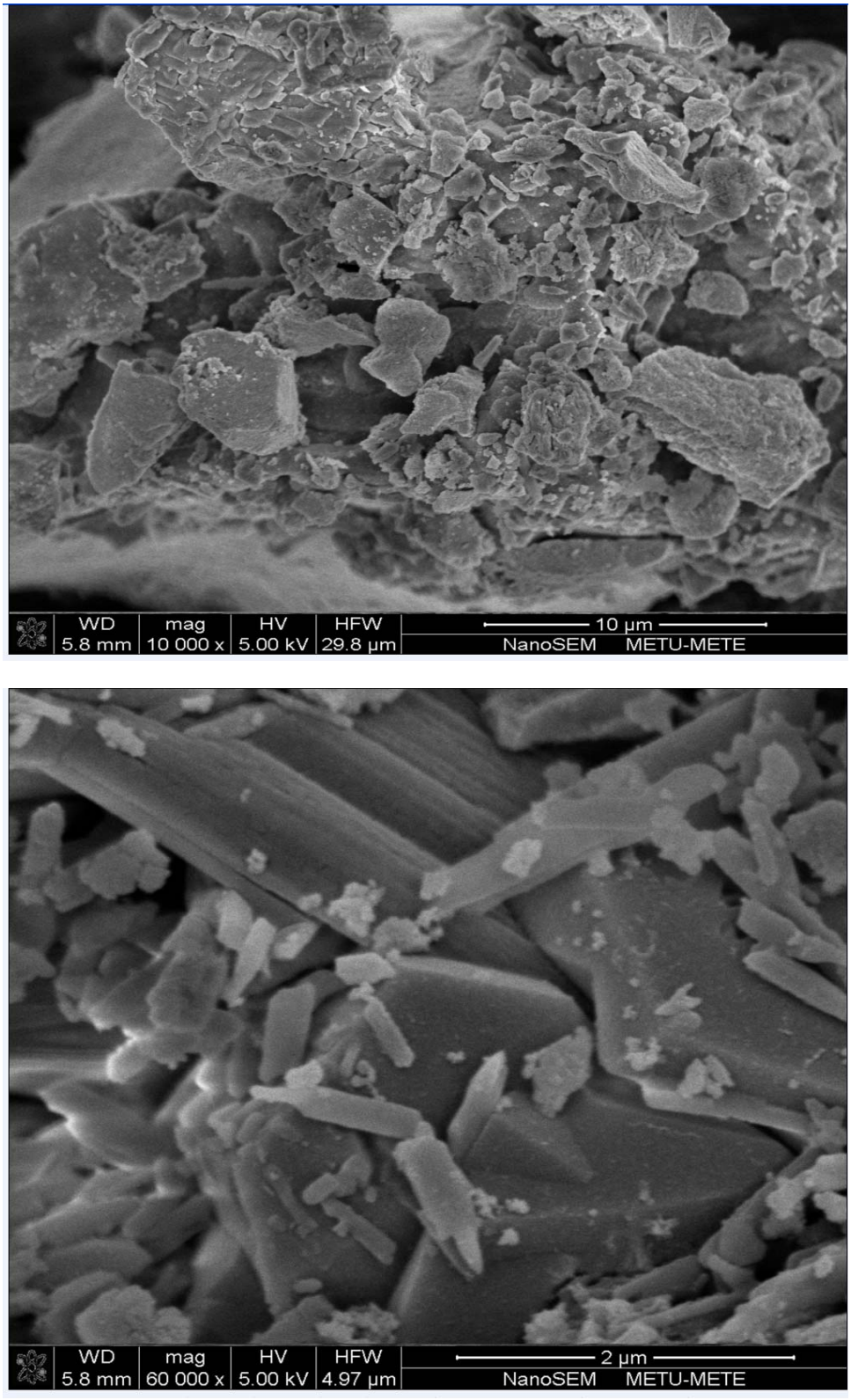
Bu çalışmada sentezlenmiş ZSM5 desteğinin sem fotoğrafları Şekil 6.1.' de verilmiştir. Desteğin görüntüleri Özvatan ve ark. (2001) yaptıkları çalışmada elde edilen görüntüler ile uyumluluk göstermiştir [41]. Ni/ZrO_2 /NaY katalizörünün SEM görüntüleri Resim 6.2. de gösterilmiştir. Katalizörün 10000 büyütme ve 20000 büyütmedeki görüntüleri Resim 6.2 de verilmiştir. Katalizör yüzeyinin genel olarak homojen partikül büyüklüğüne sahip olduğu görülmektedir (Bknz Resim 6.2.,10000 büyütme). Katalizör yüzeyinde partiküller arası boşlukların az olduğu belirlenmiştir. Katalizörün 20000 büyütmede çekilen SEM görüntüsünde yine genel olarak partikül dağılımında bir homojenlik olduğu ve hacimsel olarak çok az büyük partiküllerin olduğu belirlenmiştir. Yine partüküller arası boşlukların az olduğu 20000 büyütmede de desteklenmektedir. $Ni/ZrO_2/Co_3O_4/ZSM5$ katalizörünün SEM görüntüleri ile Resim 6.3. de gösterilmiştir. Katalizörün 10000 büyütmede çekilen SEM görüntüsünden, katalizör yüzeyinde çok farklı boyutlarda partiküller olduğu, partiküller arası boşlukların olduğu veya partikül yığılmalarının olduğu belirlenmiştir. Yüzey de partikül boyutu bakımından bir homojen dağılım elde edilmediği belirlenmiştir. Katalizörün 20000 büyütmede elde edilen SEM görüntüsünden ise daha çok çubuk şeklinde partiküllerin oluştuğu görülmüştür. Bu çubuk şeklindeki partiküller destek olarak kullanılan ZSM5' in partikül yapısından kaynaklanmıştır. Desteğin SEM görüntüsüne bakıldığında da (Resim 6.1.) çubuk şeklinde partiküller oluştuğu yapıda görülmektedir. ZSM5 destekli katalizörde aktif metallerin destek yapısındaki çubuk şeklindeki partiküller üzerine çökmüş olabileceği belirlenmiştir.



