GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

H_2S'ÜN ELEMENTEL KÜKÜRDE SEÇİCİ OKSİDASYONU İÇİN KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ

Yusuf CAMBAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OCAK 2016

Yusuf CAMBAZ tarafından hazırlanan "H_2S'ÜN ELEMENTEL KÜKÜRDE SEÇİCİ OKSİDASYONU İÇİN KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ / OY ÇOKLUĞU ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ
Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum ..……

Başkan : Prof. Dr. Süleyman KARACAN
Kimya Mühendisliği, Ankara Üniversitesi
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum
……...

Üye : Doç. Dr. Meltem DOĞAN
Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum
……...

Tez Savunma Tarihi: 06/01/2016

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

……

Prof. Dr. Metin GÜRÜ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

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.

Yusuf CAMBAZ
06.01.2016

H_2S'ÜN ELEMENTEL KÜKÜRDE SEÇİCİ OKSİDASYONU İÇİN KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Yusuf CAMBAZ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ocak 2016

ÖZET

Son yıllarda çevre kirliliğine olan duyarlılık artmakta ve hemen hemen her üretimin gündem maddesini çevre kirliliği oluşturmaktadır. Çevre kirliliğine sebep olan en önemli kirleticilerden biri de Hidrojen Sülfür (H_2S) gazıdır. Yüksek toksik özelliğe sahip olan bu gazın hem çevreye, hem insan sağlığına hem de ekipmanlara zarar verdiği için giderilmesi gerekmektedir. H_2S gazı zararları olmasına rağmen uygun yöntemlerle giderildiğinde elementel kükürt elde edilerek yararlı hale de getirilebilir. H_2S gazından elementel kükürt elde etmek için genelde iki proses kullanılmaktadır. Bunlardan birisi Claus Prosesi diğeri MODOP (Mobil Direct Oxidation Process)'dur. Her iki proses de katalitik proses olup, kullanılan katalizörün verime etkisi önemlidir. Bu çalışmada, H_2S'ün giderilmesinde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonu ile elementel kükürt eldesi ($H_2S + 1/2O_2 \rightarrow S + H_2O$) için krom oksit esaslı Cr ve Ce karışık metal oksit katalizörlerinin geliştirilmesi ve katalitik aktivitelerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Çalışmada farklı molar oranlarındaki krom ve seryum oksit (Cr-O, Cr2,7Ce1,3, Cr2Ce2, Cr2Ce2-EA, Cr3Ce, Cr2,7Ce1,3-SiO_2) katalizörleri kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Katalizörlerin EDS sonuçları metallerin yapıya istenilen oranlarda yerleştirilebildiğini göstermiştir. XRD sonuçlarında Cr-O katalizörü hariç diğer katalizörlerin hepsinde Cr_2O_3 ve CeO_2 pikleri tespit edilmiş, Cr-O katalizöründe ise sadece Cr_2O_3 pikleri gözlenmiştir. Katalizörlerin H_2S'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonundaki aktiviteleri sabit yatak reaktör sisteminde 250°C ve O_2/H_2S: 0,5 ml/dk gaz akış hızında test edilmiştir. Bu şartlarda en iyi aktiviteyi %70 H_2S dönüşümü ve %100 kükürt seçiciliği ile Cr2,7Ce1,3 katalizörü göstermiştir. Sentez yönteminin aktiviteye etkisini araştırabilmek için en iyi kükürt veriminin elde edildiği Cr/Ce:2/1 molar oranındaki Cr2,7Ce1,3 (Cr/Ce:2/1) katalizörü birlikte çöktürme yöntemi ile de hazırlanmış ve aynı şartlardaki (250^oC, O_2/H_2S:0,5) aktivite testi sonucunda H_2S dönüşümü ve elementel kükürt seçiciliğinin azaldığı görülmüştür. Cr-Ce karışımına silika desteği sağlayarak elde edilen katalizörlerde ise O_2/H_2S oranı 0,5 olduğunda ve 250^oC sıcaklıkta reaksiyon testi gerçekleştirildiğinde H_2S dönüşümü %20'lere kadar düşmüş seçicilik ise %90'nın üzerinde olmuştur. Yapılan çalışmalar sonucunda kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen Cr2,7Ce1,3 katalizörünün H_2S'ün seçici katalitik oksidasyonu ile elementel kükürt eldesi için en yüksek aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.080

Anahtar Kelimeler : H_2S, Seçici Katalitik Oksidasyon, Elementel Kükürt

Sayfa Adedi : 95

Danışman : Prof.Dr.Nail YAŞYERLİ

DEVELOPMENT OF CATALYST FOR THE SELECTIVE OXIDATION OF H_2S TO ELEMENTAL SULFUR

(M. Sc. Thesis)

Yusuf CAMBAZ

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
January 2016

ABSTRACT

In recent years, sensitivity to environmental pollution is increased and environmental pollution is the agenda almost every production. One of the most important pollutants that cause environmental pollution is the gas of H_2S. It is necessary to eliminate H_2S because it is hazardous for human health and environmental. Also highly corrosive for process equipment. In spite of its adverse effects, sulfur obtained from H_2S has economical significance for chemical industry. Generally the two processes are used to obtain sulfur from H_2S. These are Claus Process and MODOP Process. These processes are catalytic process and the catalyst is very important for the reaction yield. In this study, development of Cr and Ce mixed metal oxide catalysts for selective oxidation of H_2S to elemental sulfur was investigated. These catalysts were synthesized by the complexation method at different molar ratios. Catalysts synthesized in this work were characterized by XRD, EDS, BET measurements. EDS results has shown the metals are placed to desired ratio on the structure. CeO_2 and Cr_2O_3 peaks are observed in the XRD results. H_2S selective oxidation to elemental sulfur was investigated in a fixed bed reactor, at 250 ^oC and O_2/H_2S:0,5 feed ratio. The best elemental sulfur yield and H_2S conversion were obtained from Cr2,7Ce1,3 catalyst. Also this catalyst was prepared co-precipitation method to investigate effect of synthesise technique and reacted same conditions. H_2S conversion was 18% and sulfur selective was 88%. Also Cr,Ce mixed was supported silica and reacted same conditions. H_2S conversion was 20% and sulfur selective was over 90%. This work showed, the best activity was abtained from Cr2,7Ce1,3 prepared by complexion method for H_2S selective catalytic oxidation to elemental sulfur.

Science Code : 912.1.080

Key Words : H_2S, Selective Catalytic Oxidation, Elemental Sulfur

Page Number : 95

Supervisor : Prof.Dr.Nail YASYERLI

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam boyunca, her türlü bilgi ve deneyimini benimle paylaşan ve büyük bir sabırla beni eğiten tez danışmanı hocam Sayın Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ ve lisans eğitimimde dahil her konuda bana yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ hocama en içten dileklerimle teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca, kendisi de aşırı derecede yoğun olmasına rağmen, deney çalışmalarım ve tez yazım sürecinde bana eşlik eden Sayın Dr. Mehmet TAŞDEMİR hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca sürekli kendilerini rahatsız ettiğim Sayın Dr. Hüseyin ARBAĞ ve Sayın Dr. Dolunay Dilşad ESLEK KOYUNCU hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansın ilk günlerinde yanımda olmaya başlayıp, sonradan aynı evi paylaşmaya başladığım, tüm yüksek lisans çalışmalarım boyunca sürekli yanımda olan, hem maddi hem de manevi desteğiyle bana güç veren hayat arkadaşım Özlem CAMBAZ'a ve sonradan aramıza katılan minik kızım Yasemin Esra CAMBAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ ix

ŞEKİLLERİN LİSTESİ x

RESİMLERİN LİSTESİ xiii

SİMGELER VE KISALTMALAR xiv

1. GİRİŞ 1

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI 7

3. DENEYSEL METOT 19

3.1. Katalizör Sentezi 19

3.1.1. Kompleksleştirme metodu 19

3.2. Katalizör Karakterizasyonu 22

3.3. Katalizör Aktivite Test Çalışmaları 24

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ 29

4.1. Çalışma Kapsamında Gerçekleşebilecek Reaksiyonlar 29

4.2. Reaksiyon Öncesi Yapılan Karakterizasyon Çalışmaları Sonuçları 32

4.3. H_2S'ün Elementel Kükürde Seçici Katalitik Oksidasyon Reaksiyonu Test Çalışmaları ve Reaksiyon Sonrası Karakterizasyonları 40

4.3.1. Reaksiyon sonrası katalizörlere ait karakterizasyon çalışmaları 46

4.4. Cr2,7Ce1,3 Katalizörünün Farklı Reaksiyon Şartlarındaki Aktivite Testleri 49

4.5. Silika Destekli Cr ve Ce Katalizörlerinin Sonuçları ve Değerlendirilmesi 53

Sayfa

4.5.1. Silika destekli Cr ve Ce katalizörlerinin reaksiyon öncesi karakterizasyon çalışmaları sonuçları 53

4.5.2. Silika destekli Cr ve Ce katalizörlerinin reaksiyon test çalışmaları ve sonuçları 57

5. SONUÇ VE ÖNERİLER 61

KAYNAKLAR 63

EKLER 65

EK-1. Scherrer eşitliği ile tanecik boyutu hesaplanması 66

EK-2. FT-IR cihazının çalışma prensibi 67

EK-3. Reaksiyon sonrası FTIR analizinde gözlenen H_2S, SO_2 ve H_2O bileşiklerine ait örnek FTIR pikleri 70

EK-4. H_2S ve SO_2 gazlarının kalibrasyon grafikleri 73

EK-5. Katalizörlerin H_2S, SO_2 ve H_2O çıkış konsantrasyonları grafikleri 74

EK-6. Katalizörlerin XRD sonuçlarının literatür verileri ile karşılaştırılması 81

EK-7. Katalizörlerin EDS grafikleri 87

ÖZGEÇMİŞ 95

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Literatürde H_2S'ün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonuyla ilgili yapılan çalışmalar 13

Çizelge 3.1. Kompleksleştirme metodu ile sentezlenen katalizörlerin sentez şartları 21

Çizelge 3.2. Sentezlenen katalizörler, sentez metodu ve reaksiyon öncesi yapılan karakterizasyon çalışmaları..... 22

Çizelge 3.3. Reaksiyon sonucunda görülmesi muhtemel gazların dalga boyları..... 27

Çizelge 4.1. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen Cr ve Cr-Ce karışık metal oksit katalizörlerinin EDS ve BET sonuçları..... 33

Çizelge 4.2. Cr-O katalizöründeki ve literatürdeki Cr_2O_3 pikleri 35

Çizelge 4.3. Reaksiyon sonrası Cr2,7Ce1,3 katalizörünün EDS ve BET sonuçları 47

Çizelge 4.4. Reaksiyon sonrası Cr-O katalizörünün EDS ve BET sonuçları 48

Çizelge 4.5. Silika destekli Cr ve Ce katalizörlerinin EDS ve BET sonuçları 54

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 1.1. Claus Prosesi 1.basamağın şematik gösterimi 2

Şekil 1.2. Claus Prosesi 2.basamağın şematik gösterimi 3

Şekil 1.3. Super Claus Prosesi'nin şematik gösterimi 4

Şekil 3.1. Kompleksleştirme yönteminin sentez basamakları 21

Şekil 3.2. H_2S'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunun gerçekleştirildiği deney sistemi..... 25

Şekil 4.1. Claus katalitik reaksiyonu için denge dönüşüm-sıcaklığı grafiği (n=6 ve n=8 için) 31

Şekil 4.2. H_2S'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonu için denge dönüşüm-sıcaklık grafiği (n=6 için)..... 32

Şekil 4.3. Aktivite testi öncesi Cr-O katalizörünün XRD sonuçları..... 34

Şekil 4.4. Aktivite testi öncesi Cr3Ce katalizörünün XRD sonuçları..... 36

Şekil 4.5. Aktivite testi öncesi Cr2,7Ce1,3 katalizörünün XRD sonuçları..... 37

Şekil 4.6. Aktivite testi öncesi Cr2Ce2 katalizörünün XRD sonuçları..... 38

Şekil 4.7. Aktivite testi öncesi Cr2Ce2-EA katalizörünün XRD sonuçları 39

Şekil 4.8. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Cr-Ce-O katalizörleri ile elde edilen H_2S dönüşümlerinin zamanla değişimi 41

Şekil 4.9. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Cr-Ce-O katalizörleri ile elde edilen kükürt seçiciliklerinin zamanla değişimi (250 ^oC, O_2/H_2S=0,5)..... 42

Şekil 4.10. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Cr-Ce-O katalizörleri ile elde edilen H_2S dönüşümü ve kükürt seçicilikleri (250 ^oC, O_2/H_2S=0,5) 43

Şekil 4.11. Kompleksleştirme ve birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan Cr2,7Ce1,3 katalizörü ile elde edilen H_2S dönüşümlerinin zamanla değişimi (250 ^oC, O_2/H_2S=0,5)..... 44

Şekil 4.12. Kompleksleştirme ve birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan Cr2,7Ce1,3 katalizörü ile elde edilen kükürt seçiciliklerinin zamanla değişimi (250 ^oC, O_2/H_2S=0,5)..... 45

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.13. Kompleksleştirme ve birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan Cr2,7Ce1,3 katalizörü ile elde edilen H_2S dönüşüm ve kükürt seçicilikleri (250 ^oC, O_2/H_2S=0,5) 46

Şekil 4.14. Reaksiyon öncesi ve sonrası Cr2,7Ce1,3 katalizörünün XRD sonuçlarının karşılaştırılması 47

Şekil 4.15. Reaksiyon öncesi ve sonrası Cr-O katalizörünün XRD sonuçlarının karşılaştırılması 48

Şekil 4.16. Cr2,7Ce1,3 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki H_2S dönüşüm grafiği 49

Şekil 4.17. Cr2,7Ce1,3 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki kükürt seçiciliklerinin grafiği 50

Şekil 4.18. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Cr2,7Ce1,3 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki H_2S dönüşüm ve kükürt seçicilikleri (O_2/H_2S=0,5) 50

Şekil 4.19. Cr2,7Ce1,3 katalizörünün farklı gaz karışımlarındaki H_2S dönüşüm grafiği (250 ^oC sıcaklık) 51

Şekil 4.20. Cr2,7Ce1,3 katalizörünün farklı gaz karışımlarındaki kükürt seçiciliklerinin grafiği (250 ^oC sıcaklık) 52

Şekil 4.21. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Cr2,7Ce1,3 katalizörünün farklı besleme oranlarındaki H_2S dönüşüm ve kükürt seçicilikleri (250 ^oC sıcaklık) 53

Şekil 4.22. Aktivite testi öncesi Cr@SiO_2 katalizörünün XRD sonuçları 55

Şekil 4.23. Aktivite testi öncesi Cr@MCM-41 katalizörünün XRD sonuçları 55

Şekil 4.24. Aktivite testi öncesi Cr2,7Ce1,3-SiO_2 katalizörünün XRD sonuçları 56

Şekil 4.25. SiO_2 destekli Cr ve Ce katalizörlerinin H_2S dönüşümlerinin zamanla değişimi (250 ^oC, O_2/H_2S=0,5) 58

Şekil 4.26. SiO_2 destekli Cr ve Ce katalizörlerinin kükürt seçiciliklerinin zamanla değişimi (250 ^oC, O_2/H_2S=0,5) 59

Şekil 4.27. SiO_2 destekli Cr-Ce katalizörlerinin H_2S dönüşüm ve kükürt seçicilikleri (250 ^oC, O_2/H_2S=0,5) 60

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 4.1. Emdirme yöntemiyle hazırlanan destekli katalizörlerin SEM görüntüleri .. 57

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	**Açıklamalar**
λ	X-ışını dalgaboyu, Å
θ	Işıma Açısı, derece
d	Düzlemler arası uzaklık, Å

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
XRD	X-Işını Kırınım Difraktometresi
BET	Brunauner-Emmett-Teller
EDS	Enerji Dispersif X-Işını Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
TPR	Sıcaklık Programlı İndirgenme
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Mühendislik bilimi için kaliteli ürünün en düşük maliyetle elde edilmesi sloganı son yıllarda en kaliteli ürünün en düşük maliyetle çevreye en az zarar verecek şekilde elde edilmesi olarak değişmeye başladı. Çünkü günümüzde çevreye duyarlılık artmış ve giderek de artmaya devam etmektedir. Hemen hemen her üretimin gündemi çevre kirliliği olmaktadır. Çevre kirliliğine sebep olan ve üretim sonucu açığa çıkan gazlardan biri de Hidrojen Sülfür (H_2S) gazıdır. H_2S, petrol rafinerileri ve doğal gaz ünitelerinde açığa çıkan asit gazı içerisinde bulunan, çürük yumurta kokulu, zehirli bir gazdır. Yüksek toksik özelliğe sahip olan bu gaz hem çevreye, hem insan sağlığına hem de ekipmanlara zarar verdiği için giderilmesi gereken bir gazdır. Zararlarından dolayı mutlaka giderilmesi gereken H_2S gazından elementel kükürt elde edilerek zararlı bir gazın yararlı bir hale getirilmesi önemlidir.

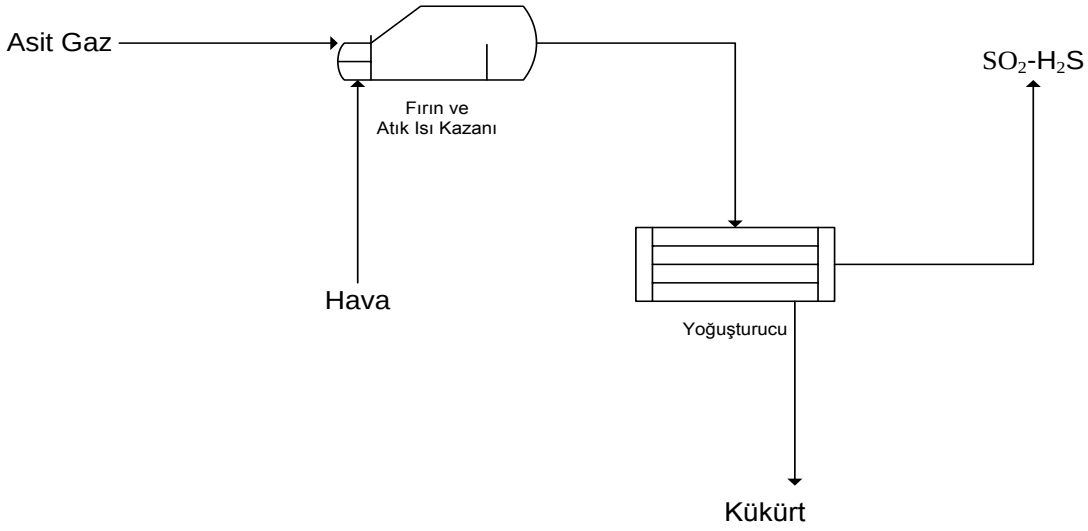
H_2S gazından elementel kükürt elde etmekte kullanılan en genel proses Claus Prosesi'dir. Claus Prosesi 19.yy'da İngiltere'de H_2S gazından elementel kükürt elde etmek için kullanılmaya başlanmıştır [1]. 1950'li yıllarda bu proses modifiye edilmeye başlanmış ve günümüzde de bu çalışmalar devam etmiştir. Claus Prosesi H_2S gazını iki basamaklı reaksiyon sistemi ile gidermektedir.

1.Basamak: Termal oksidasyon

Bu basamakta H_2S gazı yüksek sıcaklıkta (yaklaşık 1000 ^oC) oksijen ile yakılır. Burada H_2S gazının büyük bir kısmı Kükürt Dioksit (SO_2) gazına dönüşür (Şekil 1.1).

$$H_2S + 3/2\ O_2 \longrightarrow SO_2 + H_2O \qquad [\Delta H^o_{298} = -518{,}1\ kJ/mol] \qquad (1.1)$$

H_2S, asit gaz denilen karışımda bulunduğu için içerisinde hidrokarbon ve amonyak bileşikleri de bulunabilmektedir. Bu nedenle termal oksidasyon reaksiyonu ekzotermiktir. Yanma sonrasında oluşan ürünler bir yoğuşturucu içerisine alınarak proses sonucunda oluşacak elementel kükürtün yaklaşık %60'ı bu basamakta yoğuşturucudan ayrılır. Yoğuşturucudan çıkan SO_2 ve H_2S gaz karışımı Katalitik Reaksiyon basamağına gitmektedir.



