
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

SAPO-34 VE ZEOLİT 13X DESTEKLİ, PdO-CeO_2-ZrO_2 İÇEREN KATALİZÖRLER ÜZERİNDEN METANIN TOPLAM OKSİDASYONUNUN İNCELENMESİ

Bestegül HORASAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KASIM 2024

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Bestegül HORASAN

19/11/2024

SAPO-34 VE ZEOLİT 13X DESTEKLİ, PdO-CeO_2-ZrO_2 İÇEREN KATALİZÖRLER ÜZERİNDEN METANIN TOPLAM OKSİDASYONUNUN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Bestegül HORASAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kasım 2024

ÖZET

Bu tez çalışması metan gazının tam yanma prosesi ile katalitik reaksiyonla uzaklaştırılmasını içermektedir. Bunun için PdO-MOx/Destek (MOx: CeO_2, ZrO_2, CeO_2-ZrO_2 ve Destek: SAPO-34 ve Zeolit 13X) katalizörleri farklı hazırlama yöntemleri ile sentezlenmiştir. Katalizörlerin hazırlanmasında hidrotermal sentez yöntemi kullanılmıştır ve yüzey aktif maddenin etkisini incelemek için katalizörler hem yüzey aktif madde kullanılarak hem de kullanılmadan sentezlenmişlerdir. Katalizörlerin ve destek bileşenlerin karakteristik özelliklerini belirlemek için N_2 fizisorpsiyon, XRD ve SEM analiz teknikleri kullanılmıştır. Metanın tam yanması hacmen %1 CH_4, %21 O_2 kalanı He olan besleme gaz akımı altında 100-600°C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon sonuçlarına göre yüzey aktif madde destekli hidrotermal sentezin mikro+mezo gözenek hacmini, toplam gözenek hacmini, yüzde mezo gözenek hacmini, BJH adsorpsiyon gözenek çapı ve PdO ortalama kristal boyutunu arttırdığı belirlenmiştir. En iyi aktiviteleri hidrotermal sentez ile hazırlanan katalizörler arasında PdO-ZrO_2/Zeolit 13X verirken yüzey aktif madde destekli hidrotermal sentezde ise PdO-CeO_2/Zeolit 13X ve PdO-ZrO_2/Zeolit 13X katalizörleri vermiştir. Zeolit 13X destekli katalizörlerin SAPO-34 destekli katalizörlere göre daha aktif olması Si/Al oranının daha büyük olmasının asit bölgeleri oluşumu ve kararlılığa etkisinden kaynaklanmaktadır. En aktif katalizörler üzerinden yapılan 11 saat süren deaktivasyon çalışmaları katalizörlerin aktivitelerini koruduklarını göstermiştir.

Bilim Kodu	:	91209
Anahtar Kelimeler	:	Metan, tam yanma, oksidasyon, zeolit, katalizör
Sayfa Adedi	:	126
Danışman	:	Prof. Dr. Filiz DEREKAYA

INVESTIGATION OF TOTAL OXIDATION OF METHANINE OVER SAPO-34 AND ZEOLITE 13X ZEOLITE SUPPORTED CATALYSTS CONTAINING Pd, CeO_2, ZrO_2

(M. Sc. Thesis)

Bestegül HORASAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

November 2024

ABSTRACT

This thesis study includes the removal of methane gas by catalytic reaction with complete combustion process. For this purpose, PdO-MOx/Support (MOx: CeO_2, ZrO_2, CeO_2-ZrO_2 and Support: SAPO-34 and Zeolite 13X) catalysts were synthesized by different preparation methods. Hydrothermal synthesis method was used in the preparation of catalysts and in order to investigate the effect of surfactant, catalysts were synthesized both with and without surfactant. N_2 physisorption, XRD and SEM analysis techniques were used to determine the characteristic properties of catalysts and support components. Complete combustion of methane was carried out between 100-600°C temperatures under the feed gas flow consisting of 1 vol.% CH_4, 21 vol.% O_2 and the rest He. According to the characterization results, it was determined that surfactant-supported hydrothermal synthesis increased micro+mesopore volume, total pore volume, percent mesopore volume, BJH adsorption pore diameter and PdO average crystal size. While PdO-ZrO_2/Zeolite 13X gave the best activities among the catalysts prepared by hydrothermal synthesis, PdO-CeO_2/Zeolite 13X and PdO-ZrO_2/Zeolite 13X catalysts gave the best activities in surfactant-supported hydrothermal synthesis. The fact that Zeolite 13X supported catalysts are more active than SAPO-34 supported catalysts is due to the effect of the larger Si/Al ratio on acid site formation and stability. 11-hour deactivation studies performed on the most active catalysts showed that the catalysts maintained their activities.

Science Code	:	91209
Key Words	:	Methane, complete combustion, oxidation, zeolite, catalyst
Page Number	:	126
Supervisor	:	Prof. Dr. Filiz DEREKAYA

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince yönlendirmeleri, bilgi aktarımı, bana olan inancı ve sabrı için değerli hocam Prof. Dr. Filiz DEREKAYA'ya en içten teşekkürlerimi sunarım. Deneylerimi 102 Nolu Laboratuvar ve Genel Kimya Laboratuvarında yürüttüğümden bu esnada yardımcı olan çalışanlar, öğretim üyeleri ve öğretim görevlilerine, Doç. Dr. H. Mehmet TAŞDEMİR ve Öğr. Gör. Dr. Silver GÜNEŞ'e laboratuvar paylaşımları ve yönlendirmelerinden ötürü teşekkür ederim.

Bu çalışmaya sağladığı finansal destekten dolayı Hızlı Destek Projesi FHD-2023-8715 ve Bağımsız Proje olan 06/2020-06 nolu Gazi Üniversitesi bilimsel araştırma projelerine müteşekkirim.

Yüksek lisans yolculuğunda merakımın ve azmimin kaynağı olan çok sevgili aileme başta en değerlim annem Kübra Özyüce ALTINTERİM'e, babam, kardeşime, akrabalar ve aile dostlarına gösterdikleri sabır, ilgi ve destekleri için çok teşekkür ederim. Beraber yüksek lisans yaptığım ve çalışma fırsatı bulduğum saygıdeğer arkadaşlarım Ayça ÖZKAN KELEŞ, Veysel ÖZCAN, ayrıca Araş. Gör. Hale AKANSU'ya teşekkür etmek isterim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET…… iv

ABSTRACT……. v

TEŞEKKÜR……. vi

İÇİNDEKİLER……. vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ……... x

ŞEKİLLERİN LİSTESİ…… xii

SİMGELER VE KISALTMALAR……... xv

1. GİRİŞ…….. 1

2. TEORİK BİLGİLER……... 3

2.1. Reaktan Olarak Metanın Tercih Edildiği Kimyasal Reaksiyonlar……. 3

2.2. Metan Oksidasyonu……..... 4

2.3. Katalizör Hazırlama Yöntemleri……..... 7

2.3.1. Hidrotermal sentez yöntemi…..…… 8

2.4. Yüzey Aktif Madde……... 10

2.5. Zeolit Destek…….. 13

2.5.1. SAPO-34 zeoliti…….…….. 14

2.5.2. Zeolit 13X…….…… 16

2.6. Güçlendiriciler……..... 17

2.6.1. Seryum oksit güçlendiricisi…….……..... 17

2.6.2. Zirkonyum oksit güçlendiricisi…….……... 18

2.7. Karakterizasyon Çalışmaları…….. 19

2.7.1. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi…….……..... 21

2.7.2. X-Işını kırınımı analizi (XRD)…… 22

Sayfa

2.7.3. Gaz kromatografisi (GC)……. 23

2.7.4. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)……... 24

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI..……..... 27

3.1. Metanın Toplam Oksidasyonunda Literatürde Geçen Katalizörler……... 27

4. ÇALIŞMANIN AMACI……..... 39

5. DENEYSEL ÇALIŞMA……..... 41

5.1. Zeolit Desteklerin Hazırlanması……..... 42

5.1.1. Zeolit 13X'in hazırlanması…….. 42

5.1.2. Hidrotermal sentez metodu ile SAPO-34'ün hazırlanması……. 42

5.2. Hidrotermal Sentez Metodu ile Katalizörlerin Hazırlanması……..... 44

5.3. Metanın Toplam Oksidasyonunda PdO Katalizörlerinin Katalitik Aktivite Çalışmaları……..... 45

5.4. Metanın Toplam Oksidasyonunda PdO katalizörlerinin Deaktivasyon Çalışmalar……... 46

6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA……..... 47

6.1. N_2 Fizisorpsiyon Analizi Sonuçları……..... 47

6.1.1. Gözenek hacim değerleri…….. 47

6.1.2. Yüzey alanı değerleri……..... 48

6.1.3. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri……... 50

6.1.4. Gözenek çapı değerleri……..……... 53

6.2. X-Işını Kırınım Analizi (XRD) Sonuçları…….. 60

6.2.1. Ortalama kristal boyutu analizi…… 65

6.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS) Sonuçları……. 66

6.4. Metan Toplam Oksidasyonu Katalitik Aktivite Çalışmaları Sonuçları…….. 69

Sayfa

6.4.1. SAPO-34 zeolit destekli PdO katalizörlerin katalitik aktiviteleri…….. 70

6.4.2. Zeolit 13X destekli PdO katalizörlerin katalitik aktiviteleri……... 74

6.5. Metan Toplam Oksidasyonu Katalitik Deaktivite Çalışmaları Sonuçları…….. 78

7. SONUÇ VE ÖNERİLER…….. 81

KAYNAKLAR……. 87

EKLER…….. 95

EK-1. Katalizörlerin ağırlıkça bileşen hesapları ve hazırlama esnasında çekilen resimler…….. 96

EK-2. Katalitik aktivite deney sisteminin resmi ve gaz kromatograftan alınan ham datalar……..... 102

EK-3. İki zeolit desteğin ortalama gözenek çap verilerinin toplu verilmesi……..... 104

EK-4. X-Işını kırınım deseni analizine ait katalizörlerin 2θ değerleri ve ortalama kristal boyutunun hesaplanması……. 105

EK-5. EDS analizi sonuçları……..... 119

EK-6. Metan dönüşüm hesabı ve iki zeolit destekte toplu olarak dönüşümlerin verilmesi…… 123

ÖZGEÇMİŞ…….. 125

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 3.1. Metanın toplam oksidasyonu için geliştirilen katalizörler…… 34

Çizelge 5.1. Ağırlıkça katalizörler ve sentez yöntemine göre kodları……..…… 41

Çizelge 5.2. Yüzey aktifsiz ve yüzey aktifli hidrotermal sentezde katalizörlerin bileşen miktarlarının hesaplaması…….…. 101

Çizelge 6.1. SAPO-34 zeolit destekli Paladyum oksit katalizörlerin özellikleri..… 49

Çizelge 6.2. Zeolit 13X zeolit destekli Paladyum oksit katalizörlerin özellikleri… 49

Çizelge 6.3. SAPO-34 zeolit destekli Paladyum oksit katalizörlerde gözenek çapı incelemesi…… 54

Çizelge 6.4. Zeolit 13X destekli Paladyum oksit katalizörlerde gözenek çapı incelemesi……..……. 58

Çizelge 6.5. Paladyum oksit katalizörlerde x-ışını kırınım deseni analizine ait 2θ değerleri ……...…… 105

Çizelge 6.6. PdS_N katalizöründe x-ışını kırınım deseni analizi verilerinin literatürle karşılaştırılması……..…… 106

Çizelge 6.7. PdS_Y katalizöründe x-ışını kırınım deseni analizi verilerinin literatürle karşılaştırılması……..…… 106

Çizelge 6.8. PdCeS_N katalizöründe x-ışını kırınım deseni analizi verilerinin literatürle karşılaştırılması……..…… 106

Çizelge 6.9. PdCeS_Y katalizöründe x-ışını kırınım deseni analizi verilerinin literatürle karşılaştırılması……..... 107

Çizelge 6.10. PdZrS_N katalizöründe x-ışını kırınım deseni analizi verilerinin literatürle karşılaştırılması…….…… 108

Çizelge 6.11. PdZrS_Y katalizöründe x-ışını kırınım deseni analizi verilerinin literatürle karşılaştırılması…….…… 109

Çizelge 6.12. PdCeZrS_N katalizöründe x-ışını kırınım deseni analizi verilerinin literatürle karşılaştırılması…… 110

Çizelge 6.13. PdCeZrS_Y katalizöründe x-ışını kırınım deseni analizi verilerinin literatürle karşılaştırılması…….. 111

Çizelge 6.14. PdZ_N katalizörlerde x-ışını kırınım deseni analizi……. 109

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 6.15. PdZ_Y katalizörlerde x-ışını kırınım deseni analizi……... 112

Çizelge 6.16. PdCeZ_N katalizörlerde x-ışını kırınım deseni analizi……..…….. 113

Çizelge 6.17. PdCeZ_Y katalizörlerde x-ışını kırınım deseni analizi…..…….. 114

Çizelge 6.18. PdZrZ_N katalizörlerde x-ışını kırınım deseni analizi…….…..... 115

Çizelge 6.19. PdZrZ_Y katalizörlerde x-ışını kırınım deseni analizi…….…..... 115

Çizelge 6.20. PdCeZrZ_N katalizörlerde x-ışını kırınım deseni analizi…..…...…..... 116

Çizelge 6.21. PdCeZrZ_Y katalizörlerde x-ışını kırınım deseni analizi……..……. 117

Çizelge 6.22. XRD analizi sonucu elde edilen kristal fazların ortalama kristal boyutları…...……..... 66

Çizelge 6.23. PdZ katalizöründe EDS analiz sonuçları……..... 119

Çizelge 6.24. PdCeZ katalizöründe EDS analiz sonuçları……...……..... 120

Çizelge 6.25. PdZrZ katalizöründe EDS analiz sonuçları……...……..... 120

Çizelge 6.26. Maksimum dönüşüm sıcaklığında katalizörlerin metan dönüşümü yüzdeleri...……. 71

Çizelge 6.27. %50 ve %90 Metan dönüşümü veren katalizörlerin dönüşüm sıcaklıkları……... 75

Çizelge 6.28. Literatürdeki çalışmalarla kendi çalışmamın karşılaştırılması…… 85

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Soy metal katalizörler üzerinde metan katalitik oksidasyonunun reaksiyon yolları……... 6

Şekil 2.2. Zeolit çerçeve türleri ……..…… 13

Şekil 2.3. SAPO-34 zeoliti şematik gösterimi……..…...……. 15

Şekil 2.4. Zeolit 13X'in süper kafes ve sodalit kafeslerinden oluşan yapısının şematik gösterimi…….. 16

Şekil 2.5. Adsorpsiyon izotermlerinin IUPAC sınıflandırması ve histerezis döngüleri…… 21

Şekil 2.6. Analitik gaz kromatografisi cihazının şematik diyagramı...……. 24

Şekil 5.1. Zeolit 13X desteğinin hazırlanma aşamaları.……... 42

Şekil 5.2. SAPO-34 desteğinin hazırlanma aşamaları….……. 43

Şekil 5.3. Hidrotermal sentezde katalizörlerin hazırlanma aşamaları…..……..... 44

Şekil 5.4. Katalitik aktivite için oluşturulan deney sisteminin şematik gösterimi..... 45

Şekil 6.1. PdO/SAPO-34 ve PdO/Zeolit 13X zeolit destekli katalizörlerde N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri……..……... 50

Şekil 6.2. SAPO-34 ve Zeolit 13X destekli PdO-CeO_2 katalizörlerde N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri.……... 51

Şekil 6.3. SAPO-34 ve Zeolit 13X destekli PdO-ZrO_2 katalizörlerde N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri.…… 52

Şekil 6.4. SAPO-34 ve Zeolit 13X destekli PdO-CeO_2-ZrO_2 katalizörlerde N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri……..... 53

Şekil 6.5. PdO/SAPO-34 destekli katalizörlerde yüzey aktif kullanımının ortalama gözenek çapına etkisi….……..... 55

Şekil 6.6. PdO-CeO_2/SAPO-34 destekli katalizörlerde yüzey aktif kullanımının ortalama gözenek çapına etkisi….……..... 55

Şekil 6.7. PdO-ZrO_2/SAPO-34 destekli katalizörlerde yüzey aktif kullanımının ortalama gözenek çapına etkisi….……..... 56

Şekil 6.8. PdO-CeO_2-ZrO_2/SAPO-34 destekli katalizörlerde yüzey aktif kullanımının ortalama gözenek çapına etkisi...……..... 56

Şekil **Sayfa**

Şekil 6.9. SAPO-34 destekli PdO katalizörlerde yüzey aktif kullanımının ortalama gözenek çapına etkisi…..…….…….. 105

Şekil 6.10. PdO/Zeolit 13X destekli katalizörlerde yüzey aktif kullanımının ortalama gözenek çapına etkisi……. 58

Şekil 6.11. PdO-CeO_2/Zeolit 13X destekli katalizörlerde yüzey aktif kullanımının ortalama gözenek çapına etkisi……..... 59

Şekil 6.12. PdO-ZrO_2/Zeolit 13X destekli katalizörlerde yüzey aktif kullanımının ortalama gözenek çapına etkisi……..... 59

Şekil 6.13. PdO-CeO_2-ZrO_2/Zeolit 13X destekli katalizörlerde yüzey aktif kullanımının ortalama gözenek çapına etkisi…… 60

Şekil 6.14. Zeolit 13X destekli PdO katalizörlerde yüzey aktif kullanımının ortalama gözenek çapına etkisi…..……... 104

Şekil 6.15. Hidrotermal sentezlenen PdO/SAPO-34 zeolit destekli katalizörlerde x-ışını kırınım deseni ……... 61

Şekil 6.16. Yüzey aktif maddeli hidrotermal sentezlenen PdO/SAPO-34 zeolit destekli katalizörlerde x-ışını kırınım deseni……..... 62

Şekil 6.17. Hidrotermal sentezlenen PdO/Zeolit 13X destekli katalizörlerde x-ışını kırınım deseni……... 63

Şekil 6.18. Yüzey aktif maddeli hidrotermal sentezlenen PdO/Zeolit 13X zeolit destekli katalizörlerde x-ışını kırınım deseni…… 63

Şekil 6.19. PdZ_N katalizörüne ait SEM görüntüsü……..…..... 67

Şekil 6.20. PdZ_Y katalizörüne ait SEM görüntüsü……... 67

Şekil 6.21. PdCeZ_N katalizörüne ait SEM görüntüsü……... 68

Şekil 6.22. PdCeZ_Y katalizörüne ait SEM görüntüsü……... 68

Şekil 6.23. PdZrZ_N katalizörüne ait SEM görüntüsü…….…... 69

Şekil 6.24. PdZrZ_Y katalizörüne ait SEM görüntüsü……..... 70

Şekil 6.25. PdO/SAPO-34 zeolit destekli katalizörde aktivasyon sonuçları……..... 72

Şekil 6.26. PdO-CeO_2/SAPO-34 zeolit destekli katalizörde aktivasyon sonuçları..... 72

Şekil 6.27. PdO-ZrO_2/SAPO-34 zeolit destekli katalizörde aktivasyon sonuçları..... 73

Şekil **Sayfa**

Şekil 6.28. PdO-CeO_2-ZrO_2/SAPO-34 zeolit destekli katalizörde aktivasyon sonuçları……..... 74

Şekil 6.29. SAPO-34 zeolit destekli yüzey aktifli ve yüzey aktifsiz PdO katalizörlerde metan dönüşümü ……..... 123

Şekil 6.30. PdO/Zeolit 13X destekli katalizörde aktivasyon sonuçları……..……..... 75

Şekil 6.31. PdO-CeO_2/Zeolit 13X destekli katalizörde aktivasyon sonuçları……. 76

Şekil 6.32. PdO-ZrO_2/Zeolit 13X destekli katalizörde aktivasyon sonuçları…….. 77

Şekil 6.33. PdO-CeO_2-ZrO_2/Zeolit 13X destekli katalizörde aktivasyon sonuçları..... 77

Şekil 6.34. Zeolit 13X destekli yüzey aktifli ve yüzey aktifsiz PdO katalizörlerde metan dönüşümü …… 124

Şekil 6.35. PdO-ZrO_2/Zeolit 13X destekli katalizörde deaktivasyon sonuçları.……. 79

Şekil 6.36. Yüzey aktif maddeli PdO-ZrO_2/Zeolit 13X destekli katalizörde deaktivasyon sonuçları…… 79

Şekil 6.37. Yüzey aktif maddeli PdO-CeO_2/Zeolit 13X destekli katalizörde deaktivasyon sonuçları…… 80

Şekil 6.38. PdO/Zeolit 13X destekli katalizörlerde deaktivasyon sonuçları…… 124

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	**Açıklamalar**
k	Hız sabiti
A	Frekans faktörü
Ea	Aktivasyon enerjisi
M	Metal
M^+	Alkali katyon

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
CH_4	Metan
ZrO_2, Zr	Zirkonyum oksit
CeO_2, Ce	Seryum oksit
Pd	Paladyum
PdO	Paladyum oksit
SAPO-34	Silikoalüminofosfat
CTAB	Setiltrimetilamonyum bromür/ Hekzadesiltrimetilamonyum bromür
OSDA	Organic structure-directing agents/Organik yapı yönlendirici ajanlar
TOF	Turnover frequency/Dönüşüm sayısı/Devir frekansı
TO_4	Tetrahedron
$AlPO_4$	Alüminofosfat
CHA	Şabazit tipi zeolit
FAU	Faujasit tipi zeolit
WHSV	Weight hourly space velocity
GHSV	Gas hourly space velocity

Kısaltmalar	Açıklamalar
TEM	Transmisyon elektron mikroskopisi
HRTEM	Yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskopisi
AFM	Atomik kuvvet mikroskopisi
SQUID	Süper iletken kuantum girişim cihazı
VSM	Titreşimli numune manyetometresi
FMR	Ferromanyetik rezonans
XMCD	X-ışını manyetik dairesel dikroizm
EXAFS	X-ışını soğurma ince yapısı spektroskopisi
SAXS	Küçük açılı x-ışını saçılması
XPS	X-ışını fotoelektron spektrometresi
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
BET	Brunauer-Emmett-Teller
TGA	Termal gravimetrik analiz
UV-Vis	Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi

1. GİRİŞ

Metan (CH_4), merkezinde karbon atomu olan düzenli bir tetrahedronun tepesinde bulunan bir karbon ve dört hidrojen atomundan oluşan en hafif hidrokarbondur. 18. yüzyılın ikinci yarısında İtalyan bilim adamı Alessandro Volta tarafından keşfedilmiş ve izole edilmiştir. Oda sıcaklığında ve standart basınçta metan, renksiz ve kokusuz bir gazdır. Zehirli değildir, ancak havadaki varlığı oksijen konsantrasyonunu azalttığı için boğucudur. Son derece yanıcıdır ve hacim konsantrasyonu %5 ile %15 arasındayken hava ile patlayıcı karışımlar oluşturabilir. Dünyadaki metan emisyonlarının çoğu antropojeniktir ve esas olarak atık sahaları, kömür madenleri, petrol endüstrisi, tarım ve hayvancılıktan kaynaklanır ve bu nedenle atmosferdeki konsantrasyonu son 250 yılda iki kattan fazla artarak sanayi öncesi 722 ± 25 ppb seviyesinden 2011 yılında 1803 ± 2 ppb'ye çıkmıştır [1].

Fosil enerji kaynakları arasında, doğal gaz, kömürden (39,3 kJ/g) ve petrolden (43,6 kJ/g) daha yüksek enerji içeriğine sahip (tamamen ana bileşeni metandan oluşuyorsa 55,7 kJ/g) ve daha düşük CO_2 emisyonu (kömürden %50, petrolden %30 daha az) nedeniyle özel bir ilgi görmektedir. Dünya çapında kanıtlanmış doğal gaz rezervleri bol miktarda olup, 2017 yılı sonunda yaklaşık 193,5 trilyon metreküpe ulaşmıştır. Buna karşılık, doğal gazın sanayi, konut, enerji, ulaştırma ve daha birçok sektörde kullanımına yönelik her yıl hızla artan sayıda araştırma ve geliştirme çalışmaları yapılmaktadır [2].

Metan, doğal gazın ana bileşenidir ve hacmen %85-%90'ını temsil eder ve saf metan, yüksek sıcaklıklı yakıt hücrelerinde doğrudan kullanım dahil olmak üzere doğal gaz yerine tüm uygulamalarda kullanılabilir [1]. Metan, kimyasal dönüşüm veya gaz türbini jeneratör seti gibi geleneksel teknolojiler yoluyla sıvı yakıtlara veya elektriğe dönüştürülebilir [3].

Atmosferik metanın insan yapımı iklim değişikliğinde rol oynayan en önemli eser gaz olduğu düşünülmektedir [4]. Atmosferdeki CH_4 ömrü CO_2'inkinden çok daha kısa olmasına rağmen, CH_4 radyasyonu yakalamada CO_2'den daha verimlidir. Metan molekülünün dört yüzlü konformasyonunun, atmosferik konsantrasyonu iki büyüklük sırası daha yüksek olan doğrusal karbondioksit molekülünden daha fazla titreşim enlemi bırakır. Böylece, eşit miktarlarda metan, karbondioksitten çok daha fazla kızılötesi

radyasyon emer [5]. Başlıca endüstriyel metan emisyon kaynakları arasında kömür madenciliği operasyonları ve doğal gaz üretim ve dağıtım sistemleri bulunmaktadır. Küçük endüstriyel kaynaklar arasında kok üretim tesisleri, kimyasal üretim operasyonları, turba madenciliği operasyonları, hafif su nükleer reaktörleri, fosil yakıt yakma ekipmanları (kazanlar ve otomobiller), jeotermal elektrik üretim tesisleri, tuz madenciliği operasyonları, yerleşim alanlarında çöp yakma ve şist yağı madenciliği operasyonları bulunmaktadır [4].

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Reaktan Olarak Metanın Tercih Edildiği Kimyasal Reaksiyonlar

Metan, aynı kütledeki karbondioksitten 21 kat daha fazla küresel ısınma potansiyeline sahiptir [6]. Bu sebepten doğal gaz motorlarından, enerji santrallerinden ve petrol endüstrilerinden gelen (brülörler, kazanlar ve yakma fırınları gibi [6]) metan emisyonunu ortadan kaldırmak ve kontrol etmek zorunlu hale gelmektedir [7]. Adsorpsiyon, membran ayırma ve yanma gibi metan emisyonlarını sınırlamak için çeşitli yöntemler mevcuttur [5]. Kimya endüstrisinde değerli temel kimyasallar ve sentetik yakıtlar üretmek için önemli bir ara madde olan sentez gazı (H_2/CO) üretmek için hafif hidrokarbonların yeniden şekillendirilmesine (reformu), metanol sentezi, okso sentezi ve Fischer-Tropsch sentezi yollarına büyük ilgi gösterilmiştir. Sentez gazı üretimi, doğal gaza dayalı büyük ölçekli gaz dönüşüm tesislerine yapılan yatırımların önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Doğal gazı çeşitli bileşimlerde sentez gazına dönüştürmek için en yaygın katalitik teknolojiler metanın buhar reformu, kısmi oksidasyonu, ototermal reformu ve kuru reformu gibi işlemlerdir [8].

1930'dan beri, sentez gazı üretmenin en önemli endüstriyel yöntemi, metanın buharla yeniden şekillendirilmesi (buhar reformu) olmuştur, Eş. 2.1 ve 2.2'de görüldüğü gibi [8]:

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3\ H_2\ ,\ \Delta H°_{298K} = 205{,}9\ kJ/mol \quad (2.1)$$

$$CH_4 + 2\ H_2O \longrightarrow CO_2 + 4\ H_2\ ,\ \Delta H°_{298K} = 164{,}7\ kJ/mol \quad (2.2)$$

Hidrokarbonların ve oksijenli hidrokarbonların endüstriyel sentezi için Fischer-Tropsch sentezi kullanılır. Eş. 2.3'te reaksiyon gerçekleşirken su-gaz kayması reaksiyonu Eş. 2.4'te verilmiştir. Metanın, CO_2 ile kuru reformasyonuyla sentez gazı oluşturularak H_2/CO oranı bire eşit olan bir karışımı üretilir [9].

$$CO_2 + CH_4 \longrightarrow 2\ H_2 + 2\ CO\ ,\ \Delta H°_{298K} = 247\ kJ/mol \quad (2.3)$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2\ ,\ \Delta H°_{298K} = -41{,}2\ kJ/mol \quad (2.4)$$

Metanın nikel bazlı katalizörler üzerindeki katalitik kısmi oksidasyonu endotermik reformlama süreçlerine umut verici bir alternatiftir, Eş. 2.5'te verilmiştir [8]:

$$CH_4 + 1/2\ O_2 \longrightarrow CO + 2\ H_2\ ,\ \Delta H°_{298K} = -36\ kJ/mol \quad (2.5)$$

Günümüzde hidrojen üretiminin %48'i metanın buhar reformu, %30'u hidrokarbonların kısmi oksidasyonundan ve %18'i kömürün gazlaştırılmasından olmak üzere hidrojenin çoğu CO/CO_2 yayan teknolojilerle üretilmektedir. Su elektrolizi toplam hidrojen üretiminin sadece %4'üne katkıda bulunur. Ayrıca diğer H_2 üretim yollarının yerini alacak kadar ekonomik değildir. Ancak metan kraking son zamanlarda sıfır CO/CO_2 yayma özelliğinden ilgi görmektedir böylece karbon yakalama depolamaya (CCS) olan ihtiyacı da ortadan kaldırır [10].

Metanın krakingi, buhar reforminge benzer olarak 600-900°C aralığında bir sıcaklıkta meydana gelir, Eş. 2.6'da verilmiştir [10].

$$CH_4(g) \longrightarrow C(s) + 2\ H_2(g),\ \Delta H°_{298K} = 74{,}85\ kJ/mol \quad (2.6)$$

2.2. Metan Oksidasyonu

Metandan veya metandan oluşan bir hidrokarbon gaz karışımı olan doğal gazın katalitik yanması genel olarak katalizör yüzeyinde tam oksidasyon reaksiyonu olarak tanımlanır, metanı nispeten düşük sıcaklıkta karbondioksite dönüştürebilen umut verici bir teknolojidir [11]. Metanın toplam oksidasyonu için katalizörlerin aktivitesi, 1960'lı yıllarda kömür madeni atmosferlerinde metan konsantrasyonunu izlemek için cihazlar geliştirme programının bir parçası olarak ve yakıt hücrelerinde doğal gaz kullanımında elektrot katalizi için araştırılmıştır [12]. Doğal gazlı araçlar (araç emisyon kontrol katalizörlerinde [6] yaklaşık 300-700°C [2]), katı oksit yakıt hücreleri (SOFC, yaklaşık 500-1000°C [2]), evsel ısıtma sistemleri (merkezi kazanlar veya gaz sobaları yaklaşık 300-700°C [2]) ve elektrik santrallerinde (gaz türbinlerinde ateşleme katalizörü [6]) karbon emisyonlarını sınırlama ve verimli bir şekilde çalıştırmak için önemli bir tekniktir [2].

Zayıf yanmalı doğal gaz yakıtlı motorların egzoz koşulları, düşük sıcaklık (350-550°C), 500-9000 ppm CH_4, yaklaşık hacmen %10 O_2, %5-10 H_2O ve 1 ppm'ye kadar SO_2 ile karakterize edilir. Bu nedenle, egzoz gazından CH_4'ün azaltılması için egzozda bulunan H_2O ve SO_2'ye karşı yüksek aktiviteye ve dirence sahip bir katalizöre ihtiyaç vardır [13]. Metanın inert yapısı metanın homojen yanmasında, düşük sıcaklıklarda 873 K' nin (600°C) altında kolay homojen oksidatif yıkımını engeller. Ancak elverişli proses ekonomisi için düşük çalışma sıcaklıkları gereklidir. Bu nedenle katalitik yanma, homojen yanmaya göre tercih edilmektedir [7]. Eşitlik 2.7'de metanın katalitik oksidasyonu verilmiştir [14]:

$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(g),\ \Delta H°_{298K} = -890\ kJ/mol \qquad (2.7)$$

Reaksiyonu desteklemek için hem platin grubu metalleri [11] Paladyum (Pd), Platin (Pt), Altın (Au) ve Rodyum (Rh) [15]) hem de daha düşük maliyetleri ve göreceli olarak bol kaynakları nedeniyle geçiş metali oksitlerine (Mn, Cu, Cr, Fe ve Co oksitler gibi) dayalı katalizörler incelenmiştir [14]. Bunlar dışında bimetalik oksitler ve tek metal oksitler, perovskit, spinel ve hekzaalüminat (HA) katalizörlerde çalışılmıştır [15].

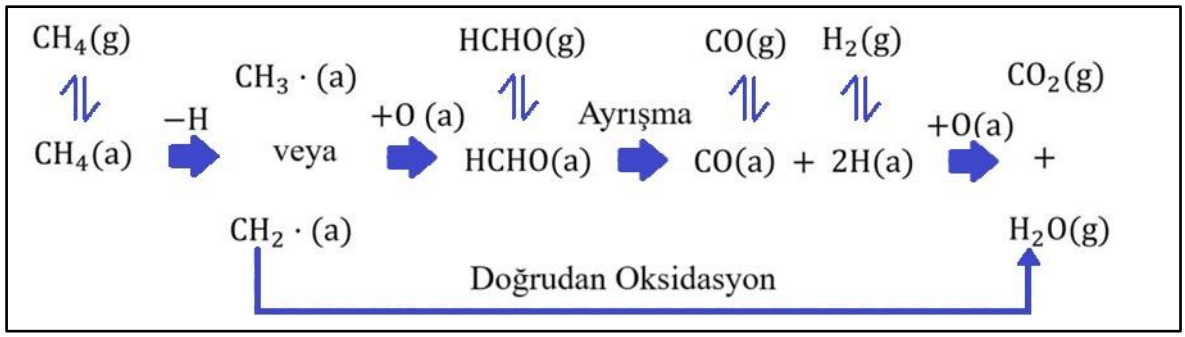
Metan yanması için, Paladyum bazlı katalizörlerin daha aktif olduğu, Platin grubu metallerin ise daha yüksek hidrokarbonların yanması için tercih edildiği konusunda genel bir fikir birliği vardır [16]. Desteklenen Pd katalizörlerinin, aktif bölgeler olarak tamamen veya kısmen oksitlenmiş Pd'ye dayanarak, CH_4 oksidasyonu için oldukça aktif oldukları kabul edilmektedir [13]. Pd bazlı katalizörler mükemmel düşük sıcaklık aktivitesine sahiptir, ancak zayıf termal kararlılık ve yüksek maliyetli oluşu kullanımını sınırlar. Promotörlerin eklenmesi, aktif bileşenlerin dağılımını iyileştirebilir ve böylece stabiliteyi artırabilir [15]. Bununla birlikte, Pd katalizörlerinin aktivitesi, egzoz gazındaki H_2O ve SO_2'ye karşı oldukça hassastır [13]. Paladyum bazlı katalizörler 450°C' nin üzerindeki sıcaklıklarda sinterlenir ve daha düşük sıcaklıklarda (T < 450°C) doğal gazlı araçlarının egzozunda konsantrasyonu yüksek olan su tarafından zehirlenir [17]. Tipik bir kinetik hız denklemi (Eşitlik 2.8) şöyledir [18]:

$$r=k(CH_4)^{0,7}\ (O_2)^{0,2}(H_2O)^{-0,9} \qquad (2.8)$$

Su buharının varlığında, su ve metan aynı aktif bölgelere rekabetçi bir şekilde adsorpsiyon yapar ve su, hidrokarbon yanmasına karşı daha az reaktif olan yüzey $Pd(OH)_2$ türlerinin

oluşumunu teşvik eder. Ek olarak, desteğe adsorbe edilen su, indirgenebilir destekten aktif bölgeye oksijen göçünü de engelleyebilir [6]. Suyun inhibe edici etkisi, zeolit destekleri kullanılarak kısmen hafifletilebilir, ancak SO_2 ve H_2O'nun birleşik varlığı oldukça zararlıdır ve katalizörü CH_4 oksidasyonu için inaktif hale getiren ciddi bir deaktivasyona yol açar [13]. Katalizör desteğinin asitliği ve bir oksijen taşıyıcısının varlığı, katalizörün yüzeyindeki Pd türlerinin redoks davranışı üzerinde kontrol sağlar ve böylece toplam metan oksidasyonu için gözlemlenen aktiviteyi kontrol eder [19]. Destek malzemelerinin SO_2 adsorpsiyon kapasitesi, katalizörlerin kükürt direncinde önemli bir rol oynayabilir [15].

Pd aktif fazı çoğunlukla O_2 kısmi basıncına ve reaktif gaz karışımı bileşimine bağlı olarak 650-850°C aralığında Pd metaline ayrıştığı bilinen PdO olarak tanımlanmaktadır [15]. Literatürde Pd katalizörleri üzerinde metan oksidasyonu için Langmuir-Hinshelwood, Eley-Rideal ve Mars-van Krevelen mekanizmaları önerilmiştir [20]. Hem Langmuir-Hinselwood hem de Eley-Rideal mekanizmaları için hız belirleme adımı genellikle yüzeysel reaksiyon olarak kabul edilir. Reaksiyon hızı, katalizör yüzeyi üzerindeki geçiş iyonlarının elektronik özellikleriyle ilişkilidir. Mars-van Krevelen mekanizması tarafından ise arayüz reaksiyonu olarak kabul edilir ve reaksiyon hızı esas olarak kafes oksijen boşluklarıyla ilişkilendirilir [2].



Şekil 2.1. Soy metal katalizörler üzerinde metan katalitik oksidasyonunun reaksiyon yolları (a) adsorplanmış durumu ve (g) gaz fazını gösterir [2]

Soy metal katalizörler üzerindeki reaksiyon yolları Şekil 2.1'de gösterilmiştir. CH_4 molekülleri önce katalizöre adsorbe edilir ve adsorbe edilen metil (CH_3·) veya metilen (CH_2·) türlerine ayrışır, bunlar daha sonra adsorbe edilen oksijenle etkileşime girerek ya doğrudan CO_2 ve H_2O üretir ya da ara madde olarak formaldehit (HCHO) aracılığıyla

adsorbe edilen CO ve H_2'yi oluşturur. Adsorbe edilen CO ve H_2, reaktan oranlarına göre (teorik olarak, kısmi oksidasyon O_2/CH_4 molar oranında < 2 olduğunda meydana gelir) son ürünü (CO_2 ve H_2O) oluşturmak için adsorbe edilen oksijenle daha fazla etkileşime girer. Adsorbe edilen CO, artan metan kapsamı ile baskındır, oysa CO_2 oluşumu yüksek oksijen kapsamlarında daha uygundur. Bununla birlikte, CO'nun hızlı ayrışması nedeniyle, metan ve oksijenin yüzey konsantrasyonlarındaki değişim ihmal edilebilir düzeydedir [2].

Pd bazlı katalizörler üzerinde düşük sıcaklıkta metan oksidasyonunun Mars-van Krevelen redoks mekanizmasını takip ettiği genel olarak kabul edilmektedir. CH_4 molekülleri önce PdO nano parçacıklarının yüzeyine adsorbe edilir ve adsorbe edilmiş metil (CH_3-) ve yüzey hidroksil (Pd-OH) gruplarına ayrışır. Güçlü C-H bağlanma enerjisi (435 kJ/mol) ve CH_4 moleküllerinin simetrik konfigürasyonu nedeniyle, ilk H-soyutlaması hız sınırlayıcı adımdır [11].

2.3. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

İnorganik toz malzemelerin sentez yöntemleri temel olarak katı faz, sıvı faz ve gaz fazı yöntemlerini içerir. Sıvı faz yöntemi temel olarak çökeltme, hidrotermal [21], emdirme [22] ve sol-jel yöntemlerini içerir [21]. Sıvı faz yönteminin avantajları, uygun çalışma, basit sentez işlemi ve kontrol edilebilir parçacık boyutudur. Ancak çoğu sıvı faz yöntemi daha fazla enerji tüketir ve maliyeti yüksektir [21].

Çöktürme, çözünmüş haldeki bir çözünenin çözeltiden katı faz olarak ayrıldığı bir işlemdir. Uygulama kolaylığı ve nispeten basit ve ucuz ekipmanlarla gerçekleştirilebilmesi nedeniyle toplu katalizörlerin hazırlanmasında temel unsur olmuştur [23]. Laboratuvar cihazlarında karıştırma işlemi genellikle sorun teşkil etmez. Ticari işlemlerde karıştırma daha zordur. Kaplar daha büyüktür ve reaktiflerin karıştırılması daha uzun sürer [24].

Emdirme, katalizör hazırlama için en basit ve en yaygın yöntemdir. Desteğin gözenek hacminden fazla miktarda öncül çözeltinin kullanılması ve ince bir bulamaç elde edilmesi ıslak emdirme olarak adlandırılır. Çözelti miktarının sadece gözenek hacmini dolduracak şekilde sınırlandırılması kuru emdirme olarak adlandırılır. Islak emdirmede emdirilmiş destek filtrelenir ve destek tarafından tutulmayan herhangi bir öncülü içeren fazla sıvı bırakılır. Emdirme yönteminin en büyük dezavantajı, metal parçacıkların boyut

kontrolünün olmamasıdır. Nanometreden mikron ölçeğine kadar bir parçacık boyutu dağılımı yaygın olarak gözlemlenir [22].

Sol-jel tekniği, malzemenin dokusal özellikleri üzerinde yüksek derecede kontrole ihtiyaç duyulduğunda ve ayrıca bileşenlerin dağılımının moleküler ölçeğe yakın olması gerektiğinde benimsenir. Çok düşük safsızlık konsantrasyonlarına sahip öncüllerin kullanımı nedeniyle yüksek saflıkta malzemeler üretilebilir [23].

Bu çalışmada hidrotermal sentez metodu kullanılmıştır.

2.3.1. Hidrotermal sentez yöntemi

Hidrotermal reaksiyonların mükemmel örnekleri doğa tarafından sağlanır. Bu koşullar altında çok sayıda mineral oluşmuş, jeologlar ve mineraloglar mineral oluşumu için gerekli koşulları belirleyebilmişlerdir. Endüstride kuvars üretimi, hidrometalurjide örneğin boksitin ayrışmasında Bayer prosesinde ve mikro gözenekli malzeme üretiminde kullanılır. Mikro gözenekli malzemeler, 4-20 Å boyut aralığında gözeneklere sahip düzenli bir gözenek yapısı içeren katılardır. Kimyasallar, petrokimya, petrol rafinerisi, ince kimyasallar, farmasötikler, ayırma ve çevre teknolojileri gibi çeşitli alanlarda yaygın uygulama alanı bulurlar. Doğal olarak oluşan mikro gözenekli malzemelerin en büyük sınıflarından biri, ilk kez 1756'da bir mineral sınıfı olarak tanımlanan hidratlı, kristalli alüminosilikatlar olan zeolitlerdir [25].

Hidrotermal sentez, sulu ortamda 100°C ve 1 bar'ın üzerindeki heterojen reaksiyonları ifade eder [25]. Reaksiyon sistemi özel bir kapalı reaksiyon kabına sulu çözelti koyulmasıyla kurulur. Reaksiyon sistemini ısıtarak ve basınçlandırarak (veya kendi ürettiği buhar basıncını) yüksek sıcaklıkta, yüksek basınçlı bir reaksiyon ortamı oluşturulur. İşlem, normal koşullar altında az çözünen veya çözünmeyen bir maddeyi çözer ve yeniden kristalleştirir [26].

Hidrotermal sentezlerdeki basınçlara dayanabilmek için genellikle otoklavların kullanılması gerekir. Çalışan bir otoklavda oluşan basınç, dolum derecesine çok duyarlıdır. Tipik olarak %80-90 aralığındaki dolum hacimlerinde basınç 100°C' nin üzerine çok dik bir şekilde yükselir ve bu da deneyin güvenliği açısından çok ciddi sonuçlara yol açabilir.

Teflon uçlu otoklavlar ticari olarak 200°C' ye ve 200 bar'a kadar kullanılabilir. Teflon, cam ve kuvarsın aksine hem hidroflorik asit hem de alkali ortamlara karşı inert/etkileşimsiz olduğundan bu koşullar altında ideal bir kap oluşturur. Ancak 200°C' nin üzerinde sürünme davranışı sorun haline gelir. 1100°C ve 3 kbar'a kadar daha ekstrem koşullara erişim için TZM-Aparatı adıyla ticari ekipmanlar mevcuttur [25].

Hidrotermal yöntemler, belirli koşullar altında bir metal alaşımını ultra ince bir toza dönüştürebilir ve ayrıca çeşitli metal iyonları içeren bir çözeltiyi, yüksek sıcaklıklar ve yüksek basınç altında kristalli bir toz oluşturmak üzere reaksiyona sokabilir. Sentezlenen toz, ince kristaller, kontrol edilebilir morfoloji, yüksek saflık ve dar tane boyutu dağılımı özelliklerine sahiptir. Son yıllarda çeşitli tozların hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmıştır. ZrO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MnO_2, MoO_3, TiO_2, ZnO, CuO, CeO_2, Nb_2O_5 vb. gibi basit oksitlerle perovskitte dahil olmak üzere çok bileşenli oksit seramik tozlarının hazırlanmasında etkili bir yoldur. Biyoseramiklerin, ince filmlerin, vanadatların, garnetlerin hazırlanmasında büyük potansiyel göstermiştir [21].

Hidrotermal sentezle yüzey aktif madde kullanımına literatürde karşılaşılmaktadır. Mobini ve arkadaşları (2017), nanokristalin $CuCr_2O_4$ spinel katalizörleri yüzey aktif madde destekli hidrotermal yöntemle sentezlemiştir. CO oksidasyon reaksiyonunda pH, otoklav sıcaklığı, yaşlanma süresi (11 saat 160-180-200°C) ve kalsinasyon sıcaklığının (400-500-600-700°C) hazırlanan katalizörlerdeki dokusal ve katalitik özellikleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. pH değerinin (9-10-11-12) dokusal ve katalitik özellikler üzerinde önemli bir etkisi olmadığı belirtilmiştir. Yaşlandırma süresi (4-12-24 saat), numunelerin kristalin yapısı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu ve sürenin artmasıyla BET yüzey alanı arttığı ancak kristalinitenin azaldığı ve ayrıca amorf faz ve ayrı kristalin fazların oranı arttığı verilmiştir. En iyi katalitik performans hem uygun kristal faza hem de yüksek yüzey alanına sahip olan 500°C' de kalsine edilen numune için elde edilmiştir. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizlerinde tüm numunelerde mezo ve makro gözenekli bir yapının oluştuğu ve FTIR analiziyle 500°C' lik kalsinasyondan sonra CTAB kısımlarının, katalizör yüzeyinden neredeyse tamamen ortadan kalktığı görülmüştür [27].

Xue ve arkadaşları (2019) tarafından metan gazına duyarlı metal oksit yarı iletkenler arasından indiyum oksitin (In_2O_3) hidrotermal sentezle üretimi ve metan gazı sensörü olarak kullanımı çalışılmıştır. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizlerinde numuneler

mezogözenekli, XRD ile analizi sonucunda ise In_2O_3 nanotabakalarının kübik yapıyla uyum içinde olmuş, kırınım tepe noktaları yüksek kırınım yoğunluğunda ve safsızlık tepe noktalarının bulunmamış oluşu basit bir hidrotermal yöntemle hazırlanmanın sağladığı yüksek saflık ve kristalliğe atfedilmiştir. Aynı zamanda bu sensör diğer CH_4 sensörlerine göre daha düşük optimum çalışma sıcaklığında 190°C' de çalışılmıştır [28].

Arunagirinathan ve arkadaşları (2023), elektrokimyasal cihazlardaki Ni bazlı çalışma elektrotlarının üretiminde yüksek saflıkta, iyi kontrol edilen morfolojide ve yüksek derecede kristalliliğe sahip Ni nanopartikülleri üretmek için hidrotermal yöntemi seçmiş ve üç yüzey aktif madde kullanarak sentezlemiştir. Sodyum dodesil sülfat (SDS), setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ve polivinilpirolidon (PVP) ve iki baz ortamı oluşturma amaçlı sodyum hidroksit (NaOH) ve amonyum hidroksit (NH_4OH) kullanılmıştır. NaOH ortamındaki çalışmalarda (Ni/PVP/NaOH, Ni/CTAB/NaOH ve Ni/SDS/NaOH) daha küçük parçacık boyutlarına (50-90 nm) ve büyük yüzey alanına (28,4-64 m^2/g) sahip Ni nanopartiküllerinin elde edildiği ve parçacıkların mezogözenek yapıya sahip olduğu gösterilmiştir. PVP kullanılarak 417 F/g'lik yüksek özgül kapasitans, 490 Ω'luk minimum yük transfer direnci ve %91 kapasitans tutma oranına sahip malzemenin süperkapasitör cihazlarının performansını arttırmada potansiyel çalışma elektrodu malzemesi olarak uygulanabileceğini sonucuna varılmıştır [29].

2.4. Yüzey Aktif Madde

Yüzey aktif maddeler, bir çözeltide (su veya yağ fazı) misel adı verilen kendiliğinden birleşen moleküler kümeler oluşturan ve bir çözelti ile farklı bir faz (gazlar/katılar) arasındaki arayüze adsorbe olan maddelerdir. Genellikle yüzey aktif madde adı verilen maddelerin molekülleri, 8-22 karbonlu bir alkil zincirine sahiptir. Bu zincire hidrofobik grup adı verilir ve suya afinite göstermez (su sistemlerinde sıklıkla yüzey aktif maddeler kullanıldığından hidrofobik gruplar olarak adlandırılırlar, ancak lipit sistemlerinde kullanıldığında lipofilik gruplar olarak adlandırılırlar). Yüzey aktif madde molekülleri ayrıca suya afinitesi olan hidrofilik grup adı verilen bir fonksiyonel gruba sahiptir. İki zıt işlevi olan bu tür yapılara amfifilik yapı denir [30].

İyonik yüzey aktif maddeler, hidrofilik grubun sulu çözeltilerde anyonlara ayrıştığı anyonik yüzey aktif maddeler, katyonlara ayrışan katyonik yüzey aktif maddeler, genellikle pH'ya bağlı olarak anyonlara ve katyonlara ayrışan amfoterik [30] (zwitteriyonik) ve suda çözünen fakat iyonlarına ayrılmayan [31] iyonik olmayan yüzey aktif maddeler [32] olarak alt sınıflara ayrılır. İyonik olmayan yüzey aktif maddeler hidrofilik gruplarının türüne bağlı olarak alt sınıflara ayrılırlar [30]. Uygulama alanlarına göre anyonik yüzey aktifler sentetik deterjanlar, kişisel bakım ürünleri, korozyon inhibitörleri, emülgatörler, sıvı deterjanlar, tuvalet malzemelerinde; katyonik yüzey aktifler bitüm emülsiyonları, bakterisitler, antistatik maddeler, yumuşatıcı ve saç kremlerinde; amfoterikler şampuanlar ve kozmetiklerde, iyonik olmayan yüzey aktifler deterjanlar ve emülgatörlerde kullanılmaktadır [32].

Heydari ve arkadaşları (2019), metanın hidrat olarak depolanmasını arttırmak amacıyla gözenekli bir ortam olarak 316 paslanmaz çelikten oluşan metalik bir ağ ile anyonik sodyum dodesil sülfat, sodyum dodesilbenzensülfonat ve iyonik olmayan SPAN80 yüzey aktif maddesini kullanmıştır. Yüzey aktif maddelerin varlığında metan gazı ve su arasında belirgin temas sağlanarak yüzey geriliminin azalır ve daha iyi kütle transferi sağlanmıştır (hızlı kinetik büyüme). Yüzey aktif maddelerin, işlem ve indüksiyon süresini düşürdüğü ve kinetik sabiti arttırdığı böylece hidrat kinetik büyümesi üzerinde faydalı bir etki bıraktığı bildirilmiştir [33].

Setiltrimetilamonyum bromür (CTAB), yüzey ıslatılabilirliğini artıran ve çamur susuzlaştırma ve mineral flotasyonunda yaygın olarak kullanılan uzun zincirli bir katyonik yüzey aktif maddedir [34]. Sukonket ve arkadaşları (2011), nikel katalizörünün desteklerini ıslak emdirme, birlikte çöktürme yöntemleriyle ve yüzey aktifli sentezleyerek metanın reformlanmasında çalışmıştır. Yüzey aktif madde destekli yolla hazırlanan desteklerin ve katalizörlerin, birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan desteklere ve katalizörlere kıyasla daha büyük spesifik yüzey alanı ve gözenek hacmi sergilediği belirtilmiştir. Yüzey aktif madde/metal molar oranlarındaki değişikliklerin (CTAB/[Ce + Zr]) ortaya çıkan yüzey alanı üzerinde güçlü bir etkisi olmadığı belirtilmiştir [35].

Zhu ve arkadaşları (2018), Fischer-Tropsch'tan olefine (FTO) geçiş reaksiyonu için birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen manganez destekli bir demir (FeMn) katalizörde yüzey aktif maddenin katalitik performansa etkisi araştırılmıştır. Katyonik CTAB yüzey aktif

maddesinde hidrofobik kuyruk grubunun merkez nanopartiküllere ve hidrofilik kafa grubunun sulu çözeltiye işaret ettiği misel kabuklarının oluşumu görülmüştür. Oluşan misel kabukları, hazırlama işlemi sırasında partiküllerin topaklaşmasını önlerken ve kalsinasyon ile tamamen buharlaştığı ve katalizörde CTAB kalıntısı olmadığı söylenmiştir. CTAB ilavesi, katalizör yüzeyinin doğası ve performansı üzerinde büyük etkisi olan reaksiyonda oluşan metal oksit nanoparçacıklarının boyutunun ve şeklinin etkili bir şekilde kontrol edilmesine yol açmıştır. Yeterli yüzey aktif madde kullanıldığında daha küçük parçacıklara sahip dar bir parçacık boyutu dağılımı elde edilmiş böylece FTO reaksiyonu sırasında karbon birikimini inhibe etmede katalizör iyi sonuç vermiştir [36].