Resim 6.1. ZSM5 Desteğine ait SEM fotoğrafları



Resim 6.2. NAY destekli Ni/ZrO_2 katalizörünün taramalı elektron mikroskobundan elde edilen görüntüleri



Resim 6.3. ZSM5 destekli $Ni/ZrO_2/Co_3O_4$ katalizörünün taramalı elektron mikroskobundan elde edilen görüntüleri

6.4. CO Metanlaşması İçin Katalitik Aktivite Sonuçları

Hazırlanan katalizörlerin katalitik aktiviteleri CO metanlaşması reaksiyonu için belirlenmiştir. Katalitik aktivite çalışmaları ile destek türünün ve metal ya da metal oksit çeşidinin katalitik aktiviteye olan etkisi incelenmiştir. Katalizörlerin katalitik aktive çalışmalarında Bölüm 5.1'de anlatılan katalitik aktivite deney sistemi kullanılmıştır. Aktivite çalışmaları 125°C ile 375°C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmiştir. Besleme olarak %1CO, %50H_2 ve kalanı He olan gaz karışımı kullanılmıştır. Besleme gaz karışımı ve ürün bileşimi gaz kromotografı (GC) ile belirlenmiştir. Katalizörlerin aktiviteleri %50 dönüşüm sıcaklığına göre belirlenmiştir ve % 50 dönüşüm sıcaklığı en düşük olan katalizör en aktif katalizör olarak belirlenmiştir. Aktivite çalışmaları sırasında ürün bileşiminde çok az miktarda CO_2 oluştuğu gözlenmiştir. Oluşan CO_2 miktarı önemsenmeyecek kadar az olduğu için dönüşüm hesaplamalarına katılmamıştır. CO' in toplam dönüşümü üzerinden katalitik aktivite grafikleri çizilmiştir.