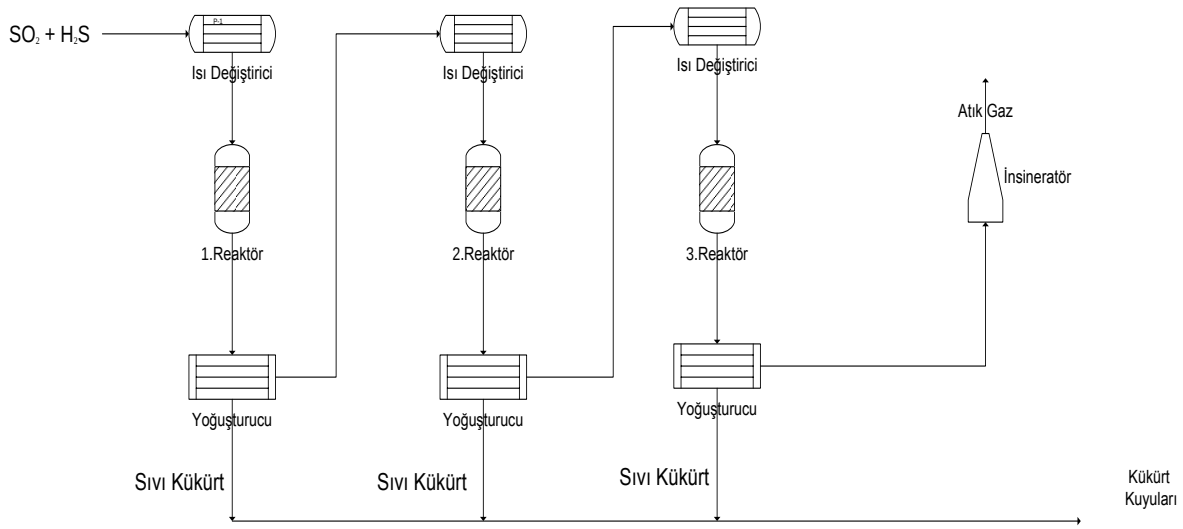
Şekil 1.1. Claus Prosesi 1.Basamağın Şematik Gösterimi

2.Basamak: Katalitik reaksiyon

Termal Oksidasyon ürünü olarak gelen gaz karışımı yoğuşturucudan çıktıktan sonra yaklaşık 240 ^{o}C'ye kadar ısıtılır ve katalitik reaktöre gönderilir. Reaktörde katalizör yardımıyla H_2S gazı SO_2 gazı reaksiyona girerek elementel kükürt elde edilir. Burada oluşan elementel kükürt yine reaktör sonrasında yoğuşturucu yardımıyla alınmaktadır. Kalan karışım ise insineratör denilen fırınlarda yakılarak SO_2 gazı olarak atmosfere atılır (Şekil 1.2).

$$2\ H_2S + SO_2 \longrightarrow 3/n\ S_n + 2\ H_2O \quad [n=6;\ \Delta H^{o}_{298} = -94{,}9\ kJ/mol] \qquad (1.2)$$

Elementel kükürt verimini artırmak için katalitik reaktör ve yoğuşturucu sayısı artırılmaktadır. Genelde gaz içeriğine bağlı olarak iki ya da üç adet reaktör kullanılmaktadır. İki reaktörlü sistemlerde H_2S dönüşümü yaklaşık %90'larda iken üç reaktörlü sistemlerde %97'lere çıkmaktadır [2].



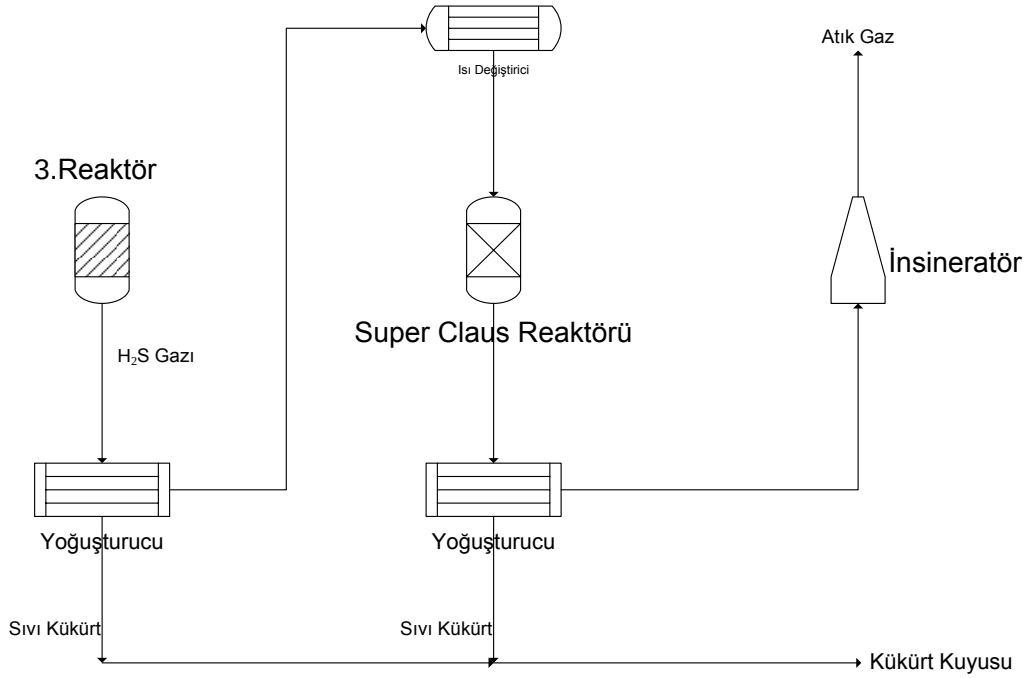
Şekil 1.2. Claus Prosesi 2.Basamağın Şematik Gösterimi

Claus Prosesi'nin termal oksidasyon kısmında herhangi bir kısıtlama yokken katalitik oksidasyon kısmında termodinamik sınırlamalar söz konusudur. Bu yüzden H_2S gazı tamamen giderilememektedir. Çevre mevzuatında yasal sınırlamaların her geçen gün değişmesi ve çevre kirliliğine verilen önemin artmasıyla Claus Prosesinde birtakım değişiklikler yapılarak çevreye atılan gaz miktarı minimuma düşürülmeye çalışılmıştır. Bu çalışmalar kapsamında insineratöre gönderilen gaz karışımının 'SuperClaus' olarak adlandırılan proseste tekrar reaksiyona girmesi sağlanmıştır. SuperClaus Prosesi, H_2S gazının seçici katalitik oksidasyonu ile elementel kükürtün elde edildiği bir prosestir. Bu prosesin diğerlerinden farkı seçici bir katalizöre sahip olmasıdır. Seçici katalizör sayesinde termodinamik sınırlamalar ortadan kaldırılmakta H_2S gazının tamamına yakını giderilmektedir.

<u>H_2S'ün seçici katalitik oksidasyonu ile elementel kükürt eldesi;</u>

$$H_2S + 1/2\ O_2 \longrightarrow 1/n\ S_n + H_2O \qquad [n=6;\ \Delta H^{o}_{298} = -204{,}3\ kJ/mol] \qquad (1.3)$$

Katalitik Reaksiyon basamağından ayrılan gaz karışımı yoğuşturucuda elementel kükürdünü bıraktıktan sonra ısıtılarak SuperClaus Reaktörüne girer. Gaz karışımında kalan H_2S gazı seçici bir katalizör yardımıyla elementel kükürde dönüşür (Şekil 1.3). Bu reaktör sayesinde yüksek kükürt geri kazanımı sağlanırken H_2S gazının tamamına yakını giderilmiş olur.



Şekil 1.3. Super Claus Prosesinin Şematik Gösterimi

H_2S'ün seçici katalitik oksidasyonu ile elementel kükürt elde edilmesinde termodinamik kısıtlamalar yoktur fakat bazı yan reaksiyonların oluşma ihtimali vardır. Bu yan reaksiyonlar, kükürdün oksidasyonu (Eşitlik 1.4) ve H_2S gazının aşırı oksidasyonudur (Eşitlik 1.5).

$$1/n\ S_n + O_2 \longrightarrow SO_2 \qquad [n=6;\ \Delta H^{o}_{298} = -313{,}8\ kJ/mol] \qquad (1.4)$$

$$H_2S + 3/2\ O_2 \longrightarrow SO_2 + H_2O \qquad [\Delta H^{o}_{298} = -518{,}1\ kJ/mol] \qquad (1.5)$$

Bu yan reaksiyonlar kükürt oluşumunu azaltırken, SO_2 gazı açığa çıkararak da emisyon değerinin artmasına sebep olmaktadır. Yan reaksiyon oluşumuna engel olup kükürt verimini artırmak için SuperClaus reaktöründe kullanılan katalizörün seçiciliği, kararlılığı ve aktifliği yüksek olmalıdır. Kullanılan katalizörün öneminin büyük olmasından dolayı yapılan çalışmalar H_2S gazının seçici katalitik oksidasyonu ile elementel kükürt eldesi için katalizör geliştirilmesi yönünde yoğunlaşmıştır.

Literatür araştırması sonucunda birçok metal oksidin H_2S'ün seçici katalitik oksidasyonunda katalizör olarak kullanıldığı tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalarda

kullanılacak katalizörün, termal ve kimyasal kararlılık göstermesi, asidik karakter taşıması, redoks özelliğinin olması aktiviteyi olumlu yönde etkilediği ifade edilmiştir [3].

Bu çalışmada, H_2S'ün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda kullanılmak üzere kompleksleştirme yöntemiyle krom (Cr) ve seryum (Ce) içeren metal oksit katalizörleri farklı molar oranlarda karıştırılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin bazı fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi için X-Işını kırınım deseni (XRD), Taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dispersif X-Işını spektroskopisi (EDS), Brunauer, Emmett ve Teller (BET) yüzey alanı analizleri gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilen katalizörlerin H_2S'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonundaki aktivitelerinin belirlenmesi için 250°C ve O_2/H_2S: 0,5 gaz karışımında reaksiyon test çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu şartlarda en iyi aktiviteyi gösteren katalizör farklı sıcaklık ve gaz karışımlarında test edilmiştir. Katalizör sentez metodunun etkisini incelemek için yine en yüksek aktiviteyi gösteren katalizörün birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen katalizörün aktivitesi araştırılmıştır. Katalizörlerin aktivite sonuçlarının yorumlanabilmesi için reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca destek maddesinin aktiviteye etkisini görmek için de Cr metalinin SiO_2 ve MCM-41 destek maddelerine emdirilmesi ile elde edilen katalizörlerin reaksiyon testleri gerçekleştirilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Kaynak araştırması bölümünde, literatürde H_2S'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonu için gerçekleştirilen çalışmalar incelenmiş ve özetler halinde sunulmuştur.

Zhang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ıslak emdirme yöntemi ile H_2S'ün elementel kükürde dönüşümü için alümina katkılı demir oksit laponite killeri hazırlanmıştır. Çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile katalizörlerin morfolojik yapıları incelenmiştir. Katalitik testlerde gaz akış hızı 200ml/dk, giriş kompozisyonu; $H_2S/O_2/N_2$= 5/2,5/92,5 ve sıcaklık 120 ile 200 ^oC arasında ayarlanmış ve katalizördeki demir miktarının etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar gaz kromatografi cihazında incelenmiştir. Bu çalışmada sıcaklık arttıkça H_2S dönüşümü artmıştır. 180^oC'de ve O_2/H_2S=0,5 şartlarında H_2S dönüşümü %96, kükürt seçiciliği %95 olmuştur. Aynı zamanda demir yüklemesi yaptıkça da dönüşüm artmış ancak %8'den sonra düşmeye başlamıştır. En iyi kükürt verimi de 180^oC'de %7 Fe içerikli katalizörde elde edilmiştir. O_2/H_2S oranı artırılması ise kükürt seçiciliğini düşürmüştür [4].

Bineesh ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği bir çalışmada Al destekli vanadyum katalizörleri sentezlenmiştir. Hazırlanan Al malzemesinin üzerine vanadyum kütlece %3-6-8 ve 12 olacak şekilde emdirme metoduyla yüklenmiştir. Reaksiyon için sabit yatak reaktörü kullanılmıştır. Gaz akış hızı 100 ml/dk, giriş kompozisyonu; $H_2S/O_2/He$=5/2,5/92,5 olarak ayarlanmıştır. Reaksiyon test çalışmalarında 0,4 gr katalizör kullanılmış ve 220-300 ^oC sıcaklıkta çalışılmıştır. Aktivite üzerine sıcaklığın, vanadyum miktarının, su buharı varlığının ve GHSV (Gas Hourly Space Velocity)'nin etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar gaz kromatograf cihazında incelenmiştir. Tüm katalizörlerde sıcaklık arttıkça H_2S dönüşümü artmıştır. %3 ve %6'lık Vanadyum yüklemesinde de dönüşüm artmıştır ancak %8 ve %12'lik yüklemede ise düşmüştür. 300 ^oC'de %6'lık Vanadyum içeren katalizörde GHSV 10000 h^{-1}'den 16000 h^{-1}'e çıkarıldığında H_2S dönüşümü düşmüş, kükürt seçiciliği sabit kalmıştır. %20'lik su buharı varlığı ise H_2S dönüşümünü düşürmüştür [5].

Fang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada aktif karbonla desteklenmiş metal oksitlerin performansı incelenmiştir. Aktif karbon (AC) üzerine mangan (Mn), bakır (Cu), demir (Fe), seryum (Ce), kobalt (Co) ve vanadyum (V) metalleri emdirme metoduyla

sentezlenmiştir. Reaksiyonda dikey sabit yatak reaktörü kullanılmıştır. Giriş gazı olarak 3000ppm'lik H_2S gazı, H_2S/O_2= 1/1 olacak şekilde kullanılmıştır. Akış hızı 30 ml/dk ve sıcaklık 180 ^oC ayarlanmıştır. Sonuçlar gaz kromatograf cihazında incelenmiştir. En iyi aktivite ve seçiciliği Mn/AC katalizörü göstermiştir. Aktivite sıralaması; Mn/AC, Cu/AC, Fe/AC, Ce/AC, Co/AC, V/AC olmuştur [6].

Carmona ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada demir içerikli SBA-15 katalizörü sentezlenmiştir. Değişik demir oranları içeren (Si/Fe; 5-40) katalizörün aktiviteleri araştırılmıştır. Katalitik test atmosferik basınçta sabit yatak reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon için 0,2 gr katalizör kullanılmış, gaz giriş kompozisyonları da H_2S/hava/He= 1,2/5/93,8 olacak şekilde ayarlanmıştır. Sıcaklık 200 ^oC, gaz akış hızı 130 ml/dk olarak belirlenmiştir. Reaktörden çıkan gaz akımı gaz kromatograf cihazında incelenmiştir. Reaksiyonun ilk 150 dakikasında H_2S dönüşümü düşmektedir. Daha sonra demir eklemesiyle de birlikte dönüşüm artmıştır. Demir oranı %10 olduğunda kükürt seçiciliği %100'e ulaşmıştır. Daha fazla Fe eklenmesinde H_2S dönüşümünün düştüğü gözlenmiştir [7].

Bineesh ve arkadaşları su buharı ve amonyak içeren gaz karışımında H_2S'ün elementel kükürde ve amonyum tiyosülfata dönüşümü V/Zr-PILC (Sütunlu kil) katalizörlüğünde incelenmiştir. Değişik oranlarda vanadyum eklemesinin H_2S dönüşümüne etkisi araştırılmıştır. Reaksiyon testi sürekli akışlı sabit yataklı rektörde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık 280 ^oC, giriş kompozisyonu hacmen $H_2S/O_2/NH_3/H_2O$/He=5/2,5/5/20/67,5 olarak ayarlanmıştır. Sonuçlar gaz kromatograf cihazında incelenmiştir. V//Zr-PILC katalizörü H_2S oksidasyonu için iyi bir katalitik performans göstermiştir. İlk iki saatten sonra kararlı aktivite sağlamıştır ve sıfır SO_2 emisyonu gözlenmiştir. H_2S dönüşümü %2 ve %6 V eklemesi ile artmıştır. Fakat %11 ve %14'e düşmüştür. Tüm bunlarla birlikte H_2S başarılı bir şekilde elementel kükürte ve amonyumtiyosülfata dönüşmüştür [8].

Ledoux ve arkadaşları ıslak emdirme metodu ile SiC destekli NiS_2 katalizörü hazırlamışlardır. Bu katalizör ile H_2S'ün elementel kükürte sabit yataklı reaktörde ve düşük sıcaklıklarda (40-60 ^oC) direkt reaksiyonunda yüksek aktivite ve seçicilik elde edilmiştir. Destek yüzeyinin heterojen doğası yüksek ve istikrarlı bir H_2S dönüşüm seviyesini korumak için suyun oynadığı önemli rol açıklanmıştır. Katalizör, yüzeyindeki kükürt

birikimine rağmen H_2S dönüşümünde azalma göstermemiştir. Düşük sıcaklıklarda SiC/NiS_2 katalizörü seçici ve kararlı bulunmuştur [9].

Shin ve arkadaşları, vanadyum temelli ikili ve çoklu metal oksitlerini birlikte çöktürme metoduyla hazırlanmışlardır. Reaksiyon testini dolgulu reaktörde gerçekleştirmişlerdir. 250 ^oC'de BiVOx, $TiVO_x$ ve ZrV_2O_7'den kararlı ve gelişmiş bir aktivite elde edilmiştir. Ancakbu katalizörlerden sadece $TiVO_x$ 250 ^oC'nin altında aktivite göstermiş ve H_2S dönüşümü %86 olmuştur. En yüksek aktiviteyi VO_x/TiO_2 ; Fe, Mo ve Cr ile hazırlanan multimetalik katalizörde elde edilmiştir. Bu katalizördeki H_2S dönüşümü %90 olarak hesaplanmıştır. VO_x/SiO_2, VO_x/TiO_2 ve V-Fe-Cr-Mo-O_x/TiO_2 katalizörlerinin redox tanımlamaları TPR-TPO (sıcak programlı indirgeme), mikrobalans ve XPS (X-ışını fotoelektron spektroskopisi) teknikleri ile incelenmiştir [10].

Chun ve arkadaşları, H_2S'ün elementel kükürde seçici oksidasyonu için TiO_2/SiO_2 katalizörünü sentezlemişler. Reaksiyon testini sabit yatak reaktör kullanarak gerçekleştirmişlerdir. TiO_2, sülfatlaşma ve sülfüdasyonda iyi direnç sağlamıştır. Düşük sıcaklıkta katalizörün deaktivasyonu, katalizör yüzeyindeki kükürtün çiğlenmesi sonucu oluşmuştur ve bu da H_2S'ün dönüşümünü azaltmıştır. O_2/H_2S oranında 0,5'ten 4'e doğru artış olduğunda dönüşüm artmış ancak seçicilik düşmüştür. Su buharının varlığında ise hem seçicilik hem de dönüşüm azalmıştır [11].

Uhm ve arkadaşları, SiO_2 destekli CrO_x ve CrO_x katalizörleri emdirme metoduyla sentezlenmiştir. Reaksiyon testi dolgulu reaktörde gerçekleştirilmiş, sonuçlar gaz kromatografında analiz edilmiştir. O_2/H_2S oranı 0,5 olduğunda maksimum kükürt verimi elde edilmiştir. Amorf yapıdaki Cr_2O_3 ile Cr/SiO_2'ye göre özellikle düşük sıcaklıkta yüksek kükürt verimi elde edilmiştir ve suya karşı güçlü direnç sağlamıştır. 300 ^oC'nin üstünde destekli katalizörlerin kükürt verimi amorf Cr_2O_3 ile benzer olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebinin Claus reaksiyonunda silika destekli katalizörlerin SO_2'in uzaklaştırıp kükürt verimini artırması olarak açıklamışlardır [12].

Bineesh ve arkadaşları, V/Ti – PILCS (Sütunlu Kil) katalizörünün performansını çeşitli vanadyum miktarları ekleyerek test etmişlerdir. V/Ti – PILCS'in katalitik performansı 220-300 ^oC arasında SO_2 emisyonu dikkate alınmadığı zaman Ti-PILCS'den fazla olduğu görülmüştür. H_2S'ün V/Ti – PILCS katalizörü varlığındaki dönüşümü vanadyum içeriği

arttıkça %5'e kadar artmıştır. Bu katalitik performansın monomerik ve polimerik yapıdaki vanadyumun düzgün yayılması ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte kristal V_2O_5'in faz oluşumu ve yüzey alanının azalması nedeniyle ağırlıkça %10 vanadyum yüklemesinde performans düşmüştür. Gaz karışımında su buharının olması H_2S'ün dönüşümünde azalmaya sebep olduğu da raporlanmıştır [13].

Shin ve arkadaşları, titanyumun diğer metallerle metal oksit kompleksi oluşturduğu ve destek maddesi olarak kullanıldığı çalışmada gaz karışımında su buharı varken sentezlenmiş katalizörlerin 250°C'un altındaki sıcaklıklarda seçici oksidasyon reaksiyonundaki aktivitesini incelemişlerdir. Yapılan reaksiyon testi için dolgulu reaktör kolonu kullanılmıştır. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda diğer vanadyumlu metal oksit katalizörlere göre (ZrV_2O_7, $MnVO_x$, $CeVO_x$, $FeVO_x$, $CrVO_x$) $TiVO_x$ katalizörünün 230°C sıcaklıkta deaktive olmadan aktivitesini koruyan tek katalizör olduğu belirtilmiştir. En iyi katalitik aktiviteyi (% 90) Fe, Cr ve Mo metalleri ilave edilen VO_x/TiO_2 (V–Fe–Cr–Mo–O_x/TiO_2) katalizörünün gösterdiği ifade edilmiştir. Ayrıca, TPR/TPO ve XPS analizleri sonucunda katalizörlerin katalitik aktivitelerinin redoks özellikleriyle doğrudan ilgili olduğu belirtilmiştir [14].

Eslek ve arkadaşları, kompleksleştirme metoduyla saf Fe_2O_3 ve farklı molar oranlarda Fe/Ce katalizörleri sentezlenmiştir. 250°C sıcaklık ve O_2/H_2S=0,5 şartlarında gerçekleştirilen çalışmalarda eşmolar oranda sentezlenmiş olan Fe/Ce katalizörünün % 100 H_2S dönüşümü ve % 99 elementel kükürt seçiciliği sergilediği ifade edilmiştir. Fe_2O_3 katalizörünün literatürde de belirtildiği gibi hızlı bir aktivite kaybına uğradığı ve yine düşük elementel kükürt seçiciliği sergilediği gözlenmiştir. Demir oksit katalizörünün yapısına seryumun ilavesinin katalizörün kararlılığını ve kükürt seçiciliğini artırdığı tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra seryum ilavesinin katalizörün redoks özelliğini önemli ölçüde geliştirdiği belirtilmiştir [3].