Wang ve arkadaşları (2022), asetik asidin buhar reformasyonunda CTAB yüzey aktifli Ni-CeO_2 katalizörünü kullandığında yüksek yüzey alanlı katalizöre ulaşıldığını bildirmiştir (66,3 m^2/g). CTAB, suda çözündüğünde CTA^+ katyonları iyonlaşmaktadır. Bu CTA^+ iyonları, CTAB misellerinin yüzeyine yönlendirilir ve öncüllerin kendi kendine birleşmesini sağlamak için OH^- gibi bazı kristal anyonlarla elektrostatik olarak eşleştirilmesi kolaydır, bu da Seryum oksit morfolojisinin modülasyonunu mümkün kılmaktadır [37].

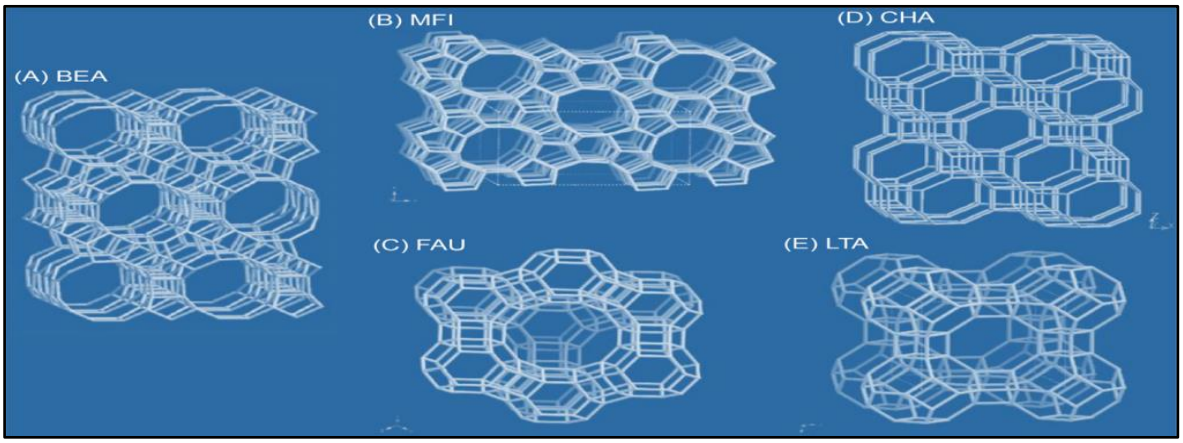
Kholmurodov ve arkadaşları (2024), ağır ham petrolün termolizi için iyonik olmayan yüzey aktif madde R-PPG (stearin-propilen glikol) ve $NaAlO_2$ katalizörünü kesikli reaktör-GC sisteminde çalışılmış ve tortulara EDX analizi yapıldığında reçinelerin %17 ve asfaltenlerin %30 azaldığı bulunmuştur. Yüzey aktif madde kullanımıyla katalizörün asfaltenler içindeki kükürt içeren yapılara ulaşmasını sağladığı ve böylece düşük moleküler ağırlıklı hidrokarbonların oluşumuyla asfaltenlerin dönüşümünü artırdığına bağlamışlardır. Ayrıca sürfaktan, karbon içeriğini azaltarak H/C oranını 1,32'den 2,09'a çıkarmış, ağır yağı yükseltmiş ve böylece hidrodesülfürizasyonu ve hidrodenitrojenasyonu iyileştirdiği ifade edilmiştir [38].

Destekler veya taşıyıcılar birçok işlevi yerine getirir, ancak en önemlisi aktif bileşen için yüksek yüzey alanının korunmasıdır. Destekler, üzerinde aktif bileşenin bulunduğu stabil yüzeyler olarak işlev görür, sinterlemeyi azaltacak şekilde dağıtılır. Desteğin kendisi termal büyümeye karşı güvenli olmalıdır, bu da yüksek erime noktası anlamına gelir; en azından aktif bileşenin erime noktasından daha yüksek olmalıdır [24].

2.5. Zeolit Destek

Zeolitler kafes yapılarında alüminyum, silis ve oksijen, gözeneklerinde ise katyon ve su içeren mikro gözenekli kristal katılardır. Silis ve alüminyum atomları ortak oksijen atomu sayesinde birbirlerine tetrahedral olarak bağlanmışlardır. İskelet yapılarındaki Si/Al oranlarındaki ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarındaki bazı farklılıklara rağmen; (M^{+}, M^{+2})$O.Al_2O_3.9SiO_2.nH_2O$ genel formülü ile ifade edilebilirler. Burada M^{+} bir alkali katyon olup genellikle Na^{+} veya K^{+}, nadiren de Li^{+} olur. M^{+2} ise bir toprak alkali katyondur ve genellikle Mg^{+2}, Ca^{+2}, Fe^{+2} nadiren de Ba^{+2}, Sr^{+2} olur [39].

Zeolitin kesin tanımı, temel yapısal birim olarak TO_4 tetrahedronlarından (T = Si, Al, P, Ti, Fe, Sn, Ge, B, vb.) oluşan ve tepe oksijen atomlarını paylaşarak bağlanan üç boyutlu düzenli inorganik mikro gözeneksel kristal malzemedir (< 2 nm). Mikro gözenekli zeolitler, gözenek döngüsü sayısına göre küçük gözenekli zeolit (sekiz halka), orta gözenekli zeolit (on halka), büyük gözenekli zeolit (on iki halka) ve ultra büyük gözenekli zeolit (on ikiden fazla halka) olarak sınıflandırılabilir. Yaygın zeolit yapıları Şekil 2.2'de gösterilmektedir [40].



Şekil 2.2. Zeolit çerçeve türleri (A) BEA, (B) MFI (ZSM-5), (C) FAU (zeolitler X ve Y), (D) CHA (SSZ-13) ve (E) LTA (zeolit A) [41]

Çerçeve yapısı arasından seçilen örnekler, endüstriyel uygulamalarda en sık kullanılan zeolit malzemelerinden bazılarını temsil etmektedir [41].

Zeolitler, yüzey asiditesi, katalitik olarak aktif bölgeler gibi fizikokimyasal özellikler, yüksek yüzey alanı (yüksek katalitik reaksiyon hızları) ve son derece düzgün moleküler boyutlarda gözeneğe sahip olma gibi (moleküler eleme etkisinden dolayı yüksek seçicilik) doğal özelliklerinden dolayı heterojen katalizörler, iyon değiştiriciler ve adsorbanlar olarak geniş uygulamalar bulmuştur. Mikro gözenekler tarafından sağlanan benzersiz şekil seçici özelliklerine rağmen, moleküler boyutlarından dolayı büyük moleküllerin dönüşümünde kristal içi difüzyon sınırlamaları yaygın olarak kabul edilmektedir [42].

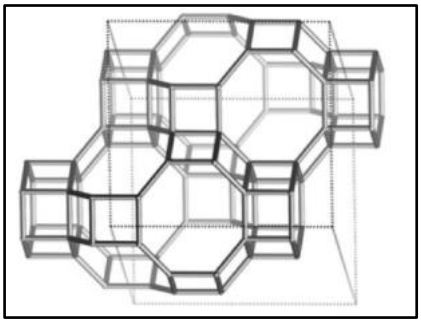
Dünyanın gittikçe büyüyen enerji ihtiyacı; kömür ve petrol yanında nükleer ve güneş enerjisi gibi kullanılan ve aynı zamanda da geliştirilmekte olan değişik kaynaklardan karşılanmaya çalışılmaktadır. Bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi esnasında sentetik ve doğal zeolitlerden faydalanılmaktadır. Doğal zeolitlerin kullanım alanları kirlilik kontrolü, enerji, tarım, hayvancılık, maden-metalürji ve diğer alanlar olmak üzere verilebilir. Doğal zeolitlerin, tabiatta büyük rezervler halinde bulunup, işletilmesi diğer madenlere göre daha kolay ve ucuzdur. Doğal zeolitler; filipsit, klinoptilonit, analsim, şabazit, erionit, mordenit, gismodin, fojasit, gonaidit, natrolit, tomsonit, mesolit, skolesit, holandit, stilbit, lamonit, warakit ve yugovaralittir. Doğal zeolitler istenilen saflık ve gözenek çaplarında olmamaları nedeni ile dünya pazarında tam yerini alamamıştır. Bu nedenle yapay zeolitlerin kullanım alanı daha geniştir [39].

2.5.1. SAPO-34 zeoliti

SAPO-34, ortalama gözenek boyutu 3,8 Å olan 8 üyeli gözeneklere sahip [43] $x + y + z = 1$ ve $x + z = y$ olmak üzere $Si_xAl_yP_zO_2$ bileşimine sahip şabazit (CHA) tipi yapı sergileyen bir silikoalüminofosfat (SAPO) zeolitidir ve Şekil 2.3'te verilmiştir [44]. Hafif gaz ayrımı ve yüksek seçiciliği sayesinde 1980'lerde keşfedildiğinden beri büyük ilgi görmektedir. Bir alüminofosfat malzemesinde ($AlPO_4$) bir miktar silikonun fosfor ile yer değiştirmesiyle oluşan SAPO-34, yüksek termal ve kimyasal stabilite ile tek tip ve küçük gözenek boyutu sayesinde zorlu koşullar altında hafif gaz ayrımı için mükemmel bir membran malzemesidir. Bazı gazlara yönelik seçici adsorpsiyonla birleşen bu özellikler, gaz ayrımı için SAPO-34 membranlarının kullanılmasına olan ilginin artmasına yol açmıştır. CO_2/CH_4 ayrımı için ticari olarak kullanılan polimerik membranlar yerine SAPO-34 membranları daha üstün ayırma performansı sunarlar [45].

SAPO-34 zeoliti; bir alümina kaynağı, bir fosfor kaynağı, bir silika kaynağı ve en azından bir şablon kaynağı içeren bir jelden hidrotermal bir yöntem kullanılarak hazırlanır. Organik yapı yönlendirici ajanlar (OSDA), SAPO-34'ün hazırlanmasında yapı yönlendirme, yük dengeleme ve boşluk doldurma dahil olmak üzere vazgeçilmez bir rol oynarlar. OSDA olarak çeşitli organik amin bileşikleri kullanılır, örneğin tetraetilamonyum hidroksit (TEAOH), morfolin (Mor), trietil amin (TEA), dipropil amin (DPA) ve dietil amin (DEA). Bu OSDA'lar arasında, SAPO-34'ün nanoparçacık boyutu, şablon olarak kuaterner amonyum bileşiği TEAOH kullanılarak elde edilebilir, bu nedenle TEAOH, SAPO-34'ü sentezlemek için en yaygın kullanılan bileşiktir [44].

Demir (2011), yakıt olarak dimetil etere katı katalizör arayışında SAPO-34 zeolitini çalışmıştır. Zeolitin mikro gözenekli yapısını yüzey aktifle hidrotermal sentezlediğinde mezo gözenekli yapıda zeolit elde etmiştir. Dubois et al'e göre hidrotermal sentezlenen SAPO-34 zeolitler kübik yapıda molekül formülü Al_2O_3 / P_2O_5 / 0,30 SiO_2 / 2,0 TEAOH / 50 H_2O için Si/Al oranı 0,15-0,24 iken CTAB senteze eklendiğinde Al_2O_3 / P_2O_5 / 0,30 SiO_2 / 2,0 CTAB / 50 H_2O olduğunda Si/Al oranı 0,12-0,37 arasında olmaktadır. SAPO-34#19 katalizöründe BET yüzey alanı 291 m^2/g iken yüzey aktif kullanımı ile BET yüzey alanının (SAPO-34#26 katalizörü) 133 m^2/g'ye düştüğü görülmüştür [45].



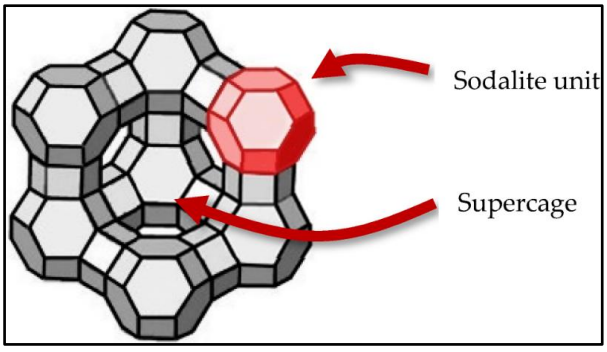
Şekil 2.3. SAPO-34 Zeoliti Şematik Gösterimi [46]

Alam ve arkadaşları (2021), TEAOH şablon miktarı arttıkça, P/Al oranı azalırken Si/Al oranı arttığını, TEAOH'ın ürünün kristalliğini artırdığını ve $AlPO_4$ yapısındaki Si ikamesi sırasında Brønsted asit bölgesini oluşturan reaksiyon için bir proton sağladığını bulmuşlar. Yüksek şablon konsantrasyonunun, yüksek Si/Al oranına sahip SAPO-34 parçacıklarını indükleyerek Si dahil edilmesini kolaylaştırdığını belirtmişlerdir [47]. Hidrotermal yöntemle hiper dikdörtgen morfolojide molekül formülü Al_2O_3 / 2,0 P_2O_5 / 0,6 SiO_2 / 2,0

TEAOH / 100 H_2O için Si/Al: 0,35 ve partikül boyutu 1920 nm olan SAPO-34 zeoliti üretilmiştir [47]. OSDA'lar ile SAPO malzemelerinin yapısı ve başlangıç karışımındaki Si içeriği arasındaki etkileşimler, Si katkısını etkileyerek asit özelliklerinin değişmesine neden olur [44]. Asit bölgelerinin miktarının katalitik performansla doğrudan bir ilişkisi vardır [47].

2.5.2. Zeolit 13X

Zeolit 13X oktahedral morfolojiye sahip mezo gözenek ve mikro gözenek yapısı göstermektedir [48]. Zeolit 13X, Faujasit ailesine (FAU) aittir [49, 50] ve sentetik bir zeolittir [50]. Yapısal olarak, zeolit 13X, Fd-3m uzay grubunda kübik bir faujasit tipi çerçeve ve 12, 6 ve 4 T atomlu halka boyutları ile karakterize edilir. Zeolitin üç boyutlu çerçevesi, yaklaşık 13 Å'lik büyük bir süper kafes ve sodalit kafeslerinden oluşur. 1,3 nm iç çaplı süper kafesi ve 0,74 nm iç çaplı sodalit birimleri Şekil 2.4'te görülebilir [51]. Zeolit 13X, 12 Å'lik daha büyük bir gözenek boşluğuna sahiptir böylece metanın (yaklaşık 3,9 Å moleküler boyuta sahip) aktif bölgelere erişimi daha iyi olabilir [52]. Süper kafeslere erişim, süper kafeslerin merkezinin etrafına dağıtılmış, yaklaşık 7,4-8,0 Å çapında dört adet 12 üyeli halka pencere ile sağlanır. Sodalit kafeslerine erişen 6 üyeli halka pencerelerinin çapı 2.2 Å'dir [49].



Şekil 2.4. Zeolit 13X'in Süper Kafes ve Sodalit Kafeslerinden Oluşan Yapısının Şematik Gösterimi [51]

Zeolit 13X çoğunlukla moleküler elek olarak kullanılır [50]. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi [48, 53, 54] ve maliyet yönünden uygundur [53]. Bu sebeplerden baca gazı karbon yakalama ve doğal gaz saflaştırması bağlamında CO_2, CH_4 ve N_2'nin seçici adsorpsiyonunda, CO_2 emisyonlarını azaltma amaçlı [50], düşük konsantrasyonlu metanın

yanmasında [52], su arıtmada, enerji depolamada, kurutucu gıdaların, elektronik malzemelerin ve ilaçların paketlenmesinde [50] ve düşük dereceli atık ısı geri kazanımı için adsorpsiyonlu ısı pompalarında kullanılır [53].

2.6. Güçlendiriciler

Bir promotör, genellikle küçük miktarlarda eklendiğinde arzu edilen aktivite, seçicilik veya stabilite etkileriyle sonuçlanan üçüncü bir ajandır. Güçlendiriciler ya desteğe ya da aktif bileşene yardımcı olmak üzere tasarlanmıştır. Çoğu zaman, kok oluşumu gibi istenmeyen aktiviteyi engellemek için desteklere destekleyiciler eklenir. Koklaşma, Bronsted bölgelerindeki çatlamadan ve ardından yüzey bölgelerini kaplayan ve sonuçta gözenekleri tıkayan türleri (CH) vermek üzere asit katalizli polimerizasyondan kaynaklanır. Kokun yakılarak uzaklaştırılması, sinterleme nedeniyle aktivite kaybına neden olabilir. Asidik çatlama bölgeleri bazlar, en etkili şekilde alkaliler tarafından nötralize edilir. Hazırlama sırasında potas olarak eklenen potasyum, alümina desteklerinin koklaşma eğilimlerini azaltır. Sodyum da kullanılır ancak sinterlemeyi kolaylaştırdığı ve daha hareketli olduğu, sıklıkla aktif bileşeni zehirlediği görülmektedir [24].

Titanyum (TiO_2), Zirkonyum (ZrO_2) ve Seryum oksit (CeO_2) gibi katı metal oksitlerin asit-baz özellikleri katalitik reaksiyonlarda önemli rol oynar. Bu tür metal oksitlerin asit-baz özelliklerini karakterize eden çalışmalar, yüzeyde açığa çıkan koordinatif doymamış metal katyonlarının (M^{n+}) Lewis asitleri olarak hareket ederken, koordinatif doymamış oksijen anyonlarının (O^{2-}) Lewis bazları olarak hareket ettiğini bildirmiştir. Yüzey fonksiyonel grupları ayrıca, metal okside bağlı olarak Brønsted asit veya baz bölgeleri olarak hareket edebilen hidroksil grupları (OH) ile gösterildiği gibi asit-baz özelliklerini de etkileyebilir. Asit ve baz bölgelerinin tipleri ve kuvvetleri farklı metal oksitler arasında önemli ölçüde değişebilir, ancak yüzey bilimi ve teorik çalışmalar, yüzey yapısının tek başına önemli bir katkıda bulunabileceğini göstermiştir [55].

2.6.1. Seryum oksit güçlendiricisi

Seryum oksit, florit yapıya sahip katı bir kristalin ikili oksittir. Bu yapıda her Ce^{4+}, bir küp oluşturan sekiz O^2 iyonuyla çevrilidir. Her O^2, dört Ce^{4+} iyonuyla çevrili olduğunda bir tetrahedron oluşur. Bu florit oksitte güçlü bir iyonik bağ vardır. Nanomalzemelerin birincil

yapı taşları kristalitlerdir. Nano Seryum, mono veya polikristalin yapıya sahip olabilir. Seryumun 3+ ve 4+ arasındaki redoks döngüsü, yüzeyin kendi kendini yenilemesine yol açar ve antioksidan özelliklere neden olur. Ek olarak, kristal yapıdaki oksijen boşlukları redoks reaksiyonları sırasında CeO_2 ve CeO_{2-x} arasında kaymaya izin verir [56]. Kafesinden önemli miktarda oksijen kaybı ve çok sayıda oksijen boşluğu oluşmasından sonra bile florit kristal yapısında kalır. Bu, CeO_2'yi heterojen katalitik reaksiyonlar için bir katalizör desteği olarak çekici hale getirir. Kataliz, yakıt hücreleri, biyomedikal, nano medikal ve nanobiyoloji gibi birçok alanda geniş uygulama yelpazesi nedeniyle nadir toprak oksit pazarının büyük bir bölümünü oluşturmaktadır [57].

Optik, elektriksel ve manyetik özellikler gibi benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklerin tümü, köşelerin küçük boyutundan ve büyük yoğunluğundan kaynaklanmaktadır. Normal boyutlu Seryum oksitte tüm katyonlar +4 oksidasyon durumundadır ancak nano boyutlu yapıda, yapıdaki oksijen eksikliği bölgelerine yol açan ve nanopartikülün manyetik özelliğine doğru ilerleyen hem +3 hem de +4'ün bir karışımı vardır. Manyetik özellik büyük ölçüde sıcaklığa bağlıdır. Bu özellik daha büyük yapıda yoktur çünkü sadece +4 durumuna sahiptir. Seryum oksitin tüm alışılmadık ve benzersiz özellikleri oksijen boşluklarından kaynaklanmaktadır. Seryum oksitte oksijen depolama kapasitesi yüksektir, bu nedenle kararlı bir yapıya sahiptir. Bu oksijen boşlukları Seryum malzemesinin boyutu küçük olduğunda artma eğilimindedir [56].

Yüksek kafes oksijen hareketliliği, yüksek oksijen depolama kapasitesi, güçlü metal-destek etkileşimi ve kontrol edilebilir morfoloji özellikleri Seryum Hidroksiti kataliz için son derece çekici hale getirir [37].

2.6.2. Zirkonyum oksit güçlendiricisi

Mükemmel kimyasal ve fiziksel özellikleriyle Zirkonyum oksit (ZrO_2), yakıt hücreleri, gaz sensörleri, optoelektronik, katalizör ve korozyona dayanıklı malzeme gibi uygulamalara sahiptir. Bant aralığı > 5 eV olan ZrO_2, iyi optik şeffaflığa sahip önemli bir lüminesan malzemedir ve yüksek yüzey alanı ve çok sayıda oksijen boşluğunun varlığı nedeniyle fotokatalitik uygulamalar için potansiyel bir adaydır [58]. Kaynama sıcaklığı 4650°C olup sinterleme çalışmalarında Au, Co, Cr, Fe, Ni, Ti gibi malzemelerle inert ve oksitleyici koşullarda maksimum çalışma sıcaklığı olan 2500°C' ye kadar çalışılabilmektedir [59]. Saf

ZrO_2'nin, kristal yapısının kullanılan sentetik koşullara güçlü bir şekilde bağlı olduğu kübik, monoklinik ve tetragonal fazlarda var olabileceği iyi bilinmektedir [6]. Bu polimorfların varlığı sentez sürecine, parçacık boyutuna, kalsinasyon sıcaklığına ve kusurlara bağlıdır [58]. Zirkonyum ideal kimyasal ve mekanik kararlılık özelliklerine sahiptir. Katalizörlerin katalitik performanslarını iyileştirmek için bir katkı maddesi olarak da kullanılabilir. Heterojen katalizde sadece metal katalizörlerin desteği olarak değil aynı zamanda saf katalizör olarak da kullanılmıştır [60].

2.7. Karakterizasyon Çalışmaları

Nanoyapılar, birçok uygulama için hızla büyüyen bir malzeme sınıfı olarak büyük ilgi görmüştür. Nanopartiküllerin boyutunu, kristal yapısını, element bileşimini ve çeşitli diğer fiziksel özelliklerini karakterize etmek için çeşitli teknikler kullanılmıştır. Birçok durumda, birden fazla teknikle değerlendirilebilen fiziksel özellikler vardır. Her tekniğin farklı güçlü ve zayıf yönleri, en uygun yöntemin seçimini zorlaştırırken, genellikle bir kombinasyonel karakterizasyon yaklaşımına ihtiyaç duyulur [60].

Nanomalzemelerin boyutu, morfolojisi ve kristal yapısı hakkında bilgi sağlayan mikroskopi tabanlı teknikler (TEM, HRTEM ve AFM) vardır. HRTEM boyut, boyut dağılımı ve şekil hakkında bilgi sağlar. SQUID, VSM, FMR ve XMCD gibi manyetik teknikler belirli malzeme grupları için uzmanlaşmıştır. X-ışını (XRD, EXAFS, SAXS, XPS), spektroskopi ve saçılma teknikleri ise nanopartikül örneklerinin yapısı, element bileşimi, optik özellikleri ve diğer yaygın ve daha spesifik fiziksel özellikleri hakkında daha fazla bilgi sağlar [60]. Mikroskobik ölçekte yüzey yapısı taramalı elektron mikroskopisi (SEM) kullanılarak gözlemlenir. TEM, ışının numuneden geçmesi dışında SEM'e benzer [62]. TEM analizi nanoparçacıkların boyutu, boyut monodispersitesi, şekil, kümelenme durumu, matrislerdeki nanoparçacıkların tespit etme ve yerelleştirme/miktar belirleme, büyüme kinetiğini incelemesinde; SEM-HRSEM ve T-SEM-EDX analizleri morfoloji, nanoparçacıkların hücrelerde ve diğer matrislerde/desteklerde dağılımı, nanoparçacıkların yanal boyutlarında hassasiyet, temel bileşim incelemede; XPS analizi elektronik yapı, element bileşimi, oksidasyon durumları, ligand bağlanmasında (yüzey hassasiyeti) başvurulan tekniklerdir [60].

Raman spektroskopisi, karışık malzemelerdeki organik ve inorganik bileşiklerin nitel analizi ve ayrımı için iyi bir tekniktir. Bir Raman spektrumu, 1 μm kadar küçük örneklerden elde edilebilir. Raman spektroskopisi, özellikle farklı karbon tiplerinin (elmas, grafit gibi) yapısını ve bunların bağıl konsantrasyonlarını belirlemede faydalıdır [62].

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), orta kızılötesi bölgesindeki (4000-400 cm^{-1}) dalga boylarına sahip elektromanyetik radyasyonun emiliminin ölçülmesine dayanan bir tekniktir. Bir molekül IR radyasyonu emerse, dipol momenti bir şekilde değişir ve molekül IR aktif hale gelir. Kaydedilen bir spektrum, bağların kuvveti ve doğası ile ilgili bantların konumunu ve belirli fonksiyonel grupları vererek moleküler yapılar ve etkileşimler hakkında bilgi sağlar [61].

Brunauer-Emmett-Teller (BET) tekniği nanometre ölçeğindeki malzemelerin karakterizasyonu için de kullanılır. Katı bir yüzey üzerinde bir gazın fiziksel adsorpsiyonu ilkesine dayanır. Nanoyapıların yüzey alanının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılır ve bu amaç için nispeten doğru, hızlı ve basit bir yöntemdir [61].

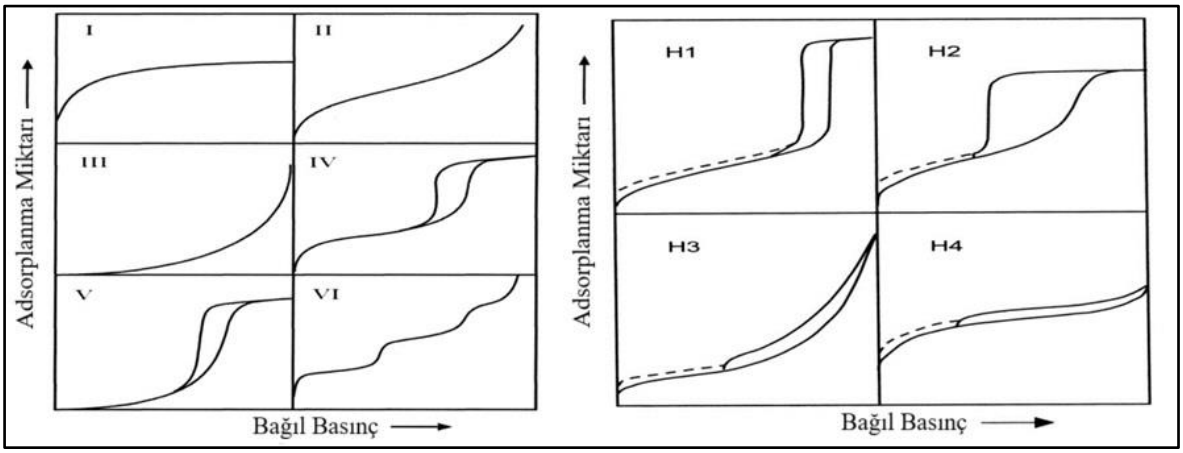
Termal Gravimetrik Analiz (TGA), stabilizatörlerin kütlesi ve bileşimi hakkında bilgi sağlar. Bu teknikle, bir nanomalzeme örneği ısıtılır ve farklı bozunma sıcaklıklarına sahip bileşenler ayrışır ve buharlaşır ve kütle değişimi kaydedilir. Sıcaklık ve kütle kaybı TGA cihazı tarafından kaydedilir ve başlangıç örneği kütlesi dikkate alınarak NP organik ligandlarının türü ve miktarı belirlenir [61].

Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis), genellikle nanometre ölçeğindeki malzemelerin incelenmesinde kullanılan, nispeten kolay ve düşük maliyetli bir diğer karakterizasyon yöntemidir. Nanoparçacıklar, nanoparçacık yüzeyinin yakınında boyuta, şekle, konsantrasyona, kümelenme durumuna ve kırılma indisine duyarlı optik özelliklere sahiptir, bu da UV-Vis spektroskopisini bu malzemeleri tanımlamak, karakterize etmek ve araştırmak ve nanoparçacığın kolloidal çözeltilerinin kararlılığını değerlendirmek için önemli bir araç haline getirir [61].

2.7.1. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi

Adsorpsiyon terimi, iki faz arasındaki arayüzde (sıvı-katı arayüzü veya gaz-katı arayüzü) bir maddenin birikmesini ifade eder. Arayüzde biriken maddeye adsorbat, adsorpsiyonun gerçekleştiği katıya ise adsorban denir. Adsorpsiyon iki türe ayrılabilir: kimyasal sorpsiyon ve fiziksel sorpsiyon. Kimyasal adsorpsiyon veya kemisorpsiyon, adsorbat molekülleri veya iyonları ile adsorban yüzey arasında genellikle elektron alışverişinden kaynaklanan ve dolayısıyla kimyasal sorpsiyonun genellikle geri döndürülemez olduğu güçlü kimyasal ilişkilerin oluşumuyla gösterilir. Fiziksel adsorpsiyon veya fizisorpsiyon, adsorbat ve adsorban arasındaki zayıf Van der Waals parçacık içi bağları ile karakterize edilir ve dolayısıyla çoğu durumda geri döndürülebilir [63].

Adsorpsiyon izotermi, adsorbanın adsorbatla nasıl etkileşime gireceğinin açıklanması ve adsorpsiyon kapasitesi hakkında bir fikir vermesi açısından önemlidir [63]. Adsorpsiyon izotermleri, Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) sınıflandırmasına göre altı tip izotermden oluşmaktadır [64].



Şekil 2.5. Adsorpsiyon İzotermlerinin IUPAC Sınıflandırması ve Histerezis Döngüleri [64]

Mikro gözenekli (Tip I), gözeneksiz veya makro gözenekli (Tip II, III ve VI) veya mezo gözenekli (Tip IV ve V) adsorbanların karakteristiğidir [64]. Tip IV izotermleri, mezo gözenekli malzemeler için tipiktir. Tip IV izoterminin en karakteristik özelliği, gözenek yoğunlaşmasının meydana gelmesiyle ilişkili olan histerezis halkasıdır. Yüksek P/Po aralığındaki sınırlayıcı alım, izotermin bir platosuyla sonuçlanır ve bu da gözeneklerin tamamen dolduğunu gösterir. Tip IV'ün başlangıç kısmı, Tip II izoterminde olduğu gibi tek

katmanlı-çok katmanlı adsorpsiyona atfedilebilir. Tip V izotermleri gözenek yoğunlaşması ve histerezis gösterir. Ancak, Tip IV'ün aksine, bu sorpsiyon izoterminin başlangıç kısmı Tip III'ün adsorpsiyon izotermleriyle ilişkilidir ve adsorban ile adsorbat arasında nispeten zayıf çekici etkileşimler olduğunu gösterir [65]. İzotermler ve histerezis döngüleri Şekil 2.5'te verilmiştir.

Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi malzemenin yüzey alanı, gözenek boyutu, gözenek hacmi ve gözenek dağılımı özelliklerinin belirlenmesinde kullanılır. Yüzey alanı Brunauer-Emmett-Teller (BET) metoduna göre hesaplanırken gözenek boyut dağılımı ise Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metoduyla hesaplanmaktadır.

2.7.2. X-Işını kırınımı analizi (XRD)

X-ışını kırınımı (XRD), kristal malzemelerin karakterizasyonu için kullanılan bir tekniktir. Malzemelerin yapıları, tane boyutları, kristallikleri, gerinim ve kristal kusurları gibi parametreler hakkında bilgi verir. Ayrıca XRD, polimer nanokompozitlerin yapısının belirlenmesinde, proses kinetiği çalışmalarında oldukça fazla kullanılmaktadır. Nanomalzemelerin şekil yapılarının farklılaşması, XRD deseninin yansımasının yoğunluğu, şekli ve pozisyonunun izlenmesiyle incelenebilmektedir [66].

Bu teknik, bir X-ışını demetinin kafesin kristal düzlemleri tarafından kırınım davranışından yararlanılarak katıların kristal yapısını belirlemek için kullanılır. Yaklaşık 30 Å 'den büyük bir kristalit boyutuna sahip kristalin katıları Braggs denklemi kullanılarak karakterize etmek için kullanılabilir. Yığın katalizörler dahil olmak üzere katalizörlerin hazırlanması ve karakterizasyonunda çok yararlı bir tekniktir [23].

Faz analizi, Bragg yasası tarafından yönetilen maddenin kristalleri tarafından X ışınlarının kırınımı olgusuna dayanır, Eş.2.9'da:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \qquad (2.9)$$

Daha küçük kristalitler hassasiyeti azaltacak kadar geniş çizgiler verdiğinden güvenilir veriler yalnızca 5 nm'ye kadar mümkündür. Bu yöntemin bir avantajı, numunenin ısıtılabilmesi ve reaktif atmosferlere maruz kalabilmesi ve dinamik koşullar sırasında

boyuttaki değişikliklerin gözlemlenebilmesidir. Uygun çizgi profili analizi kristalit boyutu dağılımlarını ölçer [24].

Kristalit boyutu, katalizde önemli bir parametredir. Aktif fazın dağılım kapsamını ve ayrıca reaktanta maruz kalan belirli kristal düzlemlerinin oranını yansıtır [23]. Kristalit boyutu (D, nm) Scherrer denklemi kullanılarak Eş. 2.10'da hesaplanır [6].

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta \qquad (2.10)$$

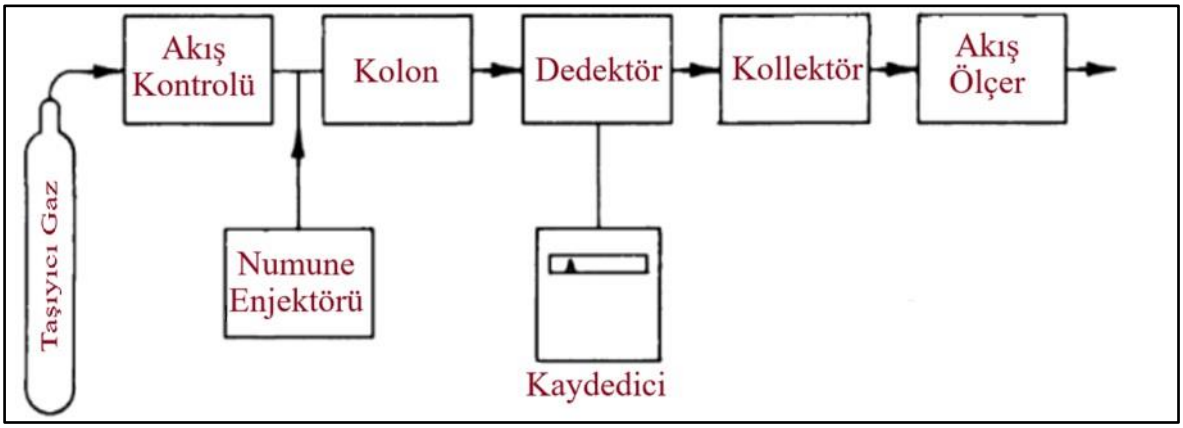
Burada şekil faktörü K (0,89), X-ışını dalga boyu λ (0,15406 nm), β radyan cinsinden düzeltilmiş en yüksek pik uzunluğunun yarısının genişliği (full width at half maximum, FWHM) ve θ derece cinsinden Bragg kırınım açısıdır [6].

2.7.3. Gaz kromatografisi (GC)

Gaz kromatografisi, uçucu bileşiklerin karışımlarının bileşenlerini ayırmak için kullanılan bir yöntemdir. Çoğu uygulamada, ayırmalar karışımın bir örneğinin her bir bileşeninin miktarını belirlemek ve tanımlamak için yapılır. Analizler genellikle 100 gramı geçmeyen miktarlardadır [67]. Gaz kromatografi cihazının şematik diyagramı Şekil 2.6'da verilmiştir. Sıkıştırılmış gaz tankından gelen taşıyıcı gaz önce bir kontrolöre geçer, bunun olağan amacı sabit bir gaz akışı sağlamaktır. Gaz daha sonra kolonun başlangıcına geçer, girişte analiz edilecek numunenin verilebileceği bir numune enjektörü bulunur. Taşıyıcı gaz daha sonra karışımın bileşenlerini kolondan geçirir. En uçta karışımın ayrı bileşenlerini tek tek ortaya çıktıkça tespit etmek olan bir dedektör bulunur [67].

Dedektörde karışımın herhangi bir bileşeninden kolayca ayırt edilebilen herhangi bir gaz taşıyıcı gaz olarak seçilebilir. Çoğu durumda helyum, argon, nitrojen veya hidrojen gibi gazlar kullanılır [67]. Akış kontrolleri, gazın belirli bir akış hızına izin veren gerçek akış kontrolleri olabilir veya kolona giriş basıncını kontrol eden basınç kontrolleri olabilir. Kolon genellikle sabit bir boğaz görevi gördüğünden, sabit bir giriş basıncı sabit bir akışı kendisi sağlayacaktır. Basınç kontrolleri akış kontrollerinden daha basittir ve daha yaygın olarak kullanılır [67].

Bir madde ne kadar uçucu ise, molekülleri taşıyıcı gazda o kadar fazla zaman hareket edecek ve böylece kolondan o kadar çabuk çıkacaktır. Bu şekilde her madde kolon içinde ayrılacak ve sonunda zamana göre ayrılmış olarak çıkacaktır. Enjeksiyondan çıkışa kadar geçen zamana tutulma süresi (retention time, Rt) denir ve her madde için belirli bir koşul kümesi altında karakteristiktir. Maddenin uçuculuğuna, kolonun sıcaklığına, uzunluğuna ve çapına bağlıdır. Birçok maddenin oda sıcaklığında elverişsiz derecede uzun bir tutulma süresi vardır ve bu, kolonun bir fırında ısıtılmasıyla aşılır. Kolondaki bileşenleri ayrı ayrı çıkacak şekilde ayırdıktan sonra, bunları tespit etmek ve ölçmek için bir yönteme ihtiyaç vardır. Genellikle iki tür dedektör kullanılır: termal iletkenlik ve alev iyonizasyonu. Termal iletkenlik dedektörleri (TCD'ler), kolondan çıkan gazın termal iletkenliğindeki değişikliklere dayanır. Saf helyum taşıyıcı gaz, sıcak bir tungsten-renyum filamentinin üzerinden geçer ve helyumun çok yüksek bir termal iletkenliği olduğundan soğumasına neden olur. Taşıyıcı gazla birlikte bir kimyasal madde ortaya çıktığında, soğuma daha az olur ve filamentin sıcaklığı yükselir. Çoğu metalde olduğu gibi, elektriksel direnci sıcaklıkla artar ve bu ölçülebilir ve kaydedilebilir [68].



Şekil 2.6. Analitik Gaz Kromatografisi Cihazının Şematik Diyagramı [67]

2.7.4. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Taramalı elektron mikroskopisi (SEM), nanoboyuttaki yapıların morfolojisi, kimyasal karakterizasyonlarının incelenmesi ve analizi için kullanılan araçların başında gelir. Bu teknik, numune yüzeyinin görüntülenmesi için, mikrografın tüm alanının odakta olduğu, büyük alan derinliğine sahip görüntüler sağlamak için kullanılabilir. SEM, numune yüzeyini düşük enerjili bir elektron demeti ile yani 1-30 keV ile tarayarak saçılan elektronları tespit ettikten sonra görüntüsünü oluşturur ve bu teknikle 3 boyutlu görüntüler

elde edilir. Ayrıca ince filmleri görüntülemek mümkündür [66]. SEM tekniği, TEM'den daha düşük çözünürlüğe sahiptir, genellikle 1 nm'nin üzerindedir [69].

Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS ya da EDX), incelenecek numunelerde bulunan elementlerin varlığı hakkında bilgi veren karakteristik X-ışınlarının oluşturulmasına dayanan biyolojik bilimler, mühendislik, teknoloji ve adli araştırmaların geniş bir yelpazesinde yaygın olarak uygulanan temel analiz tekniğidir ve nanopartikülleri tespit etmek için önemli araçtır. EDX, SEM ile birlikte kullanılır. Yüzeye yakın elemanların ve farklı konumlardaki miktarlarının analizini sağlayıp haritasını oluşturur [66].

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Metanın toplam oksidasyon reaksiyonunda oluşturulan literatür 1960'lı yıllardan başlayarak günümüzde de devam etmektedir. İncelenen çalışmalar seçilen katalizör ve desteğin sentez yöntemi, reaksiyon koşulları ve sonuçları özet halinde Çizelge 3.1'de verilmiştir.

3.1. Metanın Toplam Oksidasyonunda Literatürde Geçen Katalizörler

Anderson ve arkadaşları (1961), metanın toplam oksidasyonu için katalizörlerin aktivitesini karşılaştırmak amaçlı 30 katalizörü (%0,5 Pd, %0,5 Pt, %3,5 PdO, V_2O_5, Co_3O_4, CuO, Mn_2O_3 gibi) çöktürme, ayrışma ve ıslak emdirme yöntemleriyle sentezlemiştir. %1 CH_4, %15 Hava karışımı mikrokatalitik quartz reaktörde 5000 mg katalizörle 30 dakika aralıklarla 50°C arttırarak 600°C' ye kadar aktivasyon çalışması yapılmıştır. 450°C' de birinci dereceden reaksiyon aktivasyon enerjileri (kcal/mol) ve hız sabitlerinin karşılaştırılmasıyla (cc/cc-dakika) metallerin ve metal oksitlerin gram başına aktifliği sıralamasını Pt > Pd > Cr > Mn > Cu > Ce > Co > Fe > Ni > Ag şeklinde belirlenmiştir. Co_3O_4 katalizörü, hidrokarbonların oksidasyonunda en aktif tek bileşenli katalizör olmasına rağmen, alümina üzerine emdirmeyle $CoAl_2O_4$ oluşumu nedeniyle aktivitesi azalmıştır. Tam dönüşüm sıcaklığı alümina destekli Pd katalizöründe 300°C ve alümina destekli Pt ile destek kullanılmayan Co_3O_4 katalizörlerinde 400°C' dir [12].

Epling ve arkadaşları (1999), Pd katalizörünü Al_2O_3 ve ZrO_2 destekleriyle emdirme yöntemiyle sentezlemiştir. Pd yüklemesinin arttırılması ve bozunma çalışmaları yapılmıştır. Ağırlıkça %0,1'lik en küçük Pd yüklemesini içeren katalizörün %50 metan oksidasyonu dönüşüm sıcaklığı (T_{50}) 338°C olmaktadır. Pd yüklemesi ağırlıkça %10'a çıkarıldığında bu sıcaklık 234°C' ye düşmektedir. 250°C' de 50 saatlik bozunma çalışmaları sırasında Pd/ZrO_2 katalizörlerinin etkinliği reaksiyon koşulları boyunca değişmezken Pd/Al_2O_3 katalizörünün etkinliğinin başlangıçta artıp ve sonra azalmıştır. Pd/ZrO_2 katalizörleri, metanın katalitik oksidasyonu için hem aktivite hem de bozunma açısından Pd/Al_2O_3 katalizörlerinden üstün kabul edilmiştir [70].

Hurtado ve arkadaşları (2004) tarafından ticari bir $PdO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ katalizörünün deneysel metan oksidasyonu sonuçlarına Eley-Rideal, Langmuir-Hinshelwood ve Mars-van Krevelen modelleri uygulanmıştır. Reaksiyon ürünlerinin yavaş desorpsiyonunu dikkate alan bir Mars-van Krevelen modeli için en iyi uyum elde edilmiştir. Burlich-Stöer algoritması ile elde edilen integral reaktörün davranışının %40'tan düşük dönüşümler için benzetiminin integral reaktörün davranışını oldukça iyi tahmin ettiği verilmektedir [20].

Zhang ve arkadaşları (2008), HZSM-5 (Si/Al: 80) destekli Paladyum bazlı katalizörü emdirme ve iyon değişim yöntemleri kullanılarak hazırlamıştır. Metan adsorpsiyonundan sonraki asitlikler FTIR ile test edilmektedir. Pyridine FTIR analizi sonuçlarından emdirme yönteminin Brønsted asitliğinin iyon değişiminden büyük olduğu çıkarımı yapılmıştır. Islak beslemede emdirme yöntemiyle dönüşüm azalırken iyon değişimi yöntemiyle hazırlanan katalizör 100 saat boyunca %90'a yakın dönüşümler vermiştir. Deneysel sonuçlar, piridin tarafından erişilebilen Brønsted asit bölgelerinin, metanın Pd-HZSM-5 katalizörleri üzerine adsorpsiyonundan sonra azaldığı ve bunun güçlü Brønsted asit bölgelerinden metana proton transferine atfedilmektedir [71].

Stasinska ve diğerleri (2008), Al_2O_3 destek üzerine Paladyumu çift emdirme yöntemiyle biriktirerek Pd kristalit boyutunun aktiviteye etkisi incelenmiş. Sıcaklık programlı indirgeme deneylerde (TPR-CH_4), daha yüksek dağılmış paladyum katalizöründeki oksijen değişimi, daha büyük paladyum kristalitlerine sahip katalizörden daha kolay gerçekleşmiş ve bu yüksek dağılmış paladyum katalizörlerinde oksijen hareketliliğinin daha yüksek olduğu yorumlanmıştır. Ayrıca paladyum fazının küçük kristalitlerinden gelen daha yüksek miktarlarda kafes oksijenin metan oksidasyon reaksiyonunda yer alabileceğini öne sürmüşlerdir. Yüksek oksijen değişim aktivitesinin yüksek metan dönüşümlerine yol açtığı gösterilmiştir. Düşük konsantre metan-hava karışımlarının tamamen oksidasyonu için en iyi katalizörlerin küçük paladyum kristalitleri olduğu (< 6,6 nm) daha fazla sayıda Pd-PdO bölgesine sahip olmasından kaynaklanabileceği verilmiştir. Büyük paladyum kristalitlerinin, suyun varlığından daha önemli ölçüde etkilendiği ve su buharının Pd-PdO aktif bölgelerini bloke ettiği sonucuna varmışlardır [72].

Beck ve arkadaşları (2009), asetik asitle ön işlemden geçirilmiş $\gamma\text{-}Al_2O_3$ desteğinin ağırlıkça yaklaşık %0,75 Pt içeren Pt/SiO_2 üzerine ıslak emdirilmesiyle hazırlanan katalizörü incelenmiş ve çözeltideki nitrik asit konsantrasyonu arttığında, Pt

partiküllerinin ortalama boyutunun yükseldiği ve partikül dağılımının (%70'ten %40'a) düştüğünü, dağılımın düşmesi dönüşüm sayısını (TOF) arttırdığını aynı zamanda 380°C ile 500°C sıcaklık aralığında ilgili Arrhenius grafiklerindeki doğrusal azalma aktivasyon enerjisinin parçacık boyutuyla orantılı olarak azaldığını göstermişler. 1,3 nm ile 10 nm arasında değişen ortalama Platin parçacık boyutlarında devir frekanslarının incelendiğinde maksimum TOF değeri, yaklaşık 2 nm'lik ortalama Pt parçacık boyutlarına sahip katalizör için gözlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça Pt kristal boyutu artmıştır. Gözlenen güçlü boyut duyarlılığının, katalitik olarak aktif nanopartiküllerdeki metan oksidasyonunun aktivasyon enerjisinin boyut bağımlılığından kaynaklandığı söylenmiştir [73].

Onn ve arkadaşları (2015), katalizörün sinterlemesini önlemek amaçlı alümina destekli Paladyumu çöktürme yöntemiyle sentezlendikten sonra kararlılığı arttırmak amacıyla atomik katman çöktürme uygulanmış ve bir organometalik öncü olan TDMZ buharına maruz bırakmıştır (PdO-ZrO_2/Al_2O_3). Paladyumun dağılımı ve kalsinasyon sıcaklıklarının etkisi XRD ve TEM analizleriyle incelenmiştir. Sentez sonrası oksit filmin kalınlığının 1 nm'ye çıkarken katalizörün kütlesinin arttığı (%21) yüzey alanının düştüğü belirtilmiştir. Modifiye edilmemiş Pd/Al_2O_3'deki ölçülen katalizör başına metan molekülü dağılımı, ZrO_2-PdO/Al_2O_3 katalizörlerinde belirlenen daha yüksek gelmiştir. ZrO_2 filminin Al_2O_3 üzerindeki varlığı Pd parçacıklarını termal olarak kararlı hale getirdiği öne sürülmüştür [74].

Miller ve arkadaşları (2015), Pd katalizörünü Al_2O_3, ZrO_2-CeO_2 ve CeO_2 destekleriyle emdirme yöntemi kullanarak sentezlemiş, sıcaklık programlı reaksiyon deneylerinde (TPRx) metan oksidasyonu için aktivitelerini ölçmüş ve karakterizasyon yöntemlerinden X-ışını kırınımı (XRD) ile katalizörlerin yapılarını, sıcaklık programlı indirgeme (TPR) ve oksidasyon (TPO) ile yüzey kimyalarını belirlenmiştir. Aktivite, katalizör yüzeyindeki PdO-Pd* aktif yer çiftlerinin bağıl yoğunluğuyla ve bu da A (frekans faktörü) ile ilişkilendirilmiştir. Pd/CeO_2 gibi düşük aktiviteli (düşük A) katalizörlerdeki PdO, indirgemeye karşı nispeten dirençli olduğu, yer çifti Pd* eşinin oluşumunun zor olduğu ve oluşabilen yer çifti sayısının düşük olduğu anlamına geldiği söylenmiştir ve TPR sonuçları bu görüşü desteklendiği bildirilmektedir. Ancak CeO_2 destekli katalizörler, daha az aktif bulunmuş ve reaksiyon döngüsü sayısı arttıkça aktivite kaybı sergilemiştir [75].

Osman ve arkadaşları (2016), düşük sıcaklıkta metanın toplam oksidasyonunda kararlığı arttırmak adına Pd, Pt içeren bimetalik katalizör, oksijen hareketliliği için TiO_2 ve asidik destek olarak alümina ve HZSM-5 zeolitini seçmiştir. Zeolit desteğindeki asit bölgelerinin sayısı, yüzeye adsorbe edilen Pd'un redoks davranışını kontrol edebildiğinden elektrofilikliğin katalizör aktivitesi üzerindeki rolü araştırılmıştır. Bu amaçla SiO_2:Al_2O_3 oranı 23 ve 80 olan HZSM-5'lerle hazırlanan katalizörde daha güçlü asit bölgeleri içeren zeolit (Si/Al: 80) üzerinde hazırlanan katalizörün önemli ölçüde aktif olduğunu gösterilmiştir [19].

Kumar ve arkadaşları (2017), alümina üzerinde farklı kobalt yüklemesine sahip dokuz katalizörü tortulaşmayla çöktürme yöntemi ile hazırlamıştır. Reaksiyonda kobalt yüklemesinin katalizörlerin morfolojisini ve katalitik performansı büyük ölçüde etkilediği düşünülmektedir. Ağırlıkça %30 Co içeren katalizör en düşük performansı sunmuştur. Alümina üzerinde ağırlıkça %18 kobalt içeren Co/γ-Al_2O_3 katalizör 490°C' de en yüksek aktivite sergilemiştir, bu durum kobaltın alümina üzerinde düzgün dağılmasına atfedilmektedir. XRD analizlerinde %19 Co içeren katalizörün bir tepe dışında hiçbir güçlü tepe bulunulmazken, %18 Co içeren katalizörün birkaç tepeye rastlanılmıştır [14].

Kim ve arkadaşları (2019), katalitik metan yanmasında Pd/ZrO_2 katalizörlerinin kalsinasyon sıcaklığını 500-900°C arasında değiştirerek çalışmıştır. Hazırlanan destekler saf bir tetragonal kristal faz (JCPDS#50-1089) sergilemiş ve bu yapı kullanılan kalsinasyon sıcaklığından bağımsız olarak Pd emdirme işleminden sonra bile korunmuştur. Bunun nedeni daha yüksek yaşlandırma sıcaklıkları ve daha uzun yaşlandırma sürelerinden kaynaklanan küçük parçacık boyutunun dengeleyici etkisine yorulmuştur. PdO ve Pd'ye karşılık gelen kırınım tepeleri tüm örneklerde olmaması ya emdirilmiş Pd türlerinin ya yetersiz miktarlarda (yani %1 ağırlıkça) mevcut olduğuna ya da XRD ile tespit edilemeyecek kadar yüksek oranda dağıldığına (yani küçük kristalitler şeklinde) bağlanmıştır. Yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında Pd dağılımı azalırken kristal boyutu artmış ancak dönüşüm azalmıştır [6].