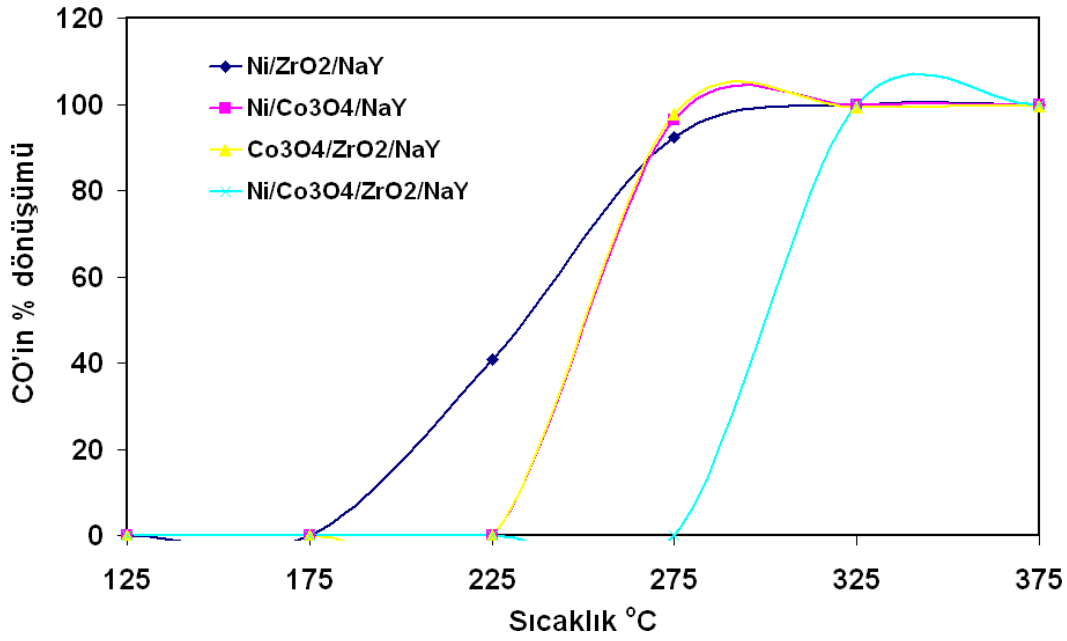
Şekil 6.8 ve Şekil 6.9 da katalizörlerin CO metanlaşması için katalitik aktivite grafikleri verilmiştir. Aktivite grafikleri CO'in dönüşümünün reaksiyon sıcaklığının bir fonksiyonu olacak şekilde çizilmiştir.

Şekil 6.8. de ise NaY destekli katalizörlerin CO metanlaşması için katalitik aktivite sonuçları görülmektedir. Katalizörler arasında Ni/ZrO_2/NaY katalizörünün CO metanlaşması 175°C' de başlarken, Ni/Co_3O_4/NaY ile Co_3O_4/ZrO_2/NaY katalizörlerinin CO metanlaşması 225°C' de başlamıştır. Ni/Co_3O_4/ZrO_2/NaY katalizörünün ise CO metanlaşması 275°C' de başlamıştır. Ni/Co_3O_4/NaY, Co_3O_4/ZrO_2/NaY ve Ni/ZrO_2/NaY katalizörleri 275°C de %100 CO dönüşümü verirken Ni/Co_3O_4/ZrO_2/NaY katalizörü 325°C' de %100 CO dönüşümü vermiştir. Katalizörler arasında en düşük %50 dönüşüm verme sıcaklığına Ni/ZrO_2/NaY sahip olduğu belirlenmiştir. Katalizörlerin %50 dönüşüm verme sıcaklıkları Ni/ZrO_2/NaY>Ni/Co_3O_4/NaY=Co_3O_4/ZrO_2/NaY>Ni/ZrO_2/Co_3O_4/NaY şeklinde sıralanmıştır. ZSM5 destekli katalizörlere göre bu katalizörler arasında yapısında Co_3O_4 olmayan Ni/ZrO_2/NaY katalizörü daha iyi aktivite sonucu vermiştir.