Kim ve arkadaşları, TiO_2'i destek olarak kullanmış ve VO_x/TiO_2 katalizörünü çöktürme–biriktirme ve emdirme yöntemleriyle sentezlemişlerdir. Destek TiO_2 sol-jel metodu kullanılarak hazırlanmıştır. Reaksiyon gaz karışımında H_2S ve O_2'nin dışında NH_3 ve su buharının da bulunduğu çalışmada reaksiyon sıcaklığı olarak 260 °C seçilmiştir. Hazırlanan bütün katalizörlerde TiO_2 destek üzerine vanadyumun iyi bir şekilde dağıldığı ifade edilmiştir. Bunun yanı sıra, bütün katalizörler yüksek H_2S dönüşümü sergilerken

herhangi bir şekilde SO_2 oluşumu gözlenmediği belirtilmiştir. Emdirme metoduyla kıyaslandığında çöktürme–biriktirme yöntemiyle hazırlanan katalizörler daha yüksek H_2S dönüşümü sergilemişlerdir [15].

Yaşyerli ve arkadaşları H_2S'ün elementel kükürde seçici oksidasyonu için farklı oranlarda Ce-V ve CeO_2 metal oksit katalizörlerini kompleksleştirme yöntemi ile sentezlemişler ve sabit yatak reaktörde çalışmışlardır. Reaksiyon testleri, O_2/H_2S oranının 0-2,7 arasında ve sıcaklığın 200-300 ^oC arasında değiştiği durumlarda gerçekleştirilmiştir. En yüksek verim O_2/H_2S:0,5 oranında ve 250 ^oC sıcaklıkta, Ce/V oranının 1 olduğu Ce2V2 katalizöründen elde edilmiştir. O_2/H_2S oranı 0,5'in üzerine çıktığında elementel kükürt seçiciliğinin düştüğü gözlenmiştir. Saf CeO_2 katalizörünün yüzeyinde kükürt birikmesinin aktiviteyi düşürdüğü tespit edilmiştir. Vanadyum eklemesinin ise düşük sıcaklıklarda seryumun redoks özelliğini geliştirdiği gözlenmiştir [16].

Kalinkin ve arkadaşları, TiO_2'in destek maddesi olarak kullanıldığı bir başka çalışmada vanadyum metalinin kullanıldığı V_2O_5/Al_2O_3, V_2O_5/TiO_2, V_2O_5/SiO_2 ve $V_2O_5/Al_2O_3/TiO_2$ katalizörleri emdirme metoduyla sentezlemişlerdir. Farklı metal yüzdelerini içeren katalizörler 100-200°C sıcaklık aralığında ve farklı O_2/H_2S (4-5) oranlarında H_2S'ün oksidasyon reaksiyonunda denenmişlerdir. H_2S 'ün elementel kükürde seçici oksidasyon reaksiyonu için en yüksek aktiviteyi % 2-5 (kütlece) V_2O_5 içeren V_2O_5/Al_2O_3, V_2O_5/TiO_2 veya bunların karışımını içeren katalizörlerin sergilediği belirtilirken, katalizör içerisindeki V_2O_5 oran artışının (% 10-20 kütlece) katalitik aktiviteyi düşürdüğü rapor edilmiştir [17].

Park ve arkadaşları, TiO_2'i destek maddesi olarak kullandıkları bir çalışmada V-Sb-O/TiO_2 V_2O_5/TiO_2 (%10 kütlece), V_2O_5/SiO_2 (%10 kütlece) ve mekanik karışım katalizörü adı verilen (V_2O_5 +Sb_2O_4) ve V-Sb-O/TiO_2 katalizörlerini sentezlemişlerdir. Gaz karışımında H_2S ve O_2'in yanı sıra NH_3 ve su buharının da bulunduğu şartlarda katalizörlerin aktivitelerinin belirlenmesi için reaksiyon sisteminde denemişlerdir. Reaksiyon sıcaklığı 240-320°C olarak belirlenmiştir. V_2O_5/TiO_2 katalizörünün V_2O_5/SiO_2 katalizörüne göre yüksek aktivite ve kararlılık sergilediği rapor edilmiştir. TiO_2 desteğinin V_2O_5'in aktivite ve kararlılığını artırdığı, buna bağlı olarak da V_2O_5/TiO_2 katalizörünün yüksek aktivite sergilediği belirtilmiştir [18].

Chung ve arkadaşları, SiO_2 destekli demir ve vanadyum katalizörleri sentezlenmiş ve H_2S'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonu için 225-300°C sıcaklık aralığında ve farklı O_2/H_2S oranlarında incelenmişlerdir. Her iki katalizör için de yüksek dönüşüm ve seçicilik değerleri elde edilirken 275°C altındaki sıcaklıklarda V/SiO_2 katalizörünün, bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda da Fe/SiO_2 katalizörünün daha yüksek aktivite sergilediği ifade edilmiştir. Bunun yanı sıra her iki katalizörde de sıcaklık artışıyla elementel kükürt seçiciliğinin azaldığı rapor edilmiştir [19].

Yapılan literatür araştırmaları Çizelge 2.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Literatürde H_2S'ün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonuyla ilgili yapılan çalışmalar

Çalışma Grubu	Kullanılan Katalizörler	Reaksiyon Şartları	Sonuçlar
Zhang ve ark. [4]	-Alümina katkılı demir oksit Laponite killeri	-120-20°C -$H_2S/O_2/N_2$: 5/2,5/92,5	-Sıcaklık arttıkça H_2S dönüşümü artmıştır. 180ºC'de maksimuma ulaşmıştır. -Demir yüklemesi yaptıkça da dönüşüm artmış ancak %8'den sonra düşmeye başlamıştır. -En iyi kükürt verimi de 180ºC'de %7 Fe içerikli katalizörde elde edilmiştir. - O_2/H_2S oranı artırılması ise kükürt seçiciliğini düşürmüştür
Bineesh ve ark. [5]	- Al destekli Vanadyum killeri	-220-300°C - O_2/H_2S:0,5	-Sıcaklık arttıkça H_2S dönüşümü artmıştır. -%3 ve %6'lık Vanadyum yüklemesinde de dönüşüm artmıştır ancak %8 ve %12'lik yüklemede ise düşmüştür. -%20'lik suyun varlığı ise H_2S dönüşümünü düşürmüştür.
Fang ve ark. [6]	- Aktif karbonla desteklenmiş metal oksitler (Mn, Cu, Fe, Ce, Co ve V)	-180°C - O_2/H_2S:1,0	- Aktivite sıralaması; Mn/AC, Cu/AC, Fe/AC, Ce/AC, Co/AC, V/AC olmuştur.

Çizelge 2.1. (Devam) Literatürde H_2S'ün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonuyla ilgili yapılan çalışmalar

Çalışma Grubu	Kullanılan Katalizörler	Reaksiyon Şartları	Sonuçlar
Carmona ve ark. [7]	- Demir içerikli SBA-15	- 200°C - H_2S/hava/He: 1,2/5/93,8	-Reaksiyonun ilk 150 dakikasında H_2S dönüşümü düşmektedir. Daha sonra demir eklemesiyle de birlikte dönüşüm artmıştır. -Demir oranı %10 olduğunda kükürt seçiciliği %100'e ulaşmıştır. Daha fazla Fe eklenmesinde H_2S dönüşümü düşmüştür
Ledoux ve ark. [9]	- NiS_2/ SiC	-40-60°C - O_2/H_2S: 1,6	-Düşük sıcaklıklarda SiC/NiS_2 katalizörü seçici ve kararlı bulunmuştur. -Katalizör, yüzeyindeki kükürt birikimine rağmen H_2S dönüşümünde azalma göstermemiştir.
Shin ve ark. [10]	-Vanadyum temelli ikili ve çoklu metal oksit (Bi-Ti-Zr-Fe-Cr-Mo)	-250°C	- 250 ^oC'de $BiVOx$, $TiVO_x$ ve ZrV_2O_7'den kararlı ve gelişmiş bir aktivite elde edilmiştir. - En yüksek aktivite VO_x/TiO_2 ; Fe, Mo ve Cr ile hazırlanan multimetalik katalizörde elde edilmiştir.
Uhm ve ark.[12]	- SiO_2 destekli CrO_x - CrO_x	- O_2/H_2S: 0,5	- Amorf yapıdaki Cr_2O_3 'ün Cr/SiO_2'ye göre özellikle düşük sıcaklıkta kükürt verimi yüksek olmuştur ve suya karşı güçlü direnç sağlamıştır. -300 ^oC'nin üstünde destekli katalizörlerin kükürt verimi amorf Cr_2O_3 ile benzer olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 2.1. (Devam) Literatürde H_2S'ün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonuyla ilgili yapılan çalışmalar

Çalışma Grubu	Kullanılan Katalizörler	Reaksiyon Şartları	Sonuçlar
Bineesh ve ark. [13]	- V/Ti – PILCS	-220-300°C	- H_2S'ün V/Ti – PILCS ile dönüşümü Vanadyum içeriği %5'e arttıkça kadar artmıştır. -Ağırlıkça %10 Vanadyum yüklemesinde performans düşmüştür. -Reaktant karışımında su buharının olması H_2S'ün dönüşümünde azalmaya sebep olduğu da raporlanmıştır.
Eslek ve ark. [15]	- Fe_2O_3 - Fe/Ce	-250°C - O_2/H_2S:0,5	- Eşmolar oranda sentezlenmiş olan Fe/Ce katalizöründe % 100 H_2S dönüşümü ve % 99 elementel kükürt seçiciliği elde edilmiştir. - Demir oksit katalizörünün yapısına seryum ilavesinin katalizörün kararlılığını ve kükürt seçiciliğini artırdığı tespit edilmiştir.
Kim ve ark. [16]	- VO_x/TiO_2 (Çöktürme–biriktirme ve emdirme yöntemleriyle sentezlenmiştir.)	-260°C	- Bütün katalizörlerde yüksek H_2S dönüşümü elde edilmiş, herhangi bir şekilde SO_2 oluşumu gözlenmediği belirtilmiştir. -Emdirme metoduyla kıyaslandığında çöktürme–biriktirme yöntemiyle hazırlanan katalizörler daha yüksek H_2S dönüşümü sergilemişlerdir.

Çizelge 2.1. (Devam) Literatürde H_2S'ün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonuyla ilgili yapılan çalışmalar

Çalışma Grubu	Kullanılan Katalizörler	Reaksiyon Şartları	Sonuçlar
Yaşyerli ve ark. [16]	-CeO_2, Ce-V (farklı molar oranlarda)	-20-300°C -O_2/H_2S:0-2,7	- Seryuma vanadyumun katılması düşük sıcaklıkta seryumun redoks yeteneğini artırmış ve aktiviteyi kararlı hale getirmiştir. - Ce/V:1 için besleme akımında stokiometrik oranda H_2S ve O_2 varken %96 kükürt seçiciliği ve %100 dönüşüm elde edilmiştir.
Kalinkin ve ark. [17]	-V_2O_5/Al_2O_3 -V_2O_5/TiO_2 -V_2O_5/SiO_2 -$V_2O_5/Al_2O_3/TiO_2$	-100-200°C - O_2/H_2S:4-5	- En yüksek aktiviteyi % 2-5 (kütlece) V_2O_5 içeren V_2O_5/Al_2O_3, V_2O_5/TiO_2 katalizörlerinin sergilediği belirtilirken, katalizör içerisindeki V_2O_5 oran artışının (% 10-20 kütlece) katalitik aktiviteyi düşürdüğü tespit edilmiştir.
Park ve ark [18]	-V-Sb-O/TiO_2 -V_2O_5/TiO_2 -V_2O_5/SiO_2	-240-320°C - O_2/H_2S:0,5	-V_2O_5/TiO_2 katalizörünün V_2O_5/SiO_2 katalizörüne göre yüksek aktivite ve kararlılık sergilediği rapor edilmiştir.

Çizelge 2.1. (Devam) Literatürde H_2S'ün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonuyla ilgili yapılan çalışmalar

Çalışma Grubu	Kullanılan Katalizörler	Reaksiyon Şartları	Sonuçlar
Chung ve ark [19]	-SiO_2 destekli demir ve vanadyum	-225-300°C	-Her iki katalizör için de yüksek dönüşüm ve seçicilik değerleri elde edilmiştir. - 275°C altındaki sıcaklıklarda V/SiO_2 katalizörünün, bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda da Fe/SiO_2 katalizörünün daha yüksek aktivite sergilediği ifade edilmiştir. -Bunun yanı sıra her iki katalizörde de sıcaklık artışıyla elementel kükürt seçiciliğinin azaldığı rapor edilmiştir.

Yapılan kaynak araştırması sonucunda H_2S'ün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda birçok metalin kullanıldığı görülmüştür. Bu çalışma kapsamında da daha önce yapılmamış ve literatürde bulunmayan, krom ve seryum metalini içeren katalizörler kompleksleştirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen bu katalizörlerin seçici oksidasyon reaksiyonunda aktiviteleri belirlenmeye çalışılmıştır. Krom metalinin toksik özellikte olmasına rağmen dehidrojenasyon reaksiyonlarında tercih edilmesi ve redoks özelliğinden dolayı kullanılmıştır. Seryum ise redoks özelliği ve yüksek oksijen tutma kapasitesinden dolayı tercih edilmiştir.

3. DENEYSEL METOT

Bu çalışmada H_2S'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda kullanılmak üzere Cr ve Ce metallerinin farklı molar oranları kullanılarak elde edilen metal oksit katalizörleri kompleksleştirme metodu ile sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörler XRD, BET, SEM, EDS çalışmaları gerçekleştirilerek karakterize edilmiştir. Karakterizasyon işlemi gerçekleştirilen katalizörler, reaksiyon sisteminde test edilmiştir. Yapılan çalışmalar; katalizör sentezi, yapılan karakterizasyon çalışmaları ve reaksiyon test çalışması olmak üzere üç başlık halinde sunulmuştur.

3.1. Katalizör Sentezi

Yüksek Lisans Tez çalışması kapsamında CrO, Cr2,7Ce1,3, Cr2Ce2, Cr3Ce ve Cr2,7Ce1,3-SiO_2 katalizörleri kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Bu katalizörlere benzer içerikte olan fakat sentezlenme metodu farklı olan katalizörler de karşılaştırma amacıyla reaksiyon testine tabi tutulmuştur. Kompleksleştirme sentez yöntemi aşağıda ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır.

Kullanılan kimyasallar;

- Krom (III) Nitrat Nanohidrat ($Cr(NO_3)_3.9H_2O$), (%98), Merck
- Seryum (III) Nitrat Hexahidrat ($Ce(NO_3)_3.6H_2O$), (%98,5), Merck
- Tetraetil Ortosilikat ($C_8H_{20}O_4Si$),
- Sitrik Asit Monohidrat ($C_6H_8O_7.H_2O$), (%99,5), Merck
- Etanol (C_2H_5OH), (% 99,5), Merck

3.1.1. Kompleksleştirme metodu

Kompleksleştirme metodu, yapısında en az bir tane hidroksil ya da karboksil grubu bulunduran polifonksiyonel bir organik asitle metal tuzlarının kompleks oluşturması esasına dayanır. Bu yöntem ile mezo gözenekli ve homojen şekilde dağılmış metal oksit katalizör sentezi yapılması planlanmıştır [20]. Bu çalışmada da organik asit olarak sitrik asit çözeltisi, çözücü olarak da saf su kullanılmıştır. Ayrıca katalizör hazırlanma süresine

etkisini incelemek için çözücüsü etil alkol olan Cr2Ce2 katalizörü de sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin sentez basamakları aşağıda maddeler halinde anlatılmıştır;

1.Basamak

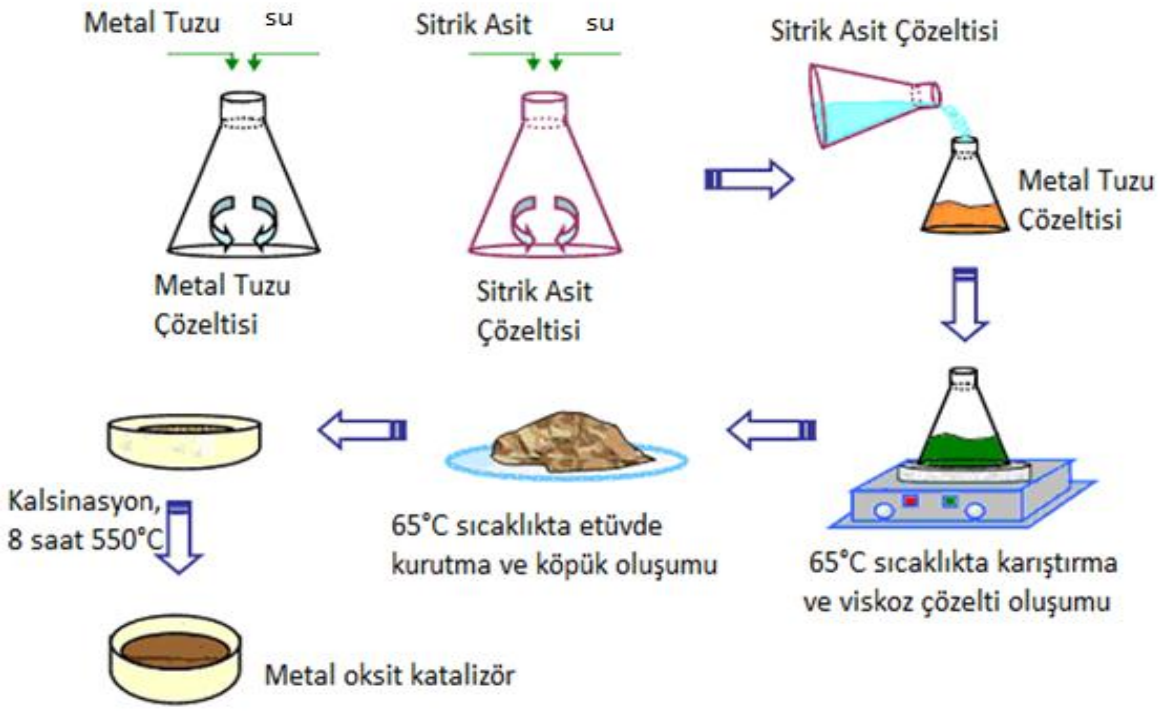
2M'lık sitrik asit çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan sitrik asit çözeltisine eş molarda metal tuzları çözeltisi hazırlanmıştır. Sitrik asit çözeltisi metal tuzu çözeltisine ilave edilmiştir. Elde edilen çözelti manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmaya başlanmış ve sıcaklık yaklaşık 65 ^{0}C'de sabit tutulmuştur. Böylelikle ısının etkisiyle ortamdan su buharı ve CO_2 çıkışının olması beklenmektedir. Aynı zamanda bu basamakta sitrik asitin metal komplekslerinin oluşması beklenmektedir.

2.Basamak

Jelleşmeye başlayan karışım manyetik karıştırıcıdan alınarak saat camlarına koyulmuştur. Saat camlarında jel halde bulunan karışım kurutulmak amacıyla 70 ^{0}C'lik etüve alınmıştır. Bu basamakta da metal karbonatlarının oluşması beklenmektedir.

3.Basamak

Yaklaşık yedi gün etüvde bekleyen kompleks karışım etüvden alınıp toz haline getirildikten sonra kül fırınında, 550 ^{o}C'ta 8 saat boyunca kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu basamakta çözücü olarak etil alkolün kullanıldığı katalizör 70 ^{0}C'lik etüvde sadece bir gün bekledikten sonra kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu aşamada ise metal karbonatların ısıl etkisiyle bozunması ve CO_2 çıkışıyla metal oksit oluşması beklenmektedir. Sentez basamakları şematik olarak Şekil.3.1' de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Kompleksleştirme yönteminin sentez basamakları [21]

Çalışma kapsamında Cr-O, Cr3Ce, Cr2,7Ce1,3, Cr2Ce2, Cr2Ce2-EA ve Cr2,7Ce1,3-SiO_2 katalizörleri kompleksleştirme metoduyla sentezlenmiştir. Katalizörlerin sentez şartları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kompleksleştirme metodu ile sentezlenen katalizörlerin sentez şartları

Katalizör	1.Basamak	2.Basamak	3.Basamak
Cr-O	65 ^{0}C, 14 saat	70 ^{0}C, 7 gün	550 ^{0}C, 8 saat
Cr3Ce	65 ^{0}C, 16 saat	70 ^{0}C, 7 gün	550 ^{0}C, 8 saat
Cr2,7Ce1,3	65 ^{0}C, 16 saat	70 ^{0}C, 7 gün	550 ^{0}C, 8 saat
Cr2Ce2	65 ^{0}C, 16 saat	70 ^{0}C, 7 gün	550 ^{0}C, 8 saat
Cr2Ce2-EA*	65 ^{0}C, 3,5 saat	70 ^{0}C, 1 gün	550 ^{0}C, 8 saat
Cr2,7Ce1,3-SiO_2	65 ^{0}C, 5,5 saat	70 ^{0}C, 7 gün	550 ^{0}C, 8 saat

*Sentez sırasında çözücü olarak saf su yerine etil alkol kullanılmıştır.