Zhang ve arkadaşları (2020), hem H_2O hem de SO_2'nin mevcut olduğu motor egzoz gazı koşulları altında CH_4 oksidasyonunda ZSM-5 (Si/Al: 140) destekli Rh katalizörünü emdirme yöntemiyle hazırlamıştır. Sıcaklık programlı desorpsiyon (TPD) analizinde bu katalizörün performansının sıcaklığa ve SO_2 konsantrasyonuna bağlı olduğu, düşük

sıcaklık ve yüksek konsantrasyonda katalizörün deaktive olduğunu bulunmuştur. Katalizörler 600°C' de 2 saat N_2 gazı, %10 H_2 içeren N_2 gazı ve SO_2 içermeyen reaksiyon gazı gibi atmosferlerde rejenere edilerek performansları arttırılmıştır. Aktivitelerin %80'lere varan geri kazanımlarında ana parametrenin rejenerasyon atmosferi yerine sıcaklık olduğu ifade edilmiştir [13].

Torralba ve arkadaşları (2021), Pt/ZrO_2 katalizörünün dönüşüm performansını 1-3-6 katalitik çevrimde SO_2 olan ve olmayan koşullarda çalışmıştır. XPS analizinde $Pt\text{-}ZrO_2$ katalizörünün arayüzünde dipolar yapıda kararlı Pt^{2+}-Pt^{4+} ve Pt^{2+}-Zr^{4+} bifonksiyonel katalitik bölgelerinin oluşu, C-H bağ enerjisini düşürmüş ve adsorbe edilen CH_4'teki ilk hidrojenin ayrılmasını kolaylaştırmıştır. Katalizörün daha yüksek bir dipolar elektrik potansiyeli sunan Pt^{2+}-Zr^{4+} dipolar bölgelerinde kükürt zehirlenmesi oluşmuştur. Deaktivite çalışmalarında SO_2'ye yüksek dayanım ve SO_2'siz koşullara yakın tam dönüşüm sıcaklıkları vermiştir [76].

Palella ve arkadaşları (2021), redoks çöktürme yoluyla hazırlanan bir dizi $MnCeO_x$ ($0{,}10 < x < 0{,}75$) nano-yapılı kompozit katalizörü mikroreaktöre yerleştirmiş ve katalitik davranışını izlemiştir. Katalizörler, katalizör bileşiminden neredeyse bağımsız olarak benzer aktivasyon enerjisi değerleri (Ea = 113-126 kJ/mol) göstermiştir. XRD analizinde Seryum bileşikleri kübik kristal simetrisinde (yaklaşık 5-20 nm) olduğu ve Manganez yükünün artmasıyla birlikte Seryum bileşiklerinin kristal kafesinin daraldığı belirtilmiştir [77].

Boucly ve arkadaşları (2022), alümina destekli Paladyum katalizörlerde, Pd^{2+}'ye (PdO içinde) bilinen enerjiden daha yüksek bir Pd 3d bağlanma enerjisi gösteren paladyum türlerinin varlığına adatomlar adı vermiştir. APXPS analizlerinde dört Paladyum türünün varlığı gösterilmiştir: metalik Paladyum (MPd), yüzey Paladyum oksit (SPdO), yığın Paladyum oksit (PdO) ve alümina ile etkileşimle stabilize edilen Paladyum adatomlarına atanan yüksek bağlanma enerjili bir Paladyum. STEM ölçümleri, nanopartiküllerin iyi dağılmış ve ortalama olarak küçük boyutta olduğunu göstermiştir. Su olmadan gerçekleştirildiğinde 250°C' de Paladyum adatomların niceliksel olarak indirgenmeleri nedeniyle PdO'dan daha fazla indirgenmeye duyarlı bulunmuştur ve bu da bu türün metana karşı daha aktif olduğuna bağlanmıştır. Sulu ortam deneylerinde Paladyum adatomlarının fraksiyonunun kararlılığı, suyun en aktif katyonik bölgelerin oluşumunu engelleme

eğiliminde olmuştur. 450°C' de ve oksijen uzaklaştırıldıktan sonra, Paladyum adatomlarının fraksiyonu sonunda PdO'nunkiyle birlikte azalmaya başlamış ve bu da metan aktivasyonunun artık su tarafından zehirlenmediğine yorulmuştur [17].

Amairia ve arkadaşları (2023), metan yanmasına yönelik Pd bazlı malzemeler için aktif türlerin daha iyi dağılmasına yol açabilecek Pd/Al_2O_3-ZrO_2 malzemelerinin dokusal özelliklerini geliştirmek amaçlı Al_2O_3-ZrO_2 aerojel ve kserojel formunda katalizörler üzerine çalışmıştır. Pd'nin kristalinitesi, parçacık boyutu ve dispersiyonunu belirlemede HRTEM, XPS ayrıca N_2 adsorpsiyonu, X-ışını kırınımı, Pd dispersiyonu dinamik darbeli hidrojen kemisorpsiyon tekniği karakterizasyonda kullanılmıştır. Paladyum aerojellere desteklendiğinde, türetilen katalizörlerin özgül yüzey alanı, Zirkonyum içeriğinden bağımsız olarak önemli ölçüde daha yüksek olmuş süperkritik kurutmanında etkisiyle aaerojellerin kserojellere kıyasla mükemmel termal kararlılıkta sergilediği vurgulanmıştır. Pd parçacık boyutu, aerojellere göre kserojel katalizörlerinde daha büyük bulunmuştur, bu da daha düşük maruz kalan metalik yüzey alanı ile sonuçlanmıştır. Süperkritik kurutmanın ve Zr içeriğinin artırılmasının PdO'nun termal kararlılığını iyileştirmiştir. Ağırlıkça %2 Zr yüklemesi ile en iyi performans gösteren katalizör (Pd kristal boyutu 3,7 nm olan) T_{90}'a 360°C' de ulaşmıştır [16].

Wu ve arkadaşları (2024), metan oksidasyonunda bor nitrür nanotabaka (2D hekzagonal bor nitrür (h-BN), BNNS) destekli Co_3O_4 katalizörünü sol-jel metoduyla hazırlamış ve sabit yataklı reaktörde aktivasyon çalışmaları yapmıştır. Co_3O_4 katalizörü 378°C' de, Co_3O_4/BNNS ise 366°C' de T_{90} vermiştir. Aynı zamanda %3 H_2O varlığında da katalizör deaktivasyonunu incelenilmiş ve ilk 10 saatte dönüşüm %90'dan %81'e düşüp daha sonra sabit kalmıştır. Bu aktivite bozunmasının TEM görüntülerinden Co_3O_4'ün yüzeyinde ince bir BO_x üst tabakası oluşturan oksidasyon atmosferi tarafından indüklenen güçlü metal ve destek etkileşiminden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Hidrofobik yüzey ve iyi ısı iletkenliğine sahip bor nitrür nanotabakanın (BNNS) spinel kobalt oksit (Co_3O_4) katalizörün termal kararlılığını arttırdığı gösterilmiştir [78].

Zhang ve arkadaşları (2024), Ag bazlı katalizörler üzerin metan oksidasyonunda etkinliğini araştırmak üzere Ag yüklenen atom katkılı Co_3O_4 katalizörlerini incelemiştir. Karakterize etmede; Raman spektrumu, SEM, TEM, XRD ve BET analizi, elektronik yapılarını XPS ve redoks davranışlarını anlamada H_2-TPR ve O_2-TPD analizleri değerlendirilmiştir.

Raman spektrumunda görülen beş farklı sinyal tepesinden biri olan A_{1g}'de kayma görülen Ag/Co_2NiOx ve Ag/Co_2CuOx katalizörlerinde kusurlu kafes yapılarının Ag'nin dağılmasının kolaylaştırmıştır. Ag ile Co_2CuOx yüzeyi arasında görülen olumsuz etkileşimler, metal bölgelerinde bir azalmaya ve indirgenebilirliğinin zayıflamasına yol açmış. XPS analizinde daha yüksek yüzey adsorbe edilmiş oksijen türleri ve oksijen kusurları varlığını gösteren Ag/Co_2NiOx katalitik performansı en yüksek olan katalizör olarak bulunmuştur [79].

Tan ve arkadaşları (2024), emdirme yöntemiyle hazırlanan farklı Pd yüklemelerine sahip Pd/CeO_2 katalizörlerinin suya dayanımını çalışmıştır. XRD ve HR-TEM ile farklı yüklemelere sahip katalizörlerin (kütlece %0,4 ile %4 arasında) yapı ve parçacık boyutu dağılımının temelde aynı kaldığı görülmüştür. Pd yüzdesi düşük olan (%0,4) katalizör su varlığında Pd ve CeO_2 arasındaki oksijen taşmasının bastırılmasından dolayı önemli ölçüde daha düşük aktivite ve su toleransı göstermediği paylaşılmaktadır. H_2-TPR, CH_4'ün sıcaklık programlı yüzey reaksiyonu (CH_4-TPSR), CO-DRIFT'ler ve XPS ile deaktivasyon mekanizmaları araştırılmıştır. 2Pd/CeO_2 katalizörünün 0,4 Pd/CeO_2 katalizörlerininkinden daha düşük bir sıcaklıkta CO_2 ürettiği bulunmuştur. %4 H_2O varlığında aktivasyon testlerinde öncesinde ve sonrasında 0,4 Pd/CeO_2 ve 2 Pd/CeO_2 katalizörleri üzerinde CH_4-TPSR gerçekleştirilmiş ve yoğunluk azalmasına bağlı inhibisyon tespit edilmektedir [80].

Zhao ve arkadaşları (2024), çubuk, oktahedral ve kübik morfolojilere sahip farklı morfolojilerdeki CeO_2 destekli Pd katalizörlerin elektrik alanındaki katalitik davranışlarını incelemiştir. Elektrik alanındaki reaksiyon mekanizması ve yapısı XRD, BET, XPS, H_2-TPR, TEM ve yerinde DRIFT'ler ile araştırılmıştır. CeO_2-kübik ve CeO_2-çubuk yüzeyinde nispeten düşük aktiviteye sahip Pd türleri esas olarak Pd^{2+} ve Pd^{4+} formunda, Pd/CeO_2-oktahedral yüzeyindeki Pd^0 ve Pd^{2+} katalitik döngüde CH_4 oksidasyonu için daha uygun ve Pd^{4+} metan oksidasyonu için etkisiz bulunmuştur. DRIFT sonuçları, çubuk yapıya sahip CeO_2'nin (110) aktif bir kısıtlayıcı kristal düzlemi olduğunu göstermektedir. H_2-TPR analizine göre, Pd/CeO_2-kübik belirgin bir hidrojen taşmasına sahip olmuş H göçünün Pd bölgesinden CeO_2 yüzeyine doğru olması metan oksidasyonu için daha elverişli olduğunu kanıtlanmış. CeO_2 yüzeyindeki Pd'nin geometrik veya elektronik özelliklerini etkilenmiş ve bunun sonucunda Pd/CeO_2 performans farkının ortaya çıkmıştır (oktahedral (111) > kübik (100) > çubuk (110)) [81].

Zhang ve arkadaşları (2025), beta zeolit (Si/Al oranı: 277) destekli Pd/Ce-beta ve Pd/Zr-beta katalizörlerini metanın katalitik oksidasyonunda kullanmıştır. Emdirme yönteminden sonra yaşlanma katalizörlerde aktivite kaybına yol açmıştır. Katalizörün yapısı ile özellikleri arasındaki ilişkiyi açıklamak için XRD, XPS, O_2-TPO, H_2-TPR, TEM ve diğer karakterizasyonlar kullanmıştır. Pd-Zr'nin etkileşim gücü, Pd-zeolit etkileşimine yakınken, Zr'nin eklenmesi Pd^{2+} türlerinin konsantrasyonunu artırmıştır. Zirkonyum katkısı Pd^{2+} ve Pd^0 arasındaki PdO döngüsünü de hızlandırmış ve böylece yüksek oranda aktif Pd^{2+} türü sürdürmesini sağlamıştır. Bu bulgular, Zr katkılamasının hem katalizörün aktivitesini hem de kararlılığını önemli ölçüde artırdığını göstermiştir. ICP-OES analizindeki oranlara göre aktivite sıralaması Pd-6,8Zr/beta > Pd-8,6Ce/beta şeklindedir. Seryum katkısı zeolit kanallarına girme eğiliminde olmuş, Pd-Ce etkileşimini ve Pd-O bağını yoğunlaştırmış, inaktif bir Pd^{4+} fazının oluşumunu destekleyerek PdOx'in indirgenebilirliğini engellemiştir [82].

Çizelge 3.1. Metanın toplam oksidasyonu için geliştirilen katalizörler

Referans	Katalizör ve Destek	Sentez Yöntemi	Reaksiyon Koşulları	Sonuçlar
Anderson ve arkadaşları (1961) [12]	%0,5 Pd %0,5 Pt %7,2 Co içeren Co_3O_4	Islak Emdirme	$m_{katalizör}$: 5000 mg, P:1 atm, %1 CH_4, %15 Hava, Mikrokatalitik Quartz Reaktör, GHSV: 60000 SCFH/CF, T: 600°C' ye kadar	450°C' de birinci dereceden reaksiyon verileri için aktiflik sıralaması: Pt > Pd > Cr > Mn > Cu > Ce > Co > Fe > Ni > Ag şeklindedir. T_{100}: 300°C (Pd-Al_2O_3), T_{100}: 400°C (desteksiz CO_3O_4 ve Pt-Al_2O_3) şeklindedir.
Epling ve arkadaşları (1999) [70]	%5 Pd içeren Pd/ZrO_2	Islak Emdirme	$m_{katalizör}$: 100 mg, P:16 psig (~1,5 atm), %20,8 CH_4, %9,6 O_2, %89,6 N_2, İntegral Reaktör, Gaz Akış Hızı: 31 $cm^3 \cdot dak^{-1}$, T: 450°C' ye kadar	110°C, 280°C, 500°C ve 800°C kalsinasyon sıcaklıklarından 110°C ve 280°C' nin 250°C 'in üzerindeki reaktör çalışma sıcaklıkları için reaksiyon verimi daha yüksektir. 280°C' de kalsine edilen katalizörde T_{50}: 253°C şeklindedir (S_{BET}: 24,5 m^2/g).
Hurtado ve arkadaşları (2004) [20]	%0,5 PdO içeren PdO/γ-Al_2O_3	Hidrotermal	$m_{katalizör}$: 150 mg, P:1 ± 0,3 bar, Kuru: %2,5 CH_4, N_2, O_2, Islak, Sabit Yataklı Reaktör, GHSV: 500 h^{-1}, T: 240-400°C	Eley-Rideal, Langmuir-Hinshelwood ve Mars-van Krevelen modelleri %10 ve %40 dönüşüm aralıklarında deneysel sonuçlara uygulanmıştır.

Çizelge 3.1. (devam) Metanın toplam oksidasyonu için geliştirilen katalizörler

Zhang ve arkadaşları (2008) [71]	%0,55 Pd içeren Pd-HZSM-5 (Si/Al: 80)	Emdirme ve iyon değişimi	$m_{katalizör}$: 1000 mg, P: 1 atm, %0,2 CH_4, %2 O_2, N_2, Sabit Yataklı Quartz Reaktör, GHSV: 36000 h^{-1}, T: 200-460°C	Emdirmeyle sentezlenen katalizörün (S_{BET}: 346 m^2/g, T_{10}: 277°C, T_{90}: 374°C) Brønsted asitliğinin iyon değişiminden (S_{BET}: 344 m^2/g, T_{10}: 435°C, T_{90}: 337°C) büyük olduğu çıkarımı yapılmıştır.
Stasinska ve arkadaşları (2008) [72]	%0,30-0,38 Pd içeren Pd/Al_2O_3	Çift Emdirme	$m_{katalizör}$: 200 mg, P: 1 atm, Kuru: %2 CH_4, %20 O_2, N_2, Islak: %0-%20 H_2O, Quartz Reaktör, GHSV: 90000 $cm^3/(g \cdot h)$, T: ~ 650°C	Küçük paladyum kristalitlerine (< 6,6 nm) sahip olanlar en iyi katalizörler olarak verilmiştir (S_{BET}: 39 m^2/g, Kuru, T_{100}: 505°C).
Beck ve arkadaşları (2009) [73]	%0,75 Pt içeren Pt/γ-Al_2O_3	Islak Emdirme	$m_{katalizör}$: 1 000 mg, P: 1 atm, %1 CH_4, %20,8 O_2, N_2 ve %0,5 CH_4, %0,5 CO_2, %1 H_2O, %19,8 O_2, Çelik Akış-Sirkülasyon Reaktörü, T: 380-500°C	İncelenen reaksiyonun kuvvetle boyuta duyarlı olduğu bulunmuştur. Ortalama partikül boyutları yaklaşık 2 nm olan kısmen oksitlenmiş platin içeren katalizörler için maksimum TOF değeri gözlenir.
Onn ve arkadaşları (2015) [74]	%1 Pd içeren PdO-ZrO_2/Al_2O_3, PdO-Al_2O_3	Çöktürme, Atomik Katman Çöktürme	$m_{katalizör}$: 100 mg, P: 1 atm, %0,5 CH_4, %5 O_2, He, Sabit Yataklı Quartz Reaktör, Akış Oranı: 100 $mL \cdot dak^{-1}$, T: 500-600°C	Modifiye edilmemiş Pd/Al_2O_3 katalizöründeki (S_{BET}: 66 m^2/g) ölçülen metan dağılımları, ZrO_2-PdO/Al_2O_3 (S_{BET}: 66 m^2/g) katalizörlerinde ölçülenden daha yüksektir ve kalsinasyon sıcaklığındaki artış bu katalizörün aktivitesini de olumlu etkilemiştir.
Miller ve arkadaşları (2015) [75]	%1 Pd içeren Pd/Al_2O_3 Pd/ZrO_2-CeO_2, Pd/CeO_2	Emdirme	$m_{katalizör}$: 100-200 mg, P: 1 atm, %2 CH_4-Hava Karışımı, Sabit Yataklı U-tüp Quartz Reaktör, T: 50-600°C	CeO_2 destekli katalizörler daha az aktif bulunmuş ve aktivite sırası kinetik Pd/Al > Pd/ZrCe > Pd/Ce şeklindedir. Pd/Al_2O_3 ve Pd/ZrO_2-CeO_2 T_{30}: ~600°C; Pd/CeO_2 ise T_{12}: 600°C.
Osman ve arkadaşları (2016) [19]	Bimetalik %0,2 Pt ve %0,5 Pd Destekler: η-Al_2O_3, HZSM-5, TiO_2	Islak Emdirme, Öğütme ve Sonikasyon	$m_{katalizör}$: 50 mg, P:1 atm, %0,5 CH_4, %10 O_2, %5 Ne, %84,5 Ar, Paslanmaz Çelik Sabit Yataklı Reaktör, GHSV: 100000 $mL \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, T: 200-500°C	Monometalik katalizörlere göre düşük sıcaklıkta dönüşüm eldesi Si/Al: 80 olan HZSM-5 (T_{10}: 208°C) 23 olandan (T_{10}: 226°C) daha aktif bulunmuştur. TiO_2 yüklemesi arttırıldıkça daha yüksek dönüşümler izlenmiş, TiO_2 yüzey alanını azaltırken gözenek hacmini arttırmıştır.
Kumar ve arkadaşları (2017) [14]	%10-30 Co γ-Al_2O_3	Tortulaşma ile Çöktürme	$m_{katalizör}$: 500 mg, P:1 atm, CH_4: 1,5 $mL \cdot dak^{-1}$, Hava 148,5 $mL \cdot dak^{-1}$, Sabit Yataklı Borusal Akışlı Reaktör, T: 200-600°C	%18 Co/γ-Al_2O_3 içeren katalizör en iyi katalitik performansı vermiştir (T_{100}: 490°C). Test edilen numunelerin katalitik aktivitesi ağırlıkça yüzdelerine göre: Co (18 > 19 > 20 > 21 > 17 > 15 > 25 > 10 > 30 şeklindedir.
Kim ve arkadaşları (2019) [6]	%1 Pd içeren Pd/ZrO_2	Islak Emdirme	$m_{katalizör}$: 100 mg, P:1 atm, Kuru: %0,1 CH_4, %3,15 O_2, N_2, Islak: %10 H_2O, Quartz Sabit Yataklı Reaktör, GHSV: 240000 $cm^3 \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, T: 300-550°C	Kuru ve ıslak şartlarda 700°C' de kalsine olmuş katalizörün aktivitesi (T_{50}: 433°C) 900°C' de kalsine olandan daha yüksek (T_{50}: 553°C) hatta 15 saat sonrasında %97,2 dönüşüm göstermektedir.

Çizelge 3.1 (devam) Metanın toplam oksidasyonu için geliştirilen katalizörler

Zhang ve arkadaşları (2020) [13]	%1, 2 ve 4 Rh içeren Rh/ZSM-5 (SiO_2/Al_2O_3=280)	Emdirme	$m_{katalizör}$: 120 mg, P: 1 atm, %5 CH_4, N_2, O_2, Quartz Sabit Yataklı Borusal Akış Reaktörü, T: 250-600°C	%2 Rh ve %4 Rh içeren numuneler arasındaki aktivite benzerlik göstermektedir. H_2O ve SO_2 yokluğunda T_{100}: 450°C' de gözlemlenmiştir.
Torralba ve arkadaşları (2021) [76]	%1 Pt içeren Pt/ZrO_2	Emdirme	$m_{katalizör}$: 200 mg, P: 1 atm, %0,2 CH_4, %10 O_2, N_2, %0,02 SO_2, Sürekli akışlı Borusal Quartz Reaktör, Gaz Akış Hızı:100 mL·dak^{-1}, T: 25-500°C	Uv-Vis analizinde, SO_2'li ve SO_2'siz, başlangıç ve oksidasyon döngülerinde kullanılan katalizör aynı emilim sinyallerini vermiş. İki durumda da yakın tam dönüşüm sıcaklıkları vermiştir. SO_2'siz: T_{50}: 369°C; T_{100}: 497°C
Palella ve arkadaşları (2021) [77]	$MnCeO_x$ (0,10 <x<0,75) nano-yapılı kompozit	Redoks Çöktürme	$m_{katalizör}$: 100 mg, P: 1 atm, CH_4:O_2:He=1:4:95; Mikroreaktör, GHSV: 30000 h^{-1}, T: 200-700°C	Katalizör aktivitesi aşağıdaki gibi Mn-Ce oranıyla azalmaktadır: MC(1:3) > MC(3:4) > MC(1:1) > MC(2:1) > MC(5:1) > MC(10:1). Mn:Ce=1:3 500°C' de X_{CH4}: 57 ve T_{100}: 625°C. Katalizörler benzer aktivasyon enerjisi değerleri göstermiştir (Ea: 113-126 kJ/mol). 600°C' de kalsine edilen katalizörlerin yüzey alanı Seryum içeriğinin artmasıyla birlikte artar ($S_{BET, MC(1:3)}$= 179 m^2/g).
Boucly ve arkadaşları (2022) [17]	%1 Pd içeren Pd/γ-Al_2O_3	Islak Emdirme	$m_{katalizör}$: 100 mg, P: 1 atm, %0,5 CH_4, %2 O_2, Ar, %4 H_2O, Borusal Akışlı Reaktör, GHSV: 90 L·h^{-1}·g^{-1}, T: 150-600°C	XPS analizinde Pd 3d bağlanma enerjisi gösteren paladyum türlerinin varlığına adatomlar adı verilmiştir. APXPS, dört paladyum türünün varlığını gösterir. T_{80}: 440°C' de, su varlığında ise T_{80}: 500°C' de gözlemlenmiştir.
Amairia ve arkadaşları (2023) [16]	%0,5 Pd içeren Pd/Al_2O_3-ZrO_2	Islak Emdirme, Sol-jel	$m_{katalizör}$: 100 mg, P: 1 atm, %1 CH_4, %4 O_2, He Mikroreaktör, Toplam Gaz Akış Hızı: 6 L·h^{-1}, T: 200-500°C	Aerojel kserojellere kıyasla daha iyi termal kararlılığa sahip ayrıca Pd parçacık boyutu da büyük bulunmuş. T_{90}: 360°C' de gözlemlenmiştir.
Wu ve arkadaşları (2024) [78]	Bor nitrür nanotabaka (BNNS) destekli Co_3O_4	Hidrotermal, Sol-jel	$m_{katalizör}$:-, P: 1 atm, %2 CH_4, %20 O_2, Ar, Sabit Yataklı Reaktör, Toplam Gaz Akış Hızı: 66 mL·dak^{-1}, GHSV: 40000 mL·g^{-1}·h^{-1}, T: ~400°C	TEM görüntülerinden Co_3O_4'ün yüzeyinde ince bir BO_x üst tabakası oluşturan güçlü metal ve destek etkileşimi deaktivasyona bağlanmıştır. $T_{90,Co3O4}$: 378°C $T_{90,Co3O4/BNNS}$: 366°C
Zhang ve arkadaşları (2024) [79]	Ag/Co_3O_4 MOx (M: Ni, Cu) Ag/Co_3O_4 NiO_x Ag/Co_3O_4 Ag/Co_3O_4 CuO_x	Hidrotermal	$m_{katalizör}$: 50 mg, P: 1 atm, %1 CH_4, %20 O_2, N_2 , Akış hızı: 50 mL·dak^{-1}, Sabit Yataklı Reaktör, GHSV: 60000 mL·g^{-1}·h^{-1}, T: ~400°C	XPS analiziyle, yüzeyde adsorbe edilmiş oksijen türleri daha yüksek ve oksijen kusurları varlığını gösteren Ag/Co_2NiOx katalizörünün katalitik performansı en yüksek olmuştur. T_{50}: 307°C; T_{90}: 372°C

Çizelge 3.1. (devam) Metanın toplam oksidasyonu için geliştirilen katalizörler

Tan ve arkadaşları (2024) [80]	%0,4-2-4 Pd içeren Pd/CeO_2	Emdirme	$m_{katalizör}$: 100 mg, P:0,1 MPa, Kuru: %0,5 CH_4, %2 O_2, He, Islak: %4 H_2O Sabit Yataklı Akış Reaktörü, GHSV: 240000 - 2 400 000 $mL \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, T: 200-650°C	Farklı yüklemelere sahip katalizörlerin (kütlece %0,4 ile %4 arasında) yapı ve parçacık boyutu dağılımının temelde aynı ancak kuru şartlarda %2 Pd içeren Pd/CeO_2 (T_{50}: 464°C) ıslak şartlarda %4 Pd içeren $4Pd/CeO_2$ iyi aktivite vermiştir (T_{50}: 494°C).
Zhao ve arkadaşları (2024) [81]	%1 Pd içeren Pd/CeO_2	Hidrotermal	$m_{katalizör}$: 100 mg, P: Mutlak Basınç (1,01105 Pa), Kuru: CH_4, Islak: %10 H_2O, U-tüp Quartz Reaktör, Gaz Akış Hızı: 30 $mL \cdot dak^{-1}$, GHSV: 50000 $mL \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, T: 200-500°C	CeO_2 yüzeyindeki Paladyumun geometrik veya elektronik özellikleri etkilenmiş ve bunun sonucunda Pd/CeO_2 performans farkının ortaya çıkmıştır (oktahedral (111) > kübik (100) > çubuk (110)). Pd/CeO_2-oktahedral yüzeyindeki Pd^0 ve Pd^{2+} katalitik döngüde CH_4 oksidasyonu için daha uygun ve Pd^{4+} metan oksidasyonu için etkisiz bulunmuştur.
Zhang ve arkadaşları (2025) [82]	%1 Pd içeren Pd/beta, Pd/8,6Ce-beta, Pd/6,8Zr-beta	Islak Emdirme, Hidrotermal Yaşlandırma	$m_{katalizör}$: 200 mg, P: 1 atm, 1000 ppm CH_4, %3,5 O_2, %10 H_2O, %6 CO_2, N_2, Sabit Yataklı Sürekli Akış Quartz Reaktör, Toplam Gaz Akış Hızı: 1000 $mL \cdot dak^{-1}$, WHSV: 300000 $mL \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, T: 200-550°C	Seryum katkısı zeolit kanallarına girme eğiliminde olmuş, Pd-Ce etkileşimini ve Pd-O bağını yoğunlaştırmış, inaktif bir Pd^{4+} fazının oluşumunu destekleyerek PdOx'in indirgenebilirliğini engellemiştir. Zr katkısının hem katalizörün aktivitesini hem de kararlılığını önemli ölçüde artırmıştır. Aktivite sıralaması Pd-6,8Zr/beta > Pd-8,6Ce/beta şeklindedir (T_{50}: 463°C ve 417°C).

4. ÇALIŞMANIN AMACI

Zayıf yanmalı doğal gaz motorlarının ve çift yakıtlı motorların popülaritesi, doğal gaz ve biyogazın dizel veya benzinli motorlara göre nispeten daha düşük miktarda CO_2 yayması, düşük maliyetleri ve yüksek bulunabilirliği nedeniyle hızla artmaktadır [76]. Bu projenin amacı, doğal gazlı araçların egzozlardaki seyreltik metanı düşük sıcaklarda okside edip uzaklaştırmak için gelişmiş bir katalizör geliştirmektir. Katalizör, kendisi kalıcı olarak reaksiyona dahil olmadan, bir kimyasal reaksiyonun dengeye yaklaşma hızını artıran bir maddedir [24]. Paladyum bazlı katalizörler 450°C' nin üzerindeki sıcaklıklarda sinterlenir ve daha düşük sıcaklıklarda ($T < 450°C$) doğal gazlı araçlarının egzozunda konsantrasyonu yüksek olan su tarafından zehirlenir [17]. Paladyum katalizörünün performansını arttırmak amaçlı; partiküllerin toplanmasını önleyerek yüksek yüzey alanlı katalizör için CTAB katyonik yüzey aktif maddesi, termal koşullara dayanım ve aktivite için iki farklı yapıdaki zeolit türü Zeolit 13X ve SAPO-34, yüksek sıcaklıklarda sinterlenmeye karşı ZrO_2, reaksiyonda oksijen mobilitesini arttırmak için CeO_2 güçlendiricisi seçilerek düşük sıcaklıkta metan oksidasyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Katalizörler yüzey aktif maddeli ve yüzey aktifsiz hidrotermal sentezle üretilir. Belirlenen sıcaklıkta kalsine edilen katalizörler üzerinden karakterizasyon çalışmaları ve metanın toplam oksidasyonu için katalitik aktivite çalışmaları gerçekleştirilir. Katalizörler deneysel yöntem de belirtilen kombinasyonlarda sentezlenerek her bileşenin aktiviteye olan katkısı belirlenir. Yapılan literatür çalışmaları sonucu metanın toplam oksidasyonu reaksiyonunda yüzey aktif madde ile düşük Si/Al oranına sahip SAPO-34 ve Zeolit 13X'in katalizör desteğinin oksidasyonuna etkisinin incelenmediği görülmüştür. Metanın tam yanması aktivite çalışmaları hacmen %1 CH_4, %21 O_2 kalanı He olan besleme gaz akımı altında quartz cam reaktörde 25 mg katalizör üzerinden 100-600°C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla N_2 Fizisorpsiyon, XRD, SEM-EDS analizleri yapılmıştır. Bu analizler sonucunda katalizörlerin yapısında bulunan kristal fazlar, ortalama kristal boyutları, yüzey alanları, ortalama gözenek çapları ve gözenek hacim değerleri, partiküllerin yüzey ve şekil gibi özellikleri belirlenmiştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

Metanın tam oksidasyon reaksiyonunda ilk olarak zeolit desteklerin sentezi yapılmıştır. SAPO-34 hazırlamak için Hakan DEMİR'in "*Dimethyl Ether (DME) Synthesis Using Mesoporous SAPO-34 Like Catalytic Materials*'' adlı yüksek lisans tezindeki hazırlama basamakları referans alınmıştır [45]. Zeolit 13X ise hazır olarak alınıp amonyum nitratla reaksiyona sokulmuştur. Ardından katalizörler hidrotermal sentezle sentezlenmişlerdir. Katalizörler iki gruba ayrılmış yüzey aktifsiz ve yüzey aktifli hidrotermal sentezle üretilmişlerdir. Hazır olarak alınan CeO_2, ZrO_2 güçlendiricileri ve CTAB yüzey aktif maddesi ilgili katalizöre göre senteze eklenmiştir ve Çizelge 5.1'ten incelenebilir. Burada Pd: PdO, Ce: CeO_2, Zr: ZrO_2, Z: Zeolit 13X destek, S: SAPO-34 destek, N: Yüzey Aktifsiz Hidrotermal Sentez, Y: Yüzey Aktifli Hidrotermal Sentez için kullanılan kısaltmalardır. Hesaplamalar EK-1'deki Çizelge 5.2'de verilmiştir. Katalizörlerin metan oksidasyonundaki aktivite ve dayanıklılık testlerinde gaz kromatograf kullanılmıştır.

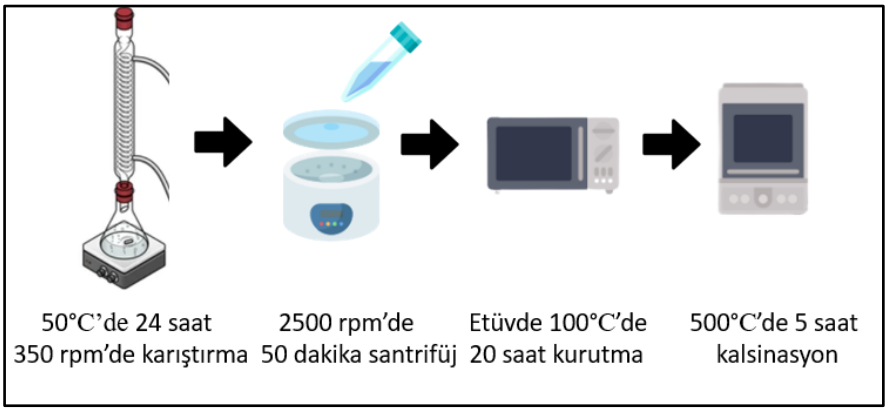
Çizelge 5.1. Ağırlıkça katalizörler ve sentez yöntemine göre kodları

Katalizörler (ağırlıkça %)	Yüzey Aktifsiz Hidrotermal Sentez (N)	Yüzey Aktifli Hidrotermal Sentez (Y)
%5 PdO / %95 SAPO-34	PdS_N	PdS_Y
%5 PdO - %25 CeO_2 / %70 SAPO-34	PdCeS_N	PdCeS _Y
%5 PdO - %25 ZrO_2 / %70 SAPO-34	PdZrS_N	PdZrS_Y
%5 PdO - %12,5 CeO_2 - %12,5 ZrO_2 / %70 SAPO-34	PdCeZrS_N	PdCeZrS_Y
%5 PdO / %95 Zeolit 13X	PdZ_N	PdZ_Y
%5 PdO - %25 CeO_2 /%70 Zeolit 13X	PdCeZ_N	PdCeZ_Y
%5 PdO - %25 ZrO_2 / %70 Zeolit 13X	PdZrZ_N	PdZrZ_Y
%5 PdO - %12,5 CeO_2 - %12,5 ZrO_2 / %70 Zeolit 13X	PdCeZrZ_N	PdCeZrZ_Y

5.1. Zeolit Desteklerin Hazırlanması

5.1.1. Zeolit 13X'in hazırlanması

1,0 g Zeolit 13X (CAS No:1318-02-1, Sigma-Aldrich, partikül çapı: < 20 µm) 10 mL 1M NH_4NO_3 çözeltisiyle cam balona koyulup sıcaklık ayarlı manyetik karıştırıcıda 50°C sıcaklıkta 24 saat iyon değişimi (Na^+ iyonu NH_4^+ ile yer değiştirecek) gerçekleştirilir. İyon değişiminin tamamen gerçekleşmesi için işlem iki kez tekrarlanır. 2500 rpm'de 50 dakika santrifüj ile toparlandıktan sonra elde edilen katı üç kez deiyonize su ile yıkanır. 100°C sıcaklıkta 20 saat etüvde kurutulduktan sonra 500°C sıcaklıkta 5 saat kül fırında kalsine edilir. Deney sistemi Şek. 5.1'de gösterilmiştir.



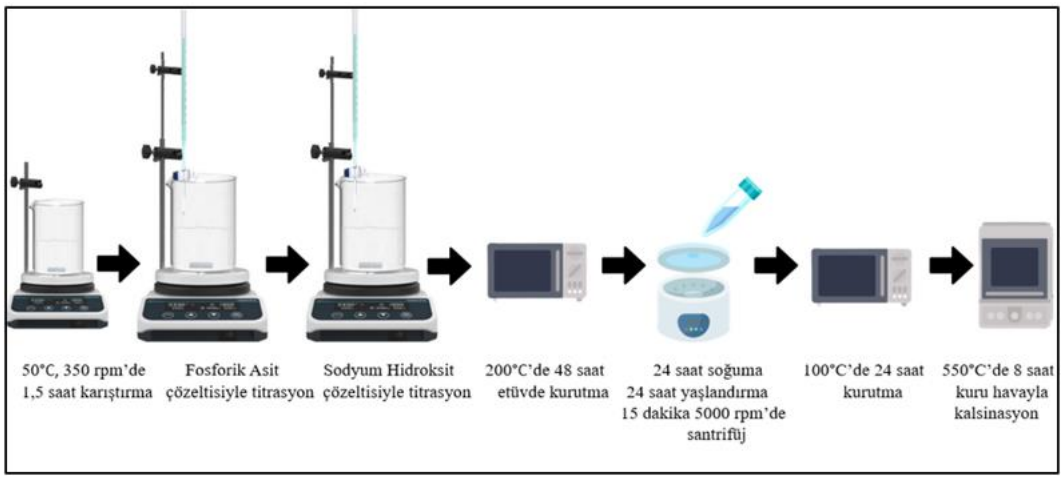
Şekil 5.1. Zeolit 13X desteğinin hazırlanma aşamaları

5.1.2. Hidrotermal sentez metodu ile SAPO-34'ün hazırlanması

Al_2O_3 / P_2O_5 / 0,30 SiO_2 / 2 TEAOH / 50 H_2O mol oranlarında SAPO-34'ün hidrotemal sentezi için basamaklar verilmiştir (Demir, 2011) [45]. Deney sistemi Şek. 5.2'de gösterilmiştir (EK-1'deki Resim 1-2).

Çözelti hazırlama: 7,55 g Alüminyum izopropoksit (AIP) ile 21,6 mL Tetraetilamonyum hidroksit (TEAOH) 50°C' de 350 rpm'de 1,5 saat boyunca karıştırıldı. pH değeri 13,9 olarak ölçüldü. 0,33 g toz silika (SiO_2) eklenip 10 dakika daha karıştırıldı. 2,5 mL fosforik asit (H_3PO_4) 6,1 gram deiyonize su ile hazırlanan çözelti 10 dakika boyunca titre edildi. Ardından pH değeri 6,97 olarak ölçüldü. Hazırlanan çözelti 1 M Sodyum Hidroksit

çözeltisi ile pH 7,40'a çıkana kadar titre edildi. 1 saat karıştırma işleminden sonra pH 7,52'e yükseldi.



Şekil 5.2. SAPO-34 desteğinin hazırlanma aşamaları

Hidrotermal sentez: Karışım paslanmaz çelik otoklav içerisine yerleştirildi. 200°C' de 48 saat boyunca etüv içerisine hidrotermal sentez için bırakıldı.

Soğutma ve yaşlandırma: Etüvden alınan otoklav 24 saat soğumaya bırakıldı. Malzeme otoklavdan toplandıktan sonra 300 mL deiyonize su eklenip oda sıcaklığında 24 saat yaşlandırıldı.

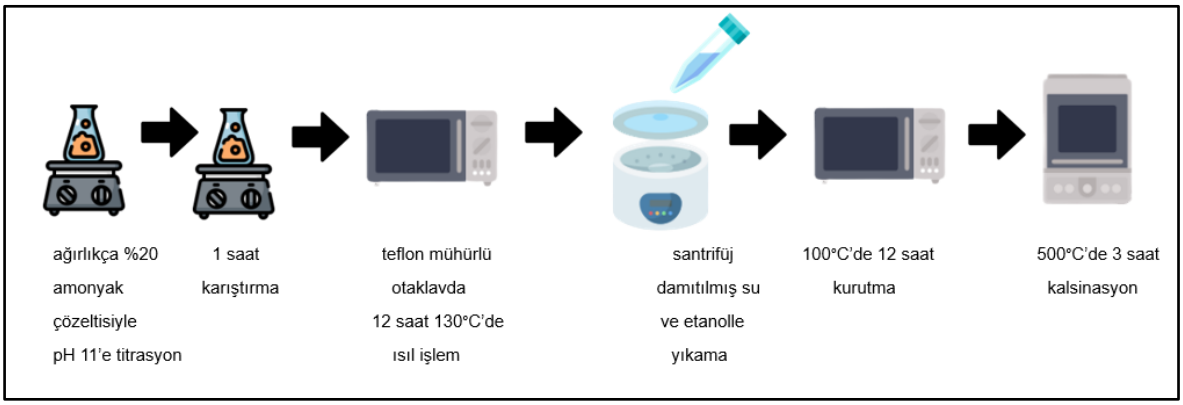
Santrifüj işlemi: 300 mL karışım 6 tüpe paylaştırılıp 15 dakika 5000 rpm'de ayrıldı. Santrifüj tüpleri deiyonize suyla tekrar doldurularak işlem 4 kez tekrar edildi. İşlem sonucunda jel formunda numune elde edildi.

Kurutma: Katı 100°C' de 24 saat kurutuldu. Alınan numune toz haline getirildi.

Kalsinasyon: Toz numune quartz tüp içerisine yerleştirildi. Fırın sıcaklığı dakikada 1°C artırılarak 550°C' ye çıkartıldı. Yüzey aktif maddeyi yakmak ve gözenekleri açmak için reaktör içinden 100 cm^3/dakika akış hızında 8 saat boyunca kuru hava geçirildi.

5.2. Hidrotermal Sentez Metodu ile Katalizörlerin Hazırlanması

Zeolit desteğin kütlesel yüzdesi %70 olacak şekilde katalizörler hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenmiştir. Deney sistemi Şek. 5.3'te verilmiştir. Destek olarak 700 mg zeolit destek (Zeolit 13X ya da SAPO-34) önce 100 mL deiyonize su içinde dağıtılacak ve sonra süspansiyona uygun miktarda katalizör içeriğine bağlı olarak hesaplanmış miktarlarda Pd (CAS No:207596-32-5, Sigma-Aldrich, $Pd(NO_3)_2 \cdot xH_2O$), CeO_2 (Sigma-Aldrich, CAS No:10294-41-4, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) ve ZrO_2 (CAS No:14985-18-3, Sigma-Aldrich, $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$) eklenir. Yüzey aktif madde CTAB (Hexadecytrimethyl-ammonium bromide-CAS No:57-09-0, Sigma-Aldrich, $C_{19}H_{42}BrN$), n(CTAB)/n(toplam metal (Pd+Ce+Zr) molar oranı 1 olacak şekilde hesaplanıp sulu çözeltiye ilave edilir. Payda kısmında bulunan toplam metal mol miktarı katalizör içeriğine bağlı olarak değiştirilir. Elde edilen çözelti oda sıcaklığında 0,5 saat boyunca karıştırılır. Daha sonra, ağır çalkalama altında ağırlıkça %20 olan amonyak, çözeltiye pH 11 olana kadar eklenir. 1 saat boyunca sürekli karıştırıldıktan sonra karışım 250 mL'lik teflon mühürlü otaklava konulur ve 12 saat boyunca 130°C' de ısıl işleme maruz bırakılır. Daha sonra otoklav oda sıcaklığına kadar soğutulur.

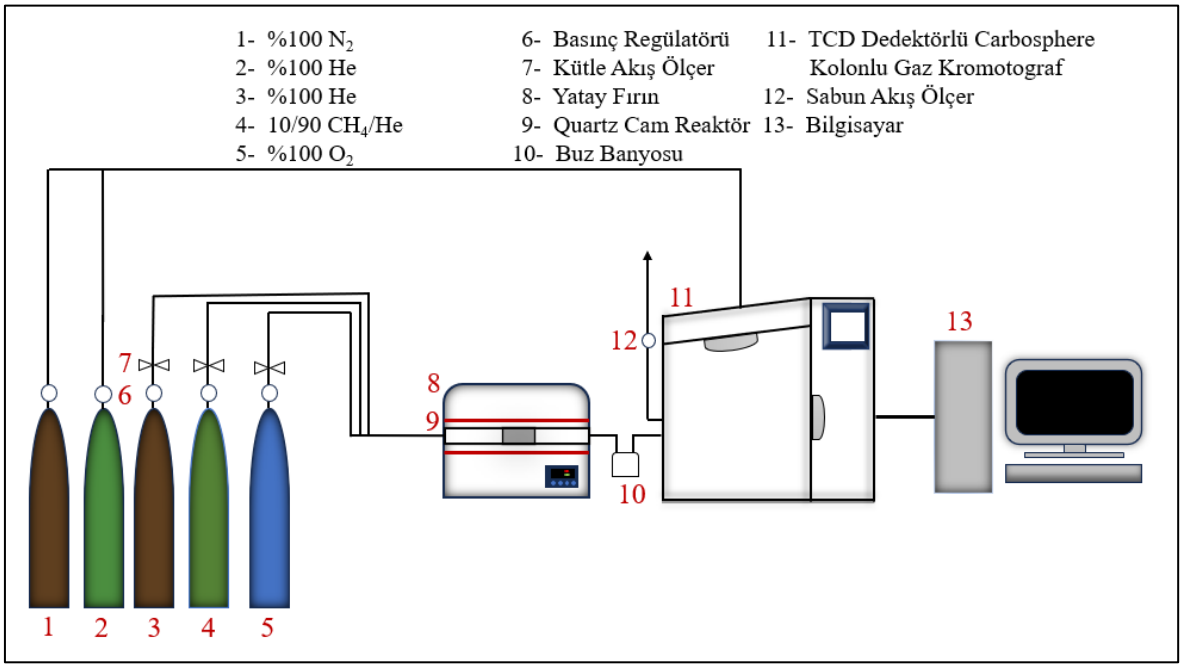


Şekil 5.3. Hidrotermal sentezde katalizörlerin hazırlanma aşamaları

Otoklav içinde bulunan çökelti, santrifüjleme ile ayrılır (2500 rpm'de 50 dakika) ve sırasıyla birkaç kez damıtılmış su ve etanol ile yıkanır. Elde edilen katı, etüvde 100°C' de 12 saat boyunca kurutulur ve daha sonra hava ortamında kül fırında 500°C' de 3 saat kalsine edilir.

5.3. Metanın Toplam Oksidasyonunda PdO Katalizörlerinin Katalitik Aktivite Çalışmaları

Aktivite çalışmalarında kullanılacak sistem Şekil 5.4'te gösterilmektedir. Atmosferik basınçta 100-600°C sıcaklıkları arasında quartz cam boru reaktörde (70 cm uzunluğunda, 1 mm et kalınlığında ve 5 mm iç çapında) gerçekleşmiştir. Reaksiyonda hacmen %10 CH_4 / %90 He, %100 O_2 and %100 He gazı bulunan tüpler kullanılmıştır. Besleme gaz karışımını hazırlamak için kullanılan gazlar hacmen %1 CH_4, %21 O_2 ve kalanı He olacak şekilde kütle akış ölçerler kullanılarak hazırlanmıştır. Akış ölçerler metan-helyum karışımı için 1,34-1,35 ml·dak^{-1}, He tüpünden gelen 10,9-11 ml·dak^{-1} ve O_2 5,7-5,8 m·dak^{-1} değerlerinde olmak üzere toplam hacimsel akış hızı 25 ml·dak^{-1} ve boşluk hızı 45000 h^{-1} olarak ayarlanmıştır. Her bir aktivite için 25 mg katalizör kullanılmıştır. Reaktan ve ürün analizi PERKİN ELMER CLARUS 500 Gaz kromatografi ile gerçekleştirilmiştir. Gaz Kromatografta ayırma kolonu olarak carbosphere dolu kolon kullanılmıştır. Dedektör sıcaklığı 125°C ve kolon sıcaklığı 50°C olarak ayarlanmıştır. Deney sistemine ait resim ve gaz kromatograftan alınan ham veriler ise EK-2'de verilmiştir. Bu verilerden Eşitlik 5.1 kullanılarak dönüşüm hesabı yapılmıştır.



Şekil 5.4. Metan oksidasyonu katalitik aktivite deney sisteminin şematik gösterimi

$$\%\ CH_4\ \text{Dönüşümü}\ (X_{CH4}) = [(CH_{4,\ giren} - CH_{4,\ çıkan}) / CH_{4,\ giren}] * 100 \qquad (5.1)$$

5.4. Metanın Toplam Oksidasyonunda PdO katalizörlerinin Deaktivasyon Çalışmaları

Metanın toplam oksidasyonu için yapılan çalışmalar sonucunda en aktif katalizör üzerinden deaktivasyon testi yapılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı en yüksek aktivitenin elde edildiği sıcaklık olan 600°C' de sabit tutulmuş olup zamana bağlı olarak metan dönüşümü izlenmiştir. Katalizör miktarı, besleme gaz kompozisyonu, akış hızları metanın toplam oksidasyonu aktivitesi için verilen şartlar ile aynı seçilmiştir. Reaktan ve ürün analizi PERKİN ELMER CLARUS 500 Gaz kromatografi ile gerçekleştirilmiştir. Gaz kromatografta ayırma kolonu olarak carbosphere dolu kolon kullanılmıştır. Dedektör sıcaklığı 125°C ve kolon sıcaklığı 50°C olarak ayarlanmıştır. Eşitlik 5.1 kullanılarak dönüşüm hesabı yapılmıştır.

6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. N_2 Fizisorpsiyon Analizi Sonuçları

Malzemelerin yüzey ve gözenek karakterizasyonları ODTÜ Merkez Laboratuvarında bulunan Quantachrome Corporation Autosorb-6 Yüzey Karakterizasyon Cihazında gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler sonucunda maddenin hangi basınçta ne kadar azot tutuğunu gösteren adsorpsiyon izotermi elde edilmektedir. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizinde azotun çok katmanlı adsorpsiyonunun, kısmi basıncının bir fonksiyonu olarak ölçülerek malzemenin yüzey alanının, gözenek hacminin ve gözenek çap dağılımının belirlenmektedir. EK-3'teki Şekil 6.9 ve 6.14'te toplu halde vermekte olan katalizörler yüzey aktifsiz sentezse kesikli çizgiyle, yüzey aktifli sentezle üretildiğinde ise düz çizgiyle verilmiştir.

6.1.1. Gözenek hacim değerleri

Yüzey aktifli ve yüzey aktifsiz hidrotermal yöntemle sentezlenen SAPO-34 destekli PdO katalizörlerin gözenek hacimleri Çizelge 6.1'de karşılaştırılmış ve yüzey aktif madde kullanılarak hazırlanan katalizörlerin gözenek hacimlerinde belirgin bir artış görülmüştür. Yapıya CeO_2 katıldığında yüzey aktif madde ile hazırlamanın mikro+mezo gözenek hacmi ve toplam gözenek hacminin daha büyük elde edilmesine katkıda bulunduğu görülse de yüzey aktifsiz sentezlenenlerin mezo gözenek hacmi yüzdeleri daha büyük elde edilmiştir. ZrO_2 güçlendiricili katalizörlerde ise yüzey aktifin hazırlanma sırasında kullanılmasının mikro+mezo gözenek hacmini, toplam gözenek hacmini ve % mezo gözenek hacmini arttırdığı belirlenmiştir. Böylece yüzey aktif maddenin, Zirkonyum oksit güçlendiricili katalizörlerin tüm yüzey özelliklerinde iyileştirici etkisi olduğu sonucuna varılmıştır. CeO_2 ve ZrO_2 güçlendiricileri beraber kullanıldığında yüzey aktifli hidrotermal sentezin mikro+mezo gözenek hacmini, toplam gözenek hacmini arttırdığı görülmektedir. Ancak mezo gözenek hacim yüzdesinin düştüğü ve bu durumun aynı zamanda CeO_2 güçlendiricili katalizörde de gerçekleştiği Çizelge 6.1'de görülebilmektedir. CeO_2 güçlendiricisi ile hazırlanan PdO içerikli zeolit destekli katalizörler; güçlendiricisiz ve iki güçlendiricili durumlara göre daha yüksek mezo gözenek hacim yüzdesi vermiştir.

Çizelge 6.2'de Zeolit 13X destekli PdO katalizörleri yüzey aktifin mikro+mezo gözenek hacmini, toplam gözenek hacmini ve % mezo gözenek hacim değerini arttırdığı görülmektedir. Yapıya CeO_2, ZrO_2 ve CeO_2-ZrO_2 eklendiğinde mikro+mezo gözenek, toplam gözenek ve % mezo gözenek hacimleri artmaktadır. Mezo gözenek hacim yüzdesi en yüksek olarak %95 olarak PdCeZ_N katalizöründe ve %93 olarak PdCeZ_Y katalizöründe elde edilmiştir.

IUPAC düzenlemelerine göre gözenekler boyutlarına göre sınıflandırılır. 2 nm'den küçük gözenek boyutu olan malzemeler mikrogözenek malzemedir; 2-50 nm aralığında gözenek boyutu olan malzemeler mezo gözenek malzemedir; 50 nm'den büyük gözenek boyutu olan malzemeler makro gözenek malzemedir [40]. Her iki zeolit destekli katalizörlerin Çizelge 6.1 ve 6.2'den görüleceği üzere mezo gözenekli bir yapı sergilemiştir. Mezo gözenek hacim yüzdesi en yüksek olanlar SAPO-34 destekli katalizörlerde %95 olarak PdCeS_N, %92 olarak PdCeZrS_N; Zeolit 13X destekli katalizörlerde %95 olarak PdCeZ_N, %93 olarak PdCeZ_Y, %92 olarak PdZrZ_N, %93 olarak PdCeZrZ_N ve %92 olarak PdCeZrZ_Y katalizörleridir. Sonuç olarak CTAB yüzey aktif maddesinin kullanımıyla SAPO-34 ve Zeolit 13X destekli PdO katalizörlerde gözenek hacimlerinin arttığı bulunmuştur.