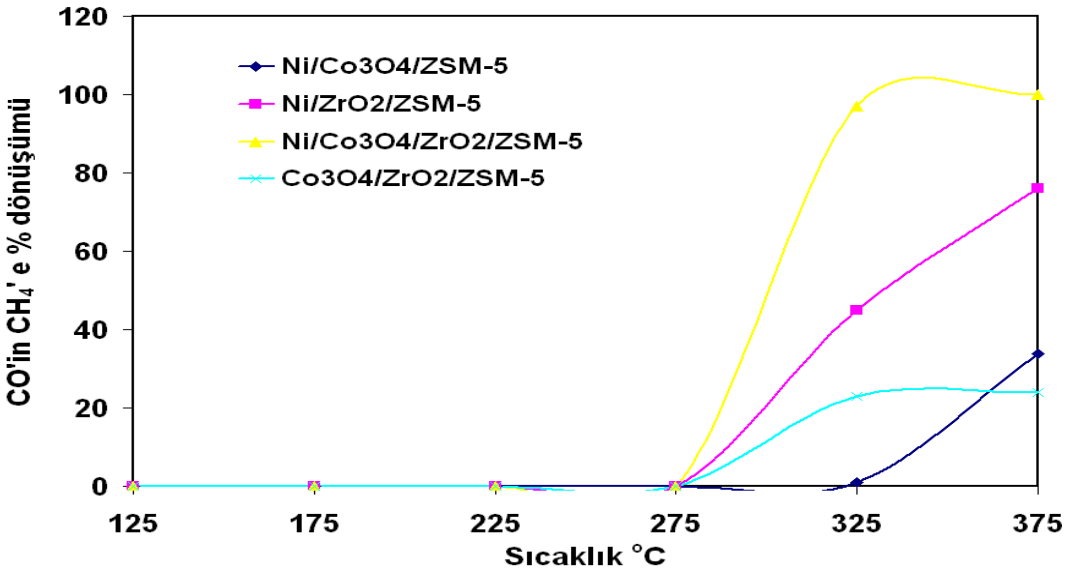
Yapısında Ni olan $Ni/ZrO_2/NaY$ ile $Ni/Co_3O_4/NaY$ katalizörlerinin iyi aktivite gösterdikleri için Ni' in metanlaşma reaksiyonunun aktivitesini arttırdığı belirlenmiştir. Ni'in ZrO_2 ile etkileşimi sonucu CO metanlaşması için 175°C gibi bir sıcaklıkta başlamıştır.

Şekil 6.9' de ZSM5 destekli katalizörlerin katalitik aktivite sonuçları görülmektedir. Genel olarak katalizörlerin CO metanlaşması için düşük aktivite göstermiştir. Bu katalizörleri arasında $Ni/ZrO_2/ZSM5$, $Co_3O_4/ZrO_2/ZSM5$ ve $Ni/ZrO_2/ZSM5$' in CO metanlaşması 275°C de başlarken, $Ni/Co_3O_4/ZSM5$' in CO metanlaşması 325°C'de başlamıştır. Şekil 6.9' de%50 dönüşüm verme sıcaklıklarına bakıldığında ise en düşük %50 dönüşüm verme sıcaklığına $Ni/Co_3O_4/ZrO_2/ZSM5$ katalizörünün sahip olduğu görülmektedir. Katalizörlerin %50 dönüşüm verme sıcaklıkları $Ni/Co_3O_4/ZrO_2/ZSM5$> $Ni/ZrO_2/ZSM5$>$Co_3O_4/ZrO_2/ZSM5$ > $Ni/Co_3O_4/ZSM5$ şeklinde sıralanmıştır. Bu sıralamaya bakıldığında yapısında ZrO_2 içeren katalizörler ilk üç sırada yer almaktadır. Yine ZrO_2'in Ni ile kombinasyonu sonucu aktivitenin yükseldiği görülmektedir. Ni, ZrO_2 içeren katalizörde Co_3O_4 bulunması aktiviteyi daha da güçlendirmiş ve $Ni/Co_3O_4/ZrO_2/ZSM5$ katalizörünün en iyi aktivite ile sonuç vermesine sebep olmuştur.