Çizelge 3.1 incelendiğinde çözücü olarak etil alkolün kullanılması sentez süresini oldukça kısaltmıştır.

3.2. Katalizör Karakterizasyonu

Kompleksleştirme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerini belirlemek için karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonlarında, X-ışını kırınım desenleri (XRD), tek nokta BET, enerji dispersif X-Işını spektroskopisi (EDS) ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizleri gerçekleştirilmiştir.

Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin isimleri, sentezlenme yöntemleri ve uygulanan karakterizasyon çalışmaları Çizelge 3.2.'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.2. Sentezlenen katalizörler, sentez metodu ve reaksiyon öncesi yapılan karakterizasyon çalışmaları

KATALİZÖR	Sentez Metodu	XRD	EDS	BET	SEM
Cr-O	Kompleksleştirme	√	√	√	
Cr3Ce	Kompleksleştirme	√	√	√	
Cr2,7Ce1,3	Kompleksleştirme	√	√	√	√
Cr2Ce2	Kompleksleştirme	√	√	√	
Cr2Ce2-EA*	Kompleksleştirme	√	√	√	
Cr2,7Ce1,3-SiO_2	Kompleksleştirme	√	√	√	√

*Sentez sırasında çözücü olarak saf su yerine etil alkol kullanılmıştır.

X-ışını kırınımı (XRD) analizleri

Katalizörlerin katı fazlarının ve kristal boyutlarının belirlenmesi için kullanılan XRD analizi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Rigatu Ultima-IV-X-Işını Kırınım cihazı kullanılarak yapılmıştır. Metal içerikli malzemelerin kristal yapısı hakkında bilgi veren bu analiz sonucunda numunelerin X ışını açısı belirlenmekte ve Bragg Yasası kullanılarak düzlemler arası uzaklık hesaplanmaktadır.

Bragg Yasası; $n\lambda = 2d\sin\theta$ (3.1)

Burada;

λ: Dalga boyu, Å

n: Sabit

θ: Kırınım açısı, Theta

d: düzlemler arası uzaklık, Å

Hazırlanan katalizörlerin tanecik boyutu ise Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır;

$$T = \frac{n\lambda}{B_{gerçek}\cos\theta} \quad (3.2)$$

Burada;

T: Tanecik boyutu

λ: Dalga boyu (1,5406 Å)

n: Analizde kullanılan cihazlara ve çalışılan numuneye bağlı olan birimsiz şekil faktörü

θ: Kırınım açısı

$B_{gerçek}$: XRD desenindeki metale ait en yüksek pikin yarısının genişliği ("Full width at half maximum", FWHM) [22]

Scherrer yasası kullanılarak bir katalizöre ait kristal boyut hesabının bir örneği EK-1'de verilmiştir.

Tek nokta BET (Brunauer, Emmett, and Teller) analizi

Sentezlenen katalizörlerin yüzey alanlarının belirlenmesi için Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan BET yüzey alanı cihazı (QuantoChromeMonosorb) kullanılmıştır. Cihaz %30 N_2-%70 He içeren gaz karışımı ve sıvı azot ile ölçüm yapmaktadır.

Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

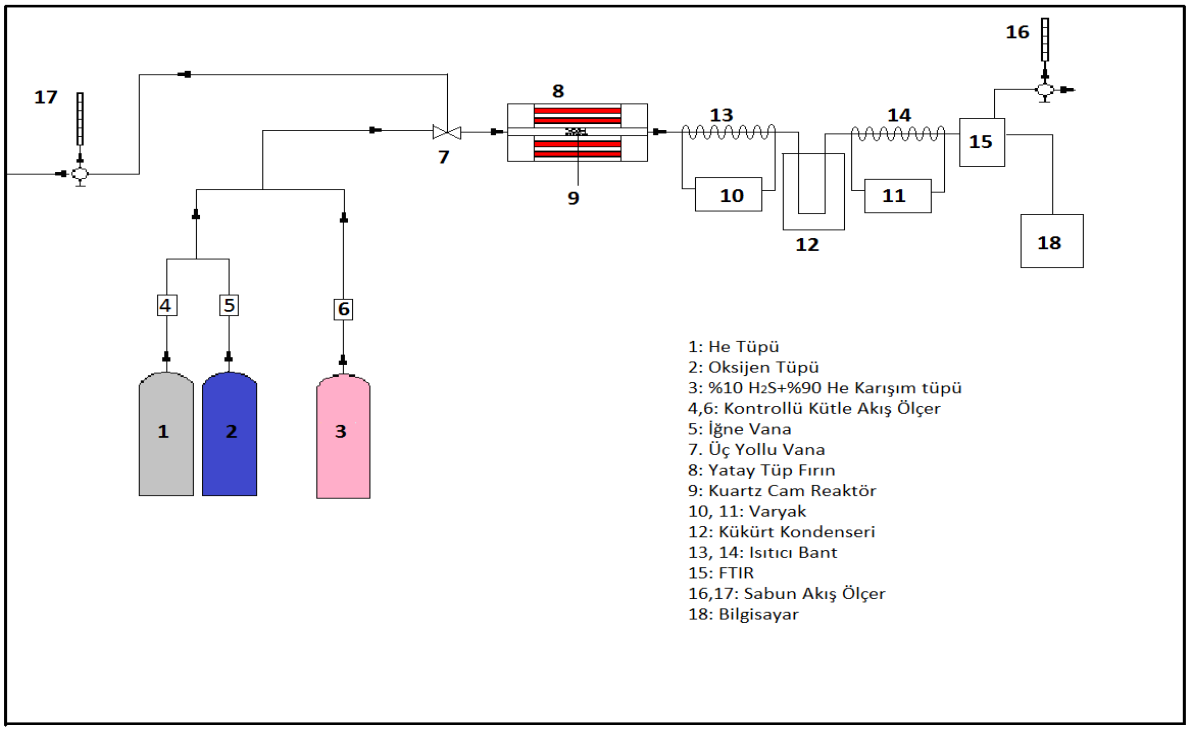
Taramalı elektron mikroskopi analizi, sentezlenen katalizörlerin morfolojik yapısının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. SEM analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda QUANTA 400F Field Emission SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir**.**

Enerji dispersif X-ışını spektroskopisi (EDS)

Katalizörlerin içerisindeki metallerin konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla yapılan EDS analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında QUANTA 400F Field Emission SEM cihazında yapılmıştır.

3.3. Katalizör Aktivite Test Çalışması

H_2S'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonu için reaksiyon test sistemi Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Reaksiyonda kullanılacak olan gazların akış hızları kontrollü kütle akış ölçerler kullanılarak ayarlanmıştır. Sistemde bir problem oluştuğunda gazların dışarı atılmasını sağlamak için bypass hattı eklenmiştir. Reaktör olarak 6 mm iç çaplı, yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı, quartz cam boru kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklık kontrollü tüp fırında gerçekleştirilmiştir. Reaktör çıkışı ve kükürt kondenser girişi, reaksiyon sonrası oluşabilecek kükürdün kükürt kondenserinde toplanması için 200°C sıcaklıkta tutulmuştur. Yine benzer şekilde, reaksiyon sonrası oluşabilecek suyun yoğunlaşmasını önlemek amacıyla, kükürt kondenseri ve FTIR girişi de yaklaşık 100°C civarında tutulmuştur. Reaktör çıkışı gaz analizleri, reaktör çıkışına bağlanan Perkin-Elmer marka Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR) ile yapılmıştır.



Şekil 3.2. H_2S'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunun gerçekleştirildiği deney sistemi [22]

Hidrojen Sülfürün katalitik seçici katalitik oksidasyonu için sentezlenen katalizörlerin reaksiyon test çalışmaları, öncelikle emniyet kuralları çerçevesinde, aşağıdaki basamaklar takip edilerek gerçekleştirilmiştir;

- Davlumbaz açılır.
- FTIR'a bağlı bulunan bilgisayar açılarak 'spectrum' programı çalıştırılır.
- Boş reaktör kolonu yatağa yerleştirildi.
- FTIR'daki gaz hücresinin sıcaklığı 40^{o}C'ye ayarlanır.
- FTIR ölçümlerinin doğru sonuç vermesi için gaz hücresinden bir süre inert gaz olan helyum gazı geçirilir. Bu sırada bilgisayardan görüntü alınarak gaz hücresinin temizliğinden emin olunur.
- Sistemden He gazı geçirilirken, diğer taraftan içerisine 0,2 gr katalizör koyulan reaktör hazırlanır.
- Gaz hücresi temizlendikten sonra sistem bypass'a alınarak, FTIR'a bağlı bilgisayarda bulunan programdan background alınır.
- Background alındıktan sonra boş reaktör yataktan çıkartılarak yerine hazırlanan reaktör kolonu yerleştirilir. Reaktör sıcaklığı istenen değere ayarlanır.

- Reaktörle kükürt kondenser arası herhangi bir yoğunlaşma olmaması için, reaktör çıkışı ısıtıcı banla sarılarak 200 ºC' ye ayarlanır.
- Kondenserin bulunduğu ısıtıcının sıcaklığı termometre 100ºC'yi gösterecek şekilde ayarlanır.
- Reaktör içerisindeki nemin giderilmesi için He gazı tekrar sisteme verilir ve ekrandan takip edilir.(Reaktör silindirik yapıda 6 mm iç çaplı, 75 cm uzunluğunda, yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı, quartz cam borudur).
- Sisteme verilecek olan O_2, H_2S ve He gazının akış hızları sistem bypass'ta iken ayarlanır.
- Akış hızları ayarlandıktan sonra gazlar sisteme gönderilir. (Deneylerde ölü hacim etkisi dikkate alınmıştır. Reaksiyonda kullanılan gazların akış hızları kontrollü kütle akış ölçerler kullanılarak ayarlanmıştır.)
- Daha sonra zamana karşı spektrumlar alınarak reaktör çıkış gazlarının konsantrasyonları belirlenir. Spektrumlar alınırken sürekli gaz kaçağı olup olmadığı kontrol edilmelidir. (Spektrumlar, reaktör çıkışına bağlanan Perkin-Elmer marka Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR) ile elde edilmiştir.)
- Deney sonrasında gaz karışımı bypass'a alınarak tüpler kapatılır.
- Reaktör yataktan çıkartılır ve yerine boş reaktör takılır.
- Gaz hücresinin içerisinde nem kalmaması için sıcaklığı 100ºC'nin üzerine çıkarılır.
- Boş reaktör yerleştirildikten sonra sisteme bir süre He gazı verilir.
- Sistemde nem kalmadığından emin olduktan sonra, elektrik verilen cihazlar kontrollü şekilde kapatılır.
- Tüpler kapatılır.
- Davlumbaz kapatılır ve son kontroller yapılarak deneysel çalışma sonlandırılır.

Aktivite test çalışmalarında, toplam gaz akış hızı 100 ml/dakika olacak şekilde ayarlanmış ve H_2S gazının oranı hacimsel olarak % 1 değerinde sabit tutulmuştur. Deneysel sonuçlar reaktör çıkışında gaz akımında bulunan H_2S, SO_2 ve H_2O'nun zamana karşı oluşturulan çıkış konsantrasyonu (breakthrough) eğrileri ile değerlendirilmiştir. Oksidasyon reaksiyonunda H_2S dönüşümü ve elementel kükürt seçiciliği aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır [23]:

$$H_2S \text{ dönüşüm } = \frac{[H_2S]_{giren} - [H_2S]_{çıkan}}{[H_2S]_{giren}} \quad (3.3)$$

$$\text{Kükürt Seçiciliği } = \frac{[H_2S]_{giren} - [H_2S]_{çıkan} - [SO_2]_{çıkan}}{[H_2S]_{giren} - [H_2S]_{çıkan}} \quad (3.4)$$

Reaktör çıkışında görülmesi muhtemel gazların dalga boyları Çizelge 3.3'de verilmiştir [21] .

Çizelge 3.3. Reaksiyon sonucunda görülmesi muhtemel gazların dalga boyları

Bileşen	Dalga Boyu, cm^{-1}
H_2S	2614-2772
SO_2	1050-1230
H_2O	1414-1972

Gaz analizlerinde kullanılan FTIR cihazının çalışma prensibi EK-2'de verilmiştir. Reaksiyon sonrası analizlerde gözlenen H_2S, SO_2 ve H_2O bileşiklerine ait örnek FTIR pikleri de EK-3'te verilmiştir.

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Yüksek Lisans tez çalışması kapsamında, H_2S'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda kullanılmak üzere kompleksleştirme metodu ile Cr ve Ce metalleri farklı molar oranlarda sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin reaksiyon öncesi karakterizasyon çalışmaları yapıldıktan sonra, reaksiyon test sisteminde aktiviteleri belirlenmeye çalışılmıştır. Reaksiyon aktivite sonuçlarının yorumlanabilmesi için reaksiyon sonrasında da karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. H_2S'ün elementel kükürde seçici oksidasyon reaksiyonunda yüksek aktivite sergileyen katalizör, reaksiyon şartları değiştirilerek aktivitesi incelenmiştir. Ayrıca sentez metodunun etkisini inceleyebilmek için en yüksek aktiviteyi gösteren katalizörün birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmış olanı reaksiyon testine tabi tutulmuştur. Bununla birlikte destek maddesinin aktiviteye etkisini araştırmak için de SiO_2 destekli katalizörlerin aktivite çalışması gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlar beş başlık altında sunulmuştur. Birinci bölümde, çalışma kapsamında gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonların termodinamik analizleri anlatılmış, ikinci bölümde katalizörlerin reaksiyon öncesi karakterizasyon çalışmalarından bahsedilmiş, üçüncü bölümde aktivite test çalışmaları ve reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları anlatılmış, dördüncü bölümde reaksiyon şartları değiştirilerek elde edilen aktivite sonuçları ve son olarak da silika destekli katalizörlerin aktivite sonuçları anlatılmıştır.

4.1. Çalışma Kapsamında Gerçekleşebilecek Reaksiyonlar

H_2S gazının giderilmesinde yaygın olarak kullanılan yöntem 'Claus Prosesi'dir. Claus Prosesi' nde H_2S gazı giderilirken elementel kükürt elde edilmekte ve bu işlem termal oksidasyon ile katalitik reaksiyon olmak üzere iki basamakta gerçekleşmektedir. Katalitik reaksiyon basamağındaki termodinamik kısıtlamalardan dolayı H_2S gazının tamamı giderilememektedir. Bu yüzden çalışmalar seçici bir katalizör araştırması üzerinde yoğunlaşmıştır. H_2S gazının seçici katalitik oksidasyonu sırasında da H_2S'ün aşırı oksidasyonu ile kükürdün oksidasyonu olmak üzere iki yan reaksiyon gerçekleşebilmektedir.

Çalışma kapsamında gerçekleşebilecek reaksiyonlar aşağıda verilmiştir;

Claus Katalitik Reaksiyonu

$$2\ H_2S + SO_2 \longrightarrow 3/n\ S_n + 2\ H_2O \qquad (4.1)$$

H_2S'ün Seçici Katalitik Oksidasyon Reaksiyonu

$$H_2S + 1/2\ O_2 \longrightarrow 1/n\ S_n + H_2O \qquad (4.2)$$

Kükürdün Oksidasyonu (yan reaksiyon)

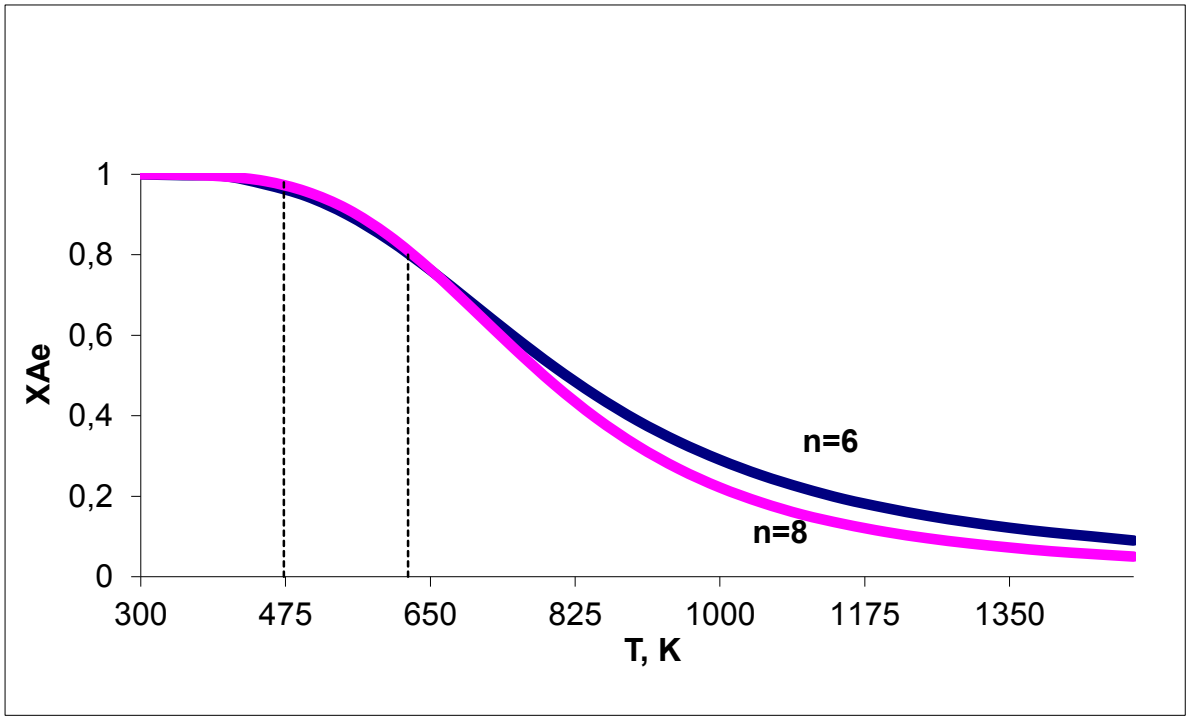
$$1/n\ S_n + O_2 \longrightarrow SO_2 \qquad (4.3)$$

H_2S'ün Aşırı Oksidasyonu (yan reaksiyon)

$$H_2S + 3/2\ O_2 \longrightarrow SO_2 + H_2O \qquad (4.4)$$

Bu reaksiyonlardaki n sayısının değeri önem arz etmektedir. İncelenen çalışmaların sonucunda bu n değerinin genelde 6 ve 8 olduğu tespit edilmiştir [24].

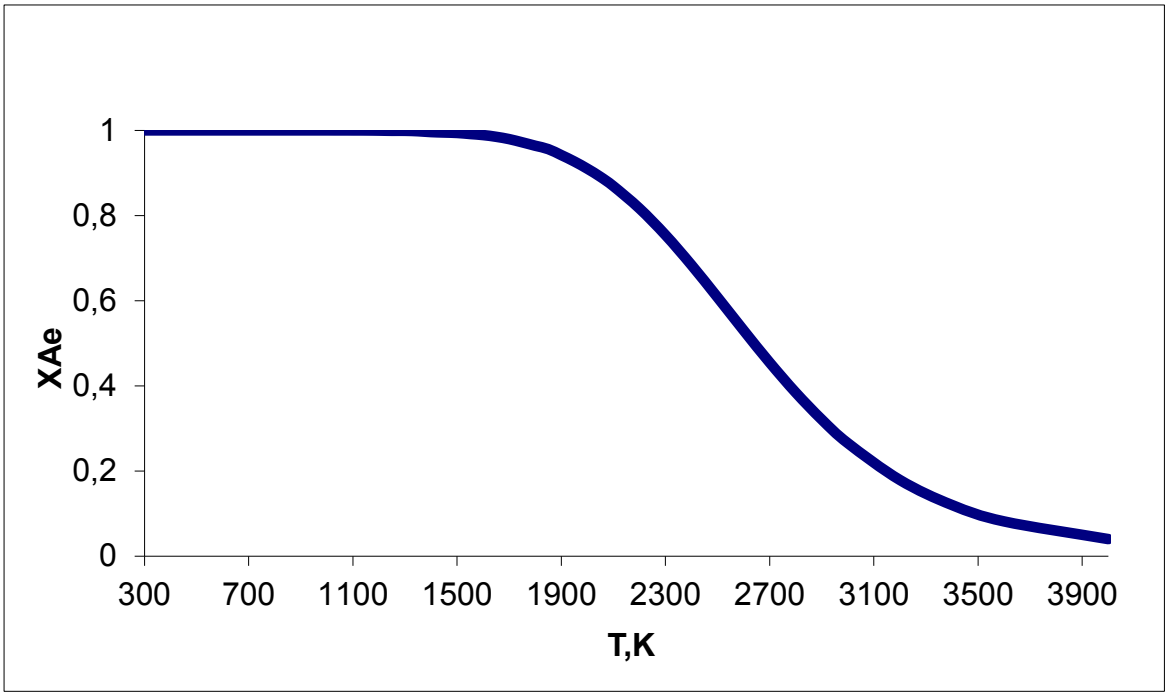
Claus katalitik reaksiyonundaki n değerinin 6 ve 8 olması durumlarında oluşacak dönüşüm-sıcaklık grafiği Şekil 4.1.'de görülmektedir.



Şekil 4.1. Claus katalitik reaksiyonu için denge dönüşüm-sıcaklık grafiği (n=6 ve n=8 için) [22]

Claus Prosesi'nin ikinci kademesi olan katalitik reaksiyon basamağına ait dönüşüm-sıcaklık grafiği (Şekil 4.1.) incelendiğinde, reaksiyon gerçekleşme sıcaklığı olan 473-623 K'de %100 H_2S dönüşümüne ulaşılamadığı görülmektedir. Bu sonuç bize bu reaksiyon için bir termodinamik sınırlamayı ifade etmektedir.