6.1.2. Yüzey alanı değerleri

Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2'de katalizörlerin N_2 fizisorpsiyon analizinden elde edilen çok noktalı yüzey alan sonuçları görülmektedir. PdO/SAPO-34 katalizörün yüzey aktifsiz sentezde BET yüzey alanının 16,4 m^2/g iken yüzey aktifli sentezde 26,3 m^2/g'a ulaştığı Çizelge 6.1'de verilmiştir. Yüzey aktif maddesiz sentezdeki Seryum oksit güçlendiricisi yüzey alanını 27 m^2/g'a, Zirkonyum oksit 20,3 m^2/g'a, iki güçlendiricili durum ise 34,4 m^2/g'a çıkarmıştır. En yüksek yüzey alanı 63,3 m^2/g ile PdZrS_Y katalizörüne aittir. SAPO-34 destekli PdO katalizörlerin yüzey aktifsiz ve yüzey aktifli sentezleri karşılaştırıldığında yüzey aktifin güçlendiricisiz, yapıya CeO_2, ZrO_2 ve CeO_2-ZrO_2 güçlendiricilerinin katıldığı durumlarda katalizörlerin yüksek BET yüzey alanları verdiği görülmüştür.

PdO/Zeolit 13X katalizöründe yüzey aktifsiz hidrotermal sentezde 13,4 m^2/g'lık yüzey alanı, yüzey aktifli yöntemle 37,5 m^2/g'a ulaştığı Çizelge 6.2'den görülebilir. Seryum

oksitin yüzey aktifsiz sentezdeki yüzey alanını 364 m^2/g'a, Zirkonyum oksitse 300 m^2/g'a çıkmıştır. CeO_2-ZrO_2 güçlendiricileri birlikteyken 40,5 m^2/g'a düşmektedir. İki güçlendiricinin yapı içinde dağılamaması ve birikmesi kaynaklı yüzey alanında düşme olduğu düşünülmektedir. Yüzey aktifli de PdO/Zeolit 13X, yapıya CeO_2 , ZrO_2 ve CeO_2 - ZrO_2 eklenmesi durumunda yüzey alanları sırasıyla 37,5; 255; 198,5 ve 265 m^2/g olmaktadır. Seryum oksit ve Zirkonyum oksitin yapıya tek başına da katkı sağladığı bulunur ve SAPO-34 zeolitine göre Zeolit 13X zeolitinde güçlendiricilerle daha yüksek yüzey alanları elde edilmiştir. En yüksek BET yüzey alanı görülen Zeolit 13X destekli PdO katalizörleri olan PdCeZ_N katalizörü 364 m^2/g alanına ve PdZrZ_N katalizörü 300 m^2/g alanına sahiptir.

Çizelge 6.1. SAPO-34 zeolit destekli Paladyum oksit katalizörlerin özellikleri

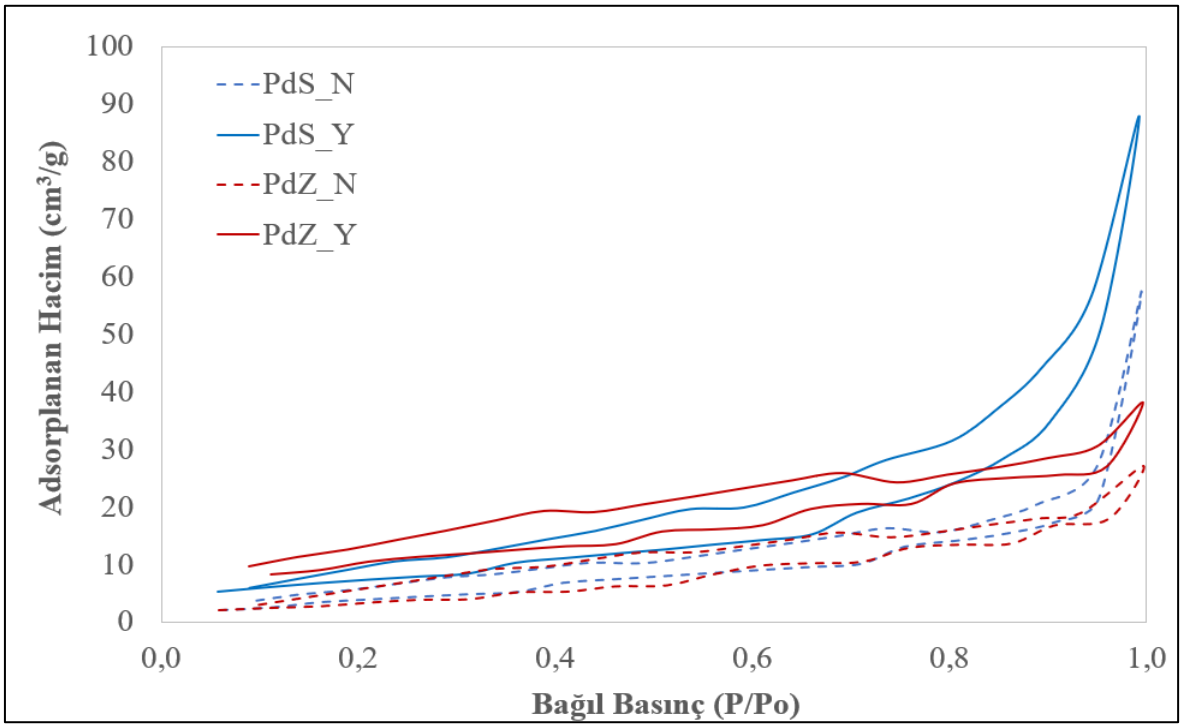
SAPO-34	Mikro+Mezo Gözenek Hacmi V_P cm^3/g (sıvı N_2 , STP)		Toplam Gözenek Hacmi V_T cm^3/g (sıvı N_2 , STP)		% Mezo Gözenek Hacmi		BET Yüzey Alanı (S_{BET}, m^2/g)		BJH Adsorpsiyon Gözenek Çapı (D_P, nm)	
Sentez Yöntemi/ Katalizörler	N	Y	N	Y	N	Y	N	Y	N	Y
PdS	0,05	0,10	0,08	0,13	63	78	16,4	26,3	4,3	14,0
PdCeS	0,13	0,34	0,13	0,38	95	88	27	47,4	14,3	12,1
PdZrS	0,06	0,31	0,08	0,35	83	89	20,3	63,3	5,7	9,8
PdCeZrS	0,11	0,29	0,12	0,38	92	77	34,4	48	9,1	15,6

Çizelge 6.2. Zeolit 13X zeolit destekli Paladyum oksit katalizörlerin özellikleri

Zeolit 13X	Mikro+Mezo Gözenek Hacmi V_P cm^3/g (sıvı N_2, STP)		Toplam Gözenek Hacmi V_T cm^3/g (sıvı N_2, STP)		% Mezo Gözenek Hacmi		BET Yüzey Alanı (S_{BET}, m^2/g)		BJH Adsorpsiyon Gözenek Çapı (D_P, nm)	
Sentez Yöntemi/ Katalizörler	N	Y	N	Y	N	Y	N	Y	N	Y
PdZK	0,03	0,05	0,04	0,06	85	87	13,4	37,5	5,1	6,5
PdCeZK	0,34	0,34	0,36	0,37	95	93	364	255	7,3	15,2
PdZrZK	0,26	0,31	0,30	0,34	89	92	300	198,5	4,5	5,9
PdCeZrZK	0,06	0,37	0,07	0,40	93	92	40,5	265	4,3	7,9

6.1.3. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri

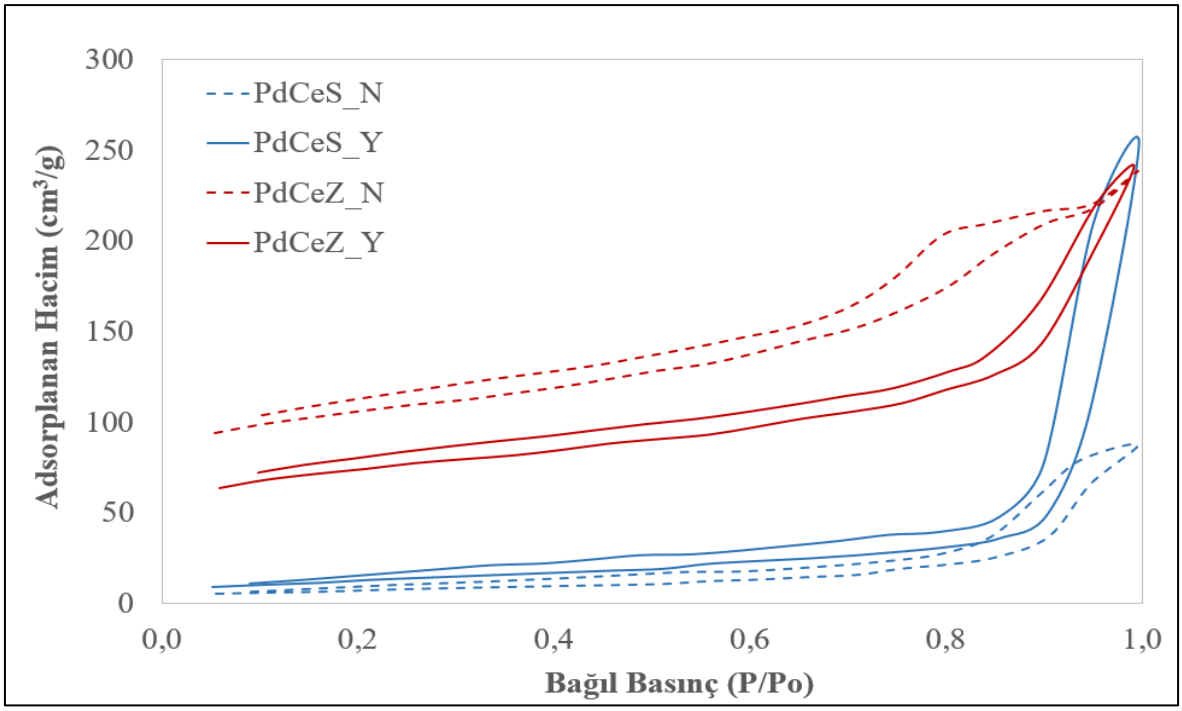
BDDT sınıflandırılmasına da bağlı olarak izoterm tipleri ve karakteristik özellikleri ortaya çıkarılmıştır. Şekil 6.1-Şekil 6.4'te katalizörlere ait N_2 adsorpsiyon desorpsiyon izotermleri verilmiştir. Şekil 6.1'de PdS_N katalizörü ve PdS_Y katalizörüne ait izotermler verilmiştir. PdS_N katalizörü ve PdS_Y katalizörünün Tip-V izoterme ve H3 histerezislerine sahip olduğu belirlenmiştir. H3 tipi histerezisi plaka benzeri parçacıkların yarık şeklindeki gözeneklere yol açtığı agregalarda görülmektedir [65]. Şekil 6.1'de verilen PdZ_N katalizörünün ve PdZ_Y katalizörünün Tip-V izotermine ve H2 histerezislerine sahip olduğu belirlenmiştir. H2 histerezisine yol açan malzemelerin genellikle düzensiz olduğu ve gözenek boyutu ve şekil dağılımının iyi tanımlanmadığı belirtilmektedir [65]. CTAB yüzey aktif maddesinin hazırlama sırasında kullanılması her iki destekle hazırlanan katalizörlerin gözenek hacimlerini arttırmıştır.



Şekil 6.1. PdO/SAPO-34 ve PdO/Zeolit 13X zeolit destekli katalizörlerde N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri

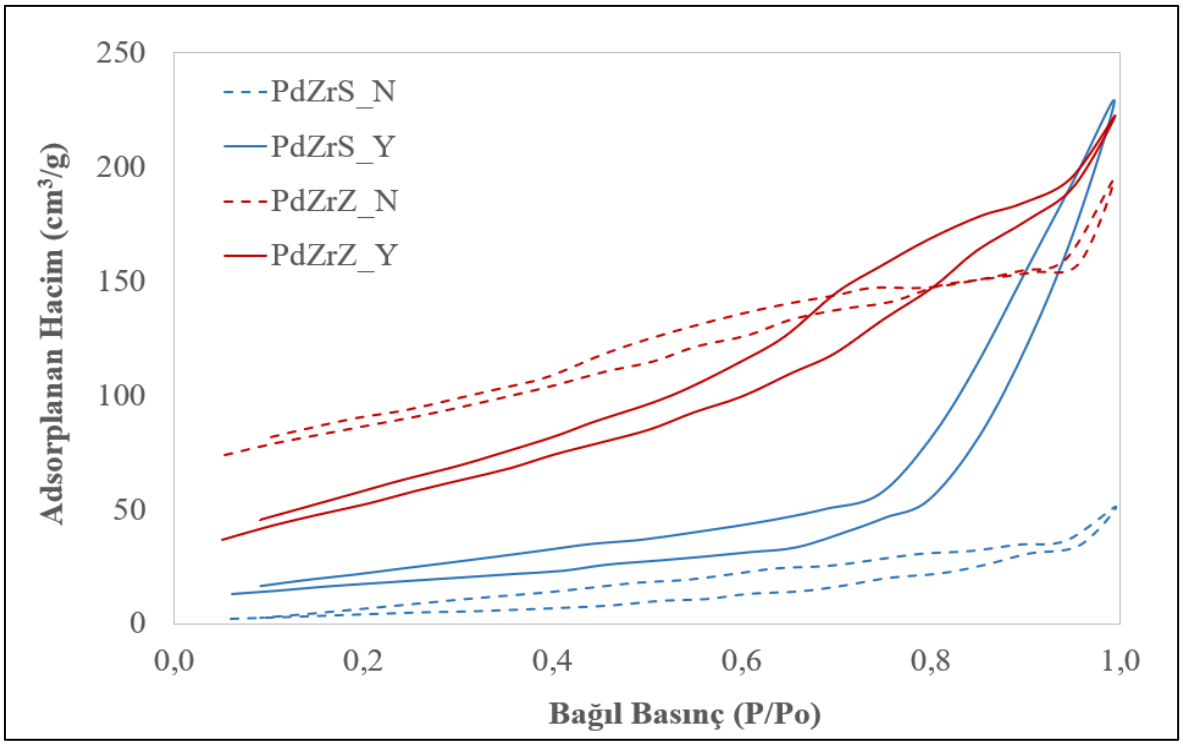
Şekil 6.2'de her iki destek ve hazırlama yöntemi ile sentezlenen PdO ve CeO_2 içerikli katalizörlere ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri görülmektedir. PdCeS_N ve PdCeS_Y katalizörlerinin Tip-V izoterme ve H3 histerezislerine sahip olduğu belirlenmiştir. H3 tipi histerezisi, yarık gözeneklere işaret etmektedir [65]. PdCeZ_N ve

PdCeZ_Y katalizörleri Tip-V izoterme ve H2 histerezislerine sahiptir. H2 histerezisi düzensiz ve gözenek boyutu ve şeklinin dağılımının iyi tanımlanmadığı yapıları işaret etmektedir [65]. CTAB yüzey aktif maddesinin hazırlama aşamasında kullanılması SAPO-34 desteğinde gözenek hacmini artırırken Zeolit 13X destekli PdO katalizöründe yüzey aktif madde ve CeO_2 birlikteliğinin gözenek hacmini azalttığı belirlenmiştir.



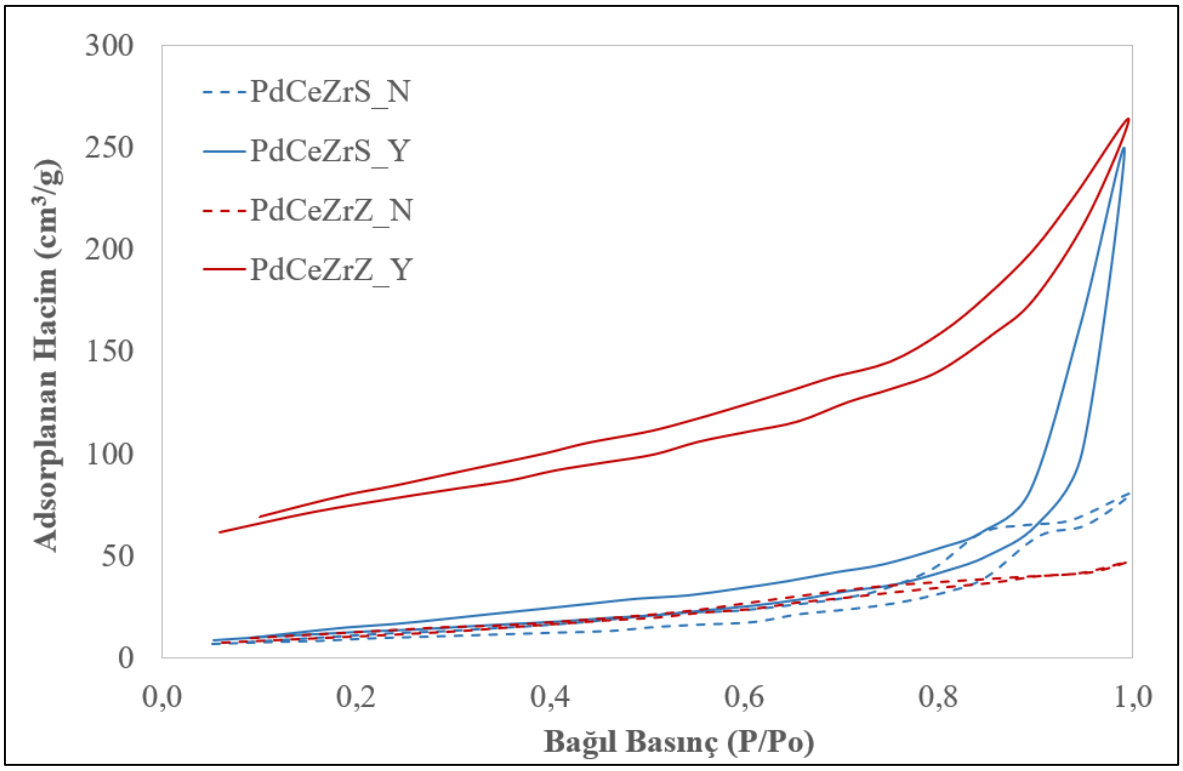
Şekil 6.2. SAPO-34 ve Zeolit 13X destekli PdO-CeO_2 katalizörlerde N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri

ZrO_2 güçlendiricili her iki zeolit desteğe ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri Şekil 6.3'te verilmiştir. PdZrS_N katalizörü Tip-V izoterme ve H2 histerezislerine sahipken PdZrS_Y katalizörü Tip-V izoterme H3 histerezisine sahip olduğu belirlenmiştir. Yüzey aktif madde, katalizörlerin düzensiz gözenekten yarık gözenek tipine geçişini sağlamıştır. PdZrZ_N katalizörü Tip-V izotermi ve H4 histerezisi göstermektedir. PdZrZ_Y katalizörü ise Tip-V izotermi ve H3 histerezisine sahiptir. H4 histeresiz tipi halkalar sıklıkla dar yarık gözeneklerle ilişkilendirildiği bilinmektedir [65]. Bu katalizörde hazırlama sırasında kullanılan yüzey aktif madde yarık gözenekten dar yarık gözeneğe geçişe neden olmuştur. CTAB, iki zeolit destekte de gözenek hacmi arttırmış ve histerezis tipini değiştirmiştir. Ancak histerezis değişimi SAPO-34 destekliler için olumlu etkilemiş Zeolit 13X desteklilerde ise daralmaya sebep olmuştur.



Şekil 6.3. SAPO-34 ve Zeolit 13X destekli PdO-ZrO_2 katalizörlerde N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri

Şekil 6.4'te CeO_2, ZrO_2 güçlendiricili her iki hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş katalizörlere ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri verilmiştir. PdCeZrS_N katalizörü Tip-V izoterme ve H1 histerezislerine sahipken PdCeZrS_Y katalizörü Tip-V izoterme H3 histerezisine sahip olduğu belirlenmiştir. H1 tipi genellikle iyi tanımlanmış silindirik benzeri gözenek kanallarından veya yaklaşık olarak düzgün kürelerden oluşan gözenekli malzemelerle ilişkilendirilmektedir [65]. PdCeZrZ_N katalizörü Tip-V izoterme ve H1 histerezislerine ve PdCeZrZ_Y katalizörü ise Tip-V izoterme ve H3 histerezislerine sahiptir. CTAB yüzey aktif maddesinin hazırlama sırasında kullanılması iki zeolit destekte de gözenek hacmi arttırdığı ve histerezis tipini değiştirdiği belirlenmiştir. Hazırlama sırasında yüzey aktif madde kullanılması silindirik gözenekten yarık gözeneğe geçişe neden olmuştur.



Şekil 6.4. SAPO-34 ve Zeolit 13X destekli PdO-CeO_2-ZrO_2 katalizörlerde N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri

6.1.4. Gözenek çapı değerleri

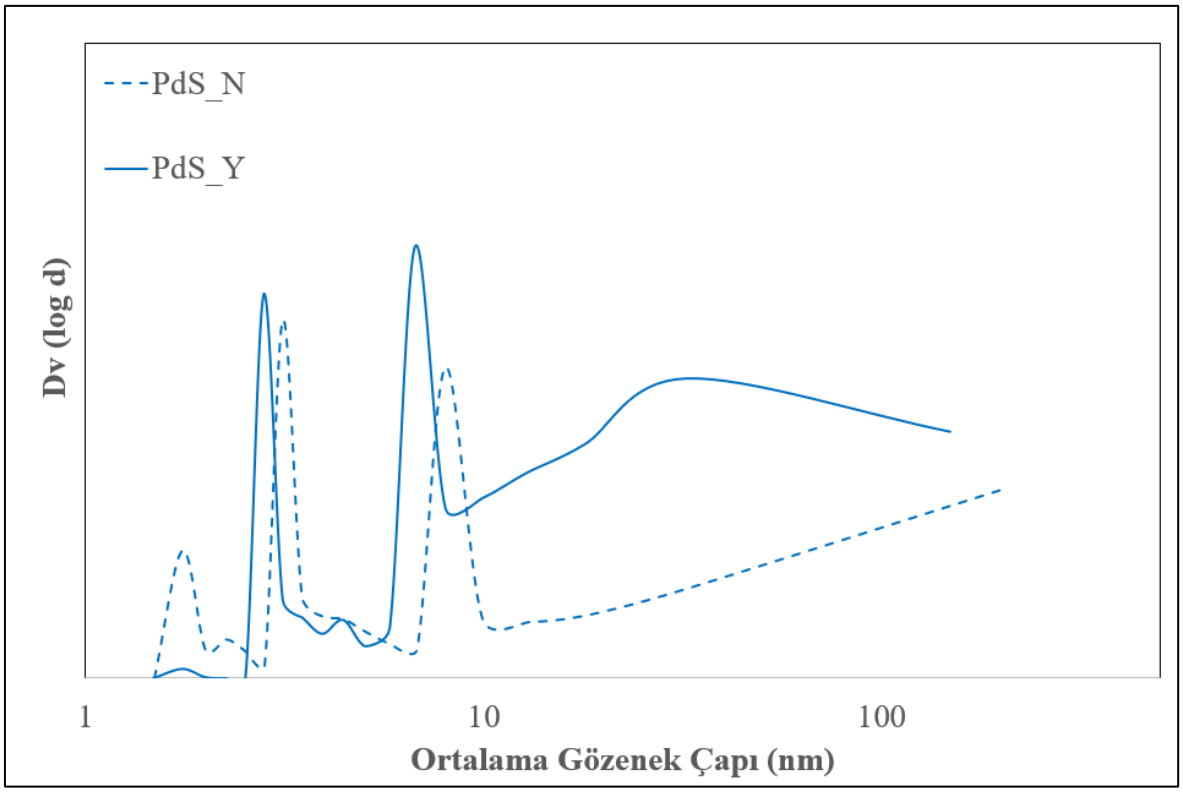
SAPO-34 destekli katalizörlere ait N_2 fizisorpsiyon analizinden elde edilen ortalama gözenek çap dağılımları verilmiştir (EK-3'teki Şekil 6.5-6.9). Bu grafiklerden okunan ortalama gözenek çap değerleri de Çizelge 6.3'te verilmiştir. Yapıda birden fazla bileşen bulunması ve zeolit destekler, birden fazla değere odaklanan ortalama gözenek çap değerlerinin belirlenmesine neden olmuştur.

PdO/SAPO-34 katalizörüne ait ortalama gözenek çapı dağılımı Şekil 6.5'de verilmiştir. Yüzey aktifsiz sentez 1,7; 3,1; 8,0 nm; yüzey aktifli sentez ile hazırlanan katalizörde ortalama gözenek çapı 2,8; 6,7; 32,4 nm olması yüzey aktifin olumlu etkisini göstermektedir. CeO_2 güçlendiricisi Şekil 6.6'da yüzey aktifsizde ortalama gözenek çapı değerlerini 4,43; 8,0; 30,3 nm; yüzey aktifli sentezde 1,9; 4,4; 29,8 nm olmaktadır. Seryum oksitin kullanımı ve yüzey aktif ortalama gözenek çapını artmaktadır (Çizelge 6.3). Şekil 6.7'de PdO-ZrO_2/SAPO-34 destekli katalizörün ortalama gözenek çapı, yüzey aktifsiz sentezde 3,9; 5,0; 7,9 nm ve yüzey aktifli sentezde 3,5; 8,0; 17,7 nm olarak belirlenmiştir. Yüzey aktifin Zirkonyum katkılı katalizörler için 4 nm üstünde ortalama gözenek çapını

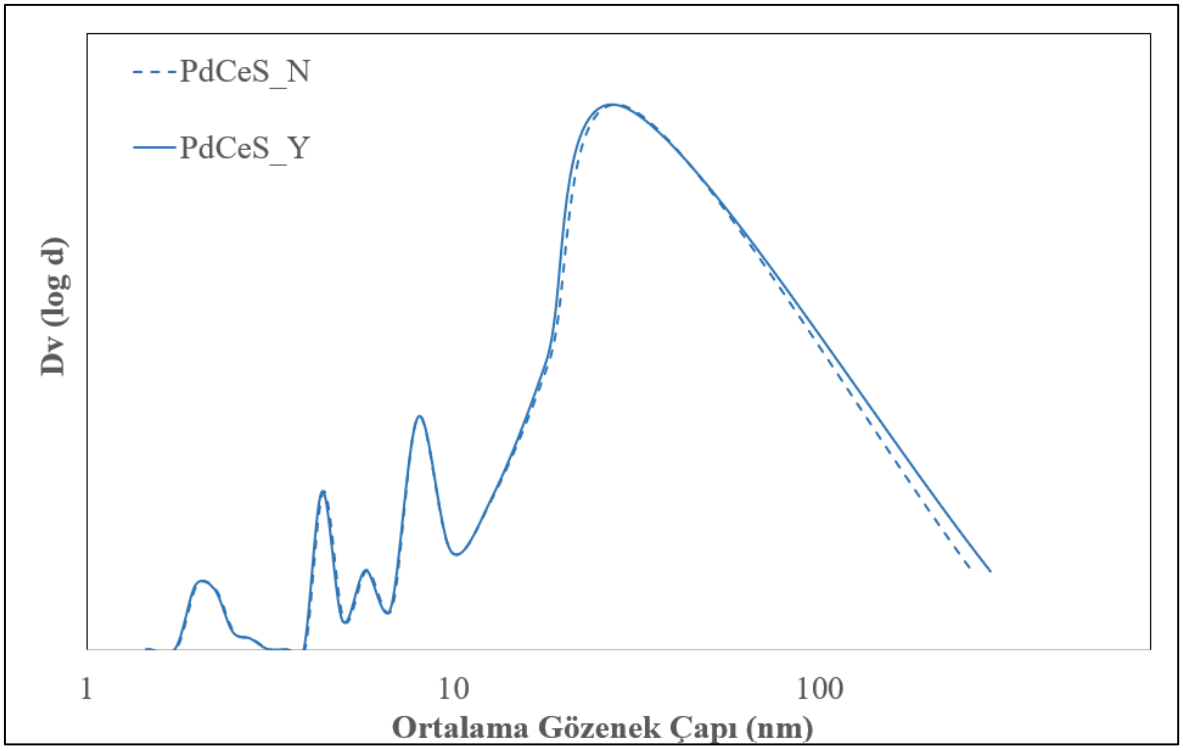
arttırmaktadır. Grafikten okunan değerler baz alındığında PdS_N ve PdCeS_N katalizörlerine kıyasla Zirkonyum oksit güçlendiricisinin (PdZrS_N) ortalama gözenek çapını arttırırken yüzey aktifli sentezde (PdZrS_Y) ise ortalama gözenek çapının azalmasına neden olduğu görülmüştür. İki güçlendirici ortalama gözenek çapı dağılımları yüzey aktifsiz sentezde 3,9; 5,7; 17,6 nm'dir ve yüzey aktifli sentez için 3,5; 4,4; 6,7; 30,1 olarak belirlenmiştir (Şekil 6.8). Yüzey aktif iki güçlendiricili katalizörlerde 4 nm üstünde ortalama gözenek çapını arttırmaktadır. Seryum oksit ve Zirkonyum oksitin yüzey aktifsiz sentez yönteminde PdO-CeO_2; PdO-ZrO_2 ve PdO içeren SAPO-34 destekli katalizörlere kıyasla daha fazla çapı artışına neden olmuş; yüzey aktifli sentezde ise ortalama gözenek çapı artış benzer olmuştur. Gözenek çapı yüzey aktiften bağımsız artış gözlenmiştir.

Çizelge 6.3. SAPO-34 zeolit destekli Paladyum oksit katalizörlerde gözenek çapı incelemesi

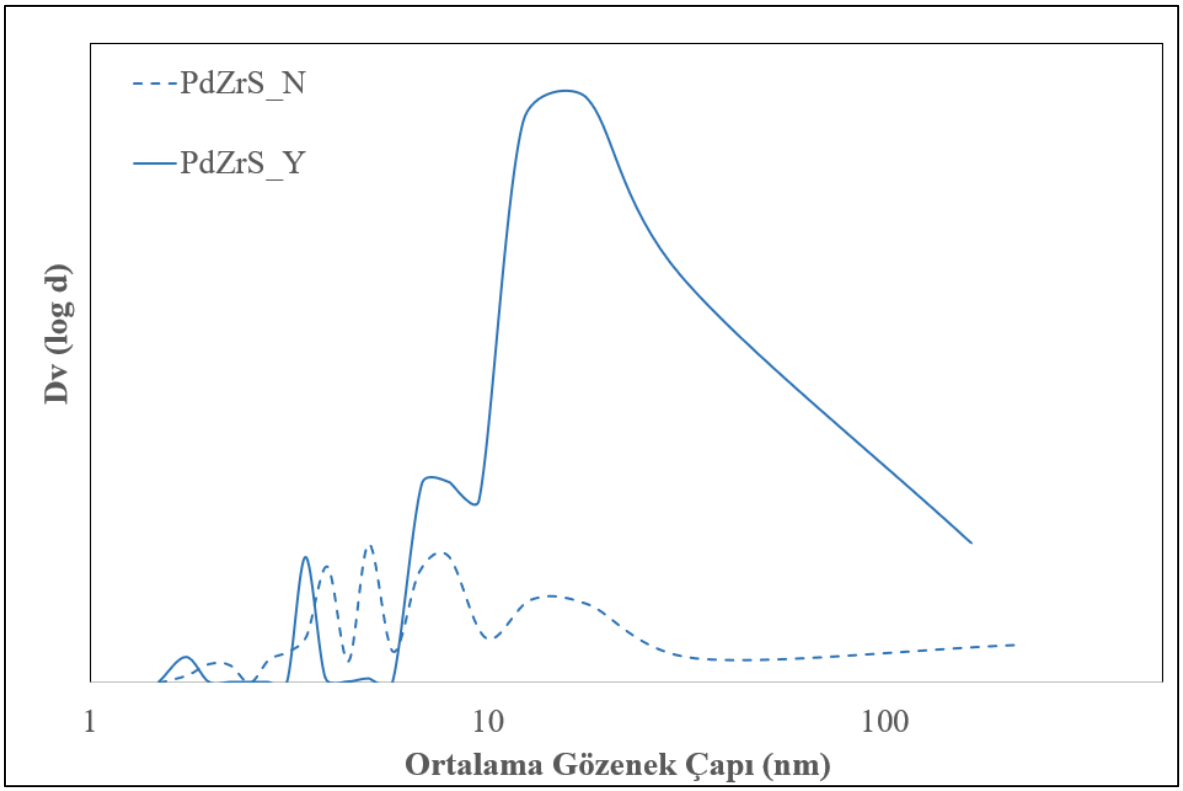
SAPO-34	BJH Adsorpsiyon Gözenek Çapı (D_P, nm)		Ortalama Gözenek Çapı (nm)	
Sentez Yöntemi/ Katalizörler	N	Y	N	Y
PdS	4,3	14,0	1,7; 3,1; 8,0	2,8; 6,7; 32,4
PdCeS	14,3	12,1	4,43; 8,0; 30,3	1,9; 4,4; 29,8
PdZrS	5,7	9,8	3,9; 5,0; 7,9	3,5; 8,0; 17,7
PdCeZrS	9,1	15,6	3,9; 5,7; 17,6	3,5; 4,4; 6,7; 30,1



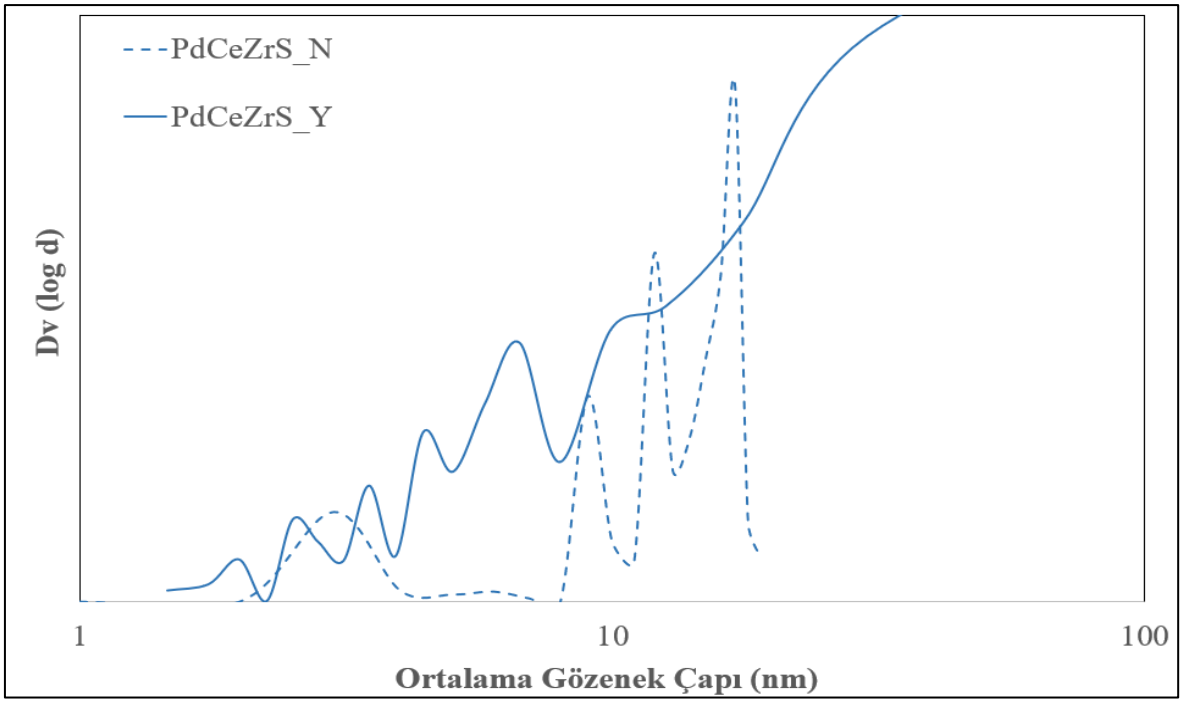
Şekil 6.5. PdO/SAPO-34 destekli katalizörlerde ortalama gözenek çapı



Şekil 6.6. PdO-CeO_2/SAPO-34 destekli katalizörlerde yüzey aktif kullanımının ortalama gözenek çapına etkisi



Şekil 6.7. PdO-ZrO_2/SAPO-34 destekli katalizörlerde yüzey aktif kullanımının ortalama gözenek çapına etkisi



Şekil 6.8. PdO-CeO_2-ZrO_2/SAPO-34 destekli katalizörlerde yüzey aktif kullanımının ortalama gözenek çapına etkisi

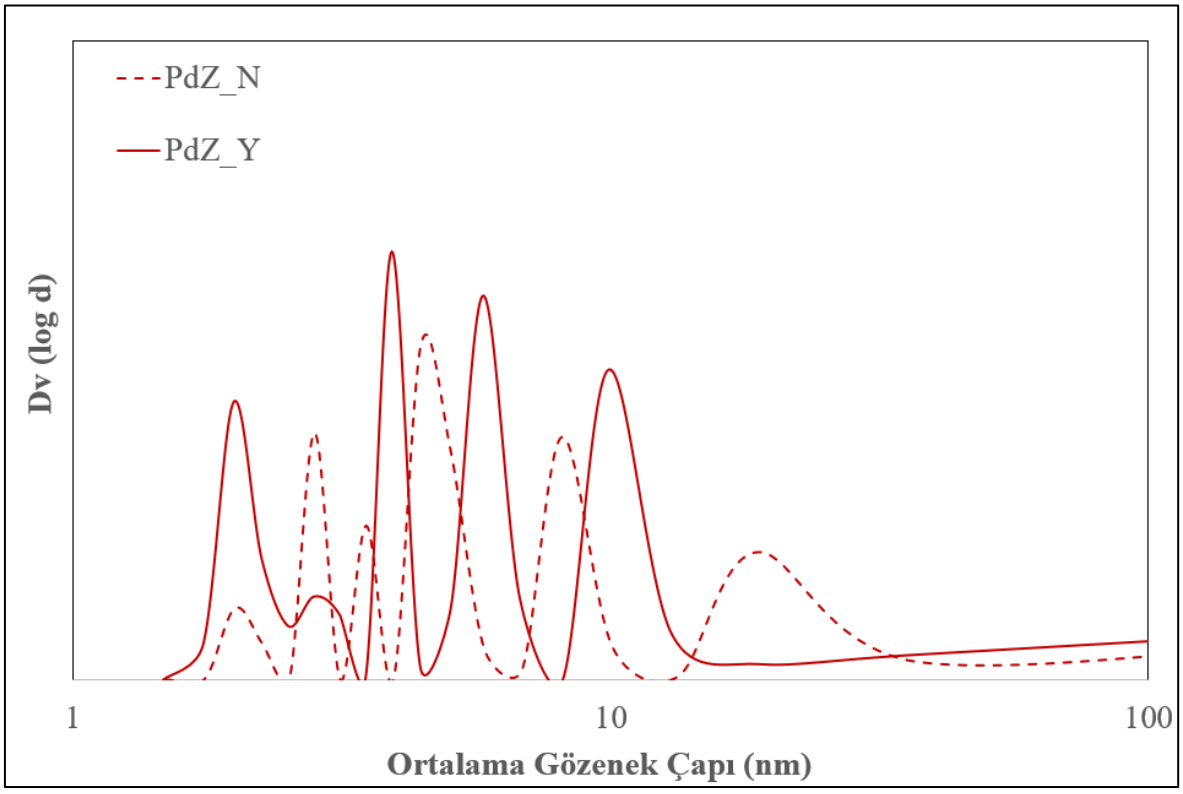
Şekil 6.10-6.14'de SAPO-34 destekli katalizörlere ait N_2 fizisorpsiyon analizinden elde edilen ortalama gözenek çap dağılımları verilmiştir. Bu grafiklerden okunan ortalama gözenek çap değerleri de Çizelge 6.4'te verilmiştir.

PdO/Zeolit 13X katalizöründe ortalama gözenek çapı dağılımı yüzey aktifsiz sentez için 2,8; 4,4; 8,1 nm olarak okunurken yüzey aktifli de 3,9; 5,8; 9,9 nm olarak okunmuştur (Şekil 6.10). CeO_2/Zeolit 13X katalizörüne ait ortalama gözenek çapı değerleri 3,8; 5,6; 12,3 nm'den yüzey aktifle 4,9; 9,6; 30,8 nm'ye çıkmaktadır. PdO/Zeolit 13X katalizörüne eklenen Seryum oksit ve yüzey aktif gözenek çaplarının artmasını sağlamıştır (Şekil 6.11 ve Çizelge 6.4). ZrO_2 güçlendiricisi yüzey aktifsiz katalizörün ortalama gözenek çapını 3,4; 4,3; 5,7 nm'den 3; 5,6; 7,7 nm değerlerine çekmiştir (Şekil 6.12 ve Çizelge 6.4). ZrO_2 güçlendiricisinin kullanımıyla yüzey aktifli PdZ ve PdZrZ katalizörleri üzerinden gözenek çapının azaldığı görülür. İki güçlendiricili yüzey aktifsiz sentezlenen katalizörde ortalama gözenek çapı 2,8; 4,4; 5,7 nm elde edilirken yüzey aktifli de 4,4; 6,7; 12,6 nm'dir (Şekil 6.13). İki güçlendiricili katalizörlerin yüzey aktifle gözenek çapı artmaktadır.

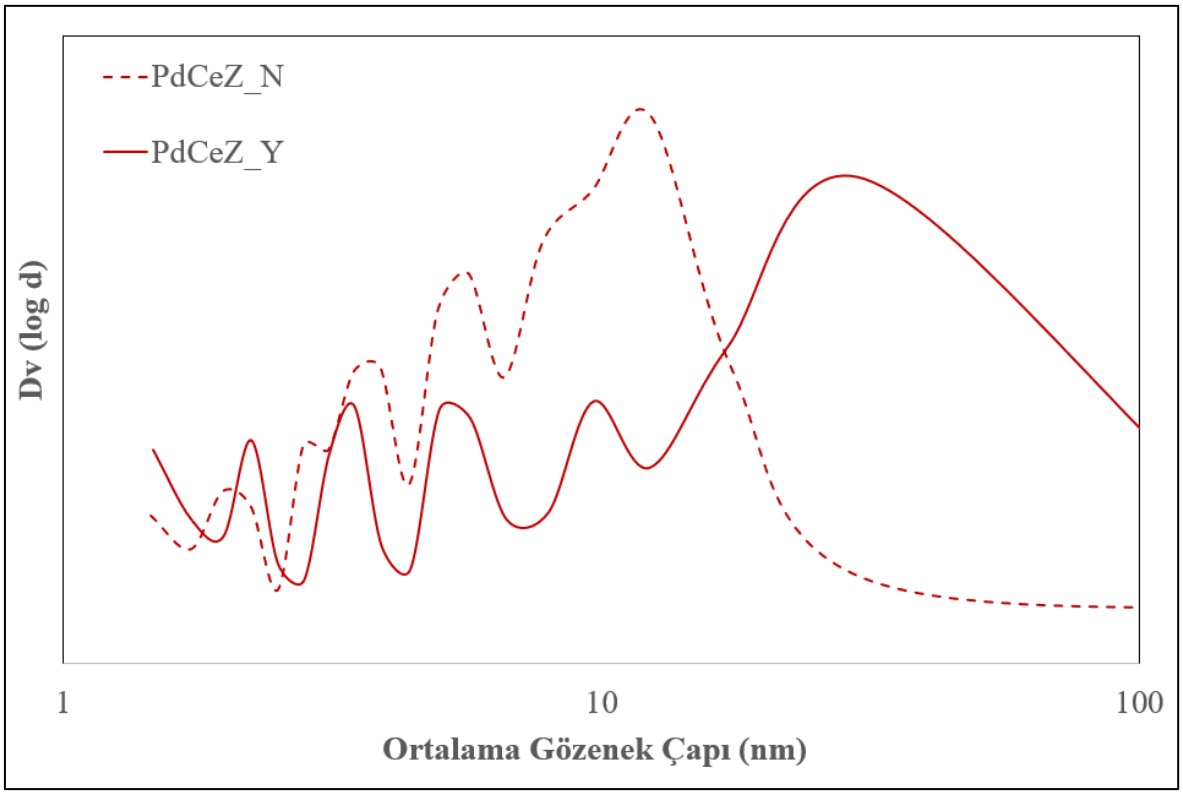
SAPO-34 ve Zeolit 13X destekli PdO katalizörlerde yüzey aktifin BJH adsorpsiyon gözenek çapını büyüttüğü belirlenmiştir. Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.4'te görülen sonuçlar yüzey aktifin Zeolit 13X destekli katalizörlerde ortalama gözenek çapını düşürmediği ama SAPO-34 destekli katalizörlerin çoğunda ortalama gözenek çapını küçültücü etki yaptığı sonucu çıkarılmıştır. Seryum ve Zirkonyum oksitin yapıya birlikte eklenmesiyle yüzey aktifsiz sentezde ortalama gözenek çapı ve BJH adsorpsiyon gözenek çapı düşmüş yüzey aktifli sentezdeyse artmıştır. ZrO_2 ve CeO_2-ZrO_2 güçlendiricilerinin yapıya eklenmesi katalizörün BJH gözenek çapını düşürürken; CeO_2 aktif bileşeninin eklenmesi BJH adsorpsiyon gözenek çapının artmasına neden olmuştur. Bu durumda CeO_2-ZrO_2 arasında olan iç etkileşim BJH adsorpsiyon gözenek çapının düşmesinde sebep olmuştur. Aynı etkiler ortalama gözenek çap sonuçları içinde geçerlidir.

Çizelge 6.4. Zeolit 13X destekli Paladyum oksit katalizörlerde gözenek çapı İncelenmesi

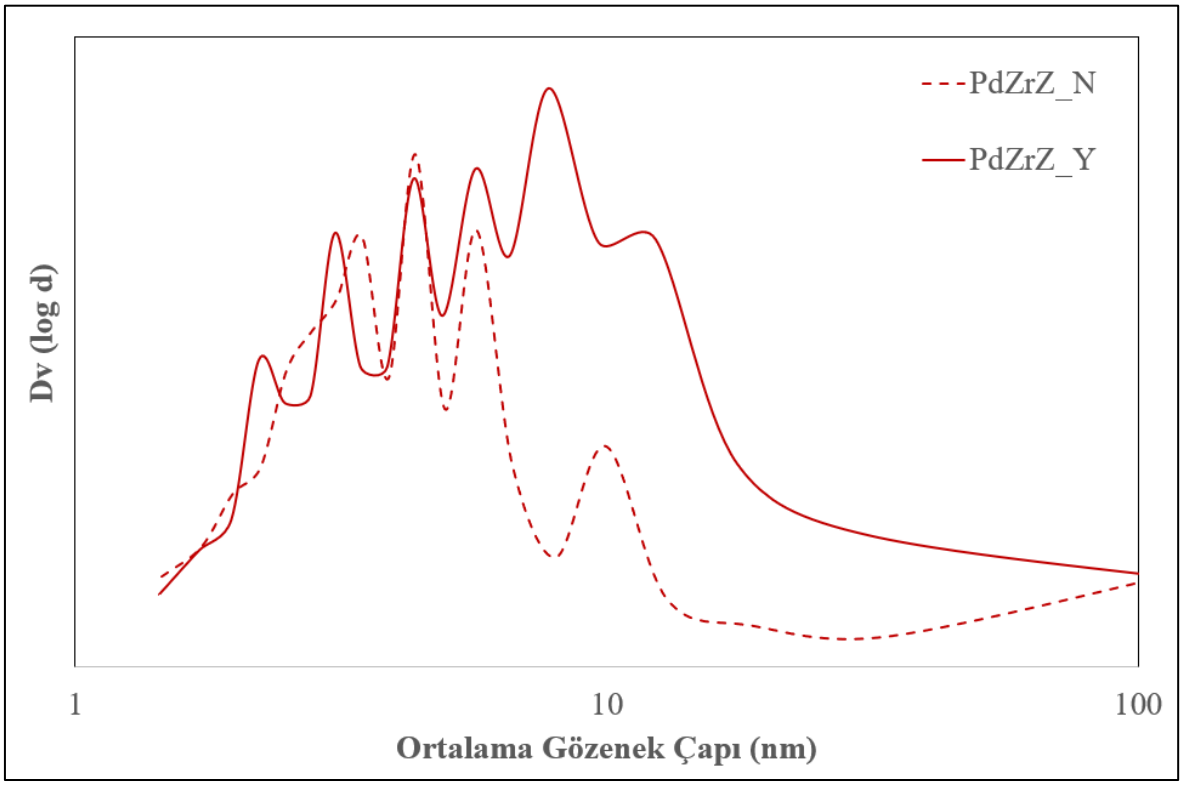
Zeolit 13X	BJH Adsorpsiyon Gözenek Çapı (D_P, nm)		Ortalama Gözenek Çapı (D_P,nm)	
Sentez Yöntemi/ Katalizörler	N	Y	N	Y
PdZ	5,1	6,5	2,8; 4,4; 8,1	3,9; 5,8; 9,9
PdCeZ	7,3	15,2	3,8; 5,6; 12,3	4,9; 9,6; 30,8
PdZrZ	4,5	5,9	3,4; 4,3; 5,7	4,3; 5,6; 7,7
PdCeZrZ	4,3	7,9	2,8; 4,4; 5,7	4,4; 6,7; 12,6



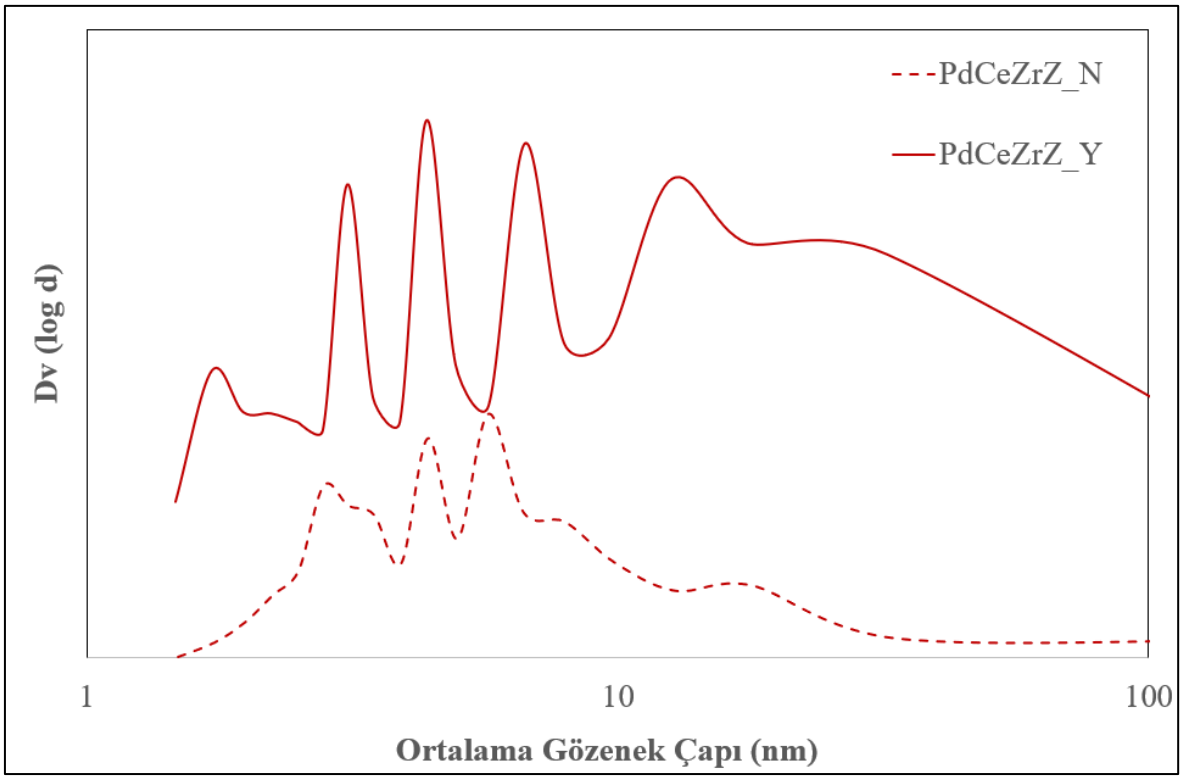
Şekil 6.10. PdO/Zeolit 13X destekli katalizörlerde yüzey aktif kullanımının ortalama gözenek çapına etkisi



Şekil 6.11. PdO-CeO_2/Zeolit 13X destekli katalizörlerde yüzey aktif kullanımının ortalama gözenek çapına etkisi



Şekil 6.12. PdO-ZrO_2/Zeolit 13X destekli katalizörlerde yüzey aktif kullanımının ortalama gözenek çapına etkisi



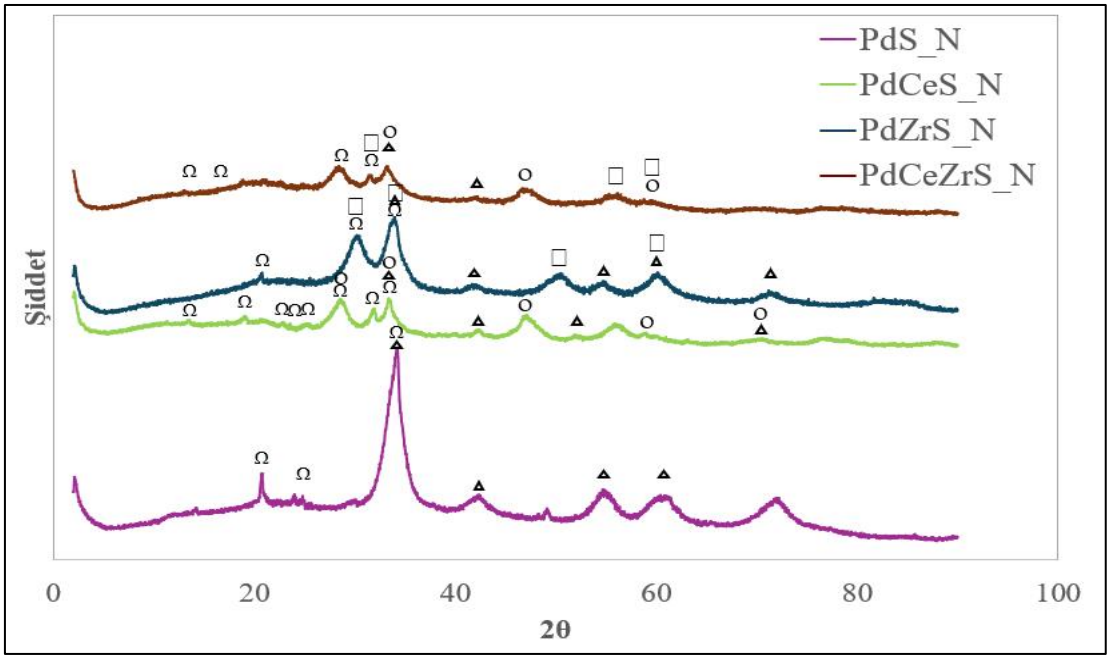
Şekil 6.13. PdO-CeO_2-ZrO_2/Zeolit 13X destekli katalizörlerde yüzey aktif kullanımının ortalama gözenek çapına etkisi

6.2. X-Işını Kırınım Analizi (XRD) Sonuçları

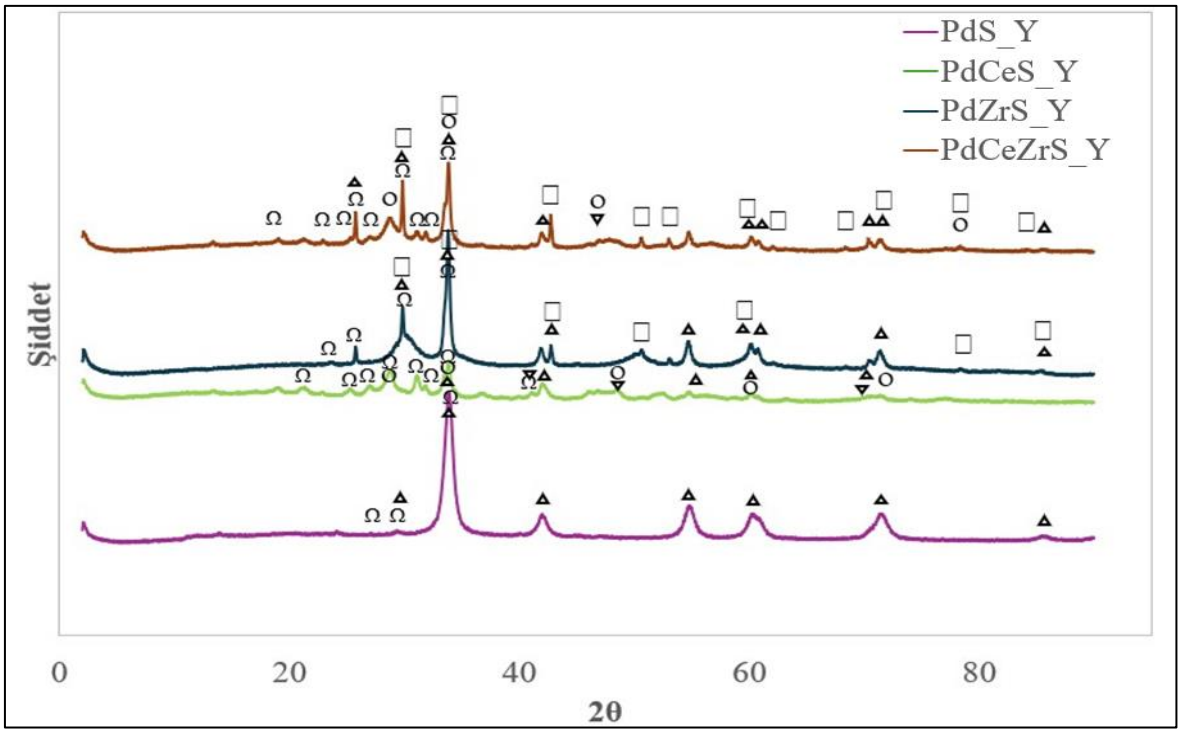
X-ışını kırınım deseni analiz çalışması ile katalizörlerin reaksiyondan önce ve sonra faz yapısı ve ortalama kristal boyutları belirlenmiştir. ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku Ultima-IV X-ışını kırınım cihazında gerçekleştirilmiştir. Katalizörler için X-Işını Kırınım Deseni analizine ait 2θ değerleri EK-4'teki Çizelge 6.5'te verilmiştir. Bu değerler arasından kristal fazların (Pd, PdO, CeO_2, ZrO_2, SAPO-34, Zeolit 13X) en şiddetli pik verdiği 3 değeri EK-4'teki Çizelge 6.6-6.21 arasında yer almakta ve literatürdeki JCPDS ve JCPDF kartlardaki 2θ, d, I/Io eşleştirmeleriyle birlikte verilmektedir.