Destek türüne göre katalizörlerin aktivite çalışmaları karşılaştırıldığın ise ticari olarak satın alınan NaY destek kullanılarak hazırlanan katalizörler bu çalışmada sentezlenmiş ZSM5 destek kullanılarak hazırlanmış katalizörlerden çok daha mükemmel katalitik aktivite sonuçları vermişlerdir. NaY destekli katalizörlerin CO metanlaşması çok daha düşük sıcaklıklarda başlamıştır. Genel olarak katalitik aktivite çalışmalarından NaY desteğinin daha iyi bir destek olduğu sonucuna varılmıştır. $Ni/ZrO_2/Co_3O_4/ZSM5$ ile $Ni/ZrO_2/NaY$ katalizörleri destek çeşidine göre CO metanlaşmasında en aktif katalizörler olarak belirlenmiştir. Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde Ni/ZrO_2-SiO_2 katalizöründe 270°C de %100 CO metanlaşması elde edilmiştir.



Şekil 6.8. NaY destekli katalizörlerin CO metanlaşması için katalitik aktivite grafikleri (25 mg katalizör; %1 CO, % 50 H_2 kalan He, S.V.: 45000 h^{-1})



Şekil 6.9. ZSM5 destekli katalizörlerin CO metanlaşması için katalitik aktivite grafikleri (25 mg katalizör; %1 CO, % 50 H_2 kalan He, S.V.: 45000 h^{-1})

7. ÖNERİLER

CO metanlaşması ile ilgili yapılabilecek çalışmalar aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- CO_2 metanlaşması için katalitik aktivite deneyleri yapılabilir.
- Hem CO ve hemde CO_2 varken metanlaşma deneyleri yapılabilir.
- Katalizör desteği olarak kullanılan ZSM5 desteği daha farklı metotlarla elde edilebilir, böylelikle daha yüksek yüzey alanına sahip destek maddesi elde edilebilir.
- En aktif çıkan katalizörler için deaktivasyon çalışmalar yapılabilir.
- Daha yüksek yüzey alanlı ve tek tip gözenek boyur dağılımı elde edebilmek için katalizör hazırlama yöntemi değiştirilebilir.

KAYNAKLAR

1. Peterson, T.,"Assessment of urban versus rural in situ surface temperatures in the contiguous", ***Journal of Climate,*** 16 (18): 2941-2959 (2007).

2. Parker, D., "Large-scale warming is not urban", ***Nature*** 432: 290-291(2007).

3. Smith, T., "Richard W.Air Sea Surface Temperature Reconstruction Basedon Historical Observations" 18:12 2021-2036 (2007).

4. Habazakia, H., Yamasaki, M., "Co-methanation of carbon monoxide and carbon dioxide on supported nickel and cobalt catalysts prepared from amorphous alloys", ***Applied Catalysis A, General***, 172: 131-140 (1998).

5. Yamasaki, M., Habazaki, H., Yoshida, T., Komori, M., Shimamura, K., Akiyama, E., Kawashima, A., Asami, K. Hashimoto, K., **"**Characterization of CO_2 methanation catalysts prepared from amorphous Ni-Zr and Ni-Zr-rare earth element alloys*",* ***Elsevier Science,*** 114 :451-454 (1998).

6. Habazaki, H.,Yamasaki, M., Zhang, B., "Co-methanation of carbon monooxide and carbon dioxide on supported nickel and cobalt catalysts prepared from amorphous alloys"*,****Applied Catalysis A:General ,***172:131-140 (1998).

7. Panagiotopoulou, P., Dimitris, I. Verykios, E., **"**Selective methanation of CO over supported noble metal catalysts: Effects of the nature of the metallic phase on catalytic performance**"** ***Applied Catalysis A: General,*** 344: 45–54 (2008).