Claus Prosesi'nin katalitik reaksiyon basamağındaki bu denge sınırlamasından dolayı H_2S'ün seçici katalitik oksidasyonu sonucu elementel kükürdün elde edildiği reaksiyon için katalizör geliştirilmesi yönündeki çalışmalar artmıştır. Seçici katalitik oksidasyon reaksiyondaki n değerinin 6 olduğu durumdaki dönüşüm-sıcaklık grafiği Şekil 4.2. verilmiştir.



Şekil 4.2. H_2S'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonu için denge dönüşüm-sıcaklık grafiği (n = 6 için) [22]

Literatür araştırmalarında görüldüğü gibi H_2S'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda denge sınırlaması görülmemektedir.

4.2. Reaksiyon Öncesi Yapılan Karakterizasyon Çalışmalarının Sonuçları

Kompleksleştirme metoduyla sentezlenen Cr-O, Cr3Ce, Cr2,7Ce1,3, Cr2Ce2, Cr2Ce2-EA ve Cr2,7Ce1,3-SiO_2 katalizörlerinin fiziksel ve yapısal özelliklerini belirlemek için bazı karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Katalizörün yığın faz yapısını ve kristal boyutunu belirlemek için XRD, metallerin atomik konsantrasyonlarının belirlenmesi için EDS analizi, yüzey alanlarının hesabı için tek nokta BET ve yüzeyin kimyasal kompozisyonunu, faz geçişlerini belirlemek için SEM analizi yapılmıştır.

Enerji dispersif X-ışını spektroskopisi EDS ve BET yüzey alanı sonuçları;

Katalizörlerin sentezlenen mol oranlarıyla EDS sonucundaki mol oranlarını karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonuçları Çizelge 4.1.'de görülmektedir. Sentezlenen katalizörlerin tek nokta BET yüzey alanları ve kristal boyutları da hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçları Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen Cr ve Cr-Ce karışık metal oksit katalizörlerinin EDS ve BET sonuçları

Katalizör	Çözeltideki Cr/Ce Mol Oranı	EDS ile belirlenen Cr/Ce Mol Oranı	BET Yüzey Alanı m^2/g	Kristal Boyutu, nm
Cr-O	---	---	6,7	38,2 (Cr_2O_3)
Cr3Ce	3/1	2,93/1	26,5	6,9 (CeO_2)
Cr2,7Ce1,3	2/1	1,9/1	20,7	8,3 (CeO_2)
Cr2Ce2	1/1	1,02/1	42,1	7,0 (CeO_2)
Cr2Ce2-EA*	1/1	1,01/1	41,5	7,5 (CeO_2)
Cr2,7Ce1,3-BC**	2/1	1,96/1	16,9	9,4 (CeO_2)

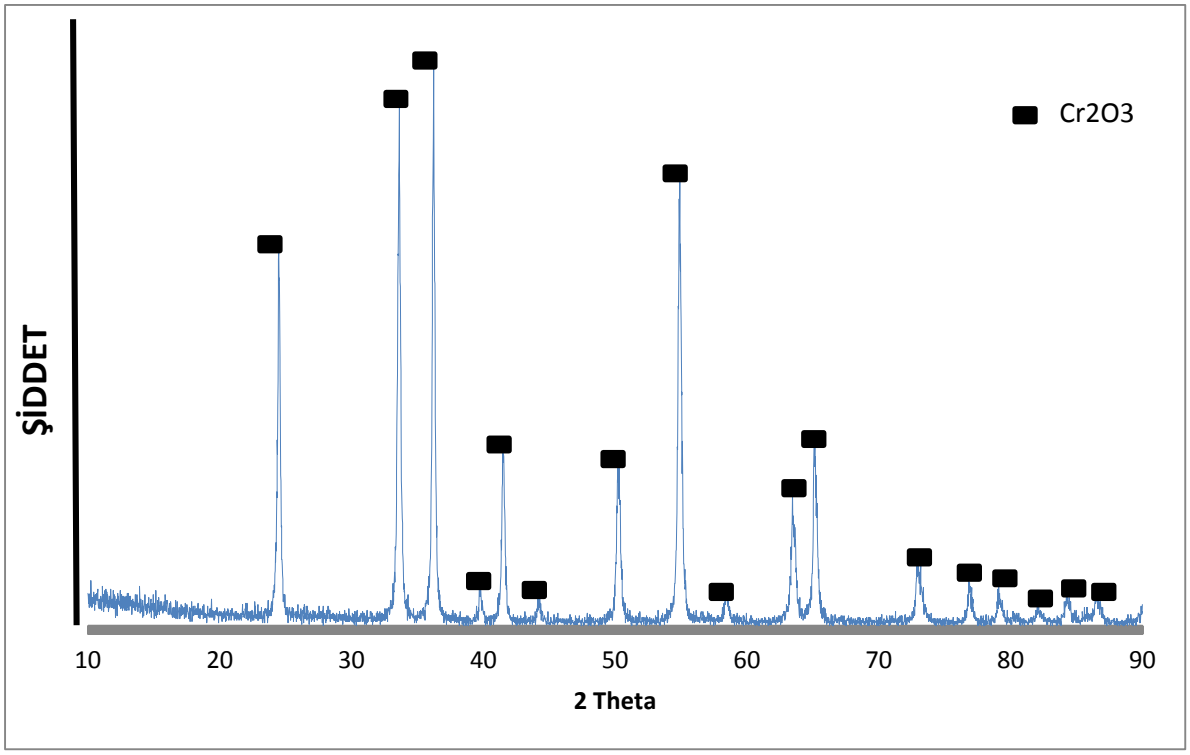
*Kompleksleştirme yönteminde çözücü olarak su yerine etil alkol kullanılmıştır.

** Lisans araştırma projesi kapsamında çalışma gurubumuz tarafından sentezlenmiştir.

Sentezlenen katalizörlerin mol oranları ile EDS sonucu mol oranlarının birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu da metallerin yapıya istenilen oranlarda yerleştirilebildiğini göstermektedir. Yüzey alanları incelendiğinde en yüksek yüzey alanının eş molarda sentezlenen (Cr/Ce:1) Cr2Ce2 katalizörüne ait olduğu tespit edilmiştir. Sentez sırasında çözücü olarak etil alkolün kullanıldığı Cr2Ce2-EA katalizörünün ise çözücüsü saf su olan aynı mol oranlarındaki katalizörle hemen hemen aynı olduğu görülmüştür.

Katalizörlerin XRD ile yapı tayini;

Katalizörlerin yığın faz yapısını belirlemek için XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3.'de Cr-O katalizörüne ait XRD sonuçları verilmiştir.



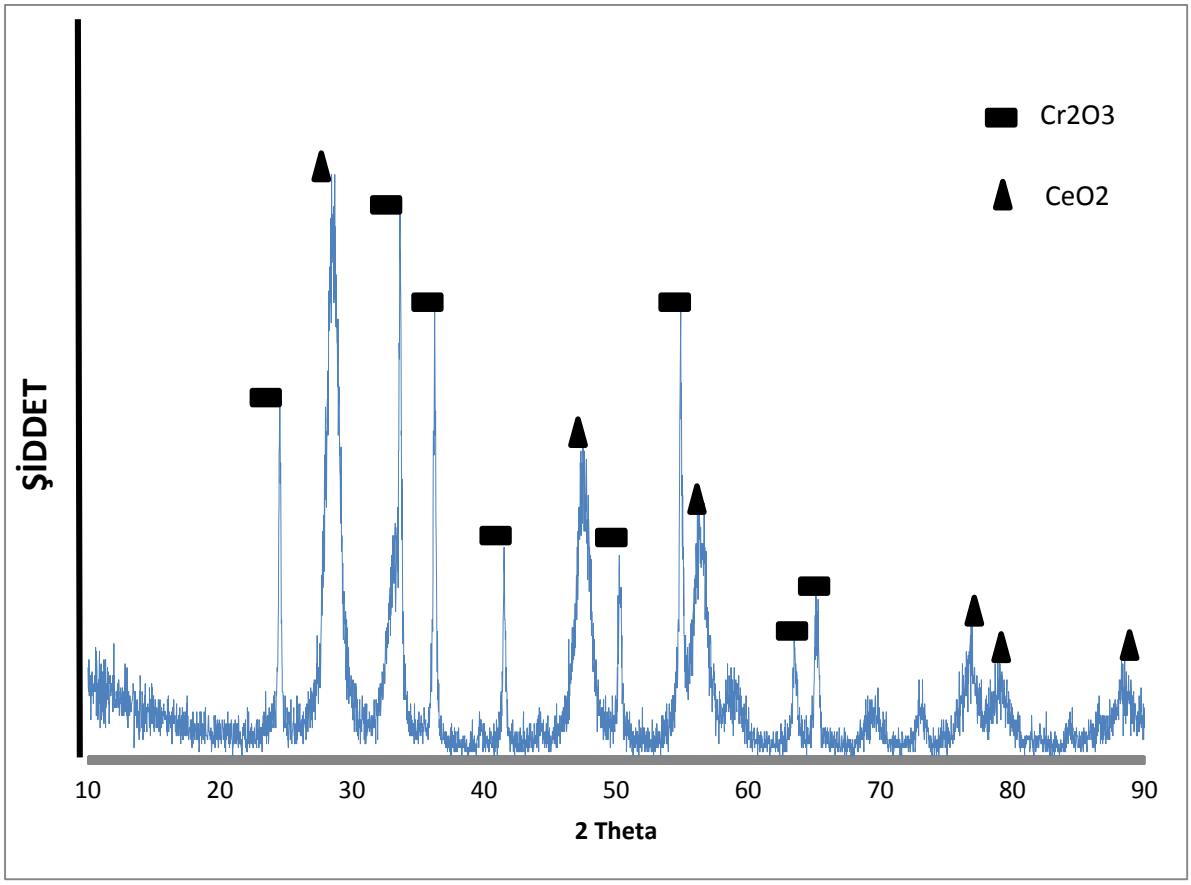
Şekil 4.3. Aktivite testi öncesi Cr-O katalizörünün XRD sonuçları

Sadece krom metali kullanılarak hazırlanan Cr-O katalizöründe sadece Cr_2O_3 piklerinin varlığı tespit edilmiştir. Cr_2O_3 yapısının belirlenmesi için X-ışını kırınım desenleri karakteristik pikleri için literatür incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.2.'de verilmiştir. Çizelge 4.2. incelendiğinde deneysel veriler sonucunda elde edilen piklerin I/I_0 değerlerinin oldukça benzer sonuçlar sergilediği görülmüştür.

Çizelge.4.2. Cr-O katalizöründeki ve literatürdeki Cr_2O_3 pikleri

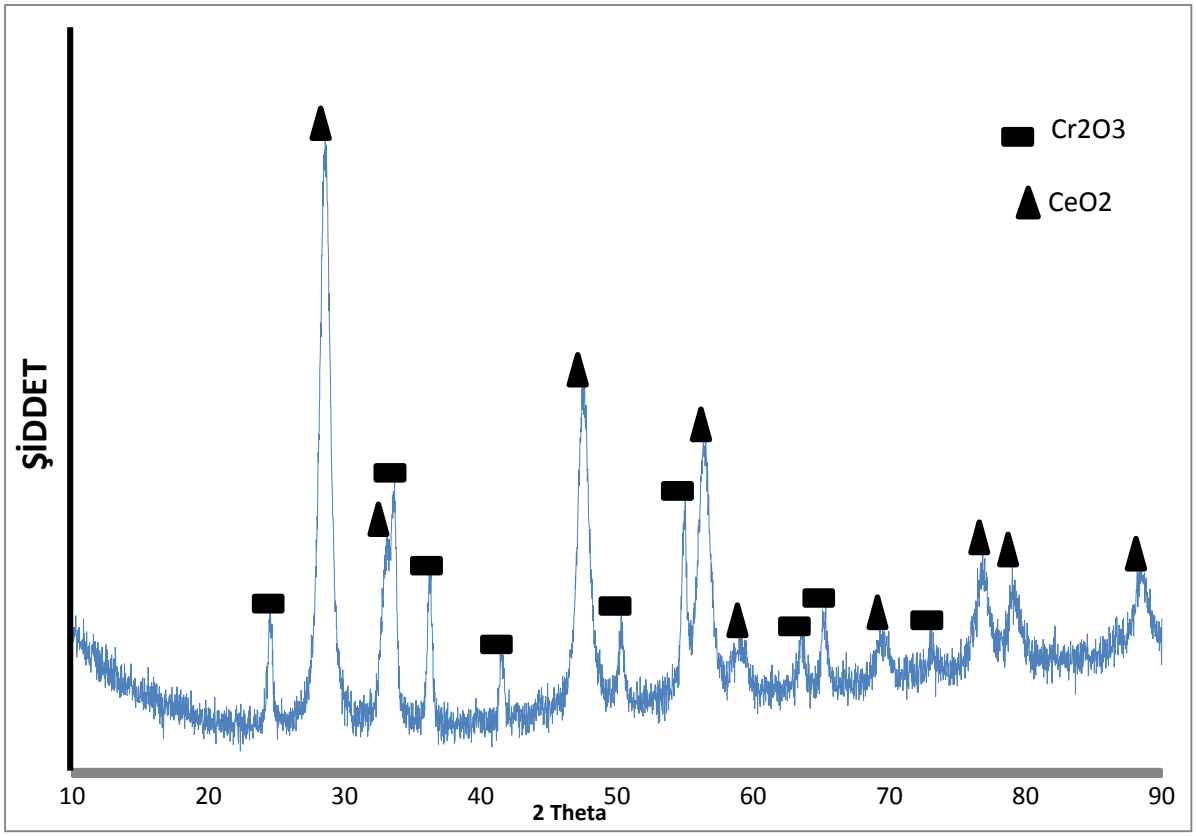
Cr-O (Deneysel)			Cr_2O_3(File no: 6-504)		
2θ	d	I/I_0	2θ	d	I/I_0
24.45	3.64	69	24,50	3,63	75
33.58	2.67	88	33,54	2,67	100
36.19	2.48	100	36,19	2,48	95
39.92	2.26	2	39,78	2,26	12
41.43	2.18	35	41,35	2,18	40
44.19	2.05	5	44,19	2,05	10
50.20	1.82	32	50,21	1,82	40
54.86	1.67	87	54,87	1,67	90
58.40	1.58	8	58,40	1,58	14
63.46	1.47	27	63,45	1,47	25
65.11	1.43	40	65,12	1,43	40
72.84	1.30	10	72,93	1,30	20
76.90	1.24	9	76,82	1,24	18
79.11	1.21	6	79,07	1,21	8
82.05	1.17	2	82,09	1,17	14
84.28	1.15	6	84,22	1,15	10
86.58	1.12	6	86,53	1,12	10

Mol oranı Cr/Ce:3 olacak şekilde hazırlanan Cr3Ce katalizöründe CeO_2 ve Cr_2O_3 piklerinin varlığı gözlenmiştir (Şekil 4.4). Literatürde yapılan çalışmalarda elde edilen piklerin karşılaştırılması EK-6'da verilmiştir.



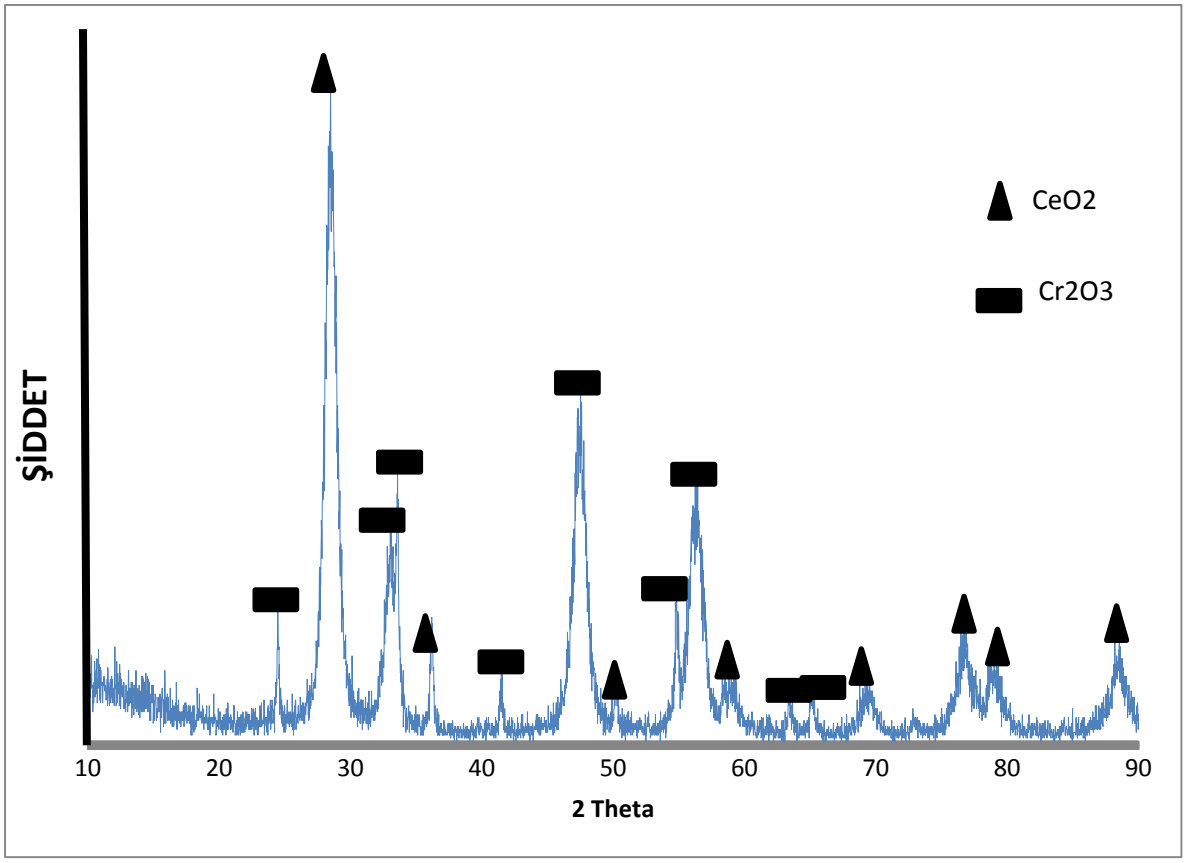
Şekil 4.4. Aktivite testi öncesi Cr3Ce katalizörünün XRD sonuçları

Seryum miktarını artırarak hazırlanan Cr2,7Ce1,3 katalizöründe benzer şekilde Cr_2O_3 ve CeO_2 yapılarına ait pikler görülmüştür (Şekil.4.5). Literatürde yapılan çalışmalarda elde edilen piklerin karşılaştırılması EK-6'da verilmiştir.



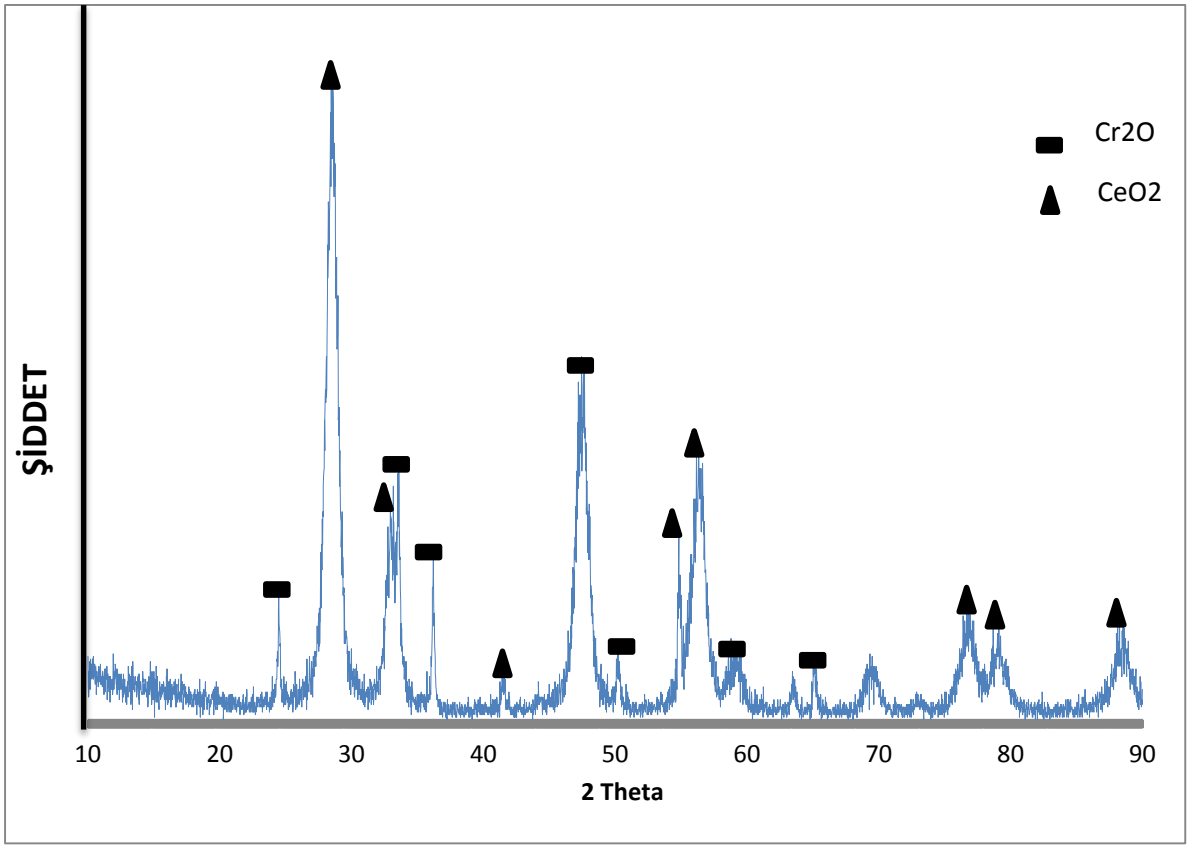
Şekil 4.5. Aktivite testi öncesi Cr2,7Ce1,3 katalizörünün XRD sonuçları

Eş molarda krom ve seryum içeren Cr2Ce2 katalizöründe de Cr_2O_3 ve CeO_2 yapılarına ait pikler görülmüştür (Şekil 4.6.). Literatürde yapılan çalışmalarda elde edilen piklerin karşılaştırılması EK-6'da verilmiştir. Cr2,7Ce1,3 katalizöründen farklı bir pik görülmemesine rağmen Cr_2O_3 piklerinin daha az sayıda olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.6. Aktivite testi öncesi Cr2Ce2 katalizörünün XRD sonuçları

Kompleksleştirme metodunda çözücü olarak saf su yerine etil alkol kullanılarak eş molarda hazırlanan Cr2Ce2-EA katalizöründe de CeO_2 ve Cr_2O_3 piklerinin olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.7). Literatürde yapılan çalışmalarda elde edilen piklerin karşılaştırılması EK-6'da verilmiştir. Çözücü olarak saf suyun kullanıldığı Cr2Ce2 katalizörü ile hemen hemen aynı piklerin oluştuğu gözlenmiştir.