Yüzey aktifli SAPO-34 zeolit destekli katalizörlerinde yüzey aktifsizliler gibi en yüksek şiddetli pik PdO fazında alınması Şekil 6.16'dan da görülebilir. Kırınım açısının çok yakın değerlerde PdO için alınması yüzey aktif madde kullanımının partiküllerin düzenli dağılımı üzerindeki etkisine yorulmuş ve güçlendiricilerin kristal piklerinde nicel artış saptanmıştır. Özellikle Şekil 6.15 ve 6.16 karşılaştırılacak olursa yüzey aktifli hidrotermal sentezde ZrO_2 kristal yapılarında belirgin bir artış görülür.

PdCeS_Y ve PdCeZrS_Y katalizörlerinde ise CeO_2'ye (o) yakın Pd (∇) metali kristallerine rastlanmıştır (Şek. 6.14). JCPDS No. 46-1043'e göre yüzey merkezli kübik Pd morfolojisindedir (EK-4'teki Çizelge 6.9 ve Çizelge 6.15) [83]. CeO_2 katalitik işlevleri esas olarak Ce^{4+}/Ce^{3+} redoks çiftlerinin varlığından kaynaklanır, bu da oksijen boşlukları yoluyla oksijen ve hidrokarbonların aktivasyonuna ve moleküler oksijenin hareketliliğine yol açar [77]. Bu piklerde CeO_2 ile PdO arasında redoks tepkimeleri olduğundan Pd piki ile karşılaşılması mümkündür. SAPO-34 destekli PdO katalizörlerde monoklinik Zirkonyum ağırlıklı monoklinik ve tetragonal ZrO_2 yapıları (□) oluşmuştur.

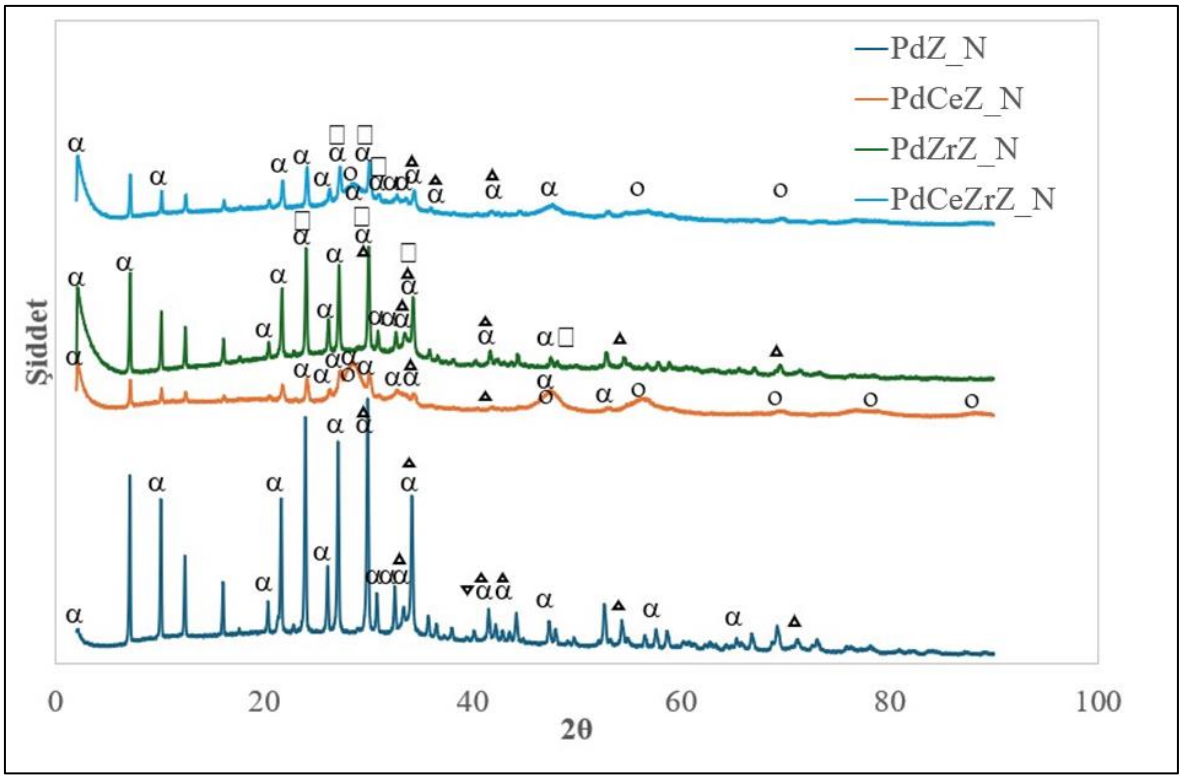


Şekil 6.15. Hidrotermal sentezlenen PdO/SAPO-34 zeolit destekli katalizörlerde x-ışını kırınım deseni, Ω: SAPO-34 zeoliti; Δ: PdO; ∇: Pd; o: CeO_2 ve □: ZrO_2

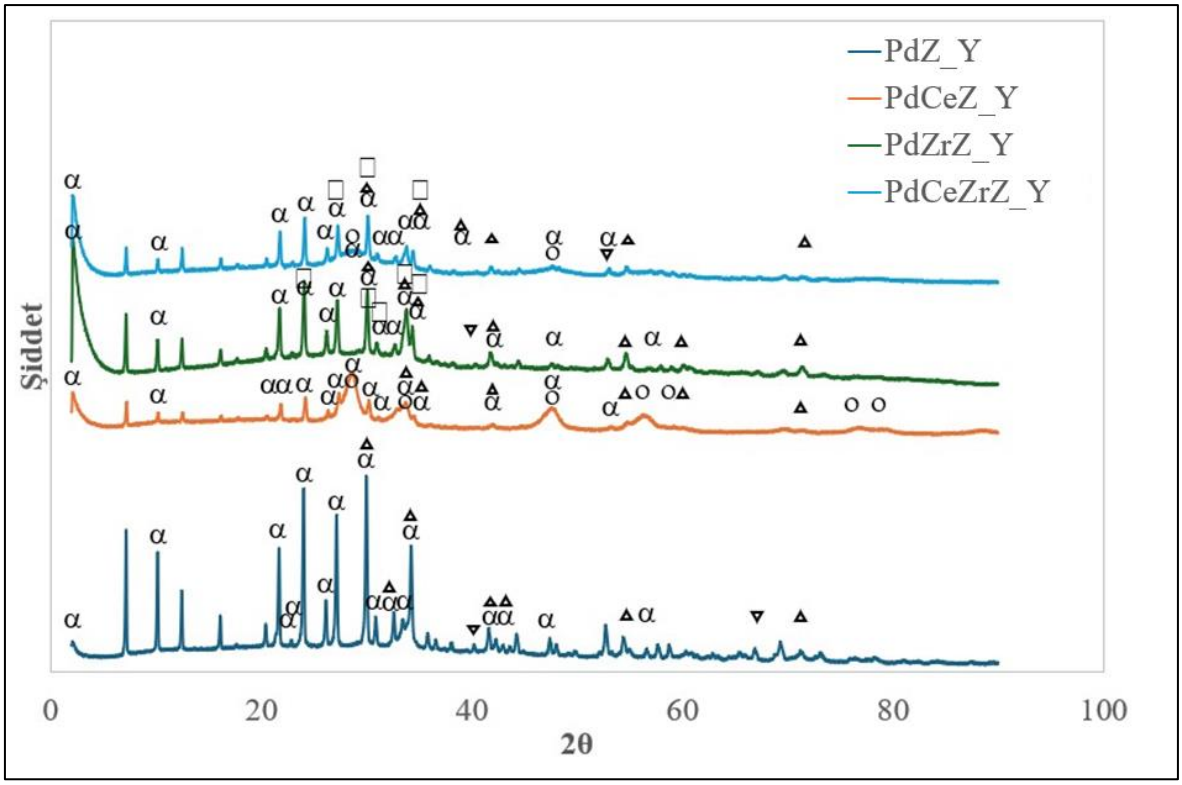


Şekil 6.16. Yüzey aktif maddeli hidrotermal sentezlenen PdO/SAPO-34 zeolit destekli katalizörlerde x-ışını kırınım deseni, Ω: SAPO-34 zeoliti; Δ: PdO; ∇: Pd; o: CeO_2 ve □: ZrO_2

Yüzey aktifli ve yüzey aktifsiz sentezli Zeolit 13X destekli katalizörlerde Şekil 6.17 ve 6.18'ya bakılırsa 2,1°'de Zeolit 13X'e ait spesifik kırınım piki yer almaktadır. SAPO-34 desteğine kıyasla daha çok kristal faz oluştuğu Şekil 6.13-6.16'dan görülebilir. Bunlar katalizörlerdeki PdO, Pd, CeO_2 ve ZrO_2 fazlarına baskın gelen Zeolit 13X piklerinden kaynaklanmaktadır. PdZ_N katalizörünün en şiddetli piki olan 29,94°'lik 2θ değerinde PdO ve Zeolit 13X fazları birliktedir. Zeolit 13X destekli PdO katalizörlerde ise tetragonal Zirkonyum ağırlıklı monoklinik ve tetragonal ZrO_2 yapıları oluşmuştur. PdZ_N, PdZ_Y, PdZrZ_Y ve PdCeZrZ_Y katalizörlerinde Pd (∇) metalleri ihtiva etse de ağırlıklı olarak PdO (Δ) yapısı bulunduğu Şekil 6.17-6.18'den de görülebilir. Bu katalizörlerde Pd metali JCPDS No. 46-1043'e göre yüzey merkezli kübik Pd morfolojisindedir (EK-4'teki Çizelge 6.9 ve Çizelge 6.13) [83].



Şekil 6.17. Hidrotermal sentezlenen PdO/Zeolit 13X destekli katalizörlerde x-ışını kırınım deseni, α: Zeolit 13X; Δ: PdO; ∇: Pd; o: CeO_2 ve □: ZrO_2



Şekil 6.18. Yüzey aktif maddeli hidrotermal sentezlenen PdO/ Zeolit 13X destekli katalizörlerde x-ışını kırınım deseni

Yüzey aktifsizde 34,2° ve yüzey aktifli de 33,86°'de (EK-4'teki Çizelge 6.6. ve 6.7) görülen PdO piki 33,86°'nin yer aldığı JCPDF No. 85-0713 [83] ile örtüştüğünden tetragonal PdO morfolojisindedir. PdO kristalin fazlarına ait en şiddetli 2θ değerleri: 33,4°, 33,86°, 33,98°, 34,2°, 41,9° aynı kart numarasındaki 33,86° ve 42,25° pikleriyle uyumludur [83]. SAPO-34 zeolitine ait en şiddetli 2θ değerleri: 31,6°, 33,4°, 33,82°, 33,86°, 33,98°, 34,2° açılarında görülmüş olup JCPDS No. 47-0429'daki 31,52°, 33,61°, 34,45° piklerle uyuşmaktadır (EK-4'teki Çizelge 6.6-6.13) [84].

PdO-CeO_2/SAPO-34 katalizöründe CeO_2'ye ait en şiddetli pikte üç fazda yer almakta olup yüzey aktifsizde CeO_2 33,4°, yüzey aktiflide 33,86° açılarında görülmüş olup JCPDS No. 34-0394'da yer alan 33,43° ile uyuşmaktadır (EK-4'teki Çizelge 6.8-6.9) [85]. PdO-CeO_2-ZrO_2/SAPO-34 katalizöründe CeO_2'ye ait en şiddetli 2θ değerleri yüzey aktifsizde PdO-CeO_2 bir arada 33,16° ve yüzey aktiflide dört bileşenin çakıştığı 33,86° aynı kartta 33,43° açısıyla yakındır (EK-4'teki Çizelge 6.12-6.13) [85].

PdO-ZrO_2/SAPO-34 katalizöründe ZrO_2'ye ait en şiddetli pikte üç fazda yer almakta olup yüzey aktifsizde ZrO_2 33,98°, 33,82° yüzey aktiflide 33,86° açılarında görülmüş olup JCPDS No. 01-083-0940'da yer alan 34,26° ile uyuşmaktadır (EK-4'teki Çizelge 6.10-6.11) ve monoklinik ZrO_2 yapısı tespit edilmiştir [86]. PdO-CeO_2-ZrO_2/SAPO-34 katalizöründe ZrO_2'ye ait en şiddetli pik yüzey aktifsizde SAPO-34-ZrO_2 bir arada 28,04° ve yüzey aktiflide dört bileşenin çakıştığı 34,26° aynı kartta 28,29°, 34,26° açılarıyla uyuşmakta ve böylece monoklinik ve tetragonal ZrO_2 yapıları görülmektedir (EK-4'teki Çizelge 6.12-6.13) [86, 87].

Yüzey aktifsiz ve yüzey aktifli (EK-4'te Çizelge 6.14-6.15) PdO/Zeolit 13X katalizörlerinde en şiddetli Zeolit 13X pikleri 29,94° ve 30° açılarında JCPDS No. 38-0237'daki 30,26° açısıyla örtüşmektedir [88]. PdO kristalin fazlarına ait en şiddetli 2θ değerleri yüzey aktifsizde 29,94°, 30,06°, 34,38°, 34,46° yüzey aktiflide 30°, 30,08°, 30,16°, 54,82° olmakla beraber PdO JCPDF No. 85-0713 [83] ve JCPDS No. 41-1107 [85]'deki 29,62°, 29,66°, 34,06°, 54,66° açılarına yakınsamaktadır.

PdO-CeO_2/Zeolit 13X katalizöründe CeO_2'ye ait en şiddetli pikte Zeolit 13X-CeO_2 yer almakta olup yüzey aktifsizde CeO_2 28,64°, yüzey aktiflide 28,70° açılarında görülmüş olup JCPDS No. 34-0394'da yer alan 28,66° ile uyuşmaktadır (EK-4'teki Çizelge 6.16-

6.17) [85]. PdO-CeO_2-ZrO_2/Zeolit 13X katalizöründe CeO_2'ye ait en şiddetli 2θ değerleri yüzey aktifsizde CeO_2-ZrO_2 bir arada 28,44° ve yüzey aktiflide PdO-CeO_2 olan 33,84° aynı kartta 28,66°, 33,43° açısıyla yakındır (EK-4'teki Çizelge 6.20-6.21) [85].

PdO-ZrO_2/Zeolit 13X katalizöründe ZrO_2'ye ait en şiddetli pikte 3 faz çakışmakta olup yüzey aktifsizde ZrO_2 30,06° yüzey aktiflide 30,08° açısında görülmüş olup JCPDS No. 79-1769'da yer alan 30° ile uyuşmaktadır (EK-4'teki Çizelge 6.18-6.19) [87]. PdO-CeO_2-ZrO_2/Zeolit 13X katalizöründe ZrO_2'ye ait en şiddetli pik yüzey aktifsizde Zeolit 13X-ZrO_2 bir arada 24,14° ve yüzey aktiflide 24,16° açısıyla uyuşmakta ve böylece tetragonal ZrO_2 yapıları görülmektedir (EK-4'teki Çizelge 6.20-6.21) [86, 89].

6.2.1. Ortalama kristal boyutu analizi

X-ışınımı kırınımı analiz verilerinden SAPO-34 ve Zeolit 13X destekli PdO katalizörlerde en şiddetli piklerin PdO, Pd, SAPO-34, Zeolit 13X, ZrO_2 ve CeO_2 için incelenmesi ve kristal boyutunun Bragg yasası ve Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmasıyla elde edilen veriler Çizelge 6.22'de verilmiştir. Örnek ortalama kristal boyutu hesabı için EK-5'te yer almaktadır. Yüzey aktifsiz SAPO-34 destekli PdO katalizörlerde yapıya CeO_2 katıldığında PdO ortalama kristal boyutu 5,01 nm'den 8,54 nm'ye artarken yüzey aktifli SAPO-34 destekli PdO katalizörlerde ise PdO ortalama kristal boyutu 9,55 nm'den 23,87 nm'ye çıkmaktadır. SAPO-34 destekli PdO katalizörlerde yüzey aktif madde PdO, SAPO-34, CeO_2 ve ZrO_2 ortalama kristal boyutunu arttırmıştır.

Zeolit 13X destekli PdZ_N ve PdZrZ_N katalizörlerinin PdO kristal boyutu yüzey aktif madde ile azalırken Seryum oksit içeren PdCeZ_N ve PdCeZ_N katalizörleri yüzey aktif madde sayesinde PdO kristal boyutlarında artış sağlanmıştır. Zeolit 13X'in ortalama kristal boyutu yüzey aktif madde ilavesiyle artmış iki güçlendiricinin olduğu katalizörler ise azalmıştır (PdCeZrZ_N ve PdCeZrZ_Y). Zeolit 13X zeolitinin CeO_2 ve ZrO_2 güçlendiricili PdO katalizörlerde yüzey aktif maddeden bağımsız olarak CeO_2 ortalama kristal boyutunun diğer fazlardan küçük değer aldığı görülür.

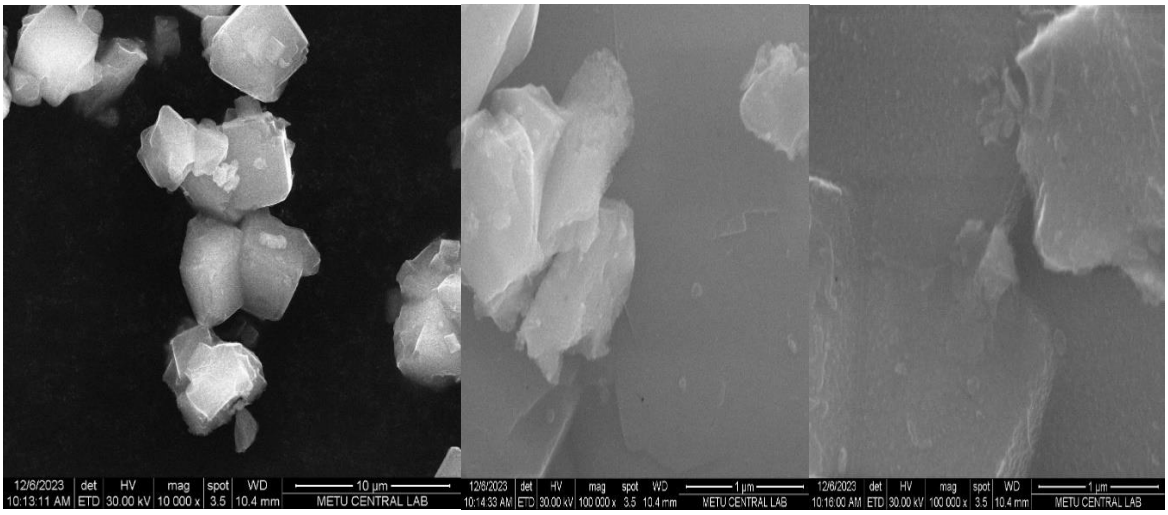
Çizelge 6.22. XRD analizi sonucu elde edilen kristal fazların ortalama kristal boyutları

Ortalama Kristal Boyutu (nm)	PdO		Pd		SAPO-34		Zeolit 13X		ZrO_2		CeO_2	
Sentez Yöntemi/ Katalizörler	N	Y	N	Y	N	Y	N	Y	N	Y	N	Y
PdS	5,01	9,55			5,01	9,55						
PdCeS	8,54	23,87		5,52	8,54	23,87					8,54	23,87
PdZrS	4,97	31,83			4,97	51,31			4,97	31,86		
PdCeZrS	4,79	54,20		24,81	4,33	31,83			4,33	31,83	4,79	31,83
PdZ	53,69	48,70	60,61	35,79			53,69	48,70				
PdCeZ	3,99	8,46					41,19	8,46			41,19	8,46
PdZrZ	42,81	35,06					42,81	38,07	42,81	38,07		
PdCeZrZ	16,09	38,92		32,52			34,18	43,89	34,18	43,89	4,05	18,79

6.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS) Sonuçları

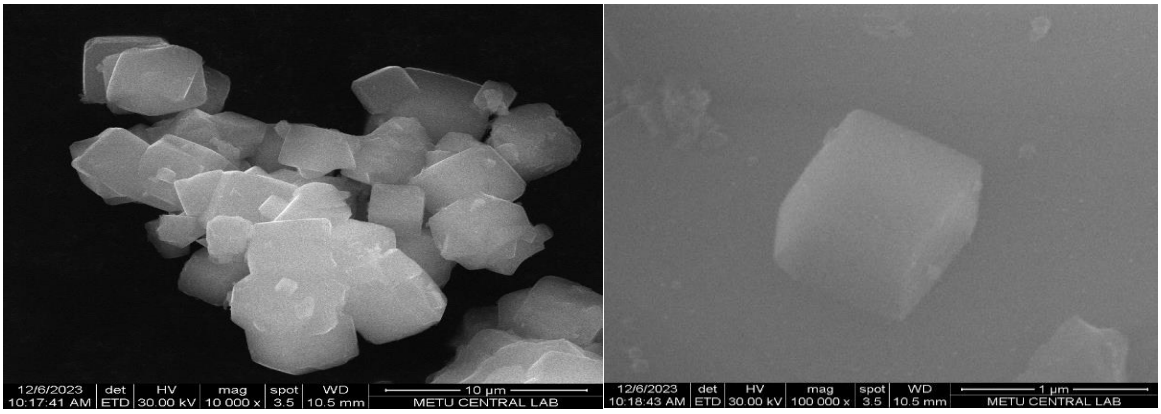
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) nanoparçacıkların hücrelerde ve diğer matrislerde/desteklerde dağılımı ve temel bileşim incelemek için kullanılmıştır. SEM görüntüleri ile katalizörlerin parçacık yapısı ve boyutları incelenmiştir. SEM ölçümleri (1,2 nm çözünürlükte) Philips marka FEI/Quanta 400 F model cihazda gerçekleştirilmiştir. Hazırlama yönteminin katalizör yapısı üzerindeki etkisini öğrenmek için en yüksek aktivitenin görüldüğü Zeolit 13X destekli PdZ_N, PdZ_Y, PdCeZ_N, PdCeZ_Y, PdZrZ_N ve PdZrZ_Y üzerinden taramalı elektron mikroskobu analizi yapılmıştır.

Hidrotermal sentezli PdZ_N katalizörünün Şekil 6.19'da 10000 kat büyütüldüğü analizde 10 µm ölçeğinde gruplaşmış kübik yapılara rastlanırken 100000 kat büyütmede yer alan 1 µm' lik kesitlerde parçacıkların üzerinde küçük partiküllerin konumlandığı görülmektedir.



Şekil 6.19. PdZ_N katalizörüne ait SEM görüntüsü

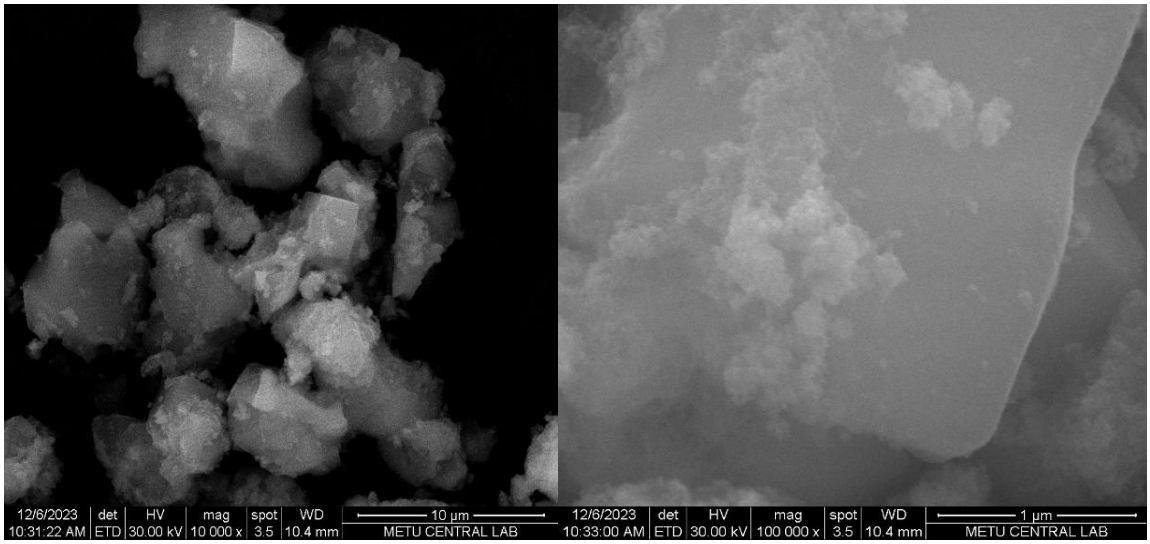
Yüzey aktifli hidrotermal sentezin parçacıklar arası boşlukları azalttığı yüzeyleri daha belirgin ve kübik hale götürdüğü Şekil 6.20'de görülmektedir. Ayrıca X-ışınımı kırınım analizinden elde edilen verilerle oluşturulan Şekil 6.17-6.18'e bakılacak olursa PdO yapılarının sayıca artışının yüzey aktifli sentezin kristal yapının zeolit yüzeyine düzenli dağılımını sağlandığı çıkarılabilir. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon çalışmalarında katalizörlerin ortalama gözenek çaplarının mezo gözenek skalasında uyduğu ve yüzey aktif madde ile çapların büyüdüğü belirlenmişti. Si/Al oranının yüzey aktifsiz sentezde 0,88 iken yüzey aktifle 0,87'ye gelmektedir (EK-5'teki Resim 6-7 ve Çizelge 6.23).



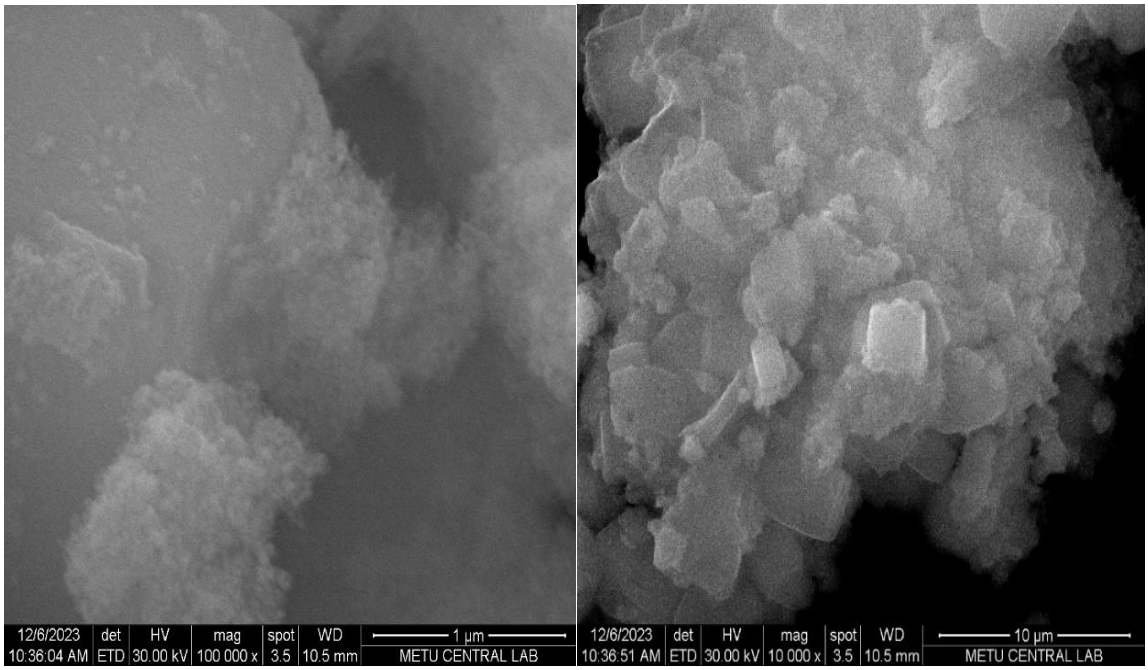
Şekil 6.20. PdZ_Y katalizörüne ait SEM görüntüsü

Güçlendirici etkisiyle parçacıklar arası mesafe daha azalmıştır. Seryum oksit güçlendiricisi kullanılan yüzey aktifsiz katalizörün parçacıklar arası boşluklu yapıda ve üst yüzeyde

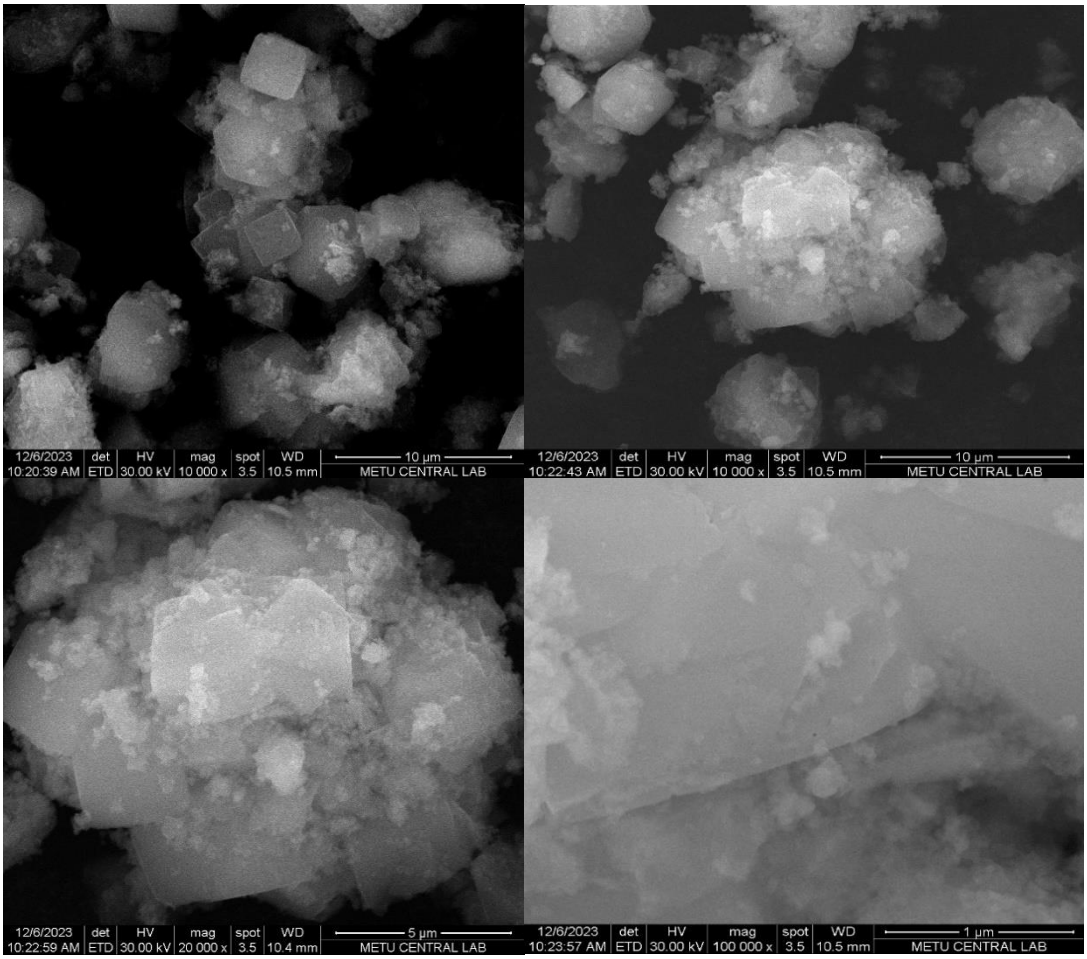
küresel kübik karışık şekilde oldukça küçük dokular bulunurken (Şekil 6.21) yüzey aktiflinin toplu halde bir yapı ve çok çeşitli şekillerde partiküller görülmektedir (Şekil 6.22). Si/Al oranının yüzey aktifsizde 0,96 iken yüzey aktifle 0,92'ye düşmektedir (EK-5'teki Resim 8-9 ve Çizelge 6.24).



Şekil 6.21. PdCeZ_N katalizörüne ait SEM görüntüsü

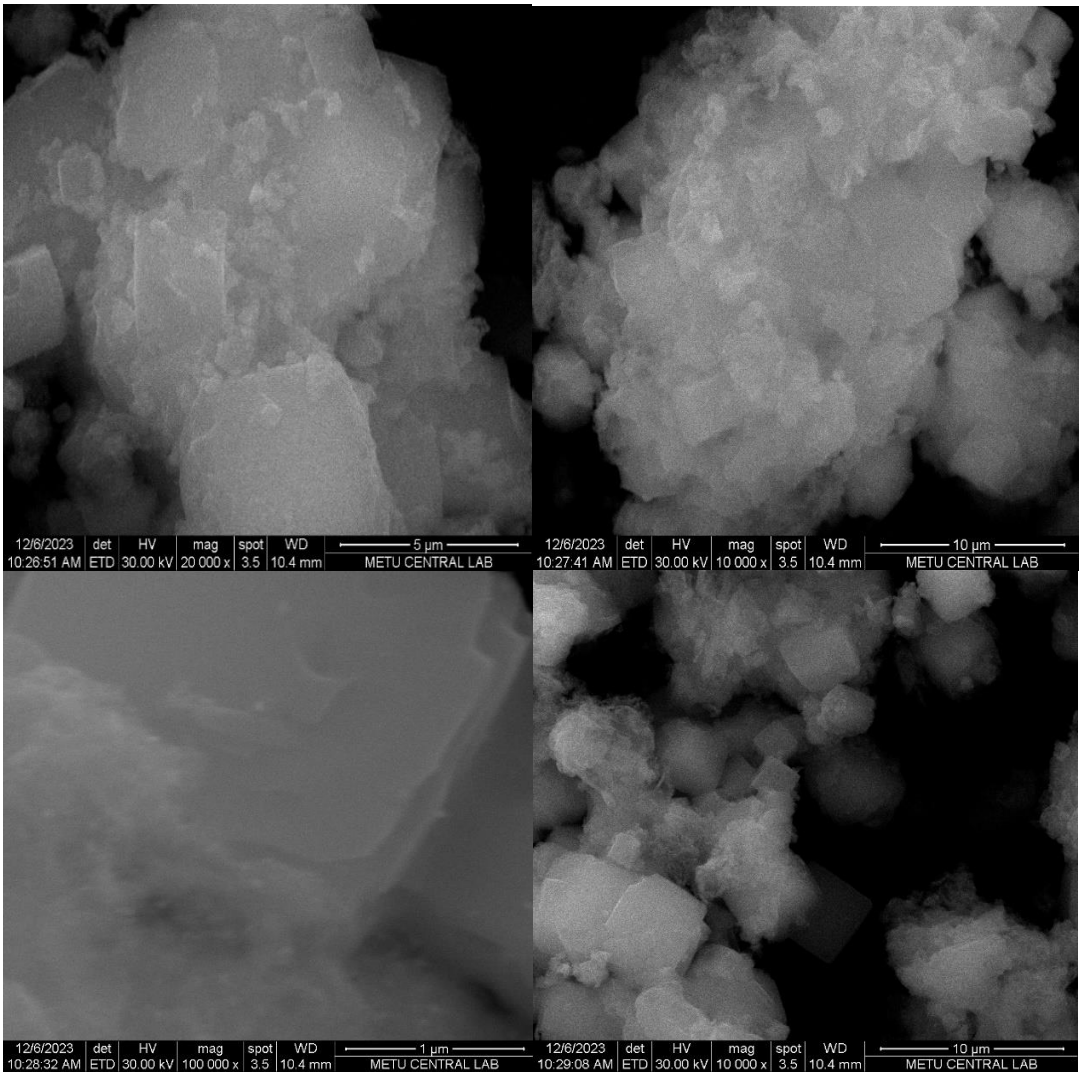


Şekil 6.22. PdCeZ_Y katalizörüne ait SEM görüntüsü



Şekil 6.23. PdZrZ_N katalizörüne ait SEM görüntüsü

Şekil 6.19'e kıyasla Şekil 6.23'te kübik partiküller yerine küresel şekillerde olması Zirkonyum oksit güçlendiricisi ile parçacıkların etrafı sarılmış izlenimi vermektedir. 20000 kat büyütmede yapılar arası yakınlaşma ve 10000 kat büyütmede de görülen küresel yapılar belirginleşmiştir. Yüzey aktifli Zirkonyum oksit güçlendiricili katalizörde Şekil 6.24'te 10000 kat büyütmede partiküllerin bir çatı altına toplandığı ve güçlendiricinin kompleks yapılar oluşturduğu düşünülmektedir. EDS sonuçlarına göre Si/Al oranı 0,94'ten yüzey aktifle 0,97'ye çıkmaktadır (EK-5'teki Resim 10-11 ve Çizelge 6.25).



Şekil 6.24. PdZrZ_Y katalizörüne ait SEM görüntüsü

6.4. Metan Toplam Oksidasyonu Katalitik Aktivite Çalışmaları Sonuçları

Farklı çerçeve yapıları, Si/Al oranına ve buna bağlı asiditeye sahip iki zeolit destekli katalizörlerin metan oksidasyonu aktivitelerinin incelenmesi 6.4.1 ve 6.4.2'de incelenmiştir. SAPO-34 ve Zeolit 13X destekli PdO katalizörlerde yüzey aktif CTAB'nin, metan aktivitesine etkisi zeolitlere göre gruplanarak iki grafik halinde EK-6'da verilmiştir.

6.4.1. SAPO-34 zeolit destekli PdO katalizörlerin katalitik aktiviteleri

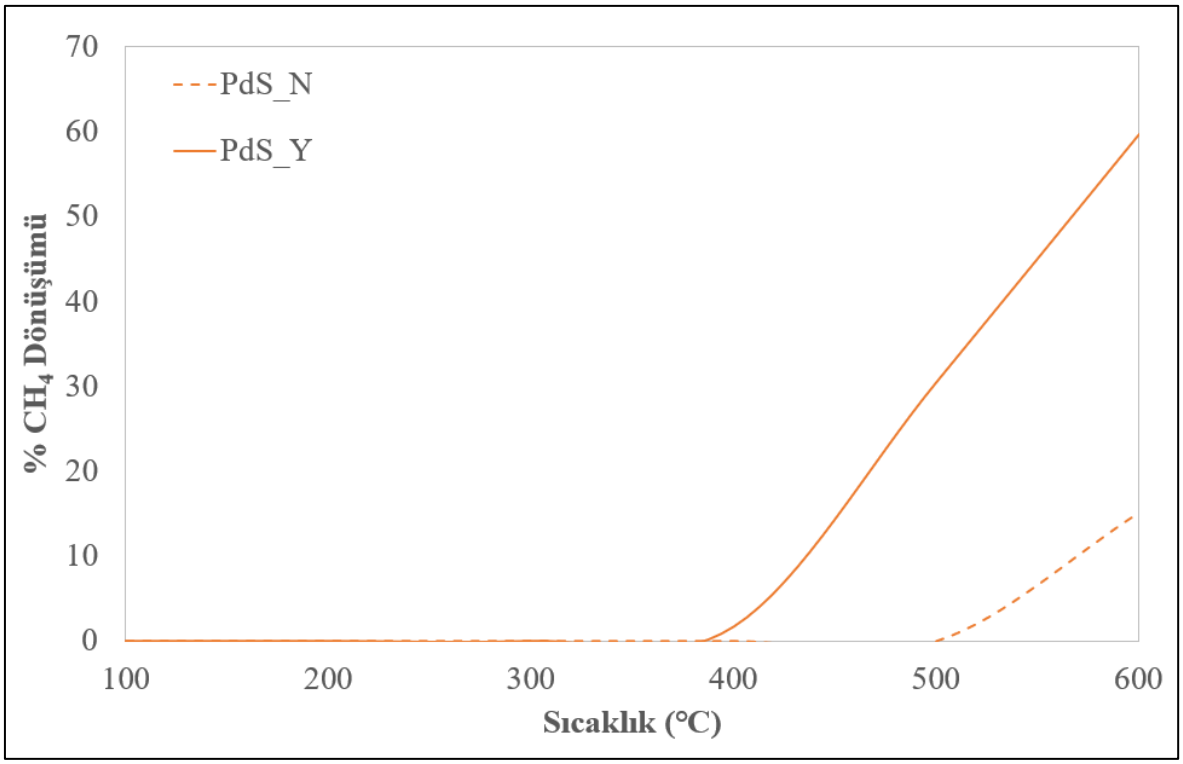
Yüzey aktifsiz SAPO-34 zeolitlerin Zirkonyum katkısıyla (PdZrS_N) 100°C' de bile %10,9 dönüşüm vermiştir. Bu literatürdeki çalışma sıcaklık aralıklarından çok düşüktür.

Yüzey aktif madde varlığında ancak 600°C' de aktivite %1,7 olmaktadır. Zirkonyum oksit güçlendiricisinin yüzey aktifsiz sentezde daha başarılı olduğu bulunmaktadır. Yüzey aktifsiz sentezlenen PdO-CeO_2/SAPO-34 katalizörü (PdCeS_N) 600°C' de metan dönüşümü %3,2 iken yüzey aktif madde varlığında yüzde 17,9'a (PdCeS_Y) çıkmıştır (EK-5'teki Çizelge 6.24). CTAB ve Seryum oksitin birlikte kullanımı, SAPO-34 destekli katalizörlerin metan oksidasyonundaki aktivitesini olumlu etkilediği söylenebilir. Yüzey aktifli sentezde Seryum ve Zirkonyum oksit güçlendiricilerinin birlikte kullanımında dönüşüm Zirkonyum oksite göre daha yüksektir (Çizelge 6.26). Yüzey aktifsiz sentezde Seryum ve Zirkonyum oksit güçlendiricilerinin birlikte kullanımı Seryum oksitin tek başına kullanımına göre aktiviteyi iyileştirmektedir. Buda Zirkonyum oksit güçlendiricisi katılan PdO-CeO_2/SAPO-34 destekli katalizörün yüzey aktifsiz sentezlenirse performansın arttığını ancak CTAB'li sentezinde metan oksidasyonu katalizörünün aktivitesini düştüğünü göstermektedir (EK-6'daki Şekil 6.29).

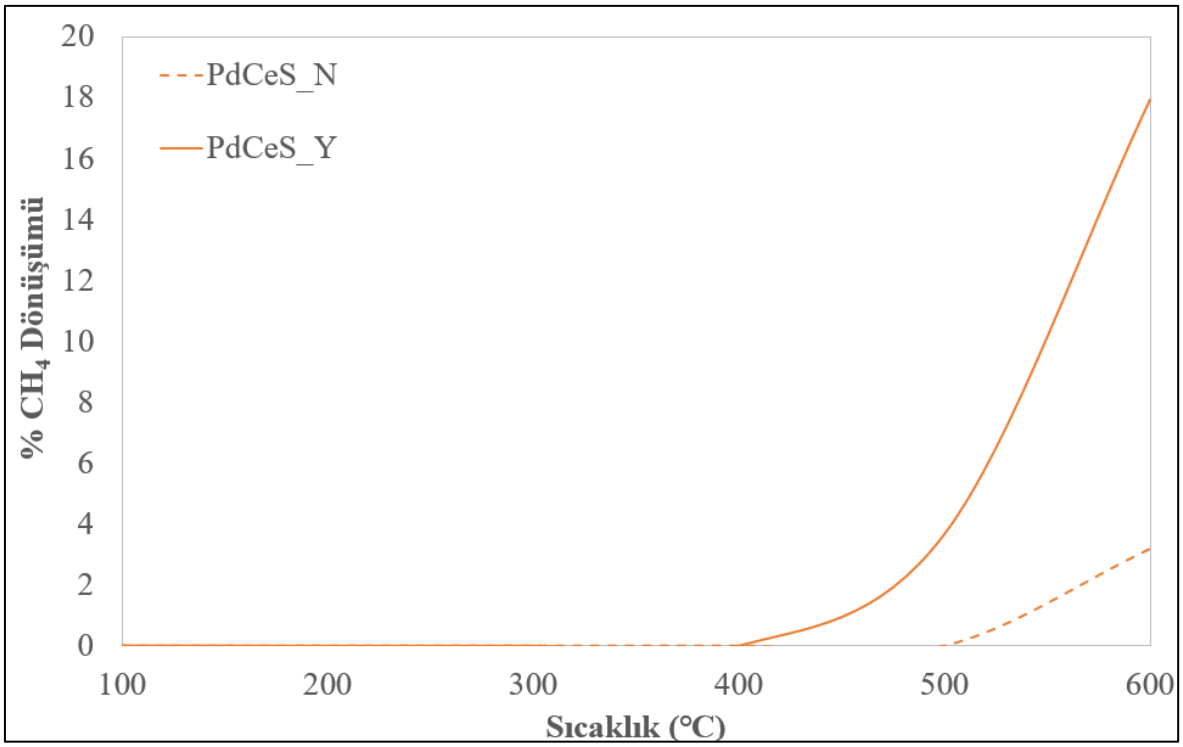
Çizelge 6.26. Maksimum dönüşüm sıcaklığında katalizörlerin metan dönüşümü yüzdeleri

Katalizör/Sentez Yöntemi	Maksimum Dönüşüm Sıcaklığında Dönüşüm Yüzdeleri (%)	
	N	Y
PdS	15,2	59,7
PdCeS	3,2	17,9
PdZrS	24,6	1,7
PdCeZrS	14,7	14,7
PdZ	83,1	95,5
PdCeZ	68,9	98,5
PdZrZ	97,9	96,4
PdCeZrZ	96,3	95,2

Yüzey aktifsiz PdO/SAPO-34 destekli katalizör (PdS_N) 600°C' ye kadar metan dönüşüm vermezken CTAB eklenmesiyle metan dönüşümü 400°C' de başlamış ve 600°C' de %59,7'lik bir dönüşüme ulaşılmıştır. Şekil 6.25 ve EK-5'teki Çizelge 6.24'den incelenebilir. PdS_Y katalizörün yüzde 50 metan oksidasyonu dönüşüm sıcaklığı (T_{50}) 520°C' dir (Çizelge 6.27).