8. Ledjeff, K., Roes, J., Wolters, R. "CO scrubbing and methanation as purification system for PEFC *",* ***Journal of Power Sources,*** 86 :556–561 (2000).

9. Marcelo, S., Elisabete, I., Elisabete, M., Ticianelli A., "Evaluation of the water-gas shift and CO methanation processes for purification of reformate gases and the coupling to a PEM fuel cell system", **Journal of Power Sources** ,145 : 50–54 (2005).

10. Yağız, M., "Kadmiyum-kurşun çinko bakır katyonlarının doğal ve yapay zeolitlerle iyon değişiminin incelenmesi", Doktora Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,*** Ankara, 2-4 (1998).

11. Yağız, M., "Zeolit A'da İkili Ve Üçlü İyon Değişimi", Yüksek Lisans Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,*** Ankara, 2-3 (1989).

12. İnternet:İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü "Zeolit Esaslı Katalizörlerin Asitliğinin 1-büten İzomerizasyon Tepkimesine Etkisi" http://likya.iyte.edu.tr/ar_fon_proje/digerduyurular/YilmazTR.htm (2007).

13. Şenol, O., "Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi İçin Dowex Reçinesinin ve H-ZSM5 Zeolitinin Elektrolit Olarak Denenmesi", Yüksek Lisans Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,*** Ankara ,13-35 (2001).

14. Richardson, T. J., "Principles of Catalyst development,Fundemental and Applied Catalysis", ***Plenium Press,*** U.K, 67-89-171 (1989).

15. Habazaki, H., Yamasaki, M., Zhang, B., "CO-methanation of carbon monooxide and carbon dioxide on supported nickel and cobalt catalysts prepared from amorphous alloys", ***Applied Catalysis A:General ,***172:131-140 (1998).

16. Galletti, C., Specchia, S., Saracco, G., Specchia, V., "CO-selective methanation over $Ru–Al_2O_3$ catalysts in H_2-rich gas for PEMFC applications", ***Chemical Engineering Science,*** 65:590-596 (2010).

17. Wu, R., Zhang, Y., Wang, Y., Gao, C., Zhao, Y., " Effect of ZrO_2 promoter on the catalytic activity for CO methanation and adsorption performance of the Ni/SiO_2 catalyst", ***Journal Of Fuel Chemistry and Technology,*** 37:578-582 (2009).

18. Zhiyuan, L., Wanliang, M., Shaobo, L., Qingquan, S., "CO deep removal with a method of two-stage methanation", ***International Journal of Hydrogen Energy***, 1-4 (2009).

19. Paraskevi, P., Dimitris, K., Xenophon, V., "Selective methanation of CO over supported noble metal catalysts: Effects of the nature of the metallic phase on catalytic performance", ***Applied Catalysis A: General***, 344 :45–54 (2008).

20. Lin, J., Chen, J., Hsiao, C., Kang, Y., Wan, B., "Gold supported on surface acidity modified Y-Type and iron/Y-Type zeolite for CO oxidation", ***Applied catalysis B: Environmental***, 36:19-29 (2002).

21. Sun, S., Tsubaki, N., Fujimoto, K., "The reaction performances and characterization of Ficher-Tropsch synthesis Co/SiO2 catalysts perpared frommixed cobalt salts", ***Applied Catalysis A: General***, 202: 121-131 (2000).

22. Pattarasuda, N., Apanee, L., Sujitra, W., Somchai, O., "Preferential catalytic oxidation of carbon monoxide in presence of hydrogen over bimetallic AuPt supported on zeolite catalysts", ***Journal of Power Sources***, 165: 353-358 (2007).

23. Tarek, M., S., Zeinhom, M.,E., Farouk, I,. Z., "Aqueous H_2O_2 as an oxidant for CO over Pt-and Au-NaY catalysts", ***Journal of Molecular Catalysis A. Chemical***, 264:128-134 (2007).