Şekil 4.7. Aktivite testi öncesi Cr2Ce2-EA katalizörünün XRD sonuçları

H_2S'ün seçici katalitik oksidasyonu ile elementel kükürt eldesi için sentezlenen katalizörlerin XRD sonuçları incelendiğinde; Cr-O hariç diğer katalizörlerde en şiddetli pikin CeO_2 ait olduğu ve kristal boyutunun birbirlerine yakın olduğu görülmüştür. Yüzey alanları incelendiğinde de katalizörlerdeki Ce metalinin yüzey alanını artırdığı tespit edilmiştir. EDS sonuçlarında da metallerin mol oranlarının sentez mol oranları ile birbirine yakın olduğu yani istenen metal oranlarının yapıya işlenebildiği görülmüştür. Yapılan karakterizasyon çalışmaları incelendiğinde çözücü olarak etil alkolün kullanıldığı katalizör ile aynı molar orana sahip çözücü olarak saf suyun kullanıldığı katalizörle benzer sonuçlar sergilediği görülmüştür. Sadece zaman ve enerji bakımından büyük oranda tasarruf sağladığı için kompleksleştirme metodunda çözücü olarak etil alkolün kullanılmasının daha faydalı olacağı düşünülmektedir.

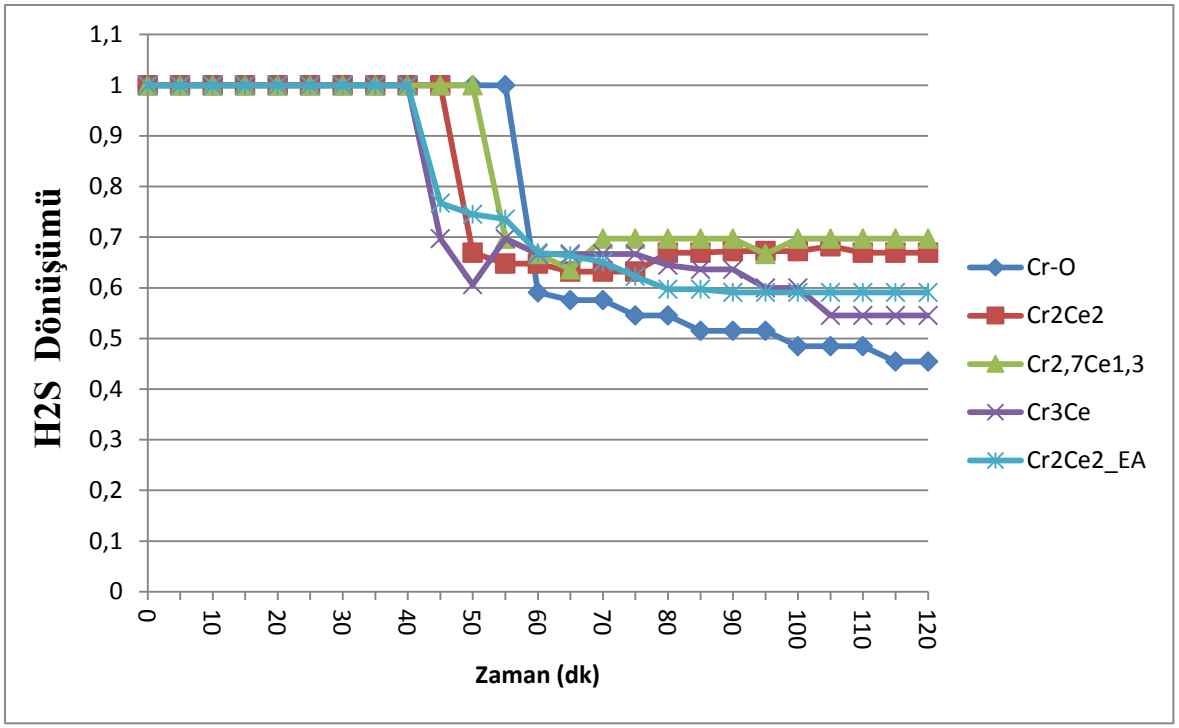
4.3. H_2S'ün Elementel Kükürde Seçici Katalitik Oksidasyon Reaksiyonu Test Çalışmaları ve Reaksiyon Sonrası Karakterizasyonları

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında H_2S'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda (Reaksiyon 1.3) kullanılmak üzere yüksek H_2S dönüşümü ve elementel kükürt seçiciliği veren katalizörler geliştirmek amaçlanmıştır.

Bu amaç doğrultusunda kompleksleştirme yöntemiyle Cr-O, Cr3Ce, Cr2,7Ce1,3, Cr2Ce2, Cr2Ce2-EA ve Cr2,7Ce1,3-SiO_2 katalizörleri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu katalizörlerin seçici oksidasyon reaksiyonundaki aktiviteleri öncelikle 250 ^oC sıcaklıkta, gaz akış hızı 100 cm^3/dk ve O_2/H_2S: 0,5 şartlarında belirlenmeye çalışılmıştır. Bu şartlarda en yüksek aktiviteye sahip katalizör (Cr2,7Ce1,3) farklı reaksiyon sıcaklıklarında (200, 250 ve 300°C) ve farklı gaz karışımlarında (O_2/H_2S: 0-1) aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Katalizör sentez yönteminin aktiviteye etkisini araştırmak için en yüksek aktiviteye sahip katalizörün birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmış olanı reaksiyon testine tabi tutulmuştur. Ayrıca destek maddesinin etkisini görebilmek için de bazı katalizörlere SiO_2 desteği sağlayarak aktivitesi araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda, toplam gaz akış hızı 100 cm^3/dakika olacak şekilde ayarlanmış ve H_2S gazının oranı % 1 değerinde sabit tutulmuştur. Dolgulu kolon reaktör sisteminde 0,2 gr katalizör kullanılmıştır. Deneysel sonuçlar, reaktör çıkışındaki gaz akımında bulunması muhtemel H_2S, SO_2 ve H_2O gazlarının zamana karşı oluşturulan "breakthrough" eğrileri ile değerlendirilmiştir. Oksidasyon reaksiyonunda H_2S dönüşüm ve kükürt seçiciliği aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır [23] :

$$H_2S \text{ dönüşüm} = \frac{[H_2S]_{giren} - [H_2S]_{çıkan}}{[H_2S]_{giren}} \quad (4.1)$$

$$\text{Kükürt Seçiciliği} = \frac{[H_2S]_{giren} - [H_2S]_{çıkan} - [SO_2]_{çıkan}}{[H_2S]_{giren} - [H_2S]_{çıkan}} \quad (4.2)$$



Şekil 4.8. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Cr-Ce-O katalizörleri ile elde edilen H_2S dönüşümlerinin zamanla değişimi (250 ^oC, O_2/H_2S=0,5)

Şekil 4.8. kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen ve aynı şartlarda reaksiyon testine tabi tutulan katalizörlerin H_2S dönüşümlerinin grafiğini göstermektedir. Grafik incelendiğinde en yüksek H_2S dönüşümünün Cr/Ce mol oranı 2 olan Cr2,7Ce1,3 katalizöründe gerçekleştiği görülmektedir.

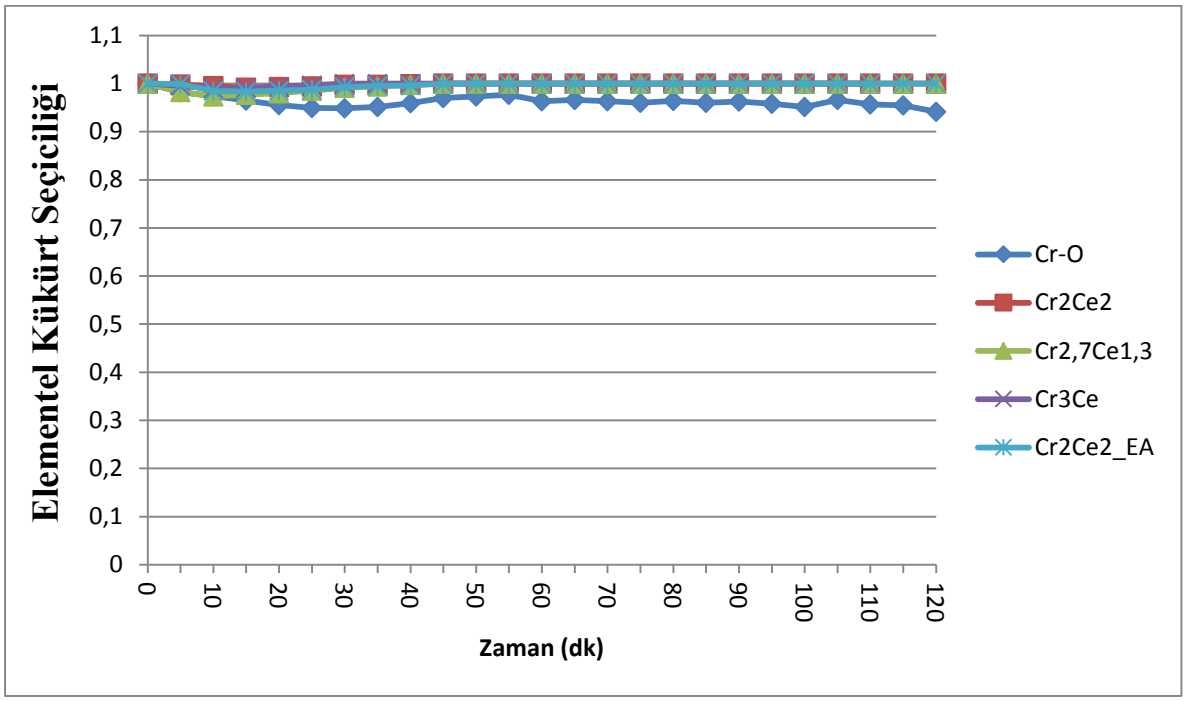
Cr-O katalizöründe bir süre H_2S çıkışı gözlenmemiştir. Reaksiyon yatışkın duruma geldiğinde de SO_2 gazı gözlenmiştir. Cr-O katalizörünün H_2S dönüşümü yaklaşık olarak %45 civarında olmuştur.

Krom ile seryumun mol oranı 3 (Cr/Ce:3) olacak şekilde karıştırılması ile sentezlenen Cr3Ce katalizöründe ilk 40 dakikalık süre boyunca H_2S çıkışı olmamış, yatışkın duruma gelindiğinde de SO_2 çıkışı gözlenmemiştir. Cr3Ce katalizörünün H_2S dönüşümü yaklaşık olarak %55 olmuştur.

Krom oranı molce iki katı olacak şekilde sentezlenen Cr2,7Ce1,3 katalizöründe de ilk 50 dakika boyunca H_2S çıkışı gözlenmemiştir. Cr2,7Ce1,3 katalizörünün H_2S dönüşümü de yaklaşık olarak %70 olmuştur.

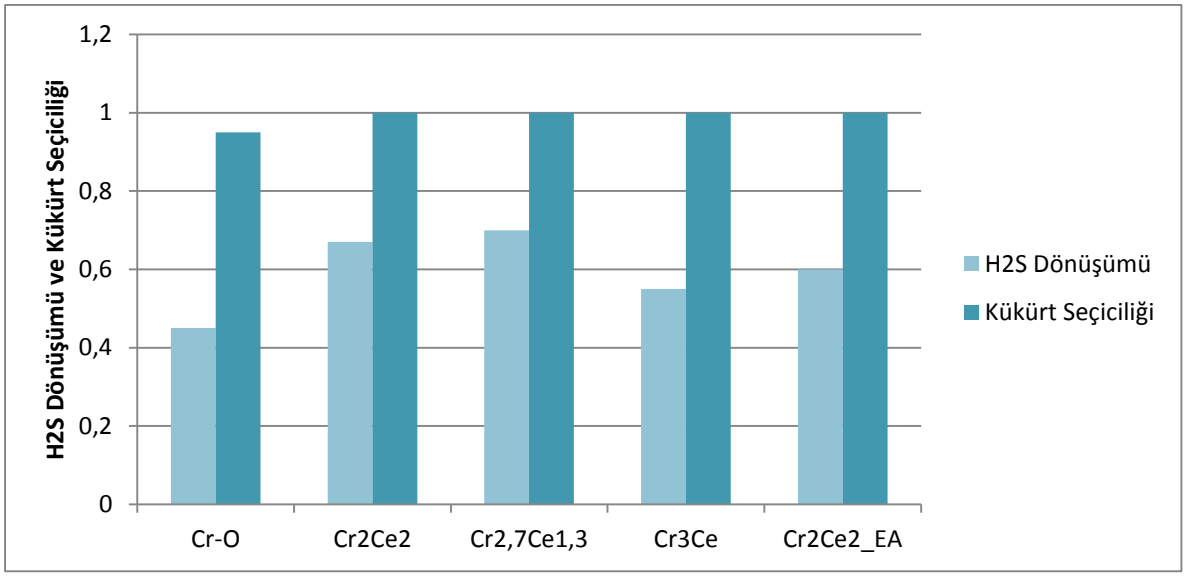
Eş molarda Ce katılarak elde edilen Cr2Ce2 katalizöründe ilk 45 dakikalık sürede H_2S çıkışı gözlenmemiştir. Cr2Ce2 katalizörünün H_2S dönüşümü yaklaşık olarak %67 olmuştur. Çözücü olarak etil alkolün kullanıldığı eş molarda sentezlenen Cr2Ce2-EA katalizörünün H_2S dönüşümü de yaklaşık olarak %60 olmuştur. Katalizörlerin H_2S dönüşümleri ve kükürt seçicilikleri Şekil 4.8., 4.9. ve 4.10.' da verilmiştir.

Şekil 4.9' da katalizörlerin seçicilikleri verilmiştir. Cr-O katalizörünün seçiciliği %95 olurken, diğer katalizörlerin seçicilikleri %100 civarında olmuştur.



Şekil 4.9. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Cr-Ce-O katalizörleri ile elde edilen kükürt seçiciliklerinin zamanla değişimi (250 ^oC, O_2/H_2S=0,5)

Bu katalizörlerin reaksiyon sonucunda ulaştığı dönüşüm ve seçicilikleri Şekil 4.10'de karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.10. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Cr-Ce-O katalizörleri ile elde edilen H_2S dönüşümü ve kükürt seçicilikleri (250 ^oC, O_2/H_2S=0,5)

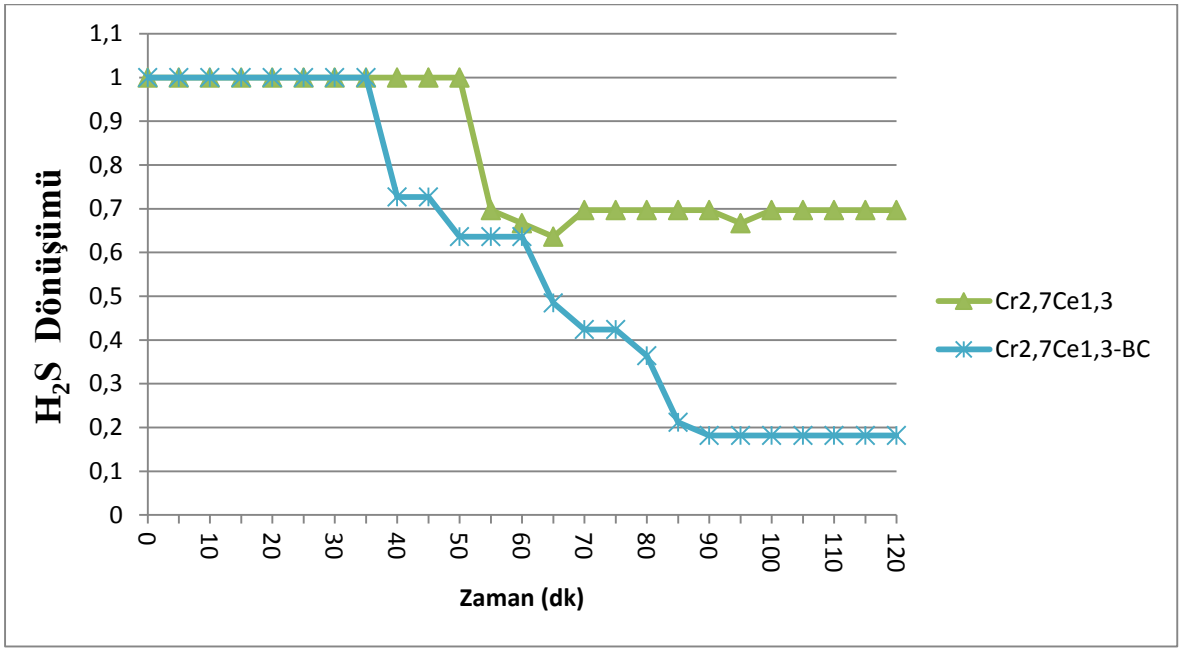
Şekil 4.10. incelendiğinde en düşük H_2S dönüşümü seryum katılmadan hazırlanan Cr-O katalizöründe elde edilmiştir. Reaksiyonun başlarında H_2S çıkışının olması ve giderek miktarının artması H_2S dönüşümünü düşürmüştür. En yüksek H_2S dönüşümü ise molce Cr/Ce oranının 2 olduğu katalizörden elde edilmiştir. Reaksiyon sırasında H_2S gazının 50 dakika sonunda çıkmaya başlaması ve miktarının az olması H_2S dönüşümünün diğer katalizörlere göre yüksek olmasını sağlamıştır.

Şekil 4.10. kükürt seçiciliği açısından incelendiğinde Cr-O hariç diğerlerinin kükürt seçicilikleri %100 iken Cr-O katalizöründe %95 olmuştur. Cr-O katalizöründe ilk dakikalardan çıkmaya başlayan SO_2 gazının yatışkın durumda da az miktarda çıkmaya devam etmesi kükürt seçiciliğinin düşmesine neden olmuştur.

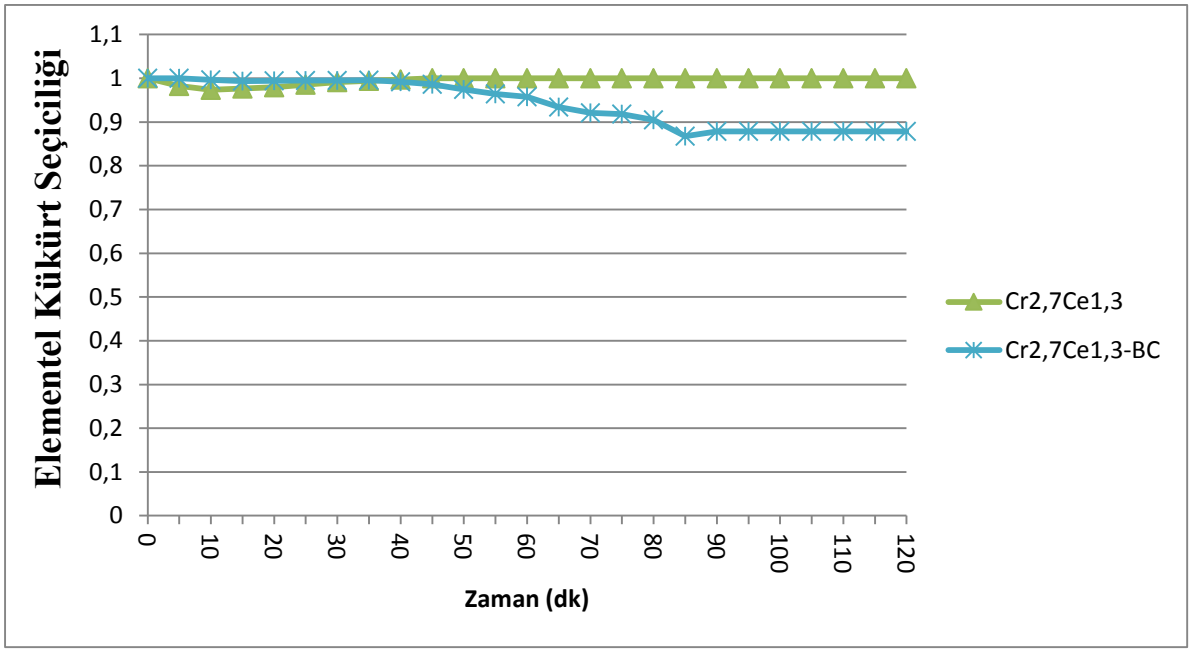
Kompleksleştirme yönteminde çözücü etil alkolün kullanıldığı ve eş molarda hazırlanan Cr2Ce2-EA katalizörünün H_2S dönüşümü, çözücüsü saf su ile olan eş molardaki Cr2Ce2 katalizörüne göre bir miktar az olmasına rağmen kükürt seçiciliği ikisinin de %100 olmuştur.