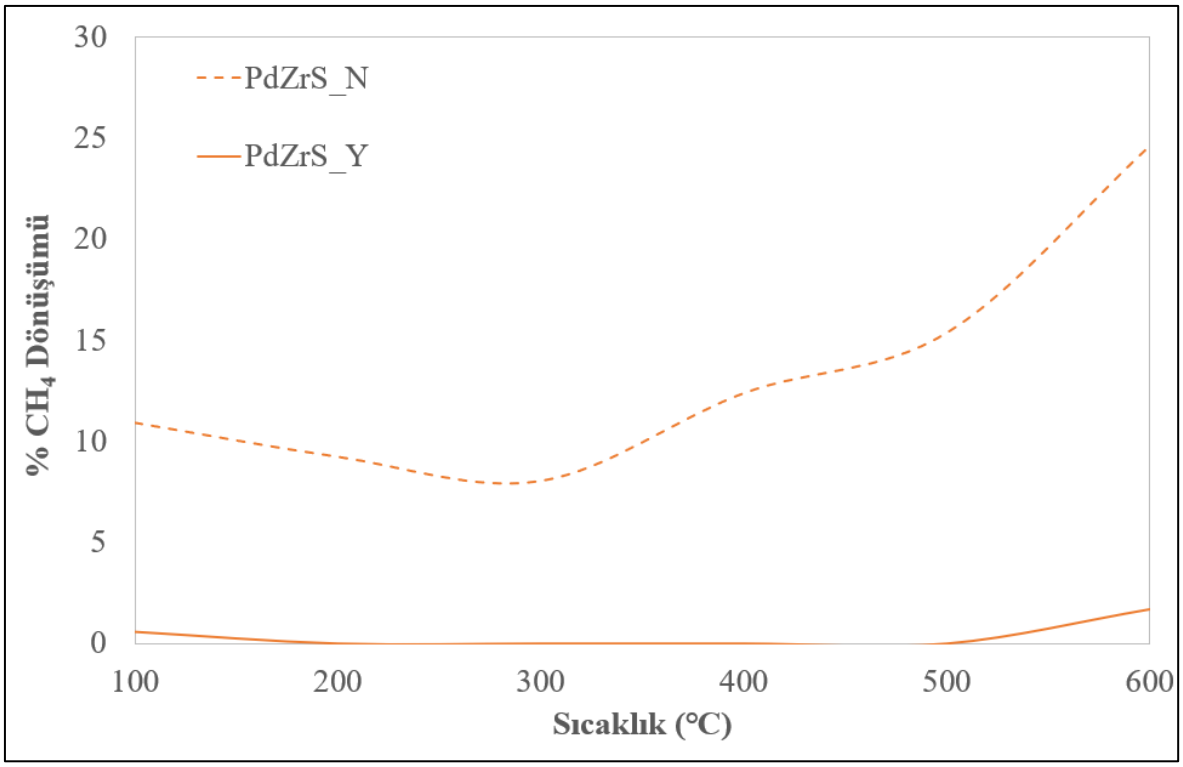


Şekil 6.25. PdO/SAPO-34 zeolit destekli katalizörde aktivasyon sonuçları



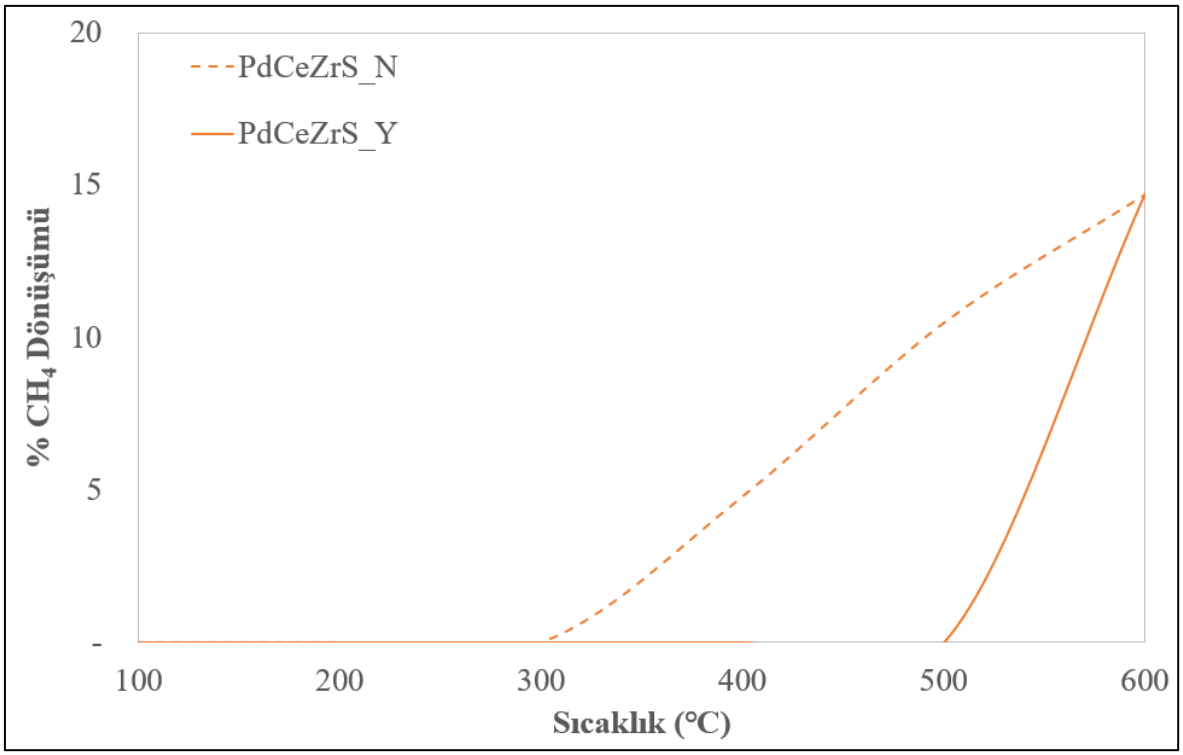
Şekil 6.26. PdO-CeO_2/SAPO-34 zeolit destekli katalizörde aktivasyon sonuçları

Yüzey aktifsiz sentezlenen PdO-CeO_2/SAPO-34 zeolit destekli katalizör (PdCeS_N) 600°C' ye kadar metan dönüşüm vermezken CTAB eklenmesiyle (PdCeS_Y) metan dönüşümü 500°C' de başlamış ve 600°C' de %17,9'luk bir dönüşüme ulaşılmıştır (Şekil 6.26 ve Çizelge 6.26).



Şekil 6.27. PdO-ZrO_2/SAPO-34 zeolit destekli katalizörde aktivasyon sonuçları

Yüzey aktifsiz PdO-ZrO_2/SAPO-34 destekli katalizörde (PdZrS_N) 100°C' den itibaren metan dönüşümü gözlenirken yüzey aktifli de (PdZrS_Y) metan dönüşümü 100°C' de %0,6, ardından durmuş ve 600°C' de %1,7'lik bir dönüşümle sonlanmıştır. Yüzey aktifsiz katalizörün artan sıcaklıklardaki dönüşümü %10'a yakın olarak artmış ve 600°C' de %24,6'ya ulaşmıştır (Şekil 6.27 ve Çizelge 6.26).



Şekil 6.28. PdO- CeO_2-ZrO_2/SAPO-34 zeolit destekli katalizörde aktivasyon sonuçları

Yüzey aktifsiz PdO-CeO_2-ZrO_2/SAPO-34 katalizörde 400°C' den itibaren metan dönüşümü gözlenirken yüzey aktifli de metan dönüşümü 600°C' de %14,7 olarak elde edilmiştir. Yüzey aktifsiz sentezde her 100°C' de metan dönüşümü %5 artmış ve 600°C' de %14,7'lik bir dönüşümle sonlanmıştır (Şekil 6.28 ve Çizelge 6.26).

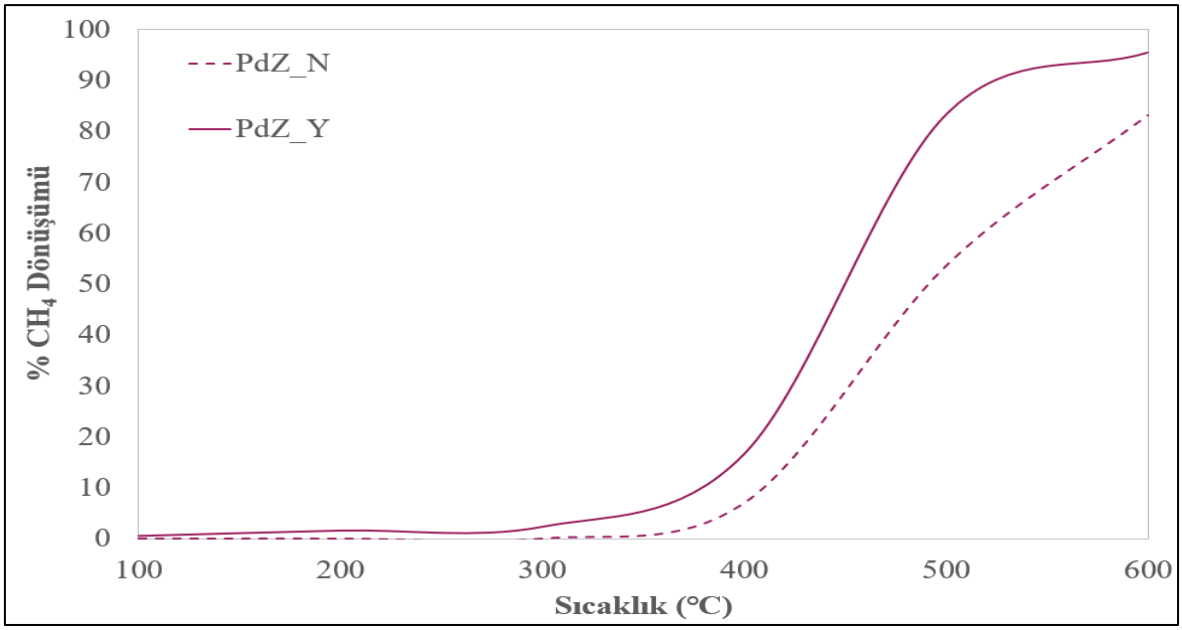
6.4.2. Zeolit 13X destekli PdO katalizörlerin katalitik aktiviteleri

PdO/Zeolit 13X destekli katalizörlerin yüzde 50 metan dönüşümü verme sıcaklıklarının 360-565°C' ler arasındadır (Çizelge 6.27). PdZ_N ve PdCeZ_N katalizörlerinin T_{50} değerleri yüzey aktif madde ilavesiyle düşük sıcaklıklarda gerçekleşirken PdZrZ_N ve PdCeZrZ_N katalizörlerde yüzey aktif ilavesiyle sıcaklık artmaktadır. En düşük T_{50} yüzey aktif maddeli PdCeZ_Y katalizöründe 360°C; yüzey aktifsiz PdZrZ_N katalizöründe 460°C' dir. %90 metan dönüşümü verme sıcaklıklarına (T_{90}) bakıldığında PdZ_N ve PdCeZ_N katalizörlerin yüzey aktifsiz bu dönüşüme ulaşamadığı yüzey aktifleyse Zirkonyum güçlendiricilere göre daha düşük sıcaklıklarda metan dönüşümünü yakaladığı görülmektedir.

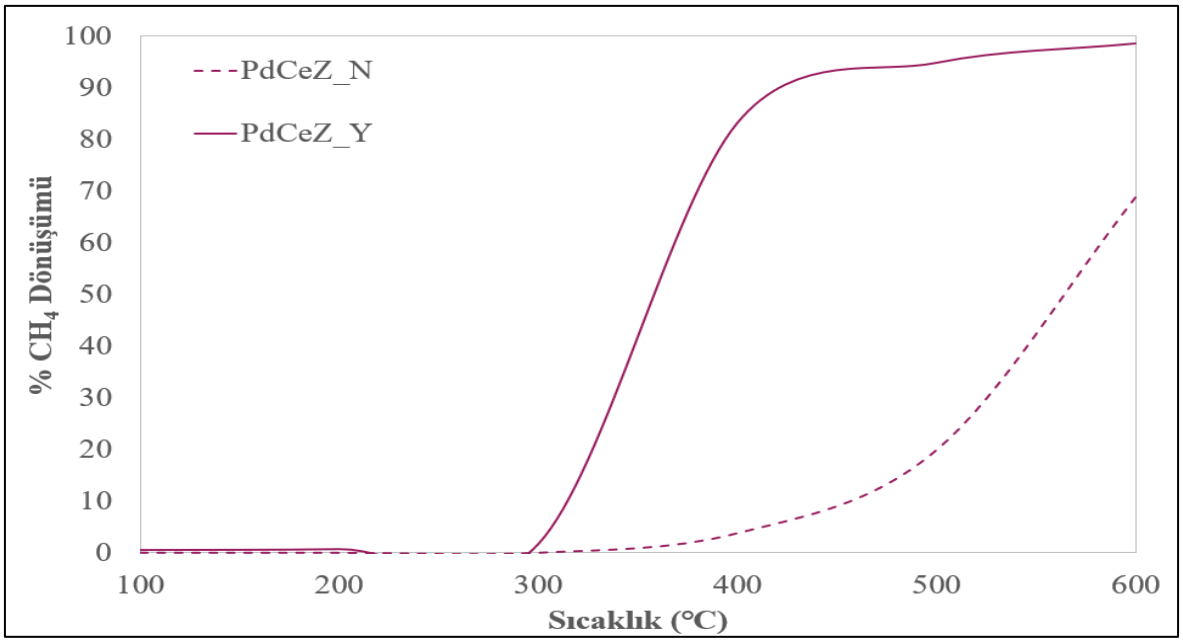
Çizelge 6.27. %50 ve %90 Metan dönüşümü veren katalizörlerin dönüşüm sıcaklıkları

Metan Dönüşümü Verme Sıcaklığı	T_{50} (°C)		T_{90} (°C)	
Katalizör/Sentez Yöntemi	N	Y	N	Y
PdZ	490	450		530
PdCeZ	565	360		420
PdZrZ	434	470	490	580
PdCeZrZ	460	530	580	590
PdS		520		

PdO/Zeolit 13X destekli katalizör yüzey aktifsiz sentezlendiğinde (PdZ_N) 400°C' de metan dönüşümü vermeye başlarken CTAB eklenmesiyle (PdZ_Y) 100°C' den itibaren dönüşüm vermeye başlamıştır. 600°C' de yüzey aktifsiz %83,1, yüzey aktifli hidrotermal %95,5'luk bir dönüşüme ulaşılmıştır (Şekil 6.30 ve Çizelge 6.26). PdCeZ_N katalizörü 400°C' de metan dönüşümü verirken CTAB eklenmesiyle (PdCeZ_Y) metan dönüşümü 100°C' den başlayarak 100°C' lik artışlarla %0,6, 0,7 ve 1,7'lerde seyrederken 400°C' de %83,1'e çıkmıştır. 600°C' de yüzey aktifsiz %68,9 yüzey aktifli %98,5'luk bir dönüşüme ulaşılmıştır (Şekil 6.31 ve Çizelge 6.26).



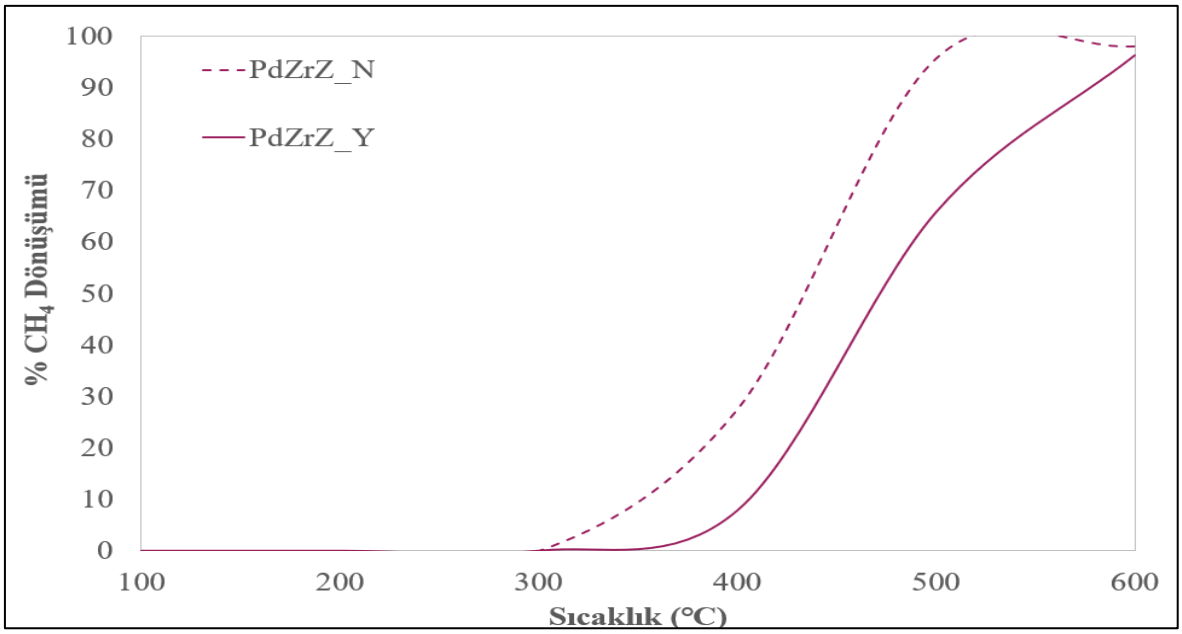
Şekil 6.30. PdO/Zeolit 13X destekli katalizörde aktivasyon sonuçları



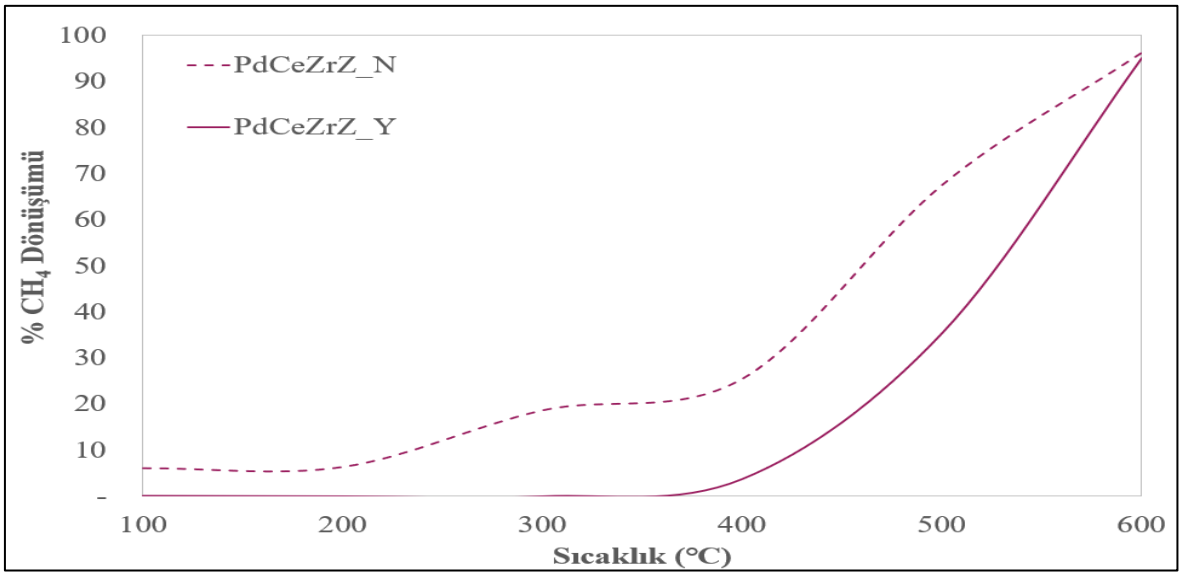
Şekil 6.31. PdO-CeO_2/Zeolit 13X destekli katalizörde aktivasyon sonuçları

PdO-ZrO_2/Zeolit 13X destekli katalizörler her iki durumda da (PdZrZ_N ya da PdZrZ_Y) metan dönüşümüne 400°C' de başlamaktadır. 400°C' den sonra büyük bir sıçrama göstererek 100°C aralıklarla artışı (PdZrZ_N) %27,5; 95,6; 97,9 iken yüzey aktiflide de (PdZrZ_Y) %7,8; 65,9; 96,4 şeklindedir. PdO-ZrO_2/Zeolit 13X destekli katalizörün yüzey aktifsiz kullanımının 490°C' de yüksek dönüşüm verdiği görülür (Şekil 6.32 ve EK-5'teki Çizelge 6.24).

CTAB yüzey aktifli sentezde PdO-CeO_2-ZrO_2/Zeolit 13X destekli katalizör (PdCeZrZ_Y) metan dönüşümüne 400°C' de başlamaktadır (Şekil 6.33). 400°C' de PdCeZrZ_Y katalizörünün metan dönüşümü %3,7 iken 600°C'te %95,2 olmuştur. Yüzey aktifsiz sentezde 100°C' de %6'lık dönüşüm görülmüş ardından artarak 600°C' de %96,3 değerine ulaşmıştır.



Şekil 6.32. PdO-ZrO_2/Zeolit 13X destekli katalizörde aktivasyon sonuçları



Şekil 6.33. PdO-CeO_2-ZrO_2/Zeolit 13X destekli katalizörde aktivasyon sonuçları

Yüzey aktifsizde PdZ_N, PdCeZ_N ve PdZrZ_N katalizörlerinin dönüşüm verme sıcaklığı 400°C ve üstüyken iki güçlendirici kullanıldığında PdCeZrZ_N katalizörü 100°C' de %6'lık dönüşüm vermektedir. En yüksek dönüşüm görülen Zirkonyum oksit güçlendiricili olan katalizördür (PdZrZ_N) ve 600°C' de %97,9 metan dönüşümü vermiştir.

Yüzey aktifli PdZ_Y ve PdCeZ_Y katalizörleri 400°C' ye kadar çok az (~%1) dönüşüm verirken PdZrZ_Y ve PdCeZrZ_Y katalizörleri ise dönüşüm vermemiştir. Aktivite testleri 100°C' lik artan sıcaklıklarda yapılmış 400-500-600°C' de yüzey aktiflide en yüksek dönüşüm veren Seryum oksitli katalizör (PdCeZ_Y) olmuştur. Katalizör 400°C' de %83,1 ve 500°C' de ise %94,7'lik metan dönüşümü vermektedir. Tüm Zeolit 13X destekli PdO katalizörlerinde 600°C' de %95 üstü metan dönüşümleri elde edilmiştir (EK-6'daki Şekil 6.34). Zirkonyum oksitte (PdZrZ_Y) 600°C' de yüzde 96,4 metan dönüşümü vermektedir.

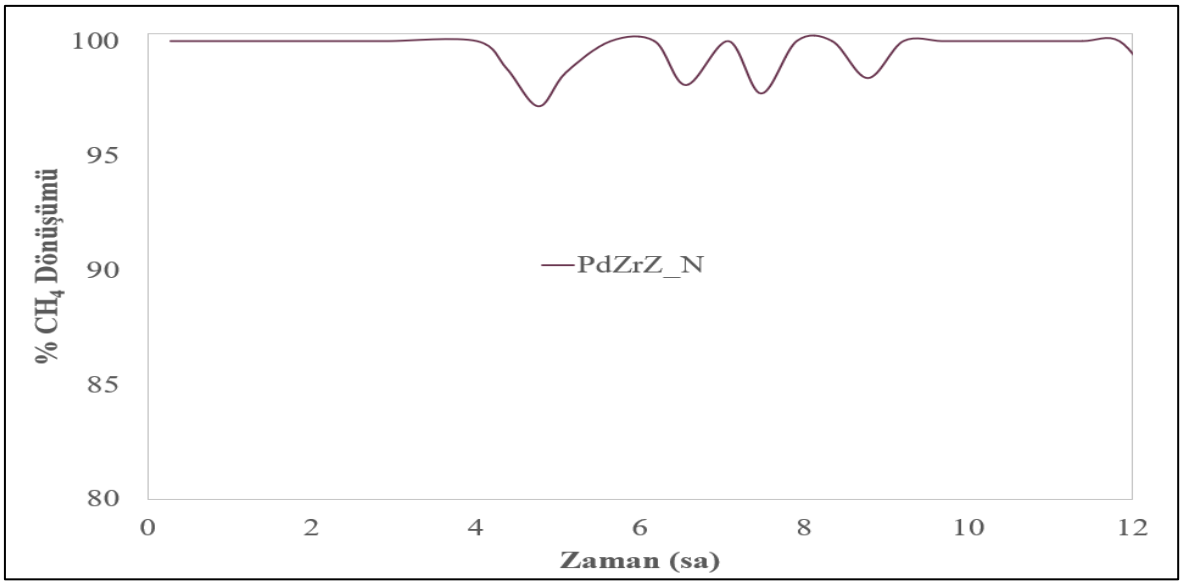
6.5. Metan Toplam Oksidasyonu Katalitik Deaktivite Çalışmaları Sonuçları

Reaksiyon sıcaklığı en yüksek aktivitenin elde edildiği 600°C' de sıcaklıkta sabit tutulup zamana bağlı olarak metan dönüşümü izlenmiştir. Katalizör miktarı, besleme gaz kompozisyonu, akış hızları metanın toplam oksidasyonu için verilen şartlar ile aynıdır. Metanın toplam oksidasyonu için yapılan çalışmalar sonucunda en aktif katalizörler olan Zeolit 13X destekli PdCeZ_Y, PdZrZ_N ve PdZrZ_Y katalizörleri üzerinden deaktivite çalışmaları yapılmıştır (Şekil 6.35-6.37, EK-6'daki Şekil 6.38).

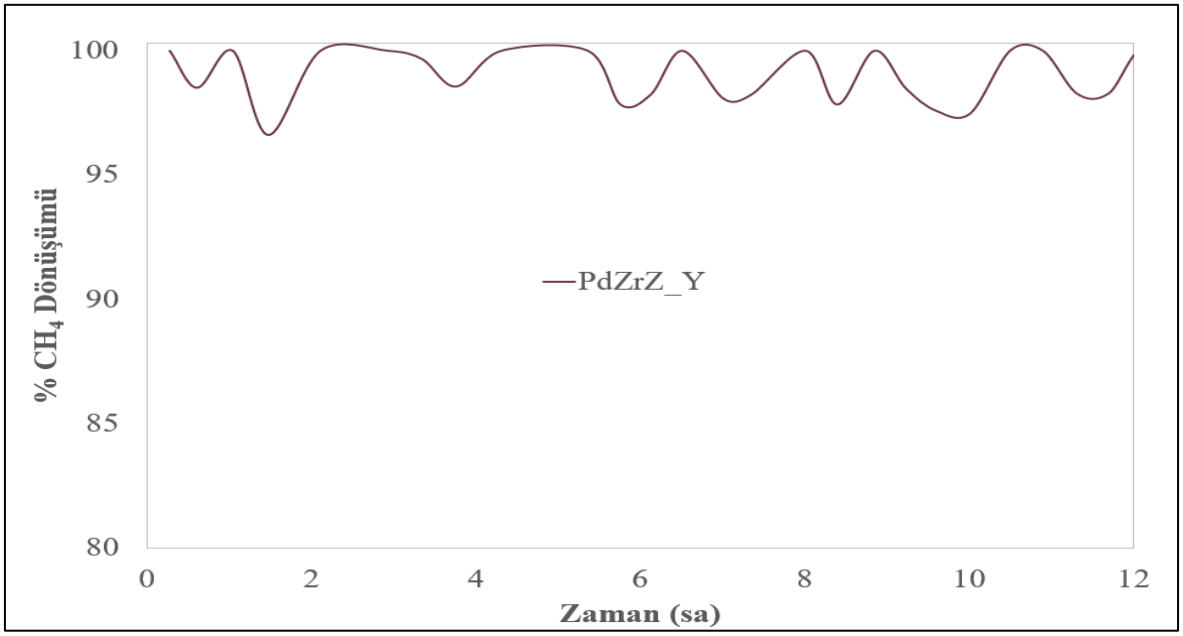
12 saatlik deney süresince Zirkonyum oksit güçlendiricili yüzey aktifli sentezlenen katalizör (PdZrZ_Y) %96-100 arası metan dönüşümü verir (Şekil 6.35). Yüzey aktifsiz sentezlenen katalizör (PdZrZ_N) %97-100 arası dönüşüm vermekte ve ara ara %100 dönüşüm sağlanmıştır (Şekil 6.36).

Yüzey aktifli Seryum oksit güçlendiricilide (PdCeZ_Y) %96-100 arası metan dönüşümü gözlenirken 6 saatten sonrasında %100 dönüşüme tekrar ulaşılamamaktadır (Şekil 6.37). %98 dönüşüm 469.dakika sonrasında azalışa geçmiş ve %87,4 olarak sonlanmıştır.

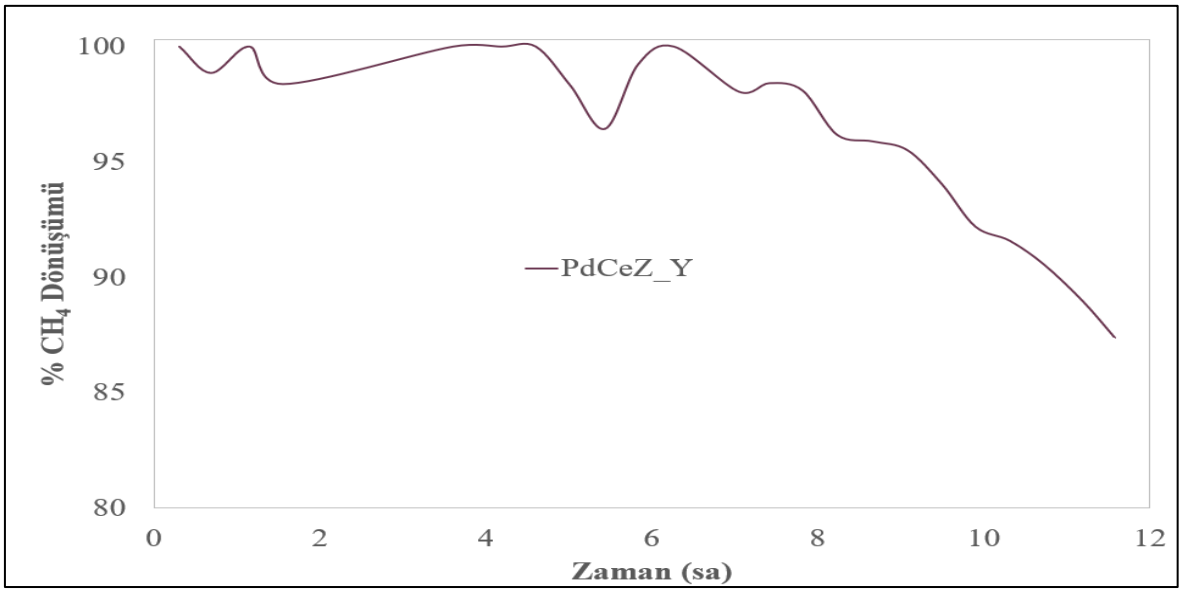
Deaktivite deneyi sonucunda Şekil 6.30'a bakılacak olursa PdZrZ_N katalizörü %98,1 ve PdZrZ_Y katalizörü %97,9 metan dönüşümleri vermekteydi. Ancak belirtmek gerekir ki gaz kromatograftan 27 kez run almış ve hesaplamanın ardından PdZrZ_N katalizörü 20 kez, PdZrZ_Y katalizörüyse 13 kez %100 metan dönüşümü vermiştir.



Şekil 6.35. PdO-ZrO_2/Zeolit 13X destekli katalizörde deaktivasyon sonuçları



Şekil 6.36. Yüzey aktif maddeli PdO-ZrO_2/Zeolit 13X destekli katalizörde deaktivasyon sonuçları



Şekil 6.37. Yüzey aktif maddeli PdO-CeO_2/Zeolit 13X destekli katalizörde deaktivasyon sonuçları

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Metanın tam yanmasında PdO-MOx/Destek (MOx: CeO_2, ZrO_2, CeO_2-ZrO_2 ve Destek: SAPO-34 ve Zeolit 13X) katalizörleri hidrotermal yöntemle hazırlanmış ve aktivite çalışmaları yapılmıştır. Quartz cam reaktörde 25 mg katalizör üzerinden 100-600°C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilen deneyler N_2 Fizisorpsiyon, XRD, SEM-EDS analizleriyle karakterize edilmiştir. Bu analizler sonucunda katalizörlerin yapısında bulunan kristal fazlar, ortalama kristal boyutları, yüzey alanları, ortalama gözenek çapları ve gözenek hacim değerleri, partiküllerin yüzey ve şekil gibi özellikleri belirlenmiştir. En aktif katalizörler PdCeZ_Y > PdZrZ_N > PdZrZ_Y sıralamasıyla aktiflik göstermiş ardından bu katalizörler üzerinden yapılan 11 saatlik aktivite testlerinde aktiflik PdZrZ_Y > PdZrZ_N > PdCeZ_Y olarak değişmiştir. Yapılan çalışma sonuçları literatür araştırmalarıyla Çizelge 6.28'de verilmiştir.

<u>CTAB yüzey aktif maddesinin zeolit destekli katalizördeki etkisi</u>

N_2 Fizisorpsiyon Analizlerinde SAPO-34 destekli PdO, ZrO_2 ve CeO_2-ZrO_2 güçlendiricili katalizörlerde yüzey aktifle gözenek çapları artmıştır. BET yüzey alanı, mikro+mezo gözenek hacmi ve toplam gözenek hacminin daha büyük elde edilmesine katkıda bulunduğu görülse de yüzey aktifin mezo gözenek hacmi yüzdelerinde sadece PdO/SAPO-34 ve PdO-ZrO_2/SAPO-34 katalizörin de artış elde edilmiştir. Zeolit 13X destekli PdO katalizörlerinde yüzey aktifin mikro+mezo gözenek hacmini, toplam gözenek hacmini, % mezo gözenek hacim değerini ve ortalama gözenek çapını arttırdığı görülmektedir. BET yüzey alanları tek güçlendirici varlığında yüzey aktifle azalırken PdO/Zeolit 13X ve iki güçlendiricili katalizörlerde yüksek artış göstermiştir. İki destekte N_2 adsorpsiyon desorpsiyon verileriyle oluşturulan izotermlerde Tip V mezo gözenekli adsorban karakteristiği vermiştir. Yüzey aktif madde kullanıldığında PdZrS, PdCeZrS, PdZrZ, PdCeZrZ katalizörlerinde histeresizlerinin H3 yarık yapıya geçtiği görülmüştür.

XRD analizleri incelendiğinde metan oksidasyon reaksiyonu öncesi sentez aşamasında PdO aktif fazının indirgenerek Pd metali oluşumu yüzey aktif madde varlığında sık görülmüştür. SAPO-34 destekli PdCeS_Y ve PdCeZrS_Y, Zeolit 13X destekli PdZ_N, PdZ_Y, PdZrZ_Y ve PdCeZrZ_Y katalizörlerinde yüzey merkezli kübik Pd pikleri verilse

de tetragonal PdO pikleri sayıca baskındır. Ayrıca yüzey aktifsiz hidrotermal sentezde PdZ_N katalizöründe de bu durum tespit edilmiştir. Yüzey aktifli tüm SAPO-34 destekli katalizörlerin PdO, SAPO-34 ve güçlendiricilerin kristal boyutları yükselmiş ve güçlendiricilerin kristal piklerinde nicel artış saptanmıştır. Zeolit 13X desteklerin yüzey aktifle etkileşiminde güçlendiricili katalizörlerin PdO kristal boyutlarında yükseliş görülür. XRD grafiklerinde diğer fazlara baskın olan Zeolit 13X'in kristal boyutunu azalmıştır (iki güçlendiricili katalizör hariç). CeO_2 katkılı katalizörlerde yüzey aktifle tüm bileşenlerin kristal boyutu artarken sadece ZrO_2 katkılı katalizörün yüzey aktifle PdO, Zeolit 13X ve ZrO_2 kristal boyutlarında düşüş meydana gelmiştir. Yüzey aktifle PdO/Zeolit 13X katalizörünün PdO kristal boyutu azalırken Pd kristal boyutununda azaldığı fark edilmiştir. Ek olarak EDS analizi Si/Al oranınında 0,88 ile 0,87'ye düştüğünü vermektedir. Seryum oksit güçlendiricisinde de benzer durum görülürken Zirkonyum oksitin Si/Al oranı yüzey aktifle artmaktadır. SEM görüntülerindeyse yüzey aktifli katalizörlerin partikülleri yakın kümelenmiş ve etraflarında bir tabaka oluşumu görülmüştür.

Katalitik aktivite çalışmaları SAPO-34 destekli katalizörlerde PdS, PdCeS, PdCeZrS (%14,68'den %14,75'e) artarken PdZrS katalizörün aktivitesi (24,6'dan 1,7'ye) düşmektedir. PdZrS_N katalizöründe sıcaklıkla aktivite artarken yüzey aktifle aktivite alınamayışında kimyasal bileşiminin tasarlanan bileşim oranları ile tutarlığını belirlemek amacıyla ICP-OES analizi yapılabilir. SAPO-34 destekli katalizörler en fazla %59,7 dönüşüm verirken (PdS_Y), Zeolit 13X destekli katalizörler %95 üstü dönüşüm vermektedir. Metan oksidasyonunda Zeolit 13X destekli PdO yüzey aktifle T_{50}: 450°C' de ve maksimum %95 dönüşümü 600°C' de verdiğinden güçlendirici kullanılmadan hidrotermal sentezlenen verimli bir katalizör elde edilmiştir. Zeolit 13X desteklilerde yüzey aktifle güçlendiricisiz ve CeO_2 güçlendiricili katalizörlerin dönüşümleri %10 ve %30'luk performans kazancı alınırken ZrO_2 güçlendiricili katalizörlerin diğer desteğe göre daha iyi uyumlandığı ve %1-2'lik bir aktivite kaybı olduğu bulunmuştur. Deaktivite testlerinde PdZrZ_N katalizörü 20 kez, PdZrZ_Y katalizörüyse 13 kez %100 metan dönüşümü vermektedir. PdZrZ katalizörünün yüzey aktifle mikro+mezo gözenek hacmi, toplam gözenek hacmi, % mezo gözenek hacmi, BJH adsorsiyon gözenek çapı, ortalama gözenek çapı, Si/Al artmış Pd metal fazı görülmüş olsada BET yüzey alanı, yapıda bulunan kristal fazların kristal boyutu, aktivite ve deaktivite performansları azalmıştır.

CeO_2 güçlendiricisinin metanın toplam oksidasyonunda görülen etkileri

İki destektede mikro+mezo gözenek hacmi, toplam gözenek hacmi, BET yüzey alanı, BJH adsorpsiyon gözenek çapı, ortalama gözenek çapı CeO_2 güçlendiricisiyle artmıştır (EK-3'teki Şekil 6.9 ve 6.14). N_2 adsorpsiyon desorpsiyon izotermleri histeresizleri SAPO-34 desteklilerde H3 yarık gözenek yapılarına Zeolit 13X desteklilerinse H2 düzensiz gözenek yapısına sahip olduğu görüldü. SAPO-34 desteklilerde ortalama kristal boyutları güçlendiricisiz duruma göre artarken Zeolit 13X'te azalmıştır. CeO_2 kristal fazı JCPDS kartta No. 34-0394'dan katalizörlerde kübik morfolojide olduğu bulunmaktadır [89, 90]. SEM görüntülerinde zeolit destekli yapılar güçlendirici katılınca bulutlanmaktadır. Analizler TEM sonuçlarıyla netlik kazanacaktır. Literatürdeki bir çalışmada JCPDF kart No. 65-5923'te verilen CeO_2 üç farklı morfolojide olup (kübik, çubuk, oktahedral) şekiller net olarak TEM, HRTEM analizlerinde net görülebilmiştir (Zhang, 2025). Ayrıca CeO_2 morfolojisi Paladyumun geometrik veya elektronik özelliklerini etkilediği ve bunun sonucunda oktohedral yapıda Pd/CeO_2 yüksek performansın ortaya çıktığı söylenmiştir [82]. EDS analizlerine göre CeO_2 güçlendiricisi kullanıldığında Si/Al oranı artmaktadır.

ZrO_2 güçlendiricisinin metanın toplam oksidasyonunda görülen etkileri

İki destektede mikro+mezo gözenek hacmi, toplam gözenek hacmi, BET yüzey alanı, BJH adsorpsiyon gözenek çapı (PdZrS_Y, PdZrZ_N, PdZrZ_Y hariç), ortalama gözenek çapı ZrO_2 güçlendiricisiyle artmıştır (EK-3'teki Şekil 6.9 ve 6.14). N_2 adsorpsiyon desorpsiyon izotermleri histeresizleri SAPO-34 desteklilerde H2 düzensiz gözenek yapısı yüzey aktifle H3 yarık gözeneğe Zeolit 13X desteklilerinse H4 dar yarık gözenek yapısı H3 yarık gözeneğe geçti. SAPO-34 destekte yüzey aktifle daha çok ZrO_2 kristal fazı görülürken Zeolit 13X desteklide de artış olmuştur. İki destektede yüzey aktif maddeden bağımsız monoklinik (JCPDS No. 01-083-0940 [86]) ve tetragonal (JCPDS No. 50-1089 [6], 79-1769 [86]) ZrO_2 tespit edilmiştir. PdZrZ_N katalizöründe tetragonal Zirkonyum ağırlıklı monoklinik ve tetragonal ZrO_2 yapıları oluşurken PdZrZ_Y katalizöründe monoklinik ve tetragonal Zirkonyum oksit eşit miktardadır (Çizelge 6.18-6.19). PdO kristal boyutu azalmıştır (PdCeS_Y hariç). EDS analizlerine göre ZrO_2 güçlendiricisi kullanıldığında Si/Al oranı ve aktivitede artmaktadır (PdZrS_Y hariç).

İki güçlendirici ile metanın toplam oksidasyonunda bileşenlere etkileri

İki destektede mikro+mezo gözenek hacmi, toplam gözenek hacmi, BET yüzey alanı, BJH adsorpsiyon gözenek çapı, ortalama gözenek çapı ZrO_2 güçlendiricisiyle artmıştır (EK-3'teki Şekil 6.9 ve 6.14). PdO kristal boyutu azalmıştır (PdCeS_Y hariç). Katalitik aktivitelerde güçlendiricisiz katalizörlerle karşılaştırıldığında SAPO-34 desteklilerde iki güçlendiricili durumda düşüş görülürken Zeolit 13X desteklilerde verim elde edilmiştir. Yüzey aktifsiz hidrotermal sentezlenen PdCeZ_N katalizörüne (%68,9) göre PdCeZrZ_N (96,3) yüksek dönüşüm vermiştir. Ancak tek güçlendirici kullanımına göre T_{50} ve maksimum dönüşüm verme sıcaklıkları yüksek bulunmuştur.

%5 Pd içeren Pd/ZrO_2 katalizörü yüzde elli dönüşüm sıcaklığına 434°C' de ulaşmakta ve bu değere literatürde T_{50}'ye çok yakın olan emdirmeyle sentezlenen %1 Pd içeren Pd/ZrO_2 katalizörü 433°C' de vermektedir [6]. Bu çalışmada ön kalsinasyon için 900°C' de 6 saat ısıtma yapmak gerektiği görülmüştür [6]. Metanın toplam oksidasyon reaksiyonu literatürde ve en aktif katalizörler üzerinden yapılan çalışmamda görüleceği üzere 1,5-43 nm arasındaki kristal boyutları T_{50}'yi yakın sıcaklıklarda verdiğinden aktivite PdO kristal boyutuna bağlı değildir. %1 Paladyum içeren Pd, kübik morfolojide CeO_2 içeren Pd/CeO_2 katalizörünün T_{50} değeri çalışmamla benzer bulunmuştur (Çizelge 6.28) [81]. Güncel literatürde Paladyum oksit katalizörünün metan oksidasidasyonunda kullanımı için hidrotermal ve emdirme yöntemleriyle sentezlenmektedir (Çizelge 6.28).

Tez çalışmam sonunda PdCeZ_Y katalizörü en yüksek aktiviteyi vermiştir. Deaktivite testlerindeyse 11 saat sonra PdCeZ_Y katalizörü %88'e düşerken %97 dönüşüm veren PdZrZ_N katalizörü öne geçmiştir. Katalizörlerin Si/Al oranı yüksek desteklerle çalışılması desteğin değiştirilmesi ya da kullanılmaması, Paladyum miktarının azaltılması ve katalizörlerin dayanıklılığını belirlemek için su buharı ve kükürt ortamlarında çalışılması denenebilir. Kalsinasyon sıcaklık ve süreleri değiştirilebilir.

Çizelge 6.28. Literatürdeki çalışmalarla kendi çalışmamın karşılaştırılması

Referans	Katalizör ve Destek	Sentez Yöntemi ve Kalsinasyon	Reaksiyon Koşulları	Dönüşüm Verme Sıcaklıkları (T_x, °C)	Kristal Boyutu (nm)
2019 [6]	%1 Pd içeren Pd/ZrO_2	Islak Emdirme, 900°C 6 saat + 500-900°C 1 saat	$m_{katalizör}$: 100 mg, P:1 atm, Kuru: %0,1 CH_4, %3,15 O_2/N_2 ve Islak: %10 H_2O, Sabit Yataklı Quartz Reaktör, GHSV: 240000 $mL \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, T: 300-550°C	Kuru ve ıslak 700°' de kalsine katalizör T_{50}: 433°C; T_{80}: 460°C ve 15 saat sonrasında %97,2	10,2
2022 [17]	%1 Pd içeren $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$	Islak Emdirme, 350°C 5 saat	$m_{katalizör}$: 100 mg, P:1 atm, Kuru: %0,5 CH_4, %2 O_2, Ar, Islak: %4 H_2O, Borusal Akışlı Reaktör, GHSV: 90000 $mL \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$, T: 150-600°C	Kuru: T_{80}: 440°C, Islak: T_{80}: 500°C	1,5-2,5
2023 [16]	%0,5 Pd içeren $Pd/Al_2O_3\text{-}ZrO_2$	Islak Emdirme, Sol-jel, 500°C 2 saat	$m_{katalizör}$: 100 mg, P:1 atm, %1 CH_4, %4 O_2, He, Mikroreaktör, T: 200-500°C	Kserojel $Pd/Al_2O_3\text{-}ZrO_2$ T_{90}: 360°C	3,7
2024 [80]	%0,4-2-4 Pd içeren Pd/CeO_2	Emdirme, 800°C 10 saat	$m_{katalizör}$: 100 mg, P: 0,1 MPa, Kuru: %0,5 CH_4, %2 O_2, He, Islak: %4 H_2O, Sabit Yataklı Akış Reaktörü, T: 200-650°C	Kuru: $2Pd/CeO_2$ T_{50}: 464°C, $4Pd/CeO_2$ T_{50}: 486°C, Islak: $2Pd/CeO_2$ T_{50}: 502°C, $4Pd/CeO_2$ T_{50}: 494°C	1,6-1,9
2024 [81]	%1 Pd içeren Pd/CeO_2	Hidrotermal, 450°C 4 saat	$m_{katalizör}$: 100 mg, P: Mutlak Basınç, Kuru: CH_4, Islak: %10 H_2O, U-tüp Quartz Reaktör, GHSV: 50000 $mL \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, T: 200-500°C	Kübik: T_{50}:358°C, Çubuk: T_{50}:- Oktahedral: T_{50}: 295°C T_{90}: 366°C	14,6; 2,7; 26
2025 [82]	%1 Pd içeren Pd/beta, Pd/8,6Ce-beta, Pd/6,8Zr-beta Si/Al: 277	Islak Emdirme, Hidrotermal Yaşlandırma 550°C 2 saat	$m_{katalizör}$: 200 mg, P: 1 atm, 1000 ppm CH_4, %3,5 O_2, %10 H_2O, %6 CO_2, Sabit Yataklı Sürekli Akışlı Quartz Reaktör, WHSV: 300000 $mL \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, T: 200-550°C	T_{50}: 431°C, 463°C, 417°C T_{90}: 475°C, 519°C, 451°C	2,65; 2,34; 2,46
2024 Çalışmam	%5 Pd içeren PdS_N, PdZ_N (Si/Al: 0,88), PdCeZ_N (Si/Al: 0,96), PdZrZ_N (Si/Al: 0,94), PdCeZrZ_N, PdS_Y, PdZ_Y (Si/Al: 0,87), PdCeZ_Y (Si/Al: 0,92), PdZrZ_Y (Si/Al: 0,97), PdCeZrZ_Y	Hidrotermal, 550°C 3 saat	$m_{katalizör}$: 25 mg, P: 1 atm, hacmen % 1 CH_4, %21 O_2, He, Quartz Borusal Akışlı Reaktör, Gaz Akış Hızı: 25 $mL \cdot dak^{-1}$, WHSV: 45000 $mL \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, T: 100-600°C	T_{50}: -, 490, 565, 434, 460, 520, 450, 360, 470, 530 T_{90}: -, -, -, 490, 580, -, 530, 420, 580, 590 T_{max}: 15; 83,1; 68,8; 97,9; 96,3; 59,7; 95,5; 98,5; 96,4; 95,2 Deaktivasyon 11 saat: 97,9; 96; 98,1	5,1; 53,7; 4; 42,8; 16,1; 9,5; 48,7; 8,4; 35; 38,9

KAYNAKLAR

1. Candelaresi, D., and Spazzafumo, G. (2021). Power-to-fuel potential market. *Power to Fuel How to Speed Up a Hydrogen Economy*, Italy:Academic Press, 1, 239-265.

2. He, L., Fan, Y., Bellettre, J., Yue, J., and Luo, L. (2020). A review on Catalytic Methane Combustion at Low Temperatures: Catalysts, Mechanisms, Reaction Conditions and Reactor Designs, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 119(109589), 1-31.

3. Kondaveeti, S., Mohanakrishna, G., Lee, J. K., and Kalia, V. C. (2019). Methane as a Substrate for Energy Generation Using Microbial Fuel Cells. *Indian Journal of Microbiology*, 59(1), 121-124.

4. Khalil, M. A. K. (1993). Series I: Global Environmental Change. *NATO ASI Series (Advanced Science Institutes Series)*, USA: Springer-Verlag, 13, 180-399.

5. Stoian, M., Rogé, V., Lazar, L., Maurer, T., Védrine, J. C., Marcu, I-C., and Fechete, I. (2021). Total Oxidation of Methane on Oxide and Mixed Oxide Ceria-Containing Catalysts. *Catalysts*, 11(4) , 1-42.

6. Kim, C., Hong, E., and Shin, C.H. (2019). Improvement of Methane Combustion Activity for Pd/ZrO_2 Catalyst by Simple Reduction/Reoxidation Treatment. *Catalysts*, 9(10), 838, 1-15.

7. Choudhary, T.V. Banerjee, S. and Choudhary, V. R. (2002). Catalysts for Combustion of Methane and Lower Alkanes. *Applied Catalysis A: General*, 234(1-2), 1-23.

8. Delgado, K. H., Maier, L., Tischer, S., Zellner, A., Stotz, and H., and Deutschmann, O. (2015). Surface Reaction Kinetics of Steam- and CO_2-Reforming as Well as Oxidation of Methane over Nickel-Based Catalysts. *Catalysts*, 5, 871-873.

9. Tuti, S., Luisetto, I., Laverdura, U. P., and Marconi, E. (2022). Dry Reforming of Methane on Ni/Nanorod-CeO_2 Catalysts Prepared by One-Pot Hydrothermal Synthesis: The Effect of Ni Content on Structure, Activity, and Stability, *Reactions*, 3(3), 333-351.

10. Msheik, M., Rodat, S., and Abanades, S. (2021). Methane Cracking for Hydrogen Production: A Review of Catalytic and Molten Media Pyrolysis. *Energies*, 14(11), 1-35.

11. Chen, H. Y., Lu, J., Fedeyko, J. M., and Raj, A. (2022). Zeolite Supported Pd Catalysts for the Complete Oxidation of Methane: A Critical Review. *Applied Catalysis A: General*, 633(118534), 1-11.

12. Anderson, R. B., Stein, K. C., Feenan, J. J., Hofer, L. J. E. (1961). Catalytic Oxidation of Methane. *Industrial and Engineering Chemistry*, 53(10), 809-812.

13. Zhang, Y., Glarborg, P., Andersson, M. P., Johansen, K., Torp, T. K., Jensen, A. D., and Christensen, J. M. (2020). Sulfur Poisoning and Regeneration of Rh-ZSM-5

Catalysts for Total Oxidation of Methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 277(119176), 1-7.

14. Kumar, M., Rattan, G., and Prasad, R. (2017). Optimisation of Cobalt Loading on γ-Al_2O_3 for Total Oxidation of Methane. *Indian Chemical Engineer*, 59(3), 161-176.

15. Chen, J., Arandiyan, H., Gao, X., and Li, J. (2015). Recent Advances in Catalysts for Methane Combustion. *Catalysis Surveys from Asia*, 19, 140-171.

16. Amairia, C. Fessi, S., Mhamdi, M., Ghorbel, A., and Llorca, J. (2023). Infuence of the Drying Mode of Support on the Properties of Pd/Al_2O_3-ZrO_2 Materials Used for Methane Combustion. *Nature Portfolio Scientific Reports*, 20298(13), 1-11.

17. Boucly, A., Artiglia, L., Roger, M., Zabilskiy, M., Beck, A., Ferri, D., and Van Bokhoven, J.A. (2022). Water Inhibition and Role of Palladium Adatoms on Pd/Al_2O_3 Catalysts During Methane Oxidation. *Applied Surface Science*, 606(154927), 1-8.

18. Monteiro, R. S., Zemlyanov, D., Storey, J. M., and Ribeiro, F. H. (2001). Turnover Rate and Reaction Orders for the Complete Oxidation of Methane on a Palladium Foil in Excess Dioxygen. *Journal of Catalysis*, 199, 291-301.

19. Osman, A. I., Abu-Dahrieha, J. K., Laffir F., Curtin, T, Thompsona, J. M., and Rooney, D. W. (2016). A Bimetallic Catalyst on a Dual Component Support for Low Temperature Total Methane Oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 187, 408-418.

20. Hurtado, P., Ordóñez, S., Sastre, H., and Díez, F. V. (2004). Development of a Kinetic Model for the Oxidation of Methane over Pd/Al_2O_3 at Dry and Wet Conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 51(4), 229-238.

21. Yang, G., Park, S. J. (2019). Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review. *Materials*, 12(7), 1-18.

22. Mehrabadi, B. A. T, Eskandari, S., Khan, U., White, R. D., and Regalbuto, J. R. (2017). *Advances in Catalysis*, Columbia: Elsevier Inc., 61, 1-35.

23. Basrur, A., Sabde, D. (Editors). (2016). *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*. Netherlands: Elsevier Inc., 115-121.

24. Richardson, J. T. (1989). *Principles of Catalyst Development*. (First Edition). New York: Springer, 1-191.

25. O'Hare, D. (2001). Hydrothermal Synthesis. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. (Second Edition). Elsevier Science Ltd., 3989-3992.

26. Ertl, G., Knozinger H., and Weitkamp J. (Editors). (1997). *Handbook of Heterogeneous*, Wiley-VCH, 49-51.

27. Mobini, S., Meshkani, F., and Rezaei, M. (2017). Surfactant-assisted Hydrothermal Synthesis of $CuCr_2O_4$ Spinel Catalyst and Its Application in CO Oxidation Process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(5), 4906-4915.

28. Xue, D., Zhang, S., and Zhang, Z. (2019). Hydrothermal Synthesis of Methane Sensitive Porous In_2O_3 Nanosheets. *Materials Letters*, 252, 169-172.

29. Jothi, L., Arunagirinathan, R. S., and Mahadevan, S. (2023). Surfactant-assisted Hydrothermal Synthesis of Large Surface Area Nickel Nanoparticles for Electrochemical Applications. *Materials Letters*, 346(134527), 1-5.

30. Sakamoto, K., Lochhead, R. Y., Maibach, H. I., and Yamashita, Y. (2017). *Cosmetic Science and Technology Theoretical Principles and Applications*, Elsevier Inc., 231.

31. Gündüz Işık, S., Güleç Ünlü, S., Özkan, M. H., Yılmaz, M., Kırbıyık, M., Okur, S., Alkan, E. B. ve Çevik, A. (2018). Yüzey Aktif Organik Maddelerin Tayini, *Gümrük ve Ticaret Dergisi*, (12), 75-80.

32. Clint, J. H. (1992). Nature of surfactants. *Surfactant Aggregation*, New York: Springer Science+Business Media, 1-12.