24. Yushui, B., Gongxuan, L., “Catalytic CO oxidation over palladium supported NaZSM-5 catalysts”, ***Applied Catalysis B:Environmental***, 41:279-286 (2003).

25. Luengnaruemitchai, A., Nimsuk, M., Nakham, P., Osuwan, S., “A copparative study of synthesized and commercial A-type zeolite supported Pt catalyst for selective CO oxidation in H_2 rich stream”, ***Journal of Hydrogen Energy***, 21:112-119 (2007).

26. Simakov, A., Tuzovskaya, I., Pestryakov, A., Bogdanchikova, N., Gurin, L., Avalos, M., ***Applied catalysis A: General***, 331:121-128 (2007).

27. Nam, S. “A copparative study of synthesized and commercial A-type zeolite supported Fe catalyst for selective CO oxidation”, ***Journal of Hydrogen Energy***, 23:112-119 (2007).

28. Nakham, P., Luengnaruemitchai, A., Wongkasemjit, S., “Preferential oxidation of carbon monoxide in presence of hydrogen over bimetallic AuPt supported on zeolite catalysts”, ***Petroleum and Petrochemical,*** 1-3 (2006).

29. Kustov, A., Frey, A., Larsen, K., "CO methanation over supported bimetallic Ni-Fe catalysts: from computational studies towards catalyst optimization ", ***Applied Catalys***, 320:98-104 (2007).

30. Takenaka, S., Shimizu,T., Otsuka, K., "Complete removal of carbon monoxide in hydrogen-rich gas stream through methanation over suppoted metal catalysts", ***International Journal of Hydrogen Energy***, 29:1065-1073 (2004).

31. Habazaki, H.,Yamasaki, M., Zhang, B., "Co-methanation of carbon monooxide and carbon dioxide on supported nickel and cobalt catalysts prepared from amorphous alloys", ***Applied Catalysis A:General ,***172:131-140 (1998).

32. Jenewein, B., Fuchs, M., Hayek, K., " The CO methanation on Rh/CeO_2 and CeO_2/ Rh model catalysts:a comparative study", ***Surface Science*** , 532-535:364-369 (2003).

33. Görke, O., Pfeifer, K., Schubert, K.," Highly selective methanation by the use of a microchannel reactor", ***Catalysis Today*** ,110:132-139 (2005).

34. M,Yung, Zhao,Y., Woods, P., " Preferantial oxidaion of carbon monooxide on $CoOx/ZrO_2$", ***Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*** , 279:1-9 (2008).

35. Kramer, M., Duisberg, M., Stöwe, K., Maier, W.F., "Highly selective CO methanation catalysts for the purification of hydrogen-rich gas mixtures ", ***Journal of Catalysis***, 251:410-422 (2007).

36. Balbaşı, M.,"ZSM-39Zeolitinin Sentez Kinetiği Ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara*** , 1-4 (1994).

37. Boubeker, H., Mhamdi, M., Marceau, E., "Effect of water on cobalt speciation during solid-state synthesis of Co^{2+}/ZSM5 catalysts: Quantitative study by TPR and XAS", ***Applied Catalysis ,*** 6:62-70 (2006).

38. Habazaki, H., Yamasaki, M.,, Zhang, B., Kawashima, A., Shunpei "CO-methanation of carbon monoxide and carbon dioxide on supported nickel and cobalt catalysts prepared from amorphous alloys" , ***Applied Catalysis A: General***, 172 : 131-140 (1998).

39. Tanaka, Y., Utaka, T., Kikuchi, R., Sasaki, K., Eguchi, K., "CO removal from reformed fuel over $Cu/ZnO/Al_2O_3$ catalysts prepared by impregnation and coprecipitationmethods", ***Applied Catalysis A***, 238:11-18 (2003).

40. Battiston, A., Bitter, J., Groot, F., Overweg, A., Stephan, O., Bokhoven, J. , Kooyman, J., Koningsberger, C. ," Evolution of Fe species during the synthesis of over-exchanged Fe/ZSM5 obtained by chemical vapor deposition of $FeCl_3$" , ***Journal of Catalysis*****,** 213: 251-271 (2003).