Dönüşüm ve seçicilik sonuçları incelendiğinde katalizöre seryum eklemesinin aktiviteye olumlu etki yaptığı görülmektedir. Bunun da seryumun oksijen tutma kapasitesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Katalizör sentezleme metodunun katalitik aktiviteye etkisinin görülebilmesi amacıyla aynı oranlarda Cr ve Ce içeren, birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan Cr2,7Ce1,3-BC katalizörü ile aktivite testleri tekrarlanmıştır. Cr2,7Ce1,3-BC katalizörü ile elde edilen H_2S dönüşüm ve elementel kükürt seçicilikleri sırasıyla Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

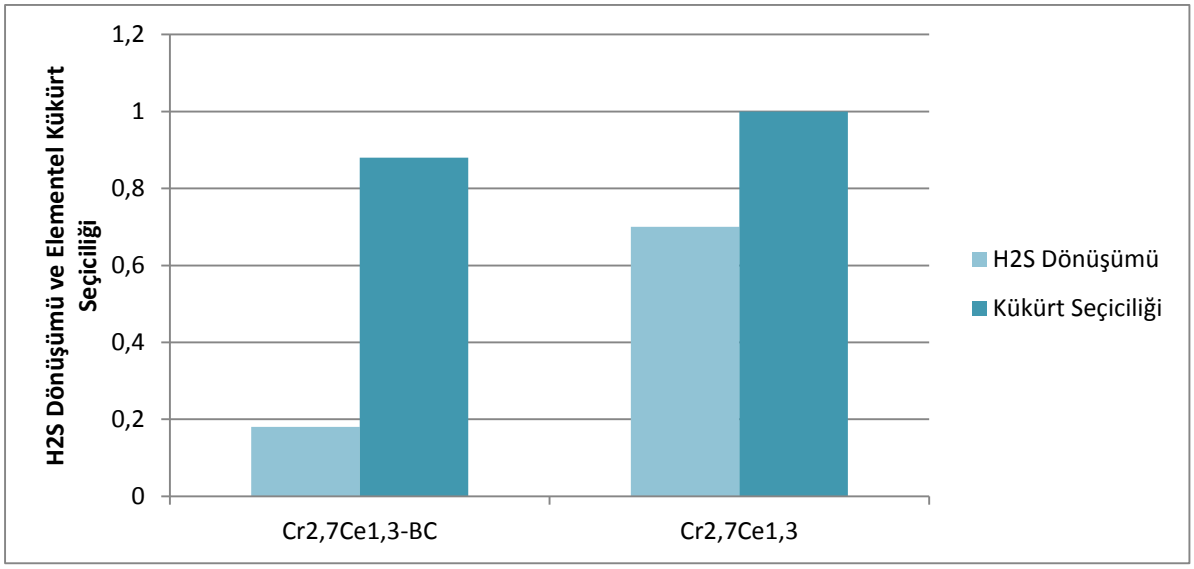


Şekil 4.11. Kompleksleştirme ve birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan Cr2,7Ce1,3 katalizörü ile elde edilen H_2S dönüşümlerinin zamanla değişimi (250 ^oC, O_2/H_2S=0,5)



Şekil 4.12. Kompleksleştirme ve birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan Cr2,7Ce1,3 katalizörü ile elde edilen kükürt seçiciliklerinin zamanla değişimi (250 ^{o}C, O_2/H_2S=0,5)

Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan Cr2,7Ce1,3-BC katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen test sonucunda da %18 H_2S dönüşümüne ve %88 kükürt seçiciliğine ulaşılmıştır. Kompleksleştirme metoduyla sentezlenen Cr2,7Ce1,3 katalizörüne göre çok düşük H_2S dönüşümü ve kükürt seçiciliği vermiştir (Şekil 4.13). Cr2,7Ce1,3-BC katalizörünün aktivitesinin düşük çıkması katalizörün yüzey alanının düşük olması ile açıklanabilir.



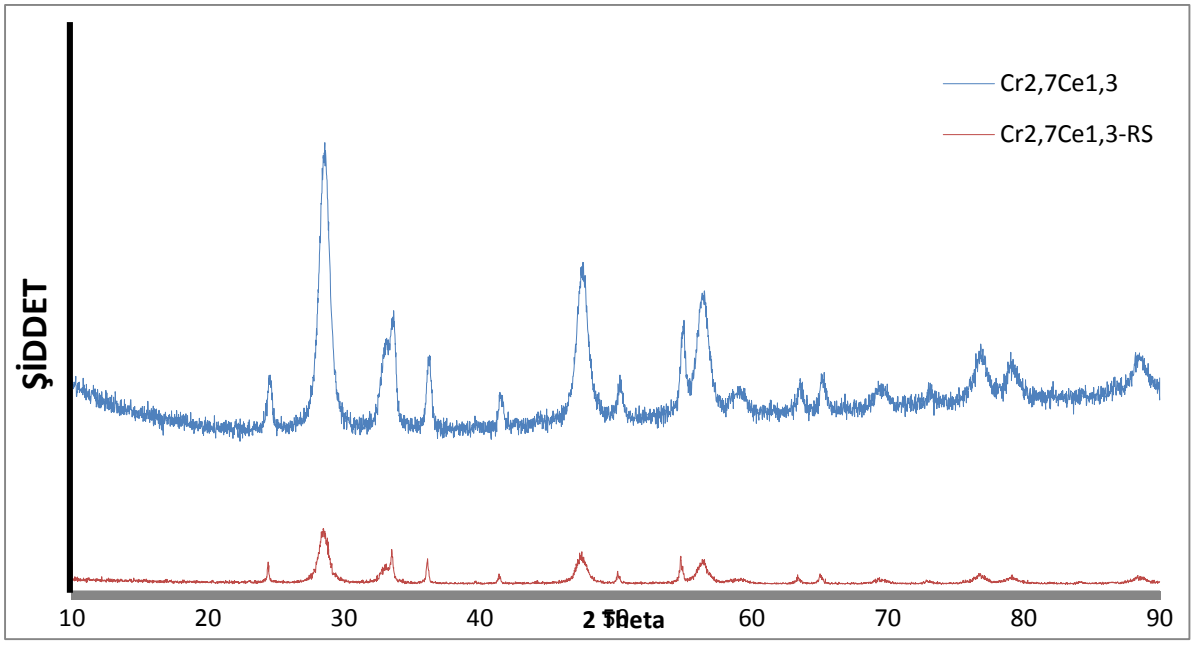
Şekil 4.13. Kompleksleştirme ve birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan Cr2,7Ce1,3 katalizörü ile elde edilen H_2S dönüşüm ve kükürt seçicilikleri (250 ^oC, O_2/H_2S=0,5)

H_2S'ün seçici katalitik oksidasyonu ile elementel kükürt eldesi reaksiyonu için birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan Cr2,7Ce1,3-BC katalizörü kullanıldığında ilk 20 dakikalık bölümde H_2S çıkışı gözlenmemiştir. Ancak yatışkın duruma gelindiğinde yüksek miktarda H_2S çıkışının olması dönüşümü düşürmüştür. Aynı zamanda SO_2 gazının da çıkışının reaksiyon boyunca devam etmesi kükürt seçiciliğinin düşük olmasına sebep olmuştur.

4.3.1. Reaksiyon sonrası katalizörlere ait karakterizasyon çalışmaları

H_2S'ün seçici katalitik oksidasyonu ile elementel kükürt eldesi için sentezlenen ve reaksiyon testine tabi tutulan katalizörlerin kristal yapılarında herhangi bir değişiklik olup olmadığı, yeni yapıların ortaya çıkıp çıkmadığını belirleyebilmek adına reaksiyon sonrası katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Şekil 4.14.' de Cr2,7Ce1,3 katalizörüne ait reaksiyon öncesi ve sonrası XRD sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.14. Reaksiyon öncesi ve sonrası Cr2,7Ce1,3 katalizörünün XRD sonuçlarının karşılaştırılması

Şekil 4.14. incelendiğinde reaksiyon sonrası katalizörün XRD piklerinin şiddetlerinde bir azalma görülmüştür. Bunun sebebinin kristal yapının az da olsa amorflaşmaya doğru yönelmesi olduğu düşünülmektedir.

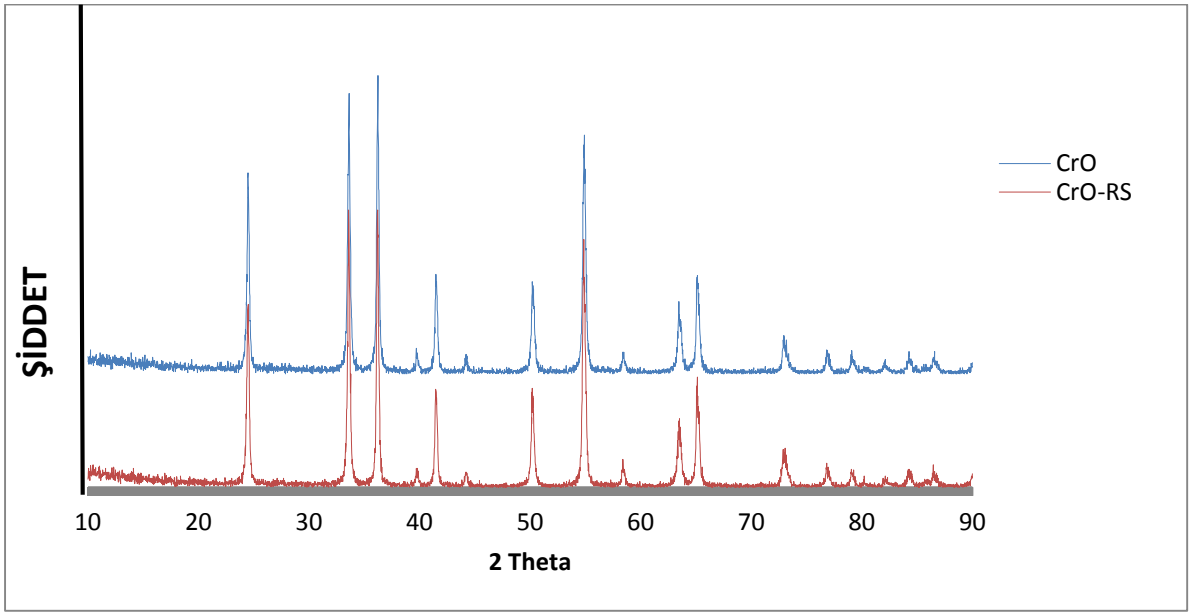
Çizelge 4.3'de Cr2,7Ce1,3 katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrasındaki EDS ve BET sonuçları verilmiştir.

Çizelge.4.3. Reaksiyon sonrası Cr2,7Ce1,3 katalizörünün EDS ve BET sonuçları

Katalizör	Reaksiyon Öncesi BET Yüzey Alanı m^2/g	Reaksiyon Sonrası BET Yüzey Alanı m^2/g	Reaksiyon Sonrası S/(Ce+Cr) (Molar Oran)	Reaksiyon Öncesi Kristal Boyutu, nm	Reaksiyon Sonrası Kristal Boyutu, nm
Cr2,7Ce1,3	20,7	20,7	0,009	8,3	8,7

Çizelge 4.3 incelendiğinde reaksiyon sonrası kristal boyutunda bir miktar artma söz konusudur. Bu durumun yapıdaki bazı parçacıkların birleşerek daha büyük parçaları oluşturabileceğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca Çizelge 4.3'te yüzeyde kükürt birikmesinin olduğu gözlenmiştir.

Kompleksleştirme metoduyla sentezlenen ve içerisine Ce metali koyulmayan Cr-O katalizörünün reaksiyon sonrası XRD sonuçları Şekil 4.15'de verilmiştir.



Şekil 4.15. Reaksiyon öncesi ve sonrası Cr-O katalizörünün XRD sonuçlarının karşılaştırılması

Grafik incelendiğinde reaksiyon öncesi katalizörün XRD sonuçları ile reaksiyon sonrası XRD sonuçları arasında bir fark gözlenmemiştir. Bu durum katalizörde mevcut kristal yapının korunduğunu bize göstermektedir.

Çizelge 4.4' de bu katalizörün reaksiyon öncesi ve sonrasındaki BET yüzey alanı ve kristal boyutu sonuçları verilmiştir.

Çizelge.4.4. Reaksiyon sonrası Cr-O katalizörünün EDS ve BET sonuçları

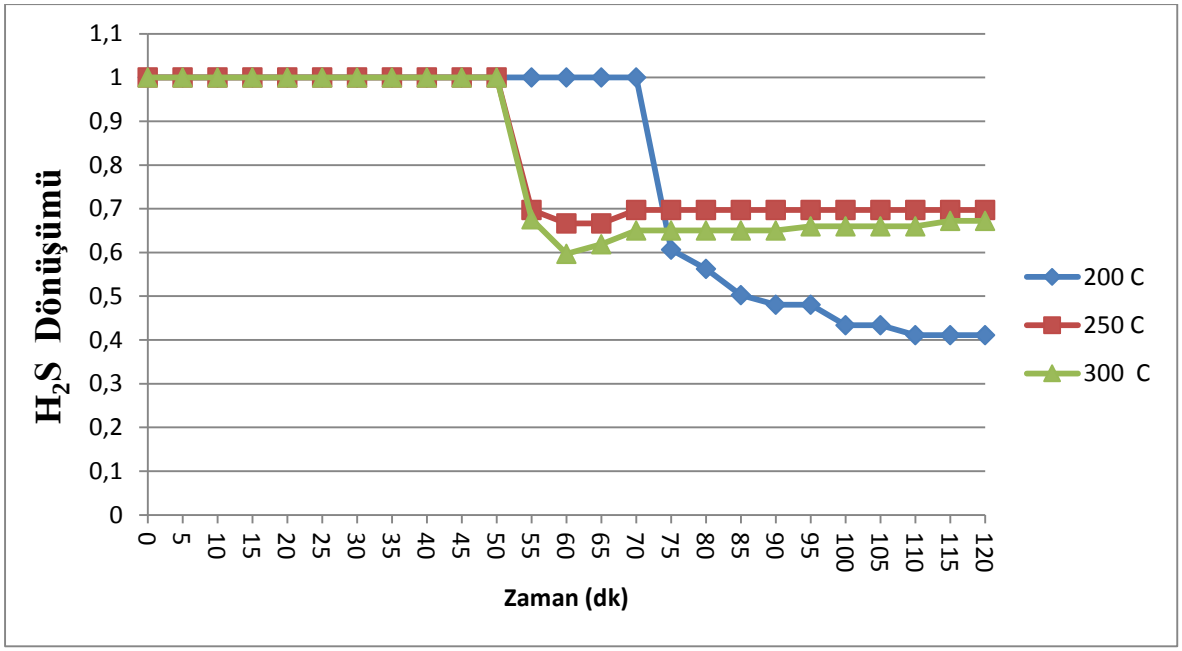
Katalizör	Reaksiyon Öncesi BET Yüzey Alanı m^2/g	Reaksiyon Sonrası BET Yüzey Alanı m^2/g	Reaksiyon Sonrası S/Cr (Molar Oran)	Reaksiyon Öncesi Kristal Boyutu, nm	Reaksiyon Sonrası Kristal Boyutu, nm
Cr-O	6,7	5,7	0	38,2	38,9

Çizelge 4.4. incelendiğinde reaksiyon sonrasında katalizörün yüzey alanında ve tanecik boyutunun ise neredeyse aynı kaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca EDS sonucunda katalizör yüzeyinde kükürt birikmesinin olmadığı gözlenmiştir. Uhm ve arkadaşları CrO_x

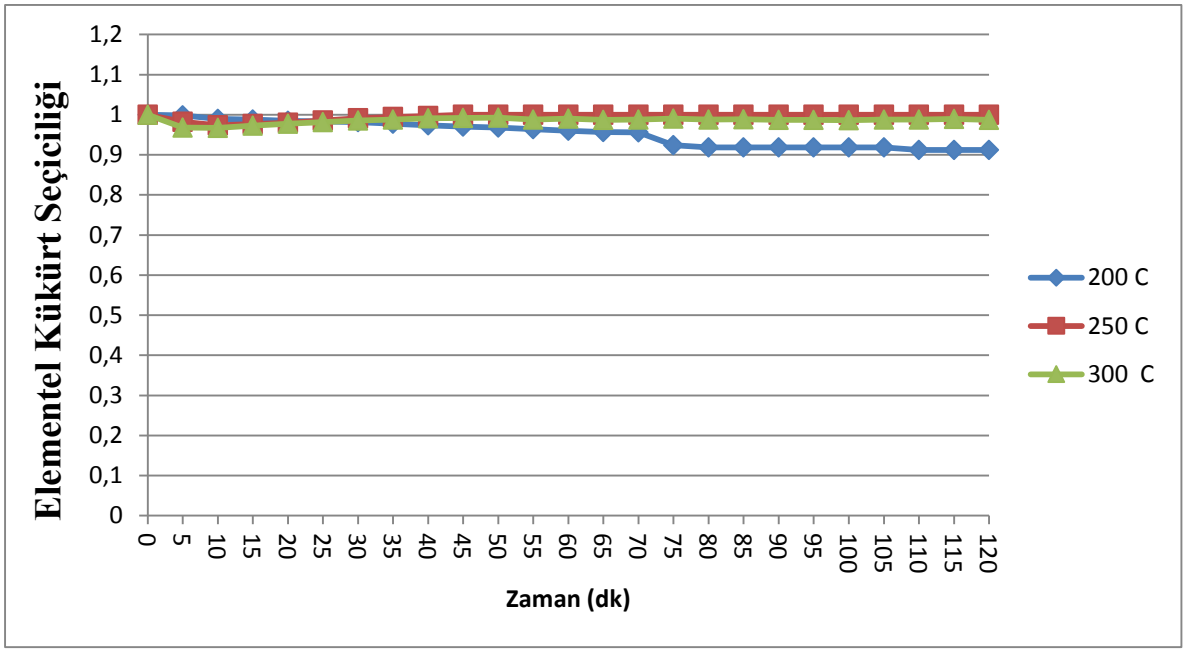
katalizörünü H_2S'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda kullanmışlar ve yüzey alanının düşük olduğunu belirtmişler **[12]**. Cr-O katalizörünün yüzey alanı 6,7 m^2/g çıkmıştır. Ayrıca reaksiyon sonrası yüzeyde kükürt birikmesi de aktiviteyi olumsuz etkilemiştir.

4.4. Cr2,7Ce1,3 Katalizörünün Farklı Reaksiyon Şartlarındaki Aktivite Testleri

Yaptığımız testler literatürde ideale yakın sıcaklık olarak tespit edilen 250°C'de ve stokiyometrik oranda gaz karışımı ile gerçekleştirilmiştir. Aktivite testlerini gerçekleştirdiğimiz katalizörlerden en yüksek H_2S dönüşümünü ve kükürt seçiciliğini Cr2,7Ce1,3 katalizörü göstermiştir. Sıcaklığın H_2S dönüşümüne ve kükürt seçiciliğine etkisini araştırmak amacıyla Cr2,7Ce1,3 katalizörünün farklı reaksiyon sıcaklıklarındaki (200°C, 250°C ve 300°C') aktivitesi test edilmiştir. Sıcaklığın aktivite üzerine etkisini araştırmak için yapılan test sonuçları Şekil 4.16. ve Şekil 4.17.'de verilmiştir.