33. Heydari, A., Peyvandi, K. (2019). Role of Metallic Porous Media and Surfactant on Kinetics of Methane Hydrate Formation and Capacity of Gas Storage. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 181(106235), 1-7.

34. Shi, Z., Li, P., and Liu, L. (2023). Interactions between CTAB And Montmorillonite By Atomic Force Microscopy And Molecular Dynamics Simulation. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects*, 657 (130656), 2.

35. Sukonket, T., Khan, A., Saha, B., Ibrahim, H., Tantayanon, S., Kumar, P., and Idem, R. (2011). Influence of the Catalyst Preparation Method, Surfactant -Amount, and Steam on CO_2 Reforming of CH_4 over $5Ni/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$ Catalysts. *Energy Fuels*, 25(3), 864-877.

36. Zhu, C., Liu, Y., Huo, C., and Liu, H. (2018). Enhancing the Light Olefin Selectivity of an Ironbased Fischer-Tropsch Synthesis Catalyst by Modification with CTAB. *The Royal Society of Chemistry*, 8, 32073-32083.

37. Wang, H., Zhu, H., Zhang, Y., and Pu, J. (2022). Highly Active Ni/CeO_2 for the Steam Reforming of Acetic Acid Using CTAB as Surfactant Template. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(64), 27493-27507.

38. Kholmurodov, T., Khelkhal, M.A., Galyametdinov, Y., Ayaz, N., Tajik, A., Sitnov, S.A., and Vakhin, A.V. (2024). Innovative Dual Injection Technique of Nonionic Surfactants and Catalysts to Enhance Heavy Oil Conversion via Aquathermolysis. *Fuel*, 366 (131274), 1-12.

39. Gülen, J., Zorbay, F. ve Arslan, S. (2012). Zeolitler ve Kullanım Alanları. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2(1), 63-68.

40. Hong, L., Zang, J., Li, B., Liu, G., Wang, Y., and Wu, L. (2023). Research Progress on the Synthesis of Nanosized and Hierarchical Beta Zeolites, *Inorganics*, 11(5), 1-20.

41. Prodinger, S., Derewinski, M. A. (2020). Synthetic Zeolites and Their Characterization. *Nanoporous Materials for Molecule Separation and Conversion*. Elsevier Inc., 65-68.

42. Bai, P., Wu, P., Xing, W., Liu, D., Zhao, L., Wang, Y., Xu, B., Yana, Z., and Zhao, X.S. (2015). Synthesis and Catalytic Properties of ZSM-5 Zeolite with Hierarchical Pores Prepared in the Presence of n-Hexyltrimethylammonium Bromide. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 18586-18597.

43. Xu, J., Haw, K.G., Li, Z., Pati, S., Wang, Z., and Kawi, S. (2020). A Mini-Review on Recent Developments in SAPO-34 Zeolite Membranes and Membrane Reactors. *Royal Society of Chemistry*, (1), 1-3.

44. Doan, T., Nguyen, K., Dam, P., Vuong, T. H., Le, M. T., and Thanh, H.P. (2019). Synthesis of SAPO-34 Using Different Combinations of Organic Structure-Directing Agents. *Hindawi Journal of Chemistry*, 1-5.

45. Demir, H. (2011). *Dimethyl Ether (DME) Synthesis Using Mesoporous SAPO-34 Like Catalytic Materials*, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Doğa ve Uygulamalı Bilimler Enstitüsü, Ankara, 22-29.

46. Epelde, E., Ibañez, M., Aguayo, A. T., Gayubo, A. G., Bilbao, J., and Castaño, P. (2014). Differences Among the Deactivation Pathway of HZSM-5 Zeolite and SAPO-34 in the Transformation of Ethylene or 1-butene to Propylene. *Microporous and Mesoporous Materials*, 195, 284-293.

47. Alam, S. F., Kim, M. Z., Rehman, A., Arepalli, D., Sharma, P., and Cho, C. H. (2021). Synthesis of SAPO-34 Nanoplates with High Si/Al Ratio and Improved Acid Site Density. *Nanomaterials*, 11(12), 1-17.

48. Najafi, A.M., Soltanali, S., Khorashe, F., and Ghassabzadeh, H. (2023). Effect of Binder on CO_2, CH_4, and N_2 Adsorption Behavior, Structural Properties, and Diffusion Coefficients on Extruded Zeolite 13X. *Chemosphere*, 324(138275), 1-9.

49. Reich, R., Danisi, R. M., Kluge, T., Eiche, E., and Kolb, J. (2023). Structural and Compositional Variation of Zeolite 13X in Lithium Sorption Experiments Using Synthetic Solutions and Geothermal Brine. *Microporous and Mesoporous Materials*, 359(112623), 1-13.

50. Deepika, R., and Sethuraman, M. G. (2022). Suzuki-Miyaura Cross-coupling Reaction Assisted by Palladium Nanoparticles-decorated Zeolite 13X Nanocomposite: A Greener Approach. *Research on Chemical Intermediates*, 50(12), 1111-1128.

51. Saidi, M., Bihl, F., Gimello, O., Louis, B., Roger, A. C., Trens, P., Salles, F. (2024). Evaluation of the Hydrophilic/Hydrophobic Balance of 13X Zeolite by Adsorption of Water, Methanol, and Cyclohexane as Pure Vapors or as Mixtures. *Nanomaterials*, 14(2), 213.

52. Hui, K.S., Chao, C.Y.H., Kwong, C.W., and Wan, M.P. (2008). Use of Multi-Transition-metal-ion-exchanged Zeolite 13X Catalysts in Methane Emissions Abatement. *Combustion and Flame*, 153(1-2), 119-129.

53. He, X., Xue, B., Wei, R., Liao, K., Li, G., and Zhao, T. (2024). A Novel Hydrophobic Shell of Bio-based Polyurethane Coated on Zeolite 13X: For Designing a High-Efficiency Adsorption Heat Pump. *Energy Conversion and Management*, 313(118612), 1-2.

54. Hwang, K.J., Balathanigaimani, M.S., Choi, T. S., Jin, S., Yoon, S. D., and Shim, W. G. (2024). Natural-basalt-originated Hierarchical Nano Porous Zeolite with Strong and Selective Gas Separation Capability. *Materials Research Letters*, 12(4), 264-272.

55. Sudduth, B., Yun, D., Sun, J., and Wang, Y. (2021). Facet-Dependent Selectivity of CeO_2 Nanoparticles in 2-Propanol Conversion. *Journal of Catalysis*, 404, 96-108.

56. Chu, Y. M., Siddiqui, M. K., Javed, S., Sherin, L., and Kausar, F. (2022). On Zagreb Type Molecular Descriptors of Ceria Oxide and Their Applications. *Journal of Cluster Science*, 33, 537-546.

57. Li, P., Chen, X., Li, Y., and Schwank, J. W. (2019). A Review on Oxygen Storage Capacity of CeO_2-based Materials: Influence Factors, Measurement Techniques, and Applications in Reactions Related to Catalytic Automotive Emissions Control. *Catalysis Today*, 327, 90-115.

58. Horti, N. C., Kamatagi, M. D., Nataraj, S. K., Wari, M. N., and Inamdar, S. R. (2020). Structural and Optical Properties of Zirconium Oxide (ZrO_2) Nanoparticles: Effect of Calcination Temperature. *Nano Express*, 1(1), 1-9.

59. German, R. M. (2014). Sintering Practice. *Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles*. (First Edition). New York: Butterworth-Heinemann, 476-479.

60. Han, Y., and Zhu, J. (2013). Surface Science Studies on the Zirconia-Based Model Catalysts. *Topics in Catalysis*, 56, 1525-1541.

61. Mourdikoudis, S., Pallares, R. M., Thanh, and N. T. K. (2018). Characterization Techniques for Nanoparticles: Comparison and Complementarity Upon Studying Nanoparticle Properties. *Nanoscale*, 10(27), 12871-12934.

62. Ebnesajjad, S. (2011). Surface and Material Characterization Techniques. *Handbook of Adhesives and Surface Preparation Technology, Applications and Manufacturing Plastics Design Library*. William Andrew, 33.

63. Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., Ang, and H. M. (2014). Dye and its Removal from Aqueous Solution by Adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172-184.

64. Onwuka, K. E., Aghalibe, C. U., Nkwoada, U. T., Igwe, J. C., Osigwe, C. E., and Eze, K. S. (2019). Comprehensive Review on the Efficacy of Alkylammonium Cation

Pillared Clays for Sorption of Volatile Organic Carbons. *Chemistry Research Journal*, 4(6), 99-100.

65. Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., and Thommes, M. (2004). *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, New York: Springer Science+Business Media LLC, 13-44.

66. Yakut, M., Kum, M., Şendoğdular, S.t. ve Şendoğdular, L. (2022). *Nanoteknolojide Karakterizasyon Teknikleri*. Ankara: İksad Publications, 34-35.

67. Littlewood, A.B. (2013). *Gas Chromatography: Principles, Techniques, and Applications*. (Second Edition). New York: Elsevier Inc., 1-4.

68. Al-Bukhaiti, W.Q., Noman, A., Qasim, A.S., and AL-Farga. A. (2017). Gas Chromatography: Principles, Advantages and Applications in Food Analysis. *International Journal of Agriculture Innovations and Research*, 6(1), 123-124.

69. Dahman, Y. (2017). *Nanotechnology and Functional Materials for Engineers*. Canada: Elsevier Inc., 31-32.

70. Epling, W.S., and Hoflund, G.B. (1999). Catalytic Oxidation of Methane over ZrO_2-Supported Pd Catalysts. *Journal of Catalysis*, 182, 5-12.

71. Zhang, B., Wang, X., M'Ramadj, O., Li, D., Zhang, H., and Lu, G. (2008). Effect of Water on the Performance of Pd-ZSM-5 Catalysts for the Combustion of Methane. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 17(1), 87-92.

72. Stasinska, B., Machocki, A., Antoniak, K., Rotko, M., Figueiredo, J. L., and Goncalves, F. (2008). Importance of Palladium Dispersion in Pd/Al_2O_3 Catalysts for Complete Oxidation of Humid Low-methane–air mixtures. Catalysis Today, 137(2-4), 329-334.

73. Beck, I. E., Bukhtiyarov, V. I., Pakharukov, I. Y., Zaikovsky, V. I., Kriventsov, V.V., and Parmon, V. N. (2009). Platinum Nanoparticles on Al_2O_3: Correlation between the Particle Size and Activity in Total Methane Oxidation. *Journal of Catalysis*, 268(1), 60-67.

74. Onn, T. M., Zhang, S., Arroyo-Ramirez, L., and Chung, Y. (2015). Improved Thermal Stability and Methane-Oxidation Activity of Pd/Al_2O_3 Catalysts by Atomic Layer Deposition of ZrO_2. *ACS Catalysis*, 5(10), 5696-5701.

75. Miller, J.B., and Malatpure M. (2015). Pd Catalysts for Total Oxidation of Methane: Support Effects. *Applied Catalysis A: General*, 495, 54-62.

76. Torralba, R., Corro, G., Rosales, F., Bañuelos, F., Pal, U., Olivares-Xometl, O., Guilleminot, E., and Fierro, J. L. G. (2021). Total Oxidation of Methane Over Sulfur Poisoning Resistant Pt/ZrO_2 Catalyst: Efect of Pt^{2+}-Pt^{4+} and Pt^{2+}-Zr^{4+} Dipoles at Metal-Support Interface. *Catalysis Letters*, 151, 1592-1603.

77. Palella, A., Spadaro, L., Chio, R. D., and Arena, F. (2021). Effective Low-temperature Catalytic Methane Oxidation over $MnCeO_x$ Catalytic Compositions, *Catalysis Today*, 379, 240-249.

78. Wu, H., Sui, X., Lei, Y., Liu, L., Xu, W., Liang, G., Li, C., and Li, X. (2024). Compositing of Co_3O_4 with Boron Nitride to Promote the Catalytic Performance for Methane Oxidation. *Fuel*, 369(131786), 1-7.

79. Zhang, H., Song, L., Nie, Z., Tian, J., Yang, J., Liu, P., Chen, L., Fu, M., Huang, H., and Ye, D. (2024). Investigation of Catalytic Methane Oxidation over Ag/Co_2MO_x (M = Co, Ni, Cu) Catalysts with Varying Interfacial Electron Transfer. *Journal of Colloid and Interface Science*, 668, 412-425.

80. Tan, Y., Guo, H., Zhao, H., Su, Y., Li, L., Pan, X., Liu, X. Y., and Wang, A. (2024). Unraveling the relationship between the loading of Pd over CeO_2 and the resistance for water in methane oxidation reaction. *Molecular Catalysis*, 567(114441), 1-9.

81. Zhao, X., Wang, Y., Zheng, Z., Chen, X., Chen, T., and Lin, H. (2024). The Interaction between Pd/CeO_2 Crystal Surface and Electric Field: Application to Complete Oxidation of Methane. *Separation and Purification Technology*, 339(126663), 1-14.

82. Zhang , Y., Yan, Z., Xiao, M., Zhang, C., Ruan, L., Zhang, Y., Zhong, Y., Yan, Y., Yu, y., and He, H. (2025). Catalytic Performance of Pd Catalyst Supported on CeO_2 or ZrO_2 Modified Beta Zeolite for Methane Oxidation. *Journal of Environmental Sciences*, 152, 248-261.

83. Kumari, T., Gopal, R., Goyal, A., and Joshi, J. (2019). Sol-Gel Synthesis of Pd@PdO Core-Shell Nanoparticles and Effect of Precursor Chemistry on Their Structural and Optical Properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 29, 316-325.

84. Zhang, N., Xin, Y., Li, R., Han, D., Jia, J., Li , Q., Wang, J., and Zhang, Z. (2021). Pd/SAPO-34 Passive NOx Adsorbers: Stable Pd Ion Adsorption Sites in Six-member Rings. *Materials Research Express*, 8(035505), 1-8.

85. Qiu, C., Wang, S., Gao, R., Qin, J., Li, W., Wang, X., Zhai, Z., Tian, D., and Song, Y. (2020). Low-temperature Synthesis of $PdO\text{-}CeO_2/C$ Toward Efficient Oxygen Reduction Reaction. *Materials Today Energy*, 18(100557), 1-8.

86. Mohsen, Q., Al-Gethami, W. S., Zaki, Z., Alotaibi, S.H., Ibrahim, M. M., Ezzat, M., Amin, M. A., Kamel, M. M., and Mostafa, N. Y. (2022). Effect of pH on Hydrothermal Synthesis of ZrO_2 Nanoparticles and their Electrocatalytic Activity for Hydrogen Production. *International Journal of Analytical Chemistry*, 17(7), 1-12.

87. Khajuria, P., Mahajan, R., and Prakash, R. (2021). Synthesis and Luminescent Properties of ZrO_2 and Dy^{3+}-activated ZrO_2 Powders. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32, 27443.

88. Vinodh, R., Deviprasath, C., Gopi, C. V. V. M., Raghavendra Kummara, V. G., Atchudan, R., Ahamad, T., Kim, H. J., and Yi, M. (2020). Novel 13X Zeolite/PANI

Electrocatalyst for Hydrogen and Oxygen Evolution Reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(53), 28337-28349.

89. Zhou, L., Li,X., Yao, Z., Chen, Z., Hong, M., Zhu, R., Liang, Y., Zhao, J. (2016). Transition-Metal Doped Ceria Microspheres with Nanoporous Structures for CO Oxidation, *Scientific Reports*, 6(23900), 1-7.

90. Wang, P., Meng, f., Gao, C., Xie, W., Wang, J., and Li, A. (2018). Structural, Morphological and Optical Characteristics of Fusiform Co-doped CeO_2 via a Facile Hydrothermal Method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 11482-11488.

91. Leng Y. (2008). *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. (First Edition). Singapore: John Wiley & Sons (Asia) Pte. Ltd., 49-51.

92. Balan, K. P. (2018). Tools and Techniques. *Metallurgical Failure Analysis Techniques and Case Studies*, BSP Books Pvt. Ltd., 17-26.

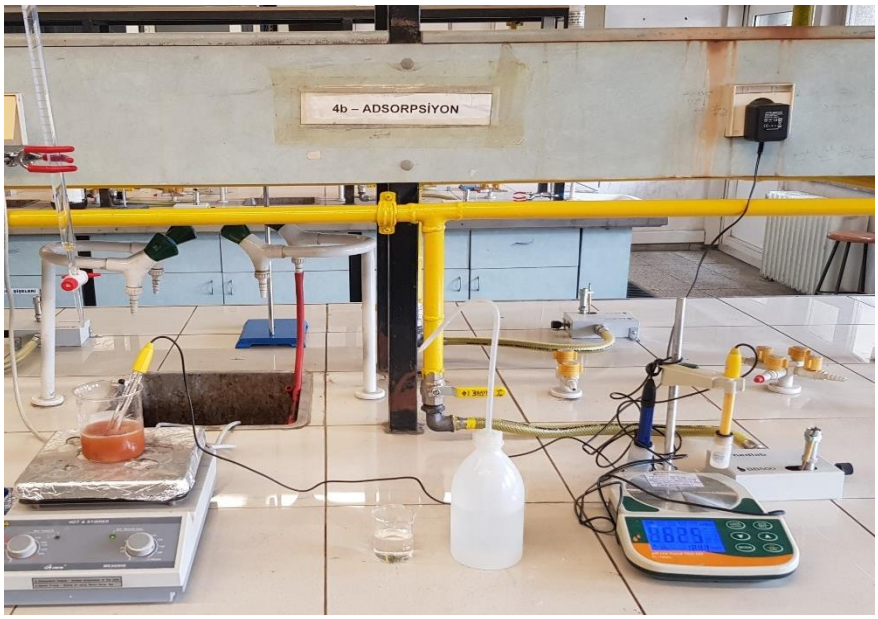
EKLER

EK-1. Katalizörlerin ağırlıkça bileşen hesapları ve hazırlama esnasında çekilen resimler

Resim 1. PdO/Zeolit 13X katalizörü karıştırma öncesi



Resim 2. PdO/Zeolit 13X katalizörü titrasyon öncesi



EK-1. (devam) Katalizörlerin ağırlıkça bileşen hesapları ve hazırlama esnasında çekilen resimler

Yüzey aktifsiz hidrotermal sentezde katalizörlerin bileşen miktarlarının hesaplaması

1. %5 Pd, %95 Zeolit içeren 1 g katalizör hazırlanmasında:

1000 mg x 0,95 = 950 mg Zeolit; 1000 mg x 0,05 = 50 mg PdO

$\frac{50x10^{-3}\ PdO}{1\ g\ katalizör}$ x $\frac{1\ mol\ Pd}{1\ mol\ PdO}$ x $\frac{1\ mol\ Pd}{106,42\ g\ Pd}$ x $\frac{1\ mol\ Pd(NO_3)_2}{1\ mol\ Pd}$ x $\frac{230,43\ g\ Pd(NO_3)_2}{1\ mol\ Pd(NO_3)_2}$ = 0,10826 g = ~0,1083 g $Pd(NO_3)_2$

Katı madde miktarı: 0,10826 g $Pd(NO_3)_2$

M= $(m/M_A)/V_T$; $0,1\ M = \frac{\frac{0,10826\ g}{230,43\ g/mol}}{V_T}$; $V_T = 0,00469\ L = 4,69\ mL$;

$V_{gerçek} = V_T - V_{katı\ madde} - V_{hidrat\ suyu}$

$V_{gerçek}$ = 4,69 – 0,10826 = 4,58174 = ~4,58 mL

2. %5 Pd, %25 CeO_2, %70 Zeolit içeren 1 g katalizör hazırlanmasında:

1000 mg x 0,70 = 700 mg Zeolit; 1000 mg x 0,05 = 50 mg PdO;

1000 mg x 0,25 = 250 mg CeO_2

$\frac{50x10^{-3}\ PdO}{1\ g\ katalizör}$ x $\frac{1\ mol\ Pd}{1\ mol\ PdO}$ x $\frac{1\ mol\ Pd}{106,42\ g\ Pd}$ x $\frac{1\ mol\ Pd(NO_3)_2}{1\ mol\ Pd}$ x $\frac{230,43\ g\ Pd(NO_3)_2}{1\ mol\ Pd(NO_3)_2}$ = 0,10826 g

$\frac{0,25\ CeO_2}{1\ g\ katalizör}$ x $\frac{1\ mol\ CeO_2}{172,113\ g\ CeO_2}$ x $\frac{1\ mol\ CeO_2}{1\ mol\ Ce}$ x $\frac{1\ mol\ Ce}{1\ mol\ Ce(NO_3)_2.6H_2O}$ x $\frac{434,22\ g\ Ce(NO_3)_2.6H_2O}{1\ mol\ Ce(NO_3)_2.6H_2O}$

= 0,63072 g $Ce(NO_3)_2.6H_2O$

Katı madde miktarı (Pd+CeO_2): 0,10826 + 0,63072 = 0,73898 g

M= $(m/M_A)/V_T$; $0,1\ M = \frac{\frac{0,10826\ g}{230,43\frac{g}{mol}} + \frac{0,63072\ g}{434,22\frac{g}{mol}}}{V_T} = 0,01922\ L = 19,22\ mL$;

$V_{gerçek}$ = 19,22 – 0,73898 – 0,63072 x 6 = 14,6967 mL = ~14,7 mL

3. %5 Pd, %25 ZrO_2, %70 Zeolit içeren 1 g katalizör hazırlanmasında:

1000 mg x 0,70 = 700 mg Zeolit; 1000 mg x 0,05 = 50 mg PdO;

1000 mg x 0,25 = 250 mg ZrO_2

$\frac{50x10^{-3}\ PdO}{1\ g\ katalizör}$ x $\frac{1\ mol\ Pd}{1\ mol\ PdO}$ x $\frac{1\ mol\ Pd}{106,42\ g\ Pd}$ x $\frac{1\ mol\ Pd(NO_3)_2}{1\ mol\ Pd}$ x $\frac{230,43\ g\ Pd(NO_3)_2}{1\ mol\ Pd(NO_3)_2}$ = 0,10826 g

$\frac{0,25\ ZrO_2}{1\ g\ katalizör}$ x $\frac{1\ mol\ ZrO_2}{71,998\ g\ ZrO_2}$ x $\frac{1\ mol\ ZrO_2}{1\ mol\ Zr}$ x $\frac{1\ mol\ Zr}{1\ mol\ Zr(NO_3)_2.H_2O}$ x $\frac{169,25\ g\ Zr(NO_3)_2.H_2O}{1\ mol\ Zr(NO_3)_2.H_2O}$

= 0,58768 g $Zr(NO_3)_2.6H_2O$

Katı madde miktarı (Pd+ZrO_2): 0,10826 + 0,58768 = 0,69594 g

EK-1. (devam) Katalizörlerin ağırlıkça bileşen hesapları ve hazırlama esnasında çekilen resimler

M= (m/M_A)/V_T ; $0{,}1\ M = \frac{\frac{0{,}10826\ g}{230{,}43\frac{g}{mol}} + \frac{0{,}58768\ g}{169{,}25\frac{g}{mol}}}{V_T} = 0{,}03942\ L = 39{,}42\ mL$;

$V_{gerçek}$ = 39,42 – 0,69594 – 0,58768 = 39,52826 mL = ~39,5 mL

4. %5 Pd, %12,5 CeO_2, %12,5 ZrO_2, %70 Zeolit içeren 1 g katalizör hazırlanmasında:

1000 mg x 0,70 = 700 mg Zeolit; 1000 mg x 0,05 = 50 mg PdO;

1000 mg x 0,125 = 125 mg CeO_2; 1000 mg x 0,125 = 125 mg ZrO_2

$\frac{50x10^{-3}\ PdO}{1\ g\ katalizör}$ x $\frac{1\ mol\ Pd}{1\ mol\ PdO}$ x $\frac{1\ mol\ Pd}{106{,}42\ g\ Pd}$ x $\frac{1\ mol\ Pd(NO_3)_2}{1\ mol\ Pd}$ x $\frac{230{,}43\ g\ Pd(NO_3)_2}{1\ mol\ Pd(NO_3)_2}$ = 0,10826 g

$\frac{0{,}125\ CeO_2}{1\ g\ katalizör}$ x $\frac{1\ mol\ CeO_2}{172{,}113\ g\ CeO_2}$ x $\frac{1\ mol\ CeO_2}{1\ mol\ Ce}$ x $\frac{1\ mol\ Ce}{1\ mol\ Ce(NO_3)_2.6H_2O}$ x $\frac{434{,}22\ g\ Ce(NO_3)_2.6H_2O}{1\ mol\ Ce(NO_3)_2.6H_2O}$

= 0,31536 g $Ce(NO_3)_2.6H_2O$

$\frac{0{,}125\ ZrO_2}{1\ g\ katalizör}$ x $\frac{1\ mol\ ZrO_2}{71{,}998\ g\ ZrO_2}$ x $\frac{1\ mol\ ZrO_2}{1\ mol\ Zr}$ x $\frac{1\ mol\ Zr}{1\ mol\ Zr(NO_3)_2.H_2O}$ x $\frac{169{,}25\ g\ Zr(NO_3)_2.H_2O}{1\ mol\ Zr(NO_3)_2.H_2O}$

= 0,29384 g $Zr(NO_3)_2.6H_2O$

Katı madde miktarı (Pd+CeO_2+ZrO_2): 0,10826 + 0,31536 + 0,29384 = 0,71746 g

M= (m/M_A)/V_T ; $0{,}1\ M = \frac{\frac{0{,}10826\ g}{230{,}43\frac{g}{mol}} + \frac{0{,}31536\ g}{434{,}22\frac{g}{mol}} + \frac{0{,}29384\ g}{169{,}25\frac{g}{mol}}}{V_T} = 0{,}02932\ L = 29{,}32\ mL$;

$V_{gerçek}$ = 29,32 – 0,71746 – 0,31536 x 6 – 0,29384 = 26,41654 mL = ~26,4 Ml

<u>Yüzey aktifli hidrotermal sentezde katalizörlerin bileşen miktarlarının hesaplaması</u>

1. %5 Pd, %95 Zeolit içeren 1 g katalizör hazırlanmasında:

1000 mg x 0,95 = 950 mg Zeolit; 1000 mg x 0,05 = 50 mg PdO

$\frac{50x10^{-3}\ PdO}{1\ g\ katalizör}$ x $\frac{1\ mol\ Pd}{1\ mol\ PdO}$ x $\frac{1\ mol\ Pd}{106{,}42\ g\ Pd}$ x $\frac{1\ mol\ Pd(NO_3)_2}{1\ mol\ Pd}$ x $\frac{230{,}43\ g\ Pd(NO_3)_2}{1\ mol\ Pd(NO_3)_2}$ = 0,10826 g =

~0,1083 g $Pd(NO_3)_2$

0,10826 g Pd x $\frac{1\ mol\ Pd}{106{,}42\ g\ Pd} = 0{,}001017$ mol Pd ; $\frac{n_{CTAB}}{n_{Pd}} = 0{,}3$

$n_{CTAB} = 0{,}3$ x 0,001017 = 0,0003051 mol ; $n_{CTAB} = \frac{m_{CTAB}}{M_{A,\ CTAB}}$

0,10826 g Pd x $\frac{1\ mol\ Pd}{106{,}42\ g\ Pd}$ x $\frac{0{,}3\ mol\ CTAB}{1\ mol\ Pd}$ x $\frac{364{,}45\ g/mol\ CTAB}{1\ g\ CTAB} = 0{,}11122$ g CTAB

Katı madde miktarı (Pd+CTAB): 0,10826 + 0,11122

= 0,2195 g

EK-1. (devam) Katalizörlerin ağırlıkça bileşen hesapları ve hazırlama esnasında çekilen resimler

$M = (m/M_A)/V_T$; $0{,}1\ M = \frac{\frac{0{,}10826\ g}{230{,}43\ \frac{g}{mol}} + \frac{0{,}11122\ g}{364{,}45\ \frac{g}{mol}}}{V_T} = 0{,}00775\ L = 7{,}75\ mL$

$V_{gerçek} = V_T - V_{katı\ madde} - V_{hidrat\ suyu}$

$V_{gerçek}$ = 7,75 – 0,2195 = 7,5305 mL = ~7,5 mL

2. %5 Pd, %25 CeO_2, %70 Zeolit içeren 1 g katalizör hazırlanmasında:

1000 mg x 0,70 = 700 mg Zeolit; 1000 mg x 0,05 = 50 mg PdO;

1000 mg x 0,25 = 250 mg CeO_2

$\frac{50x10^{-3}\ PdO}{1\ g\ katalizör}$ x $\frac{1\ mol\ Pd}{1\ mol\ PdO}$ x $\frac{1\ mol\ Pd}{106{,}42\ g\ Pd}$ x $\frac{1\ mol\ Pd(NO_3)_2}{1\ mol\ Pd}$ x $\frac{230{,}43\ g\ Pd(NO_3)_2}{1\ mol\ Pd(NO_3)_2}$ = 0,10826 g

$\frac{0{,}25\ CeO_2}{1\ g\ katalizör}$ x $\frac{1\ mol\ CeO_2}{172{,}113\ g\ CeO_2}$ x $\frac{1\ mol\ CeO_2}{1\ mol\ Ce}$ x $\frac{1\ mol\ Ce}{1\ mol\ Ce(NO_3)_2.6H_2O}$ x $\frac{434{,}22\ g\ Ce(NO_3)_2.6H_2O}{1\ mol\ Ce(NO_3)_2.6H_2O}$

= 0,63072 g $Ce(NO_3)_2.6H_2O$

0,10826 g Pd x $\frac{1\ mol\ Pd}{106{,}42\ g\ Pd} = 0{,}001017\ mol\ Pd$; $\frac{n_{CTAB}}{n_{Pd}+n_{CeO_2}} = 0{,}3$

0,3 x $\left(0{,}10826\ g\ Pd\ x\ \frac{1\ mol\ Pd}{106{,}42\ g\ Pd} + 0{,}63072\ g\ CeO_2 x\ \frac{1\ mol\ CeO_2}{172{,}113\ g\ CeO_2}\right) = 0{,}00468\ mol$ CTAB

Katı madde miktarı (Pd+ CeO_2+CTAB): 0,10826 + 0,63072 + 1,70563 = 2,4446 g

$M = (m/M_A)/V_T$; $0{,}1\ M = \frac{\frac{0{,}10826\ g}{230{,}43\ \frac{g}{mol}} + \frac{0{,}63072\ g}{434{,}22\ \frac{g}{mol}} + \frac{1{,}70563\ g}{364{,}45\ \frac{g}{mol}}}{V_T} = 0{,}03374\ L = 33{,}74\ mL$

$V_{gerçek}$ = 33,74 – 2,4446 – 0,63072 x 6 = 27,51108 mL = ~ 27,5 mL

3. %5 Pd, %25 ZrO_2, %70 Zeolit içeren 1 g katalizör hazırlanmasında:

1000 mg x 0,70 = 700 mg Zeolit; 1000 mg x 0,05 = 50 mg PdO;

1000 mg x 0,25 = 250 mg ZrO_2

$\frac{50x10^{-3}\ PdO}{1\ g\ katalizör}$ x $\frac{1\ mol\ Pd}{1\ mol\ PdO}$ x $\frac{1\ mol\ Pd}{106{,}42\ g\ Pd}$ x $\frac{1\ mol\ Pd(NO_3)_2}{1\ mol\ Pd}$ x $\frac{230{,}43\ g\ Pd(NO_3)_2}{1\ mol\ Pd(NO_3)_2}$ = 0,10826 g

$\frac{0{,}25\ ZrO_2}{1\ g\ katalizör}$ x $\frac{1\ mol\ ZrO_2}{71{,}998\ g\ ZrO_2}$ x $\frac{1\ mol\ ZrO_2}{1\ mol\ Zr}$ x $\frac{1\ mol\ Zr}{1\ mol\ Zr(NO_3)_2.H_2O}$ x $\frac{169{,}25\ g\ Zr(NO_3)_2.H_2O}{1\ mol\ Zr(NO_3)_2.H_2O}$

= 0,58768 g $Zr(NO_3)_2.6H_2O$

0,10826 g Pd x $\frac{1\ mol\ Pd}{106{,}42\ g\ Pd} = 0{,}001017\ mol\ Pd$; $\frac{n_{CTAB}}{n_{Pd}+n_{ZrO_2}} = 0{,}3$

EK-1. (devam) Katalizörlerin ağırlıkça bileşen hesapları ve hazırlama esnasında çekilen resimler

$$0{,}3 \text{ x } \left(0{,}10826 \text{ g Pd x } \frac{1 \text{ mol Pd}}{106{,}42 \text{ g Pd}} + \ 0{,}58768 \text{ g } ZrO_2 \text{x } \frac{1 \text{ mol } ZrO_2}{71{,}998 \text{ g } ZrO_2}\right) = 0{,}00275 \text{ mol}$$

CTAB

Katı madde miktarı (Pd+ ZrO_2+CTAB): 0,10826 + 0,58768 + 1,00224 = 1,69818 g

$$\text{M= (m/M}_A\text{)/V}_T\text{;} \ \ 0{,}1 \text{ M} = \frac{\frac{0{,}10826 \text{ g}}{230{,}43 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} + \frac{0{,}58768 \text{ g}}{169{,}25 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} + \frac{1{,}70563 \text{ g}}{364{,}45 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}}{V_T} = \ \ 0{,}08622 \text{ L} = 86{,}22 \ \ \text{mL}$$

$V_{gerçek}$ = 86,22 – 1,69818 – 0,58768 = 83,93414 mL = ~ 83,9 mL

4. %5 Pd, %12,5 CeO_2, %12,5 ZrO_2, %70 Zeolit içeren 1 g katalizör hazırlanmasında:

1000 mg x 0,70 = 700 mg Zeolit; 1000 mg x 0,05 = 50 mg PdO;

1000 mg x 0,125 = 125 mg CeO_2; 1000 mg x 0,125 = 125 mg ZrO_2

$$\frac{50\text{x}10^{-3} \text{ PdO}}{1 \text{ g katalizör}} \text{ x } \frac{1 \text{ mol Pd}}{1 \ \text{mol PdO}} \text{ x } \frac{1 \text{ mol Pd}}{106{,}42 \text{ g Pd}} \text{ x } \frac{1 \text{ mol Pd}(NO_3)_2}{1 \text{ mol Pd}} \text{x } \frac{230{,}43 \text{ g Pd}(NO_3)_2}{1 \text{ mol Pd}(NO_3)_2} \ = 0{,}10826 \text{ g}$$

$$\frac{0{,}125 \ CeO_2}{1 \text{ g katalizör}} \text{ x } \frac{1 \text{ mol } CeO_2}{172{,}113 \text{ g } CeO_2} \text{ x } \frac{1 \text{ mol } CeO_2}{1 \text{ mol Ce}} \text{ x } \frac{1 \text{ mol Ce}}{1 \text{ mol Ce}(NO_3)_2.6H_2O} \text{x } \frac{434{,}22 \text{ g Ce}(NO_3)_2.6H_2O}{1 \text{ mol Ce}(NO_3)_2.6H_2O}$$

$$= 0{,}31536 \text{ g } Ce(NO_3)_2.6H_2O$$

$$\frac{0{,}125 \ ZrO_2}{1 \text{ g katalizör}} \text{ x } \frac{1 \text{ mol } ZrO_2}{71{,}998 \text{ g } ZrO_2} \text{ x } \frac{1 \text{ mol } ZrO_2}{1 \text{ mol Zr}} \text{ x } \frac{1 \text{ mol Zr}}{1 \text{ mol Zr}(NO_3)_2.H_2O} \text{x } \frac{169{,}25 \text{ g Zr}(NO_3)_2.H_2O}{1 \text{ mol Zr}(NO_3)_2.H_2O}$$

$$= 0{,}29384 \text{ g } Zr(NO_3)_2.6H_2O \text{ ; } \frac{n_{CTAB}}{n_{Pd}+n_{CeO_2}} = 0{,}3$$

$$0{,}3 \text{ x } \left(0{,}10826 \text{ g Pd x } \frac{1 \text{ mol Pd}}{106{,}42 \text{ g Pd}} + 0{,}63072 \text{ g } CeO_2 \text{x } \frac{1 \text{ mol } CeO_2}{172{,}113 \text{ g } CeO_2} + \right.$$

$$\left. 0{,}58768 \text{ g } ZrO_2 \text{x } \frac{1 \text{ mol } ZrO_2}{71{,}998 \text{ g } ZrO_2}\right) = \ 0{,}00385 \text{ mol CTAB}$$

Katı madde miktarı (Pd+CeO_2+ZrO_2+CTAB): 0,10826 + 0,63072 + 0,58768 + 1,40313 = 2,72979 g

$$\text{M= (m/M}_A\text{)/V}_T\text{;} \ \ 0{,}1 \text{ M} = \frac{\frac{0{,}10826 \text{ g}}{230{,}43 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} + \frac{0{,}31536 \text{ g}}{434{,}22 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} + \frac{0{,}58768 \text{ g}}{169{,}25 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} + \frac{1{,}70563 \text{ g}}{364{,}45 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}}{V_T} = \ \ 0{,}009336 \text{ L} = 9{,}34 \ \ \text{mL}$$

$V_{gerçek}$ = 9,34 – 2,72979 – 0,63072 x 6 − 0,58768 = 2,23821 mL = ~ 2,24 mL

EK-1. (devam) Katalizörlerin ağırlıkça bileşen hesapları ve hazırlama esnasında çekilen resimler

Çizelge 5.2. Yüzey aktifsiz ve yüzey aktifli hidrotermal sentezde katalizörlerin bileşen miktarlarının hesaplaması

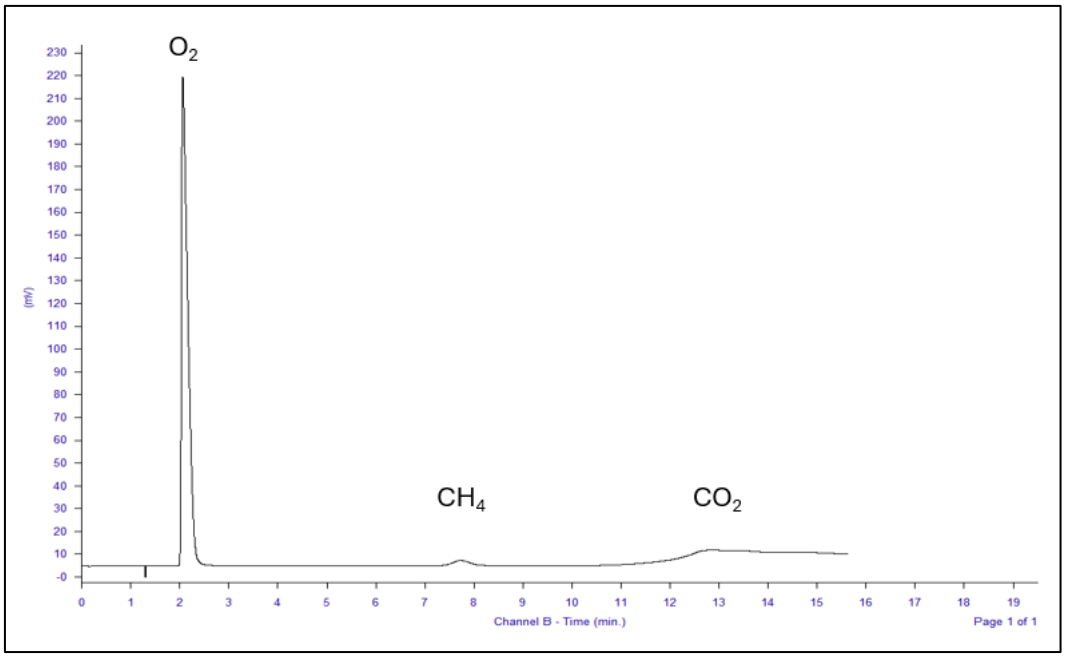
Yüzey Aktifsiz (N) ve Yüzey Aktifli (Y) Katalizörler	$Pd(NO_3)_2$ Miktarı (mg)	Zeolit Miktarı (mg)	CTAB Miktarı (g)	$Ce(NO_3)_2.6H_2O$ Miktarı (mg)	$Zr(NO_3)_2.H_2O$ Miktarı (mg)
PdS_N	108,3	950	-	-	-
PdCeS_N	108,3	700	-	630,72	-
PdZrS_N	108,3	700	-	-	587,68
PdCeZrS_N	108,3	700	-	315,36	293,84
PdZ_N	108,3	950	-	-	-
PdCeZ_N	108,3	700	-	630,72	-
PdZrZ_N	108,3	700	-	-	587,68
PdCeZrZ_N	108,3	700	-	315,36	293,84
PdS_Y	108,3	950	111,22	-	-
PdCeS _Y	108,3	700	1705,63	630,72	-
PdZrS_Y	108,3	700	1002,24	-	587,68
PdCeZrS_Y	108,3	700	1403,13	630,72	587,68
PdZ_Y	108,3	950	111,22	-	-
PdCeZ_Y	108,3	700	1705,63	630,72	-
PdZrZ_Y	108,3	700	1002,24	-	587,68
PdCeZrZ_Y	108,3	700	1403,13	630,72	587,68

EK-2. Katalitik aktivite deney sisteminin resmi ve gaz kromatograftan alınan ham datalar

Resim 3. PdO/Zeolit 13X katalizörü aktivasyon çalışması

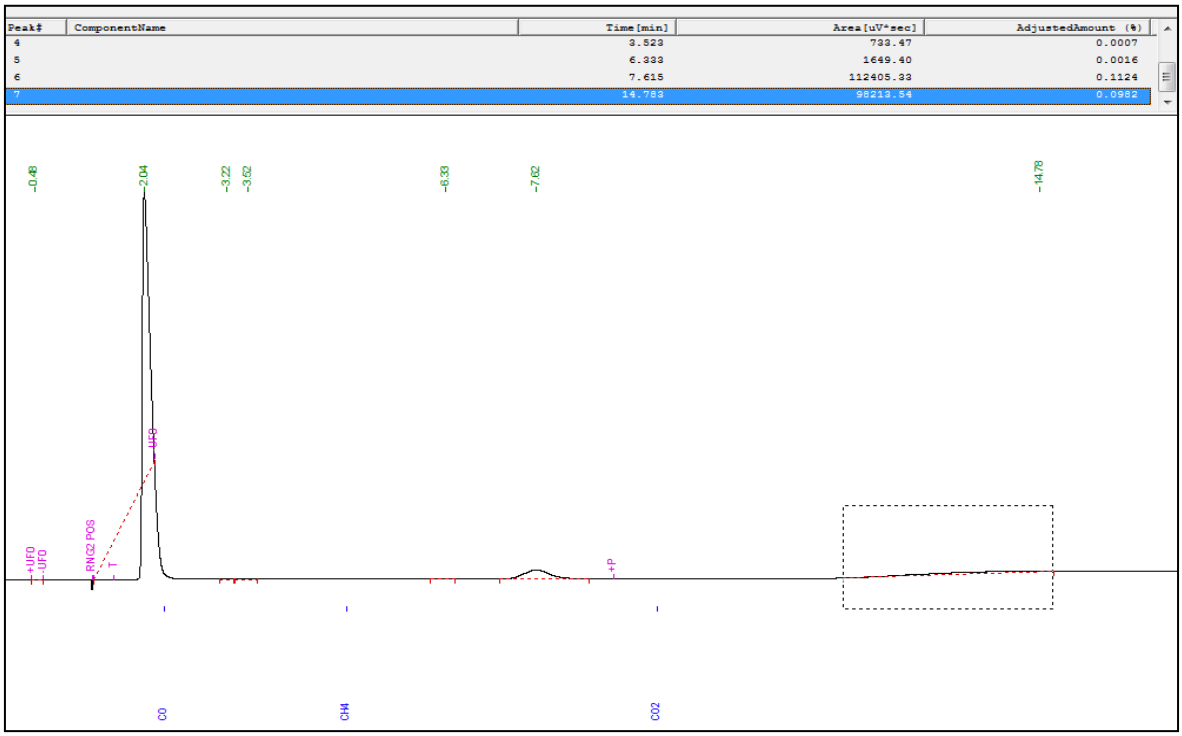


Resim 4. PdS_N katalizörünün katalitik aktivitesinde 100°C' de gaz kromatograftan alınan ham datalar



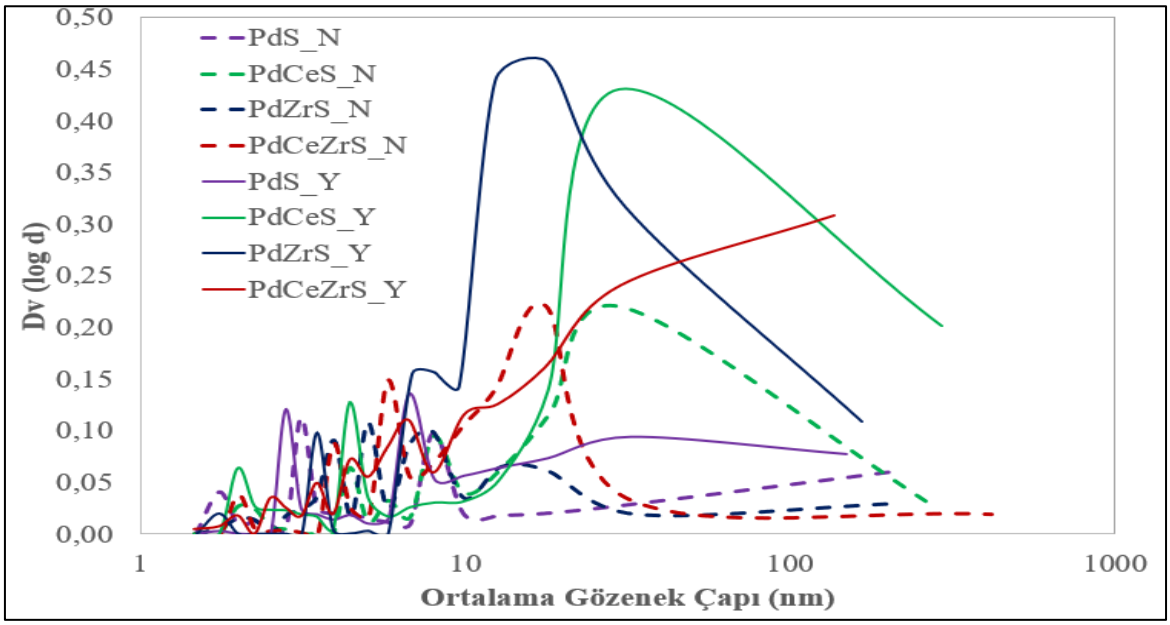
EK-2. (devam) Katalitik aktivite deney sisteminin resmi ve gaz kromatograftan alınan ham datalar

Resim 5. PdS_N katalizörünün katalitik aktivitesinde 200°C' de gaz kromatograftan alınan ham datalar

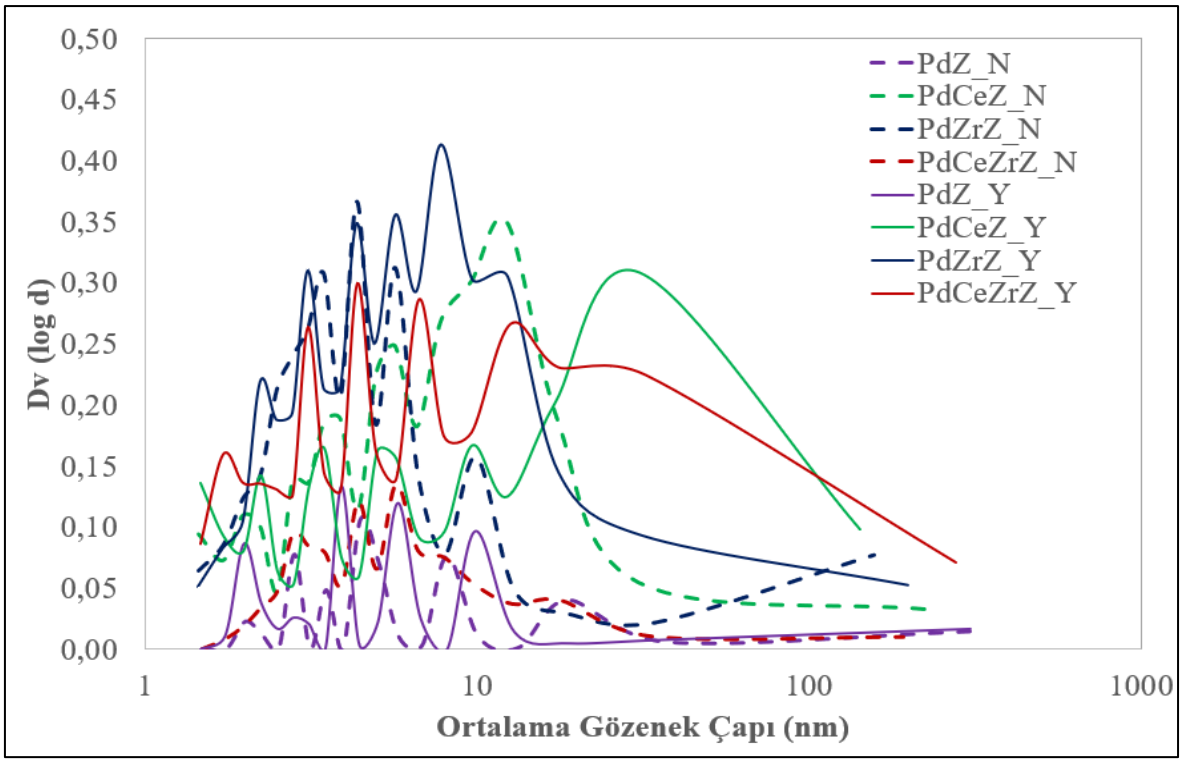


Peak#	ComponentName	Time[min]	Area[uV*sec]	AdjustedAmount (%)
4		3.523	733.47	0.0007
5		6.333	1649.40	0.0016
6		7.615	112405.33	0.1124
7		14.783	98213.54	0.0982

EK-3. İki zeolit desteğin ortalama gözenek çap verilerinin toplu verilmesi



Şekil 6.9. SAPO-34 destekli PdO katalizörlerde yüzey aktif kullanımının ortalama gözenek çapına etkisi



Şekil 6.14. Zeolit 13X destekli PdO katalizörlerde yüzey aktif kullanımının ortalama gözenek çapına etkisi

EK-4. X-ışını kırınım deseni analizine ait katalizörlerin 2θ değerleri ve ortalama kristal boyutunun hesaplanması

Çizelge 6.5. Paladyum oksit katalizörlerde x-ışını kırınım deseni analizine ait 2θ değerleri

Katalizör	2θ
PdS_N	2,12°, 14,24°, 20,78°, 23,98°, 24,8°, 34,2°, 42,38°, 49,14°, 54,72°, 60,04°, 72°
PdCeS_N	2,06°, 11,32°, 13,42°, 19,16°, 20,64°, 22,82°, 25,30°, 28,54°, 31,90°, 33,40°, 42,18°, 47,12°, 51,90°, 55,88°, 59°, 63,14°, 70,52°, 77,40°
PdZrS_N	2,12°, 20,74°, 30,22°, 33,98°, 42,04°, 50,52°, 54,74°, 60,12°, 71,22°
PdCeZrS_N	2,02°, 13,04°, 18,86°, 21,18°, 28,04°, 31,6°, 33,16°, 42,22°, 47,16°, 55,32°, 56,16°, 58,8°
PdS_Y	2,06°, 13,92°, 24,12°, 27,14°, 29,38°, 33,86°, 42,02°, 54,78°, 60,42°, 71,4°, 85,48°
PdCeS_Y	2°, 13,44°, 17,06°,19°, 21,2°, 22,86°, 25,3°, 27,06°, 28,8°, 31,1°, 31,34°, 33,86°, 36,84°, 38,5°, 40,02°, 41,14°, 42°, 46,02°, 46,9°, 48,56°, 50,56°, 52,44°, 54,78°, 55,92°, 56,46°, 60,18°, 63,52°, 65,66°, 68,3°, 71,42°, 73,94°, 77,12°
PdZrSK_SH	2,1°, 23,52°, 25,76°, 29,86°, 33,82°, 41,9°, 42,76°, 50,66°, 54,7°, 60,18°, 60,76°, 70,5°, 71,46°, 78,4°, 85,36°
PdCeZrS_Y	2,12°, 13,4°, 19,12°, 21,34°, 22,98°, 25,34°, 25,78°, 27,1°, 28,82°, 29,86°, 31,16°, 31,88°, 33,86°, 42°, 42,74°, 46,96°, 48,44°, 50,62°, 53,04°, 54,72°, 60,18°, 60,82°, 62,08°, 68,38°, 70,4°, 71,54°, 78,36°, 84,12°, 85,56°
PdZ_N	2,1°, 7,14°, 10,14°, 12,42°, 16,08°, 20,4°, 21,66°, 23,98°, 26,1°, 27,16°, 29,94°, 30,84°, 32,56°, 33,4°, 34,2°, 35,78°, 36,54°, 38,02°, 40,18°, 41,56°, 42,2°, 44,2°, 47,32°, 47,98°, 52,66°, 54,32°, 57,6°, 58,68°, 66,8°, 69,22°, 71,2°
PdCeZ_N	2,12°, 7,2°, 10,18°, 12,48°, 16,16°, 20,52°, 21,76°, 23,04°, 26,38°, 27,34°, 28,64°, 30,1°, 32,82°, 34,38°, 41,88°, 47,46°, 52,96°, 56,46°, 69,68°, 76,66°, 78,8°, 88,3°
PdZrZ_N	2,14°, 7,18°, 10,16°, 12,46°, 16,14°, 20,46°, 21,74°, 24,06°, 26,2°, 27,22°, 30,06°, 30,96°, 32,64°, 33,54°, 34,3°, 35,9°, 41,72°, 44,32°, 47,5°, 48,12°, 50,04°, 52,94°, 54,58°, 58,58°, 67,06°, 69,5°, 71,4°
PdCeZrZ_N	2,12°, 7,2°, 10,2°, 12,5°, 16,18°, 20,54°, 21,8°, 24,14°, 26,32°, 27,3°, 28,44°, 30,18°, 31°, 32,76°, 33,6°, 34,46°, 36,08°, 41,9°, 44,58°, 47,72°, 53,06°, 56,84°, 69,62°
PdZ_Y	2°, 7,18°, 10,18°, 12,48°, 16,12°, 17,7°, 20,44°, 21,7°, 22,92°, 24,04°, 26,16°, 27,16°, 30°, 30,9°, 32,62°, 33,44°, 34,26°, 35,84°, 36,6°, 38,12°, 40,24°, 41,6°, 42,32°, 44,26°, 47,42°, 48,04°, 52,74°, 54,4°, 57,72°, 58,76°, 66,92°, 69,32°, 71,2°
PdCeZ_Y	2,1°, 7,22°, 10,24°, 12,56°, 16,22°, 17,82°, 20,06°, 21,88°, 24,22°, 26,38°, 27,4°, 28,7°, 30,26°, 31,18°, 33,72°, 34,56°, 42,02°, 47,6°, 53,22°, 54,82°, 56,26°, 59,26°, 60,04°, 69,92°, 71,56°, 76,74°, 79,34°
PdZrZ_Y	2,14°, 7,18°, 10,18°, 12,48°, 16,14°, 17,74°, 20,52°, 21,76°, 24,08°, 26,24°, 27,26°, 30,08°, 30,96°, 32,72°, 33,8°, 34,38°, 35,96°, 40,4°, 41,78°, 44,46°, 47,62°, 52,96°, 54,66°, 57,98°, 59,06°, 60,2°, 67,24°, 69,58°, 71,44°
PdCeZrZ_Y	2,12°, 7,2°, 10,2°, 12,52°, 16,2°, 17,8°, 20,52°, 21,8°, 23,02°, 24,16°, 26,23°, 27,12°, 28,76°, 30,16°, 31,04°, 32,76°, 33,84°, 34,46°, 36,02°, 40,54°, 41,86°, 44,52°, 47,68°, 53,1°, 54,66°, 69,76°, 71,36°