41. Özvatan, S., Yürüm, Y., "Synthesis of Crystalline ZSM-5 Type Zeolites Utilizing Primary Monoalkylamines 1. Characterization", ***Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects,*** 23: (5) 475 – 485 (2001).

42. Balıkçı, F., "Gümüş Kobalt Seryum Karışık Oksit Katalizörlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Düşük Sıcaklıkta Seçici Karbon Monoksit Oksidasyonunun Reaksiyon Mekanizmasının İncelenmesi", Doktora Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,*** Ankara , 4-26 (2007).

43. Ngo, T.A., Kim, J., Kim, S.K., Kim, S.S., "Pyrolysis of soybean oil with H-ZSM5 (Proton-exchange of Zeolite Socony Mobil #5) and MCM41 (Mobil Composition of Matter No. 41) catalysts in a fixed-bed reactor", ***Energy,*** 35: 2723–2728 (2010).

EKLER

EK -1. Katalizör Hazırlamak İçin Gerekli Kimyasal Madde Miktarının Hesaplanması)

Kullanılan kimyasal maddeler
MA ($NiNO_3$) = 290.789 g/gmol
MA ($Zr(NO_3)_2$.) = 215.228 g/gmol
(MA= Moleküler Ağırlık)

4 g 25/25/50 molar oranda $Ni/ZrO_2/NaY$ katalizörü hazırlamak için gerekli olan kimyasal maddelerin miktarlarının hesaplanması

Nikel Nitrat Miktarının Hesaplanması
0,25x(grNi/1 gr katalizör)x(1gmol Ni/58,693Ni)x(1gmol Nikel Nitrat)x(290,789NikelNitrat/1gmolNikelNİtrat)=1,239g(NİkelNitrat/g katalizör)
4 g katalizör için=4x1,239=4,954gNikel Nitrat/gatalizör

Zirkonyum Oksit miktarının hesaplanması:
MA ZrO_2 = 123,218 g/gmol
MA $Zr(NO_3)_2$=91.22+2x(14,007)+6x(15,999)=215,228
0,25x(gZrO_2/1g Katalizör)x(1gmol ZrO_2/123,218gmol)x(1gmol$Zr(NO_3)_2$/1gmol ZrO_2)x(215,228/1gmol$Zr(NO_3)_2$)=0,4366
4 g katalizör için =4x0,4366=1,7467 $Zr(NO_3)_2$

0,1M metal tuz çözeltisi hazırlamak için gerekli çözelti miktarının hesaplanması:
Katı madde mikratı=$Ni(NO_3)$+ $Zr(NO_3)_2$
=4,954+1,7467
=6,7004g
$Ni(NO_3)_2.6H_2O \rightarrow 6H_2O$
$Zr(NO_3)_2.H_2O \rightarrow 1\ H_2O$
Nitratlı bileşiklerden gelen hidrat suyu miktarı;

Hidrat suyu=6x(4,954)+1x(1,7467)

Hidrat Suyu=31,4707

C=n/V

$0,1=(4,954/290,789)+(1,7467/215,228)/V_T$

V_T=0,25 l=215,15ml

Vgerçek= V_T –(hidrat suyu+katı madde miktarı

= 215,15-(31,4707+6,7004)

=176,979ml

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : Yaşar Gülistan
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 02.04.1982 Konya
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 36149 01
Cep : 0 (537) 655 07 26
e-mail : gulistanyasar06@hotmail.com.

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği Bölümü	2006
Lise	Keçiören Lisesi	1999

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2004	Asrın Boya	Laboratuvar Stajyeri
2005	Karizma Kimya	İşletme Stajı
2006	Kromekto İlaç	Üretim Mühendisi
2007	Garanti Ltd.	Mesul Müdür
2010	ASEV	Avrupa Birliği Proje Uzmanı

Yabancı Dil

İngilizce ve Almanca

Hobiler

Bilgisayar teknolojileri, Yüzme, Kitap okumak