EK-4. (devam) X-ışını kırınım deseni analizine ait katalizörlerin 2θ değerleri ve ortalama kristal boyutunun hesaplanması

Çizelge 6.6. PdS_N katalizöründe x-ışını kırınım deseni analizi verilerinin literatürle karşılaştırılması

Referans	PdS_N			Tetragonal PdO JCPDF No. 85-0713 [83]			PdO JCPDS No. 41-1107 [85]			SAPO-34 JCPDS No. 47-0429 [84]		
Malzeme	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io
SAPO-34	20,78	4,28	19,09							20,55	4,32	84,4
SAPO-34	24,8	3,58	6,44							25	3,55	50
PdO-SAPO-34	34,2	2,62	100	33,86	2,64	100	34,06	2,63	100	34,45	2,6	12,5
PdO	42,38	2,13	11,24	42,25	2,14	15,38	41,87	2,15	12,5			
PdO	54,72	1,67	24,29				54,66	1,68	20,83			

Çizelge 6.7. PdS_Y katalizöründe x-ışını kırınım deseni analizi verilerinin literatürle karşılaştırılması

Referans	PdS_Y			Tetragonal PdO JCPDF No. 85-0713 [83]			PdO JCPDS No. 41-1107 [85]			SAPO-34 JCPDS No. 47-0429 [84]		
Malzeme	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io
SAPO-34	27,1	3,28	0,13							27,5	3,24	12,5
PdO-SAPO-34	29,38	3,04	0,13	29,24	3,05	2,56	29,66	3,01	0,16	29,72	3	12,5
PdO-SAPO-34	33,86	2,64	100	33,86	2,64	100	34,06	2,63	100	33,61	2,66	12,5
PdO	54,78	1,67	22,73				54,66	1,68	20,83			
PdO	71,4	1,32	17,76				71,25	1,32	12,5			

Çizelge 6.8. PdCeS_N katalizöründe x-ışını kırınım deseni analizi verilerinin literatürle karşılaştırılması

Referans	PdCeS_N			Tetragonal PdO JCPDF No. 85-0713 [83]			PdO JCPDS No. 41-1107 [85]			SAPO-34 JCPDS No. 47-0429 [84]			CeO_2 JCPDS No. 34-0394 [85]		
Malzeme	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io
SAPO-34-CeO_2	28,5	3,111	97,4							28,05	3,17	12,5	28,6	3,11	100
SAPO-34	31,9	2,811	68,65							32.21	2,77	8,12			
PdO-SAPO-34-CeO_2	33,4	2,68	100	33,86	2,64	100	33,43	2,68	30	33,61	2,66	12,5	33,43	2,68	30
PdO	42,18	2,113	19,97	42,25	2,14	15,38	41,87	2,15	12,5						
CeO_2	47,12	1,933	71,49										47,15	1,92	50
PdO-CeO_2	70,52	1,333	10,53				70,62	1,33	16,66				70,56	1,34	15

EK-4. (devam) X-ışını kırınım deseni analizine ait katalizörlerin 2θ değerleri ve ortalama kristal boyutunun hesaplanması

Çizelge 6.9. PdCeS_Y katalizöründe x-ışını kırınım deseni analizi verilerinin literatürle karşılaştırılması

Referans	PdCeS_Y			Tetragonal PdO JCPDF No. 85-0713 [83]			PdO JCPDS No. 41-1107 [85]			SAPO-34 JCPDS No. 47-0429 [84]			CeO_2 JCPDS No. 34-0394 [85]			Kübik Pd JCPDS No. 46-1043 [83]			Pd JCPDS No. 46-1043 [85]			Pd JCPDS No. 05-0681 [50]		
CeO_2	28,8	3,09	60,75										28,66	3,11	100									
PdO-SAPO-34	31,1	28,76	49,04	29,62	3,05	2,56	29,66	3,01	0,16	31,10	2,87	28,12												
SAPO-34	31,34	28,11	21,98							31,52	2,84	12,5												
PdO- SAPO-34-CeO_2	33,86	26,48	100	33,86	2,64	100	33,43	2,68	30	33,61	2,66	12,5	33,43	2,68	30									
Pd-SAPO-34	40,02	2,257	6,42							39,72	2,27	9,37				40	2,25	100	40,41	2,23	100	39,52	2,28	100
PdO	42,00	21,51	39,75	42,25	2,14	15,38	41,87	2,15	12,5															
Pd-CeO_2	46,9	19,37	16.68										47,15	1,92	50	46,84	1,94	40						
PdO	54,78	16,74	13,47				54,66	1,68	20,83															
Pd	68,3															68,48	1,37	22,5						

EK-4. (devam) X-Işını kırınım deseni analizine ait katalizörlerin 2θ değerleri ve ortalama kristal boyutunun hesaplanması

Çizelge 6.10. PdZrS_N katalizöründe x-ışını kırınım deseni analizi verilerinin literatürle karşılaştırılması

Referans	PdZrS_N			Tetragonal PdO JCPDF No. 85-0713 [83]			PdO JCPDS No. 41-1107 [85]			SAPO-34 JCPDS No. 47-0429 [84]			Monoklinik ZrO_2 JCPDS No. 01-083-0940 [86]			ZrO_2 JCPDS No. 79-1769 [87]			Tetragonal ZrO_2 JCPDS No. 79-1769 [86]			Tetragonal ZrO_2 JCPDS No. 50-1089 [6]		
Malzeme	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io
SAPO-34	20,74	4,28	16,07							20,55	4,32	84,37												
SAPO-34-ZrO_2	30,22	2,96	77,94							30,42	2,94	43,75	30,20	2,95	60,71	30	2,97	100	30,2	2,95	100	30,29	2,95	100
PdO-SAPO-34-ZrO_2	33,98	2,64	100	33,86	2,64	100	33,43	2,68	30	33,61	2,66	12,5	34,26	2,61	26,79									
ZrO_2	50,52	1,81	30,88										50,08	1,82	75									
PdO	54,74	1,68	21,67				54,66	1,68	20,83															
PdO-ZrO_2	60,12	1,54	28,76	60,19	1,55	15,38	60,31	1,53	12,5				60	1,54	14,29	60	1,54	20,69	60	1,54	45	60	1,54	20

EK-4. (devam) X-ışını kırınım deseni analizine ait katalizörlerin 2θ değerleri ve ortalama kristal boyutunun hesaplanması

Çizelge 6.11. PdZrS_Y katalizöründe x-ışını kırınım deseni analizi verilerinin literatürle karşılaştırılması

Referans	PdS_Y			Tetragonal PdO JCPDF No. 85-0713 [83]			PdO JCPDS No. 41-1107 [85]			SAPO-34 JCPDS No. 47-0429 [84]			Monoklinik ZrO_2 JCPDS No. 01-083-0940 [86]			ZrO_2 JCPDS No. 79-1769 [87]			Tetragonal ZrO_2 JCPDS No. 79-1769 [86]			Tetragonal ZrO_2 JCPDS No. 50-1089 [6]		
Malzeme	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io
SAPO-34	25,76	3,45	16,28							25,83	3,45	25												
SAPO-34-PdO-ZrO_2	29,86	3,01	13,94				29,66	3,01	0,16	29,72	3	12,5	30,20	2,95	60,71	30	2,97	100	30,2	2,95	100	30,29	2,95	100
SAPO-34-PdO-ZrO_2	33,82	2,99	41,18	33,86	2,64	100	34,06	2,63	100	33,61	2,66	12,5	34,26	2,61	26,79				34,26	2,61	65			
PdO-ZrO_2	41,9	2,65	100	42,25	2,14	15,38	41,87	2,15	12,5															
ZrO_2	42,76	2,15	16,5																			42,94	2,1	10

Çizelge 6.14. PdZ_N katalizörlerde x-ışını kırınım deseni analizi

Referans	PdZ_N			Tetragonal PdO JCPDF No. 85-0713 [83]			PdO JCPDS No. 41-1107 [85]			Zeolit 13X JCPDS No. 38-0237 [88]			Kübik Pd JCPDS No. 46-1043 [83]			Pd JCPDS No. 46-1043 [85]		
Malzeme	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io
Zeolit 13X	21,66	4,10	53,78							21,75	4,08	1,59						
Zeolit 13X	27,16	3,29	81,07							27,50	3,24	0,79						
PdO-Zeolit 13X	29,94	2,98	100	29,62	3,05	2,56				30,26	2,95	9,52						
PdO-Zeolit 13X	33,4	2,68	8,08	33,86	2,64	100				33,68	2,6	7,94						
PdO-Zeolit 13X	34,2	2,62	70,54				34,06	2,63	100	34,21	2,62	3,17						
Pd	40,18	2,24	5,41										40,41	2,23	100	40	2,25	100

EK-4. (devam) X-ışını kırınım deseni analizine ait katalizörlerin 2θ değerleri ve ortalama kristal boyutunun hesaplanması

Çizelge 6.12. PdCeZrS_N katalizöründe x-ışını kırınım deseni analizi verilerinin literatürle karşılaştırılması

Referans	PdCeZrS_N			Tetragonal PdO JCPDF No. 85-0713 [83]			PdO JCPDS No. 41-1107 [85]			SAPO-34 JCPDS No. 47-0429 [84]			CeO_2 JCPDS No. 34-0394 [89]			CeO_2 JCPDS No. 34-0394 [85]			Monoklinik ZrO_2 JCPDS No. 01-083-0940 [86]			ZrO_2 JCPDS No. 79-1769 [87]			Tetragonal ZrO_2 JCPDS No. 79-1769 [86]		
Malzeme	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io
SAPO-34	18,86									19,16	4,63	18,75															
SAPO-34 - ZrO_2	28,04	3,13	100							28,05	3,18	12,5							28,29	3,15	57,14	28,29	3,15		28,29	3,15	100
SAPO-34 - ZrO_2	31,6	2,85	56,74							31,52	2,84	12,5							31,39	2,85	57,14	31,39	2,85		31,39	2,85	57,14
PdO-CeO_2	33,16	2,70	98,47				33,86	2,64	100				33,12	2,7	29,41	33,43	2,68	30									
PdO	42,22	2,15	23,96				42,25	2,14	15,38																		
CeO_2	47,16	1,94	63,29										47,5	1,91	52,94	47,15	1,92	50									
ZrO_2	55,32	1,63	8,96																55,56	1,65	30	55,56	1,65		55,56	1,65	17,14
CeO_2-ZrO_2	58,8	1,55	23,53										58,75	1,57	5,88							59	1,56	10,34			

EK-4. (devam) X-ışını kırınım deseni analizine ait katalizörlerin 2θ değerleri ve ortalama kristal boyutunun hesaplanması

Çizelge 6.13. PdCeZrS_Y katalizöründe x-ışını kırınım deseni analizi verilerinin literatürle karşılaştırılması

Referans	PdCeZrS_Y			Tetragonal PdO JCPDF No. 85-0713 [83]			PdO JCPDS No. 41-1107 [85]			SAPO-34 JCPDS No. 47-0429 [84]			Kübik Pd JCPDS No. 46-1043 [83]			CeO_2 JCPDS No. 34-0394 [89]			CeO_2 JCPDS 34-0394 [85]			Monoklinik ZrO_2 JCPDS No. 01-083-0940 [86]			ZrO_2 JCPDS No. 79-1769 [87]			Tetragonal ZrO_2 JCPDS No. 79-1769 [86]			Tetragonal ZrO_2 JCPDS No. 50-1089 [6]		
Malzeme	2θ	d (Å)	I/Io	2θ	d (Å)	I/Io	2θ	d (Å)	I/Io	2θ	d (Å)	I/Io	2θ	d (Å)	I/Io	2θ	d (Å)	I/Io	2θ	d (Å)	I/Io	2θ	d (Å)	I/Io	2θ	d (Å)	I/Io	2θ	d (Å)	I/Io	2θ	d (Å)	I/Io
SAPO-34	25,78	3,45	42,55							25,83	3,45	25																				
CeO_2	28,82	3,10	24,43													28,75	3,1	100	28,66	3,11	100											
PdO-SAPO-34 - ZrO_2	29,86	2,99	73,79	29,62	3,05	2,56	29,66	3,01	0,16	29,72	3,00	12,50										30,20	2,95	60,71	30	2,97	100	30,2	2,95	100	30,29	2,95	100
SAPO-34 - ZrO_2	31,16	2,87	8,16							31,10	2,87	28,125										31,39	2,85	100				31,39	2,85	57,14			
PdO-SAPO-34 - CeO_2-ZrO_2	33,86	2,65	100	33,86	2,64	100	33,86	2,64	100	33,61	2,66	12,5							33,43	2,67	30	34,26	2,61	34,28				34,26	2,61	60			
Pd-CeO_2	46,96	1,94	4,05										46,84	1,94	40				47.15	1.92	50												
PdO-ZrO_2	60,18	1,54	84,07	60,19	1,55	15,38	60,31	1,53	12,5													60	1,54	25,71	60	1,54	20,69	60	1,54	45	60	1,54	20
PdO-ZrO_2	71,54	1,32	94,91				71,25	1,32	12,5																								

EK-4. (devam) X-ışını kırınım deseni analizine ait katalizörlerin 2θ değerleri ve ortalama kristal boyutunun hesaplanması

Çizelge 6.15. PdZ_Y katalizörlerde x-ışını kırınım deseni analizi

Referans	PdZ_Y			Tetragonal PdO JCPDF No. 85-0713 [83]			PdO JCPDS No. 41-1107 [85]			Zeolit 13X JCPDS No. 38-0237 [88]			Pd JCPDS No. 05-0681 [50]			Kübik Pd JCPDS No. 46-1043 [83]			Pd JCPDS No. 46-1043 [85]		
Malzeme	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io
Zeolit 13X	24,04	3,70	93,61							24,5	3,63	1,58									
Zeolit 13X	27,16	3,28	78,87							27,50	3,24	0,79									
PdO-Zeolit 13X	30	2,97	100	29,62	3,05	2,56	29,66	3,01	0,16	30,26	2,95	9,52									
PdO-Zeolit 13X	33,44	2,67	8,07				33,43	2,68	30	33,68	2,66	7,94									
PdO-Zeolit 13X	34,26	2,62	51,37				34,06	2.63		34,21	2,62	3,17									
Pd	40,24	2,24	4,23													40,41	2,23	100	40	2,25	100
Pd	66,92	1,39	7,08										66,55	1,4	20						

EK-4. (devam) X-ışını kırınım deseni analizine ait katalizörlerin 2θ değerleri ve ortalama kristal boyutunun hesaplanması

Çizelge 6.16. PdCeZ_N katalizörlerde x-ışını kırınım deseni analizi

Referans	PdCeZ_N			Tetragonal PdO JCPDF No. 85-0713 [83]			PdO JCPDS No. 41-1107 [85]			Zeolit 13X JCPDS No. 38-0237 [88]			Kübik Pd JCPDS No. 46-1043 [83]			Pd JCPDS No. 05-0681 [50]			CeO_2 JCPDS No. 34-0394 [85]		
Malzeme	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io
Zeolit 13X	10,12	8,67	33,3							10	8,84	19,05									
Zeolit 13X-CeO_2	28,64	3,13	100							29	3,07	4,76				28,44	3,13	20	28,66	3,11	100
Zeolit 13X	30,1	2,97	41,79							30,26	2,95	9,52									
Zeolit 13X-CeO_2	32,82	2,73	30,88							32,63	2,74	1,59							33,43	2,67	30
PdO	34,38	2,61	44,78				34,06	2,63	100												
PdO	41,88	2,16	13,54	42,25	2,14	15,38	41,87	2,15	12,5												
CeO_2	47,46	1,91	92,52																47,15	1,92	50

EK-4. (devam) X-ışını kırınım deseni analizine ait katalizörlerin 2θ değerleri ve ortalama kristal boyutunun hesaplanması

Çizelge 6.17. PdCeZ_Y katalizörlerde x-ışını kırınım deseni analizi

Referans	PdCeZ_Y			Tetragonal PdO JCPDF No. 85-0713 [83]			PdO JCPDS No. 41-1107 [85]			Zeolit 13X JCPDS No. 38-0237 [88]			CeO_2 JCPDS No. 34-0394 [89]			CeO_2 JCPDS No. 34-0394 [85]		
Malzeme	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io
Zeolit 13X	27,4	3,26	41,74							27,50	3,24	0,79						
CeO_2	28,70	3,11	100										28,75	3,1	100	28,66	3,11	100
Zeolit 13X	30,26	2,95	38.28							3,26	2,95	9,52						
PdO-Zeolit 13X-CeO_2	33,72	2,65	9,78	33,86	2,64	100	33,43	2,68	30	33,68	2.66	7,94				33,43	2,67	30
PdO-Zeolit 13X	42,02	2,15	8,83	42,25	2,14	15,38				42,10	2,14	1,59						
CeO_2	47,6	1,91	25,89										47,5	1,91	52,94			
PdO	54,82	1,67	21,15				54,66	1,68	20,83									
CeO_2	56,26	1,63	25,89										56,25	1,63	41,18	56,66	1,62	40

EK-4. (devam) X-ışını kırınım deseni analizine ait katalizörlerin 2θ değerleri ve ortalama kristal boyutunun hesaplanması

Çizelge 6.18. PdZrZ_N katalizörlerde x-ışını kırınım deseni analizi

Referans	PdZrZ_N			Tetragonal PdO JCPDF No. 85-0713 [83]			PdO JCPDS No. 41-1107 [85]			Zeolit 13X JCPDS No. 38-0237 [88]			Monoklinik ZrO_2 JCPDS No. 01-083-0940 [86]			ZrO_2 JCPDS No. 79-1769 [87]			Tetragonal ZrO_2 JCPDS No. 79-1769 [86]			Tetragonal ZrO_2 JCPDS No. 50-1089 [6]		
Malzeme	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io
Zeolit 13X-ZrO_2	24,06	3,69	98,86							24,5	3,63	1,58				24,13	3,68	22,86						
Zeolit 13X	27,22	3,275	82,58							27,50	3,24	0,79												
PdO-Zeolit 13X-ZrO_2	30,06	2,97	100	29,62	3,05	2,56				30,26	2,95	9,52				30	2,97	100				30,29	2,95	100
PdO-Zeolit 13X	33,54	2,67	15,89	33,86	2,64	100	33,43	2,68	30	33,68	2,66	7,94												
PdO-Zeolit 13X-ZrO_2	34,3	2,61	56.10				34,06	2,63	100	34,21	2,62	3,17	34,26	2,61	34,28	34,5	2,59	34,29	34,26	2,61	60	34,41	2,6	40

Çizelge 6.19. PdZrZ_Y katalizörlerde x-ışını kırınım deseni analizi

Referans	PdZrZK_Y			Tetragonal PdO JCPDF No. 85-0713 [83]			PdO JCPDS No. 41-1107 [85]			Zeolit 13X JCPDS No. 38-0237 [88]			Monoklinik ZrO_2 JCPDS No. 01-083-0940 [86]			ZrO_2 JCPDS No. 79-1769 [87]			Tetragonal ZrO_2 JCPDS No. 79-1769 [86]			Tetragonal ZrO_2 JCPDS No. 50-1089 [6]			Kübik Pd JCPDS No. 46-1043 [83]			Pd JCPDS No. 46-1043 [85]		
Malzeme	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io
Zeolit 13X-ZrO_2	24,08	3,69	100							24,5	3,63	1,58	24,13	3,68	22,86				24,13	3,68	40									
Zeolit 13X	27,26	3,27	14,38							27,50	3,24	0,79																		
PdO-Zeolit 13X- ZrO_2	30,08	2,97	85,76	29,62	3,05	2,56				30,26	2,95	9,52				30	2,97	100				30,29	2,95	100						
PdO-Zeolit 13X- ZrO_2	33,8	2,65	59,23	33,86	2,64	100	33,43	2,68	30	33,68	2,66	7,94																		
PdO-Zeolit 13X- ZrO_2	34,38	2,61	39,78				34,06	2,63	100	34,21	2,62	3,17	34,26	2,61	34,28	34,5	2,59	34,29	34,26	2,61	60	34,41	2,6	40						
Pd	40,4	2,23	4,03																						40,41	2,23	100	40	2,25	100

EK-4. (devam) X-ışını kırınım deseni analizine ait katalizörlerin 2θ değerleri ve ortalama kristal boyutunun hesaplanması

Çizelge 6.20. PdCeZrZ_N katalizörlerde x-ışını kırınım deseni analizi

Referans	PdCeZrZ_N			Tetragonal PdO JCPDF No. 85-0713 [83]			PdO JCPDS No. 41-1107 [85]			Zeolit 13X JCPDS No. 38-0237 [88]			Monoklinik ZrO_2 JCPDS No. 01-083-0940 [86]			ZrO_2 JCPDS No. 79-1769 [87]			Tetragonal ZrO_2 JCPDS No. 79-1769 [86]			Tetragonal ZrO_2 JCPDS No. 50-1089 [6]			CeO_2 JCPDS No. 34-0394 [89]			CeO_2 [85]		
Malzeme	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io
Zeolit 13X-ZrO_2	24,14	3,68	89,54							24,5	3,63	1,58	24,3	3,68	22,86				24,13	3,68	40									
Zeolit 13X	27,3	3,26	65,42							27,50	3,24	0,79																	
ZrO_2-CeO_2	28,44	3,12	29,96										28,29	3,15	100	28,2	3,16		28,29	3,15	57,14				28,75	3,1	100	28,66	3,11	100
Zeolit 13X-ZrO_2	30,18	2,96	78,65							30,26	2,95	9,52	30,20	2,95	60,71	30	2,97	100	30,2	2,95	100	30,29	2,95	100						
PdO-Zeolit 13X	33,6	2,66	12,14	33,886	2,64	100	33,43	2,68	30	33,68	2,666	7,94																		
PdO-Zeolit 13X	34,46	2,60	36,31				34,06	2,63	100	34,21	2,662	3,17	34,226	2,61	34,28	34,5	2,59	34,229	34,26	2,61	60	34,41	2,6	40						
PdO-Zeolit 13X	41,9	2,16	8,68	42,225	2,14	15,38	41,887	2,15	12,5	42,10	2,14	1,59																		
Zeolit 13X-CeO_2	47,72	1,92	16,64							47,37	1,92	0,79													47,5	1,91	52,94			
CeO_2	56,84	1,62	4,82																			56,66	1,62	40	56,25	1,63	41,18			

EK-4. (devam) X-ışını kırınım deseni analizine ait katalizörlerin 2θ değerleri ve ortalama kristal boyutunun hesaplanması

Çizelge 6.21. PdCeZrZ_Y katalizörlerde x-ışını kırınım deseni analizi

Referans	PdCeZrZ_Y			Tetragonal PdO JCPDF No. 85-0713 [83]			PdO JCPDS No. 41-1107 [85]			Zeolit 13X JCPDS No. 38-0237 [88]			Monoklinik ZrO_2 JCPDS No. 01-083-0940 [86]			ZrO_2 JCPDS No. 79-1769 [87]			Tetragonal ZrO_2 JCPDS No. 79-1769 [86]			Tetragonal ZrO_2 JCPDS No. 50-1089 [6]			CeO_2 JCPDS No. 34-0394 [89]			CeO_2 JCPDS No. 34-0394 [85]		
Malzeme	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io	2θ	d(Å)	I/Io
Zeolit 13X-ZrO_2	24,16	3,68	100							24,5	3,63	1,58	24,13	3,68	22,86				24,13	3,68	40									
Zeolit 13X	27,12	3,26	65,42							27,5	3,24	0,79																		
Zeolit 13X-CeO_2	28,76	3,13	11,91										28,29	3,15	100	28,2	3,16		28,29	3,15	57,14				28,75	3,1	100	28,66	3,11	100
PdO-Zeolit 13X-ZrO_2	30,16	2,96	80,06				29,66	3,01	0,16	30,26	2,95	9,52	30,2	2,95	60,71	30	2,97	100	30,2	2,95	100	30,29	2,95	100						
PdO-CeO_2	33,84	2,64	37,44	33,86	2,64	100	33,3	2,68	30	33,68	2,66	7,94																33,43	2,67	30
PdO-Zeolit 13X-ZrO_2	34,46	2,60	36,47				34,06	2,63	100	34,21	2,62	3,17	34,26	2,61	34,28	34,5	2,59	34,29	34,26	2,61	60	34,41	2,6	40						
Pd-Zeolit 13X	40,54	2,22	3,96																40,41	2,23	100	40	2,25	100						

EK-4. (devam) X-ışını kırınım deseni analizine ait katalizörlerin 2θ değerleri ve ortalama kristal boyutunun hesaplanması

Ortalama kristal boyutunun hesaplanması

Tam sayı n, yansımanın sırası olarak bilinir ve değeri tüm hesaplamalarda 1 olarak alınır [91]. Burada λ radyasyonun dalga boyu, d kırınım yapan kristalin düzlemler arası aralığı ve θ Bragg açısının yarısıdır. Bir X-ışını kırınımı deneyi, fazın tanımlanması için ASTM veya JCPDS kart dosyalarında bilinen fazlarla eşleştirilen bir dizi d aralığı sağlar [92].

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \qquad (2.9)$$

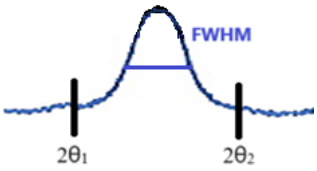
Burada λ: 1,5406 Å; n: 1; d: 2,6183 Å

$\sin^{-1}(\frac{n\lambda}{2d}) = \frac{1*1,5406}{2*2,6183}$

Eş. 2.9'dan Bragg kırınım açısı derece cinsinden θ = 0,2986 radyan=17,1085° olarak bulunur. PdSK_H katalizörünün ortalama kristal boyutu hesaplaması için X-Işını kırınım diyagramından elde edilen en şiddetli pikten FWHM hesaplanır ardından Bragg kırınım açısıyla Eş 2.10'daki Scherrer denkleminde yerine konularak kristal boyutu hesaplanır.

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta \qquad (2.10)$$

$2\theta_1$=30,24° ; $2\theta_2$=37,5° → θ_1 = 15,12°; θ_2 = 18,75°



β = FWHM=ortalama (θ) = $(\frac{\theta1+\theta2}{2}) = \frac{15,12+18,75}{2} = 16,94°$

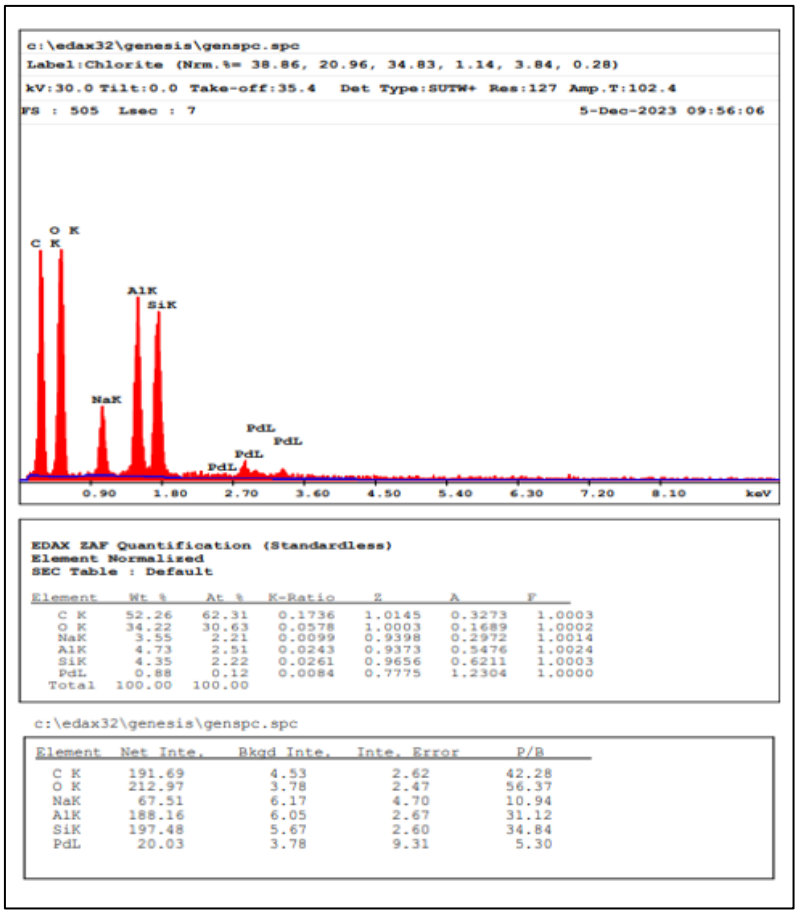
β = 0,2956 radyan; K (şekil faktörü) = 0,89 ise

cos θ = cos(17,1085) = 0,9557 değerler eşitlikte yerine konduğunda:

$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} = \frac{0,89*1,5406}{0,2956*0,9557} = 4,85$ Å olarak bulunmaktadır. FWHM verisi analiz laboratuvarının verdiği 1,642° değerinden radyan cinsine çevrilerek denklemde 0,028658 radyan yerine koyulduğunda $D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} = \frac{0,89*1,5406}{0,02858*0,9557} = 5,01$ Å olarak hesaplanmaktadır.

EK-5. EDS analizi sonuçları

Resim 6. PdZ_N katalizörüne ait EDS grafiği

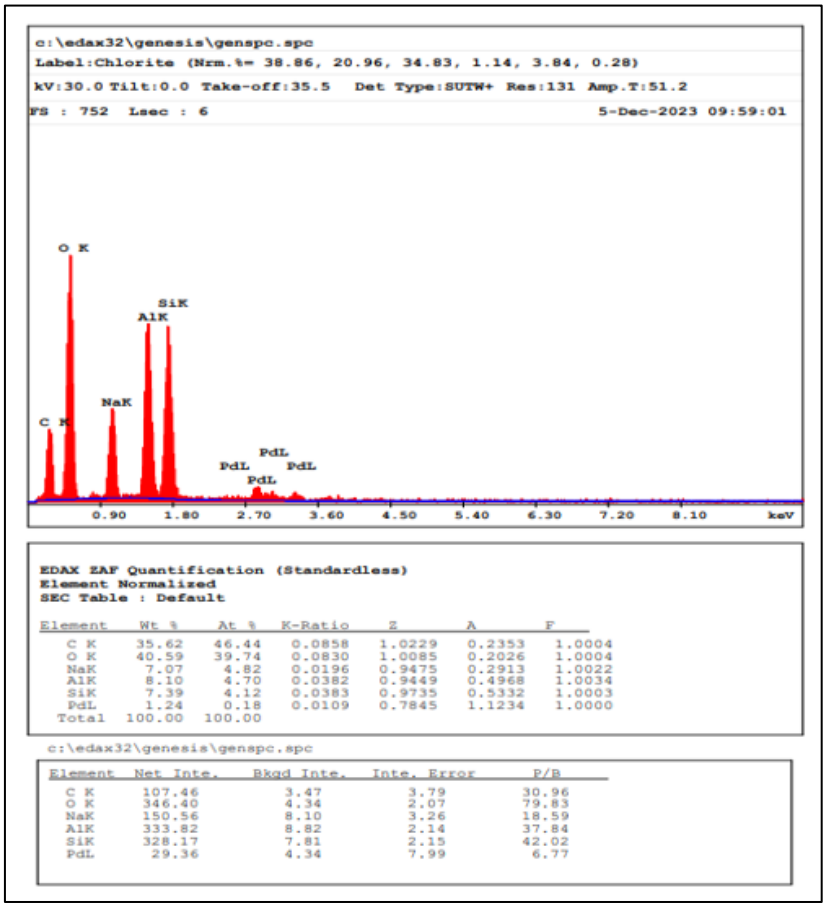


Çizelge 6.23. PdZ katalizöründe EDS analiz sonuçları

Katalizör	Sentez Yöntemine Göre Atomik Yüzde (%)		
	Element	N	Y
PdZ	Si	2,2	4,1
	Al	2,5	4,7
	Pd	0,1	0,2

EK-5. (devam) EDS analizi sonuçları

Resim 7. PdZ_Y katalizörüne ait EDS grafiği



Çizelge 6.24. PdCeZ katalizöründe EDS analiz sonuçları

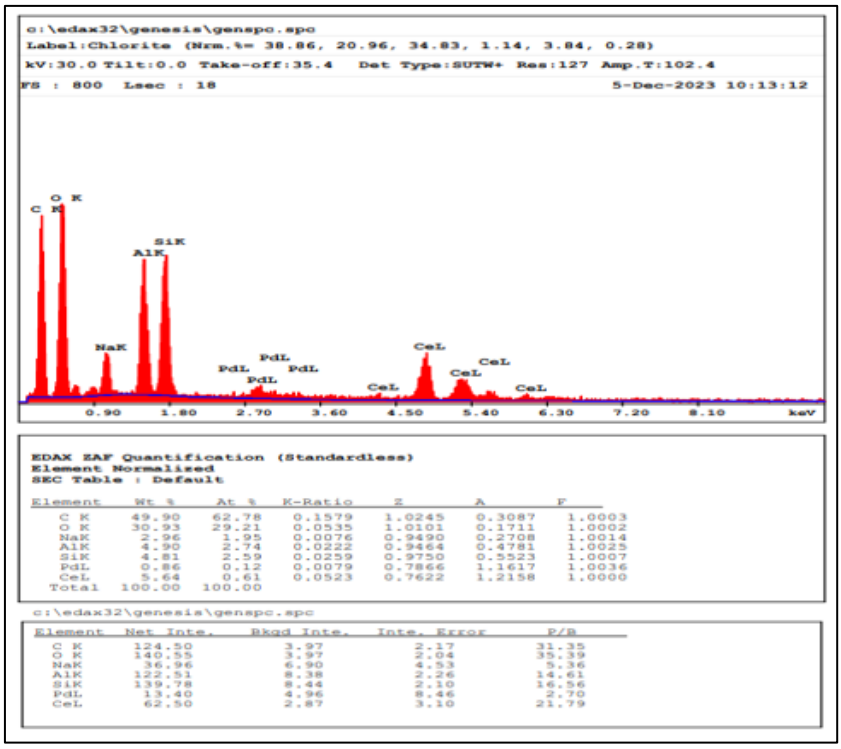
Katalizör	Sentez Yöntemine Göre Atomik Yüzde (%)		
	Element	N	Y
PdCeZ	Si	2,6	4,7
	Al	2,7	5,1
	Pd	0,1	0,2
	Ce	0,6	1,05

Çizelge 6.25. PdZrZ katalizöründe EDS analiz sonuçları

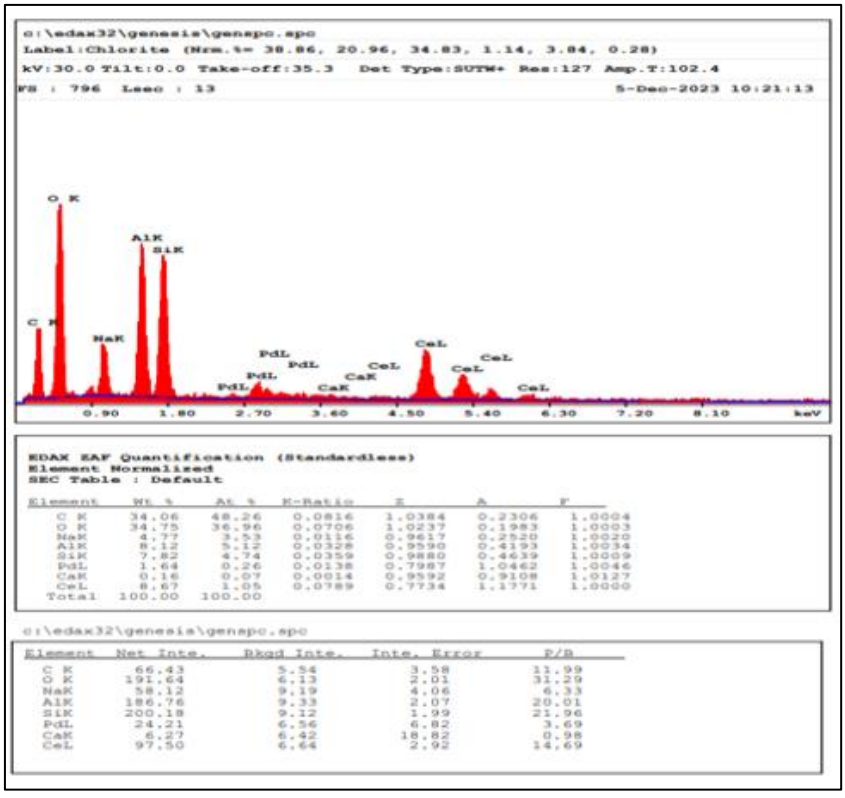
Katalizör	Sentez Yöntemine Göre Atomik Yüzde (%)		
	Element	N	Y
PdZrZ	Si	4,8	8,8
	Al	5,1	9,0
	Pd	0,1	0,3
	Zr	0,5	0,6

EK-5. (devam) EDS analizi sonuçları

Resim 8. PdCeZ_N katalizörüne ait EDS grafiği

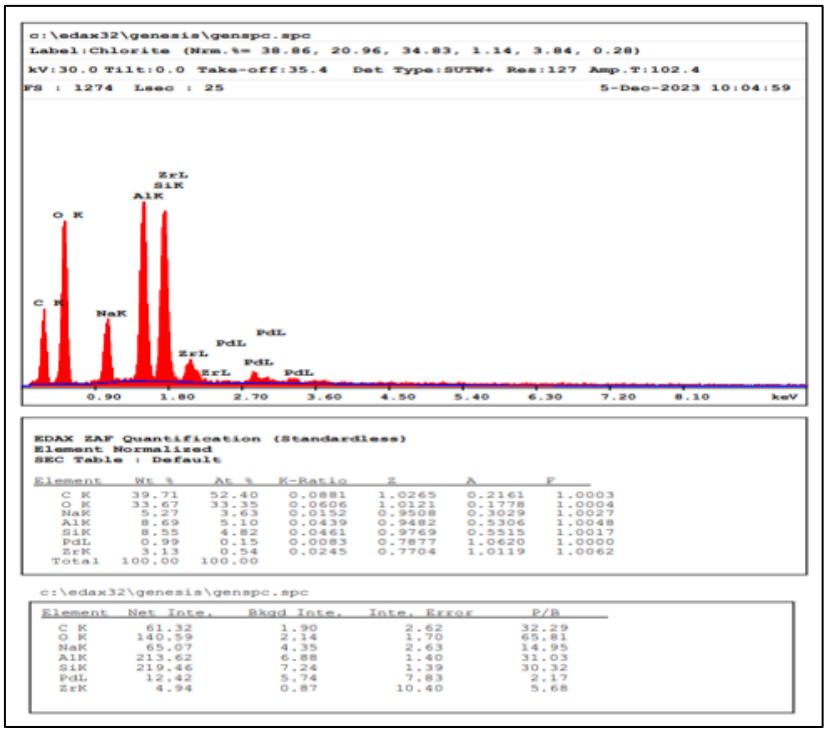


Resim 9. PdCeZ_Y katalizörüne ait EDS grafiği

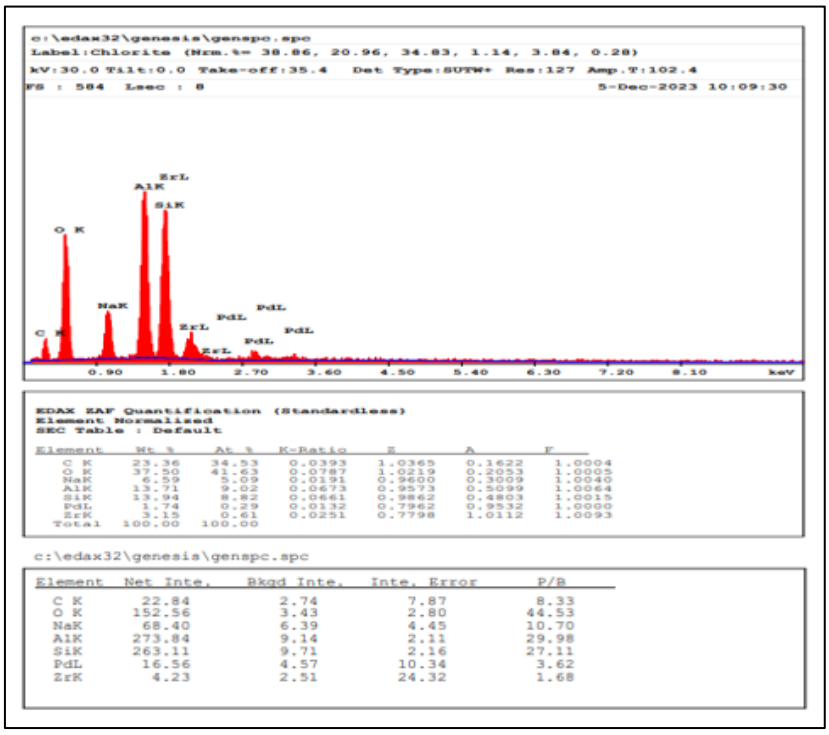


EK-5. (devam) EDS analizi sonuçları

Resim 10. PdZrZ_N katalizörüne ait EDS grafiği



Resim 11. PdZrZ_Y katalizörüne ait EDS grafiği

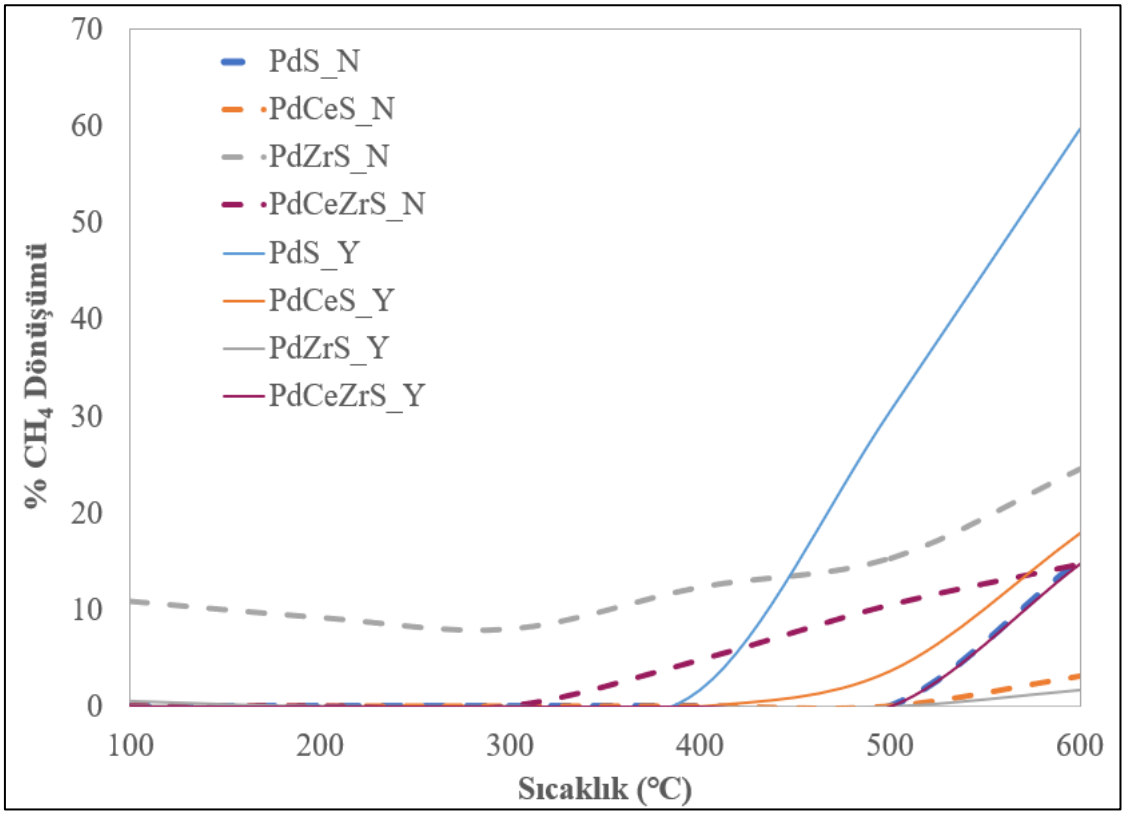


EK-6. Metan dönüşüm hesabı ve iki zeolit destekte toplu olarak dönüşümlerin verilmesi

$$\%\ CH_4\ \text{Dönüşümü}\ (X_{CH4}) = [(CH_{4,\ \text{giren}} - CH_{4,\ \text{çıkan}}) / CH_{4,\ \text{giren}}] * 100 \quad (5.1)$$

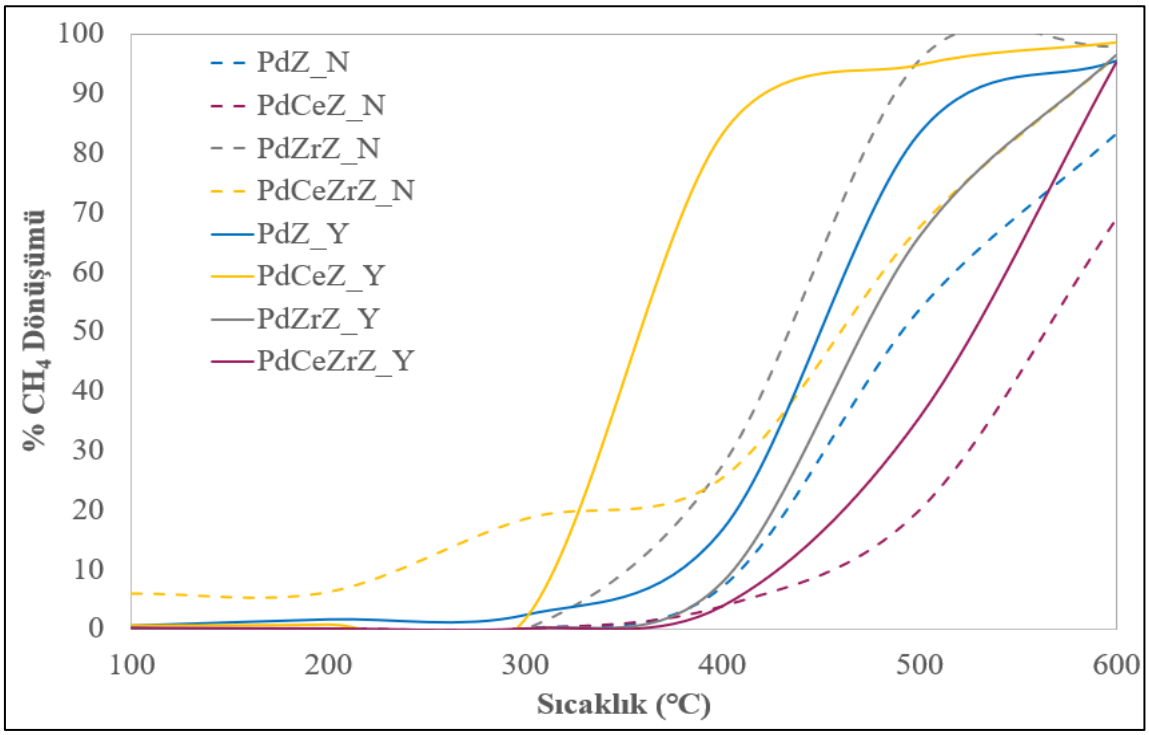
$$X_{CH4} = (CH_{4,\ ORTAo} - CH_{4,\ ORTA}) / (CH_{4,\ ORTAo})$$

Metan oksidasyon reaksiyonunda 100-600°C' de çalışılmış ve gaz kromatograftan CH_4'e ait pikler elde edilmiştir. Dönüşüm hesabında reaksiyon öncesi koşullar oda koşullarıdır. Burada 3 run (her bir run işlemi ortalama 20 dakika sonra tekrarlanabilmektedir) gözlenir ve metan gazı piklerinin altındaki alanların ortalaması alınarak $CH_{4,\ ORTAo}$ bulunur. Örneğin SAPO-34 destekli PdS_N katalizöründe $CH_{4,\ ORTAo}$ 109579,30'dur. 600°C' de reaksiyon sisteminde gözlenen 3 run değerinin ortalaması ($CH_{4,\ ORTA}$) 92947,36'dır. Değerler Eş. 6.1'de yerine koyulursa 15,17 değeri bulunmaktadır.

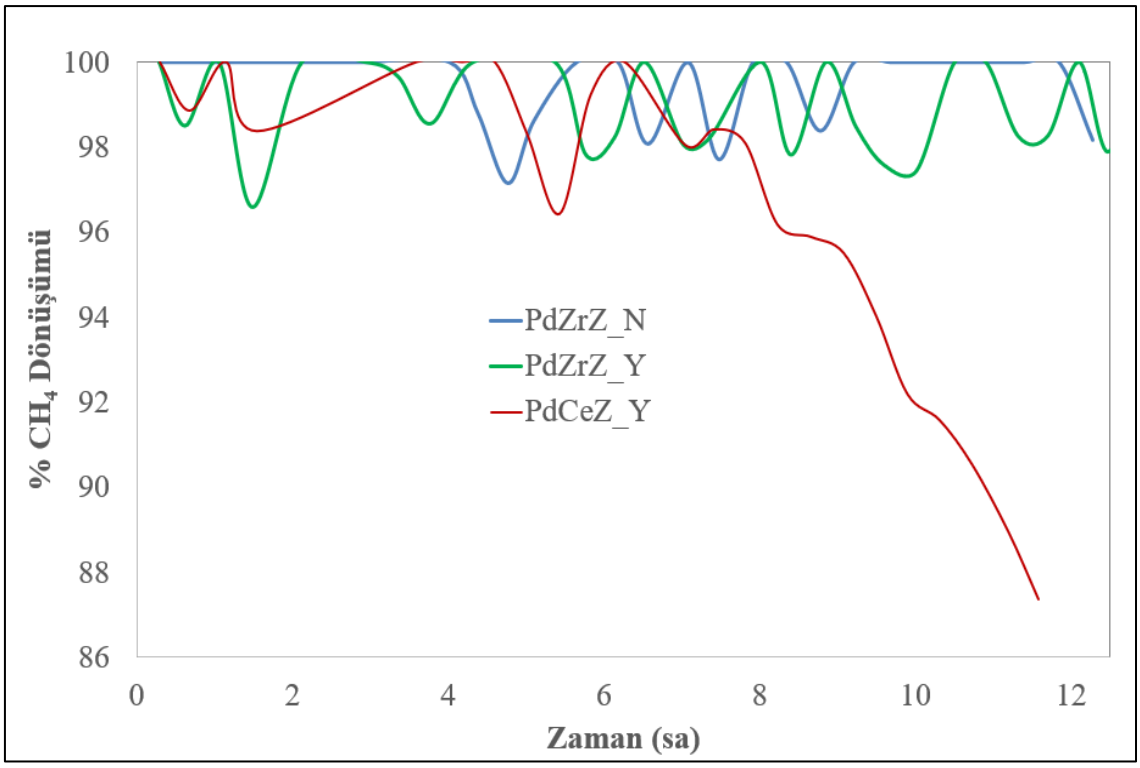


Şekil 6.29. SAPO-34 zeolit destekli yüzey aktifli ve yüzey aktifsiz PdO katalizörlerde metan dönüşümü

EK-6. (devam) Metan dönüşüm hesabı ve iki zeolit destekte toplu olarak dönüşümlerin verilmesi



Şekil 6.34. Zeolit 13X destekli yüzey aktifli ve yüzey aktifsiz PdO katalizörlerde metan dönüşümü



Şekil 6.38. PdO/Zeolit 13X destekli katalizörlerde deaktivasyon sonuçları



Gazili olmak ayrıcalıktır