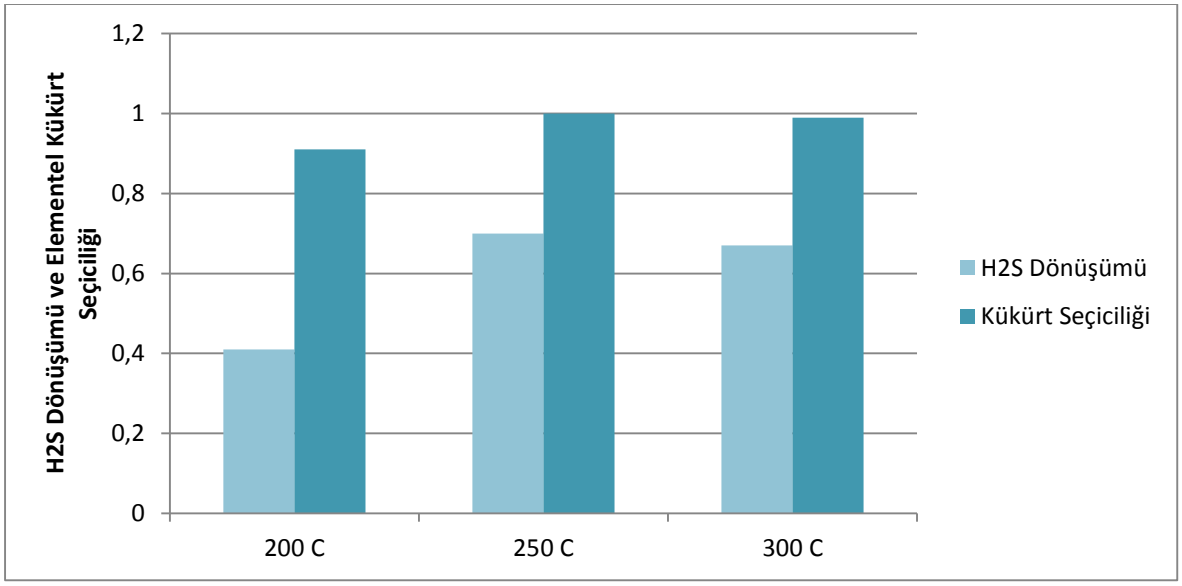


Şekil 4.16. Cr2,7Ce1,3 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki H_2S dönüşüm grafiği (O_2/H_2S=0,5)



Şekil 4.17. Cr2,7Ce1,3 Katalizörünün farklı sıcaklıklardaki kükürt seçiciliği grafiği (O_2/H_2S=0,5)

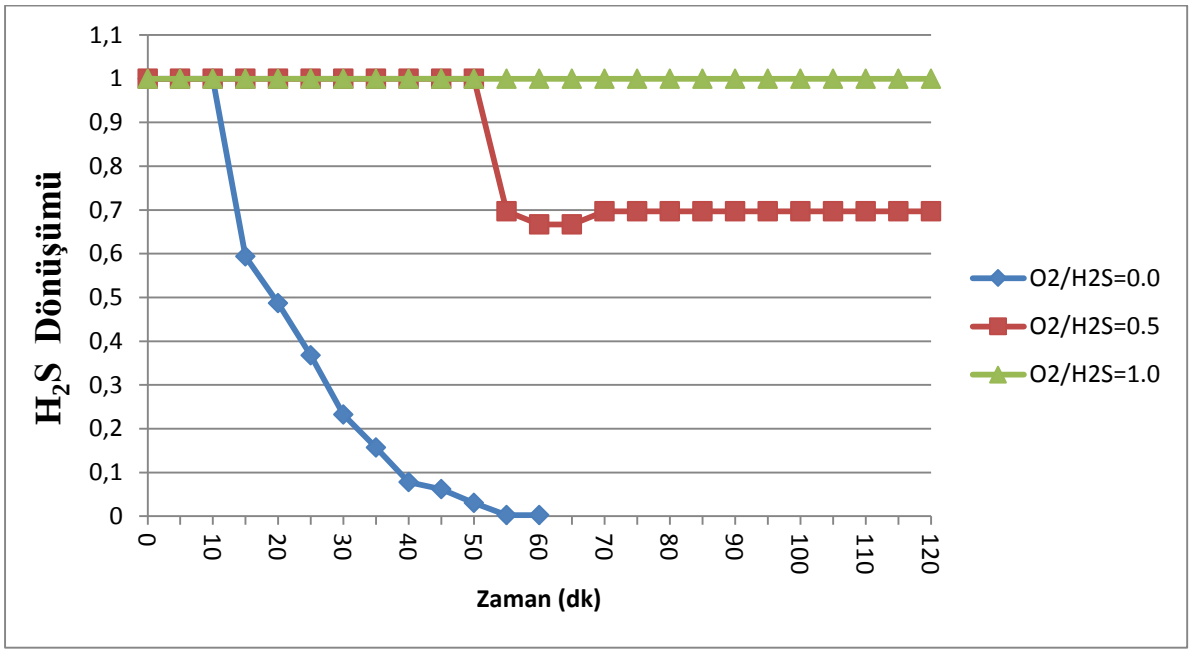
Şekil 4.16. ve 4.17. incelendiğinde H_2S'ün seçici katalitik oksidayonu ile elementel kükürt eldesi için kullanılan Cr2,7Ce1,3 katalizörünün 200°C sıcaklıkta H_2S dönüşümünün yaklaşık %40'larda 250 ve 300°C sıcaklıklarda ise yaklaşık %70 olduğu görülmüştür. Şekil 4.18. incelendiğinde kükürt seçiciliklerinin üç durumda da %90'nın üzerinde olduğu hatta 250 ve 300°C sıcaklıkta hemen hemen %100 olduğu görülmüştür.



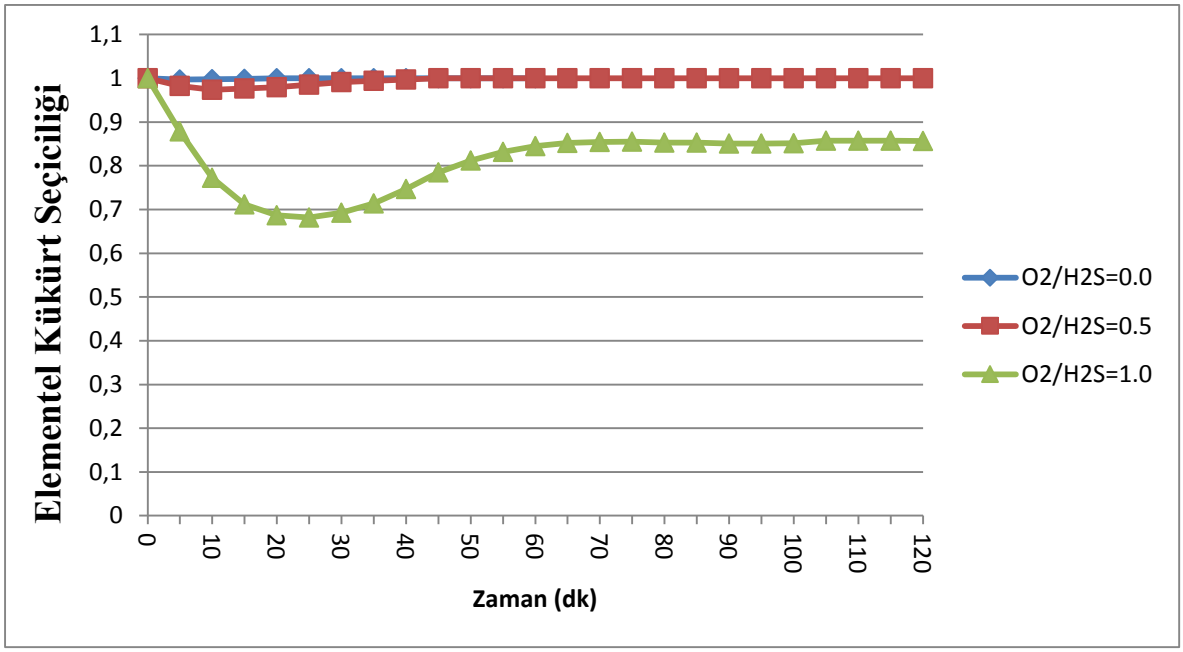
Şekil 4.18. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Cr2,7Ce1,3 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki H_2S dönüşüm ve kükürt seçicilikleri (O_2/H_2S=0,5)

Şekil 4.18' de görüldüğü gibi Cr2,7Ce1,3 katalizörü ile gerçekleştirilen reaksiyon test çalışmalarında 200°C'taki H_2S dönüşümü çok düşük çıkmıştır. Yine seçicilik de diğer sıcaklıklara göre düşük olmuştur. Yaşyerli ve arkadaşları Ce2V2 katalizörünü H_2S' ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda kullanmışlar ve düşük sıcaklıklarda katalizörün redoks yeteneğinin düşük olduğunu ifade etmişlerdir [16]. 200 °C sıcaklık seryum içerikli katalizörün redoks özelliğini olumsuz etkilediği ve kükürdün çiğlenme noktasına yakın bir sıcaklık olduğu için katalizör aktivitesini düşürdüğü düşünülmektedir.

H_2S'ün seçici katalitik oksidasyonu ile elementel kükürt eldesinde hazırlamış olduğumuz Cr2,7Ce1,3 katalizörü üzerinde gaz karışımının aktiviteye etkisini araştırmak için O_2/H_2S=0 (oksijensiz) ve O_2/H_2S=1 (aşırı oksijenli) olan ve sıcaklığın 250°C olduğu ortamda reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Oksijensiz ve aşırı oksijenli ortamda gerçekleştirilen reaksiyonların H_2S dönüşümü ve kükürt seçicilikleri sonuçları Şekil 4.19. ve Şekil 4.20.'de verilmiştir.



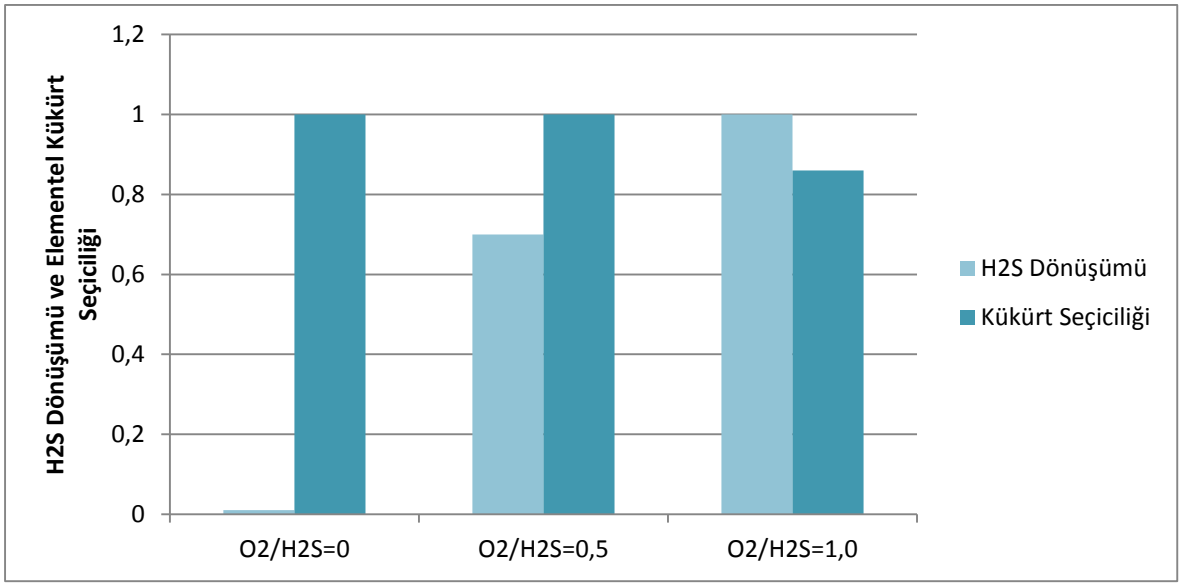
Şekil 4.19. Cr2,7Ce1,3 katalizörünün farklı gaz karışımlarındaki H_2S dönüşüm grafiği (250 °C sıcaklık)



Şekil 4.20. Cr2,7Ce1,3 katalizörünün farklı gaz karışımlarındaki kükürt seçiciliklerinin grafiği (250 ^{o}C sıcaklık)

Şekil 4.19. ve 4.20. incelendiğinde O_2/H_2S oranı 0 olduğunda yani oksijensiz ortamda test gerçekleştiğinde reaksiyonun 45 dakika gerçekleşebildiği görülmüştür ve H_2S dönüşümü %0'a düşmüştür. Bu süre boyunca katalizör yapısındaki oksijen ile H_2S gazının reaksiyona girdiği düşünülmektedir. O_2/H_2S oranı 1 olduğunda ise dönüşümün %100'e ulaştığı fakat seçiciliğin %86'lara düştüğü tespit edilmiştir. Seçiciliğin düşmesi sürekli SO_2 gazının açığa çıkması olmuştur. Bunun sebebi olarak da yan reaksiyonların gerçekleşmiş olabileceği düşünülmektedir. Reaksiyon 1.5'e göre oksijenin artması SO_2'in artmasına sebep olmakta, bu da seçiciliği düşürmektedir.

Şekil 4.21 de kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen Cr2,7Ce1,3 katalizörünün farklı besleme gazı oranlarındaki dönüşüm ve seçicilik sonuçlarının karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 4.21. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Cr2,7Ce1,3 katalizörünün farklı besleme oranlarındaki H_2S dönüşüm ve kükürt seçicilikleri (sıcaklık: 250 ^oC)

Şekil 4.21 incelendiğinde oksijen miktarının arttıkça H_2S dönüşümünün arttığı fakat kükürt seçiciliğinin düştüğü görülmüştür. Stokiyometrik oranın altında oksijen kullanıldığında reaksiyonun çok kısa sürede bittiği ve belli bir süre sonra H_2S dönüşümünün sıfır olduğu tespit edilmiştir.

4.5. Silika Destekli Cr ve Ce Katalizörlerinin Sonuçları ve Değerlendirilmesi

H_2S'ün seçici katalitik oksidasyonu ile elementel kükürt eldesi için kompleksleştirme metoduyla Cr-O, Cr3Ce, Cr2,7Ce1,3, Cr2Ce2 ve Cr2Ce2-EA katalizörleri hazırlanmış ve reaksiyon testleri gerçekleştirilmişti. Bu bölümde katalizörlerin yüzey alanını artırmak için Cr ve Ce metallerine bazı destek maddeleri sağlanmıştır. Kompleksleştirme metoduyla Cr2,7Ce1,3-SiO_2 sentezlenmiştir. Aynı zamanda daha önceden emdirme metoduyla sentezlenen Cr@SiO_2 ile Cr@MCM-41 katalizörleri de reaksiyon testine tabi tutulmuştur [25].

4.5.1. Silika destekli Cr ve Ce katalizörlerinin reaksiyon öncesi karakterizasyon çalışmaları sonuçları

Kompleksleştirme metoduyla sentezlenen Cr2,7Ce1,3-SiO_2 katalizörü ile emdirme metoduyla sentezlenen Cr@SiO_2 ve Cr@MCM-41 katalizörlerinin fiziksel ve yapısal

özelliklerini belirlemek için bazı karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Katalizörün yığın faz yapısını ve parçacık boyutunu belirlemek için XRD, metallerin atomik konsantrasyonlarının belirlenmesi için EDS analizi, yüzey alanlarının hesabı için tek nokta BET analizi ve yüzeyin kimyasal kompozisyonunu, faz geçişlerini belirlemek için SEM analizi yapılmıştır.

Silika destekli katalizörlerin enerji dispersif X-ışını spektroskopisi EDS ve BET yüzey alanı sonuçları;

Katalizörlerin sentezlenen mol oranlarıyla EDS sonucundaki mol oranlarını karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonuçları Çizelge 4.5' te görülmektedir. Sentezlenen katalizörlerin tek nokta BET yüzey alanları ve tanecik boyutları da hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçları Çizelge 4.5' te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Silika destekli Cr ve Ce katalizörlerinin EDS ve BET sonuçları

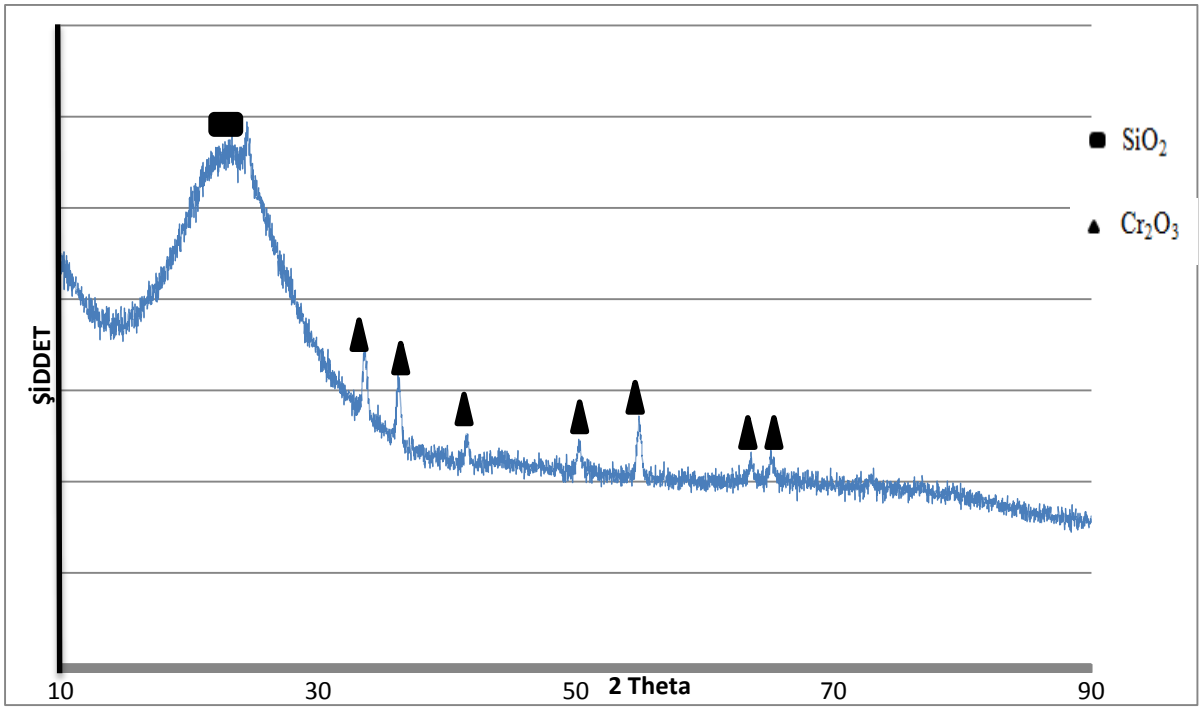
Katalizör	Kütlesel Metal Oranı	EDS ile Belirlenen Kütlesel Metal Oranı	BET Yüzey Alanı m^2/g	Kristal Boyutu, nm, (Scherrer eşitliği)
$Cr@SiO_2$ *	Cr/Si=0,06	Cr/Si=0,06	347	1,4
Cr@MCM-41*	Cr/Si=0,06	Cr/Si=0,05	663	---
Cr2,7Ce1,3-SiO_2	Cr/Si=0,06 Cr/Ce=2,00	Cr/Si=0,04 Cr/Ce=1,97	663	3,2

*Lisans araştırma projesi kapsamında çalışma gurubumuz tarafından sentezlenmiştir.

Çizelge 4.5. incelendiğinde katalizörlerdeki metallerin sentezlenen mol oranları ile EDS sonucu mol oranları birbirine yakındır. Bu da istenen metal oranlarının sağlanabildiğini göstermektedir.

Silika destekli katalizörlerin XRD ile yapı tayini;

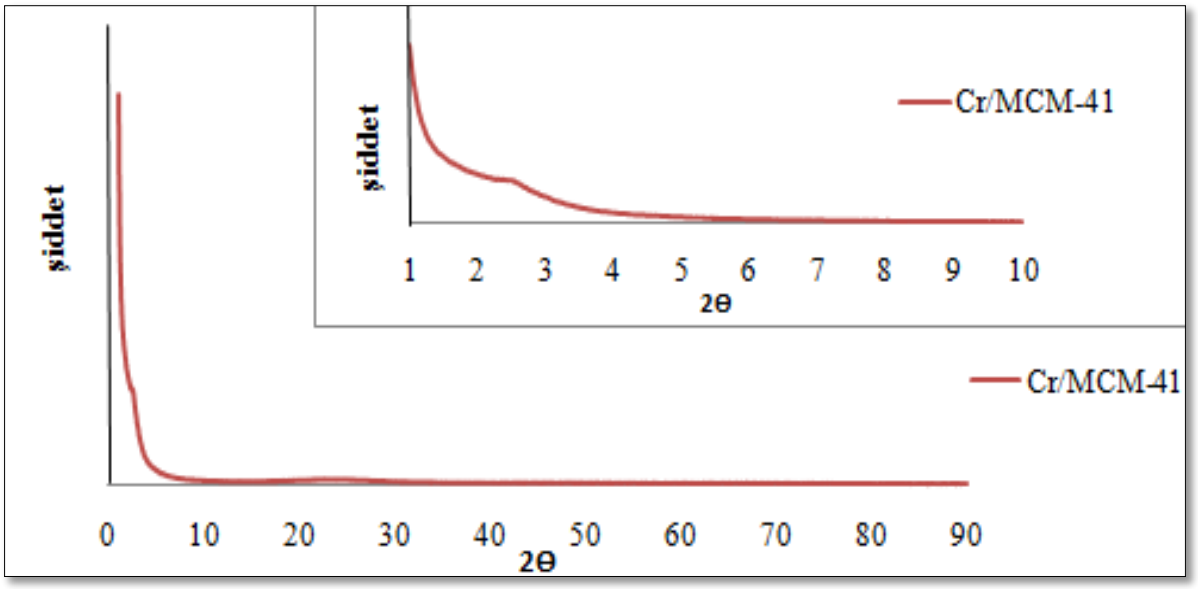
Katalizörlerin yığın faz yapısını belirlemek için XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.22'de $Cr@SiO_2$ katalizörüne ait XRD sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.22. Aktivite testi öncesi $Cr@SiO_2$ katalizörünün XRD sonuçları [26]

Şekil 4.22. incelendiğinde $Cr@SiO_2$ katalizörünün yapısında SiO_2 ve Cr_2O_3'e ait pikler görülmüştür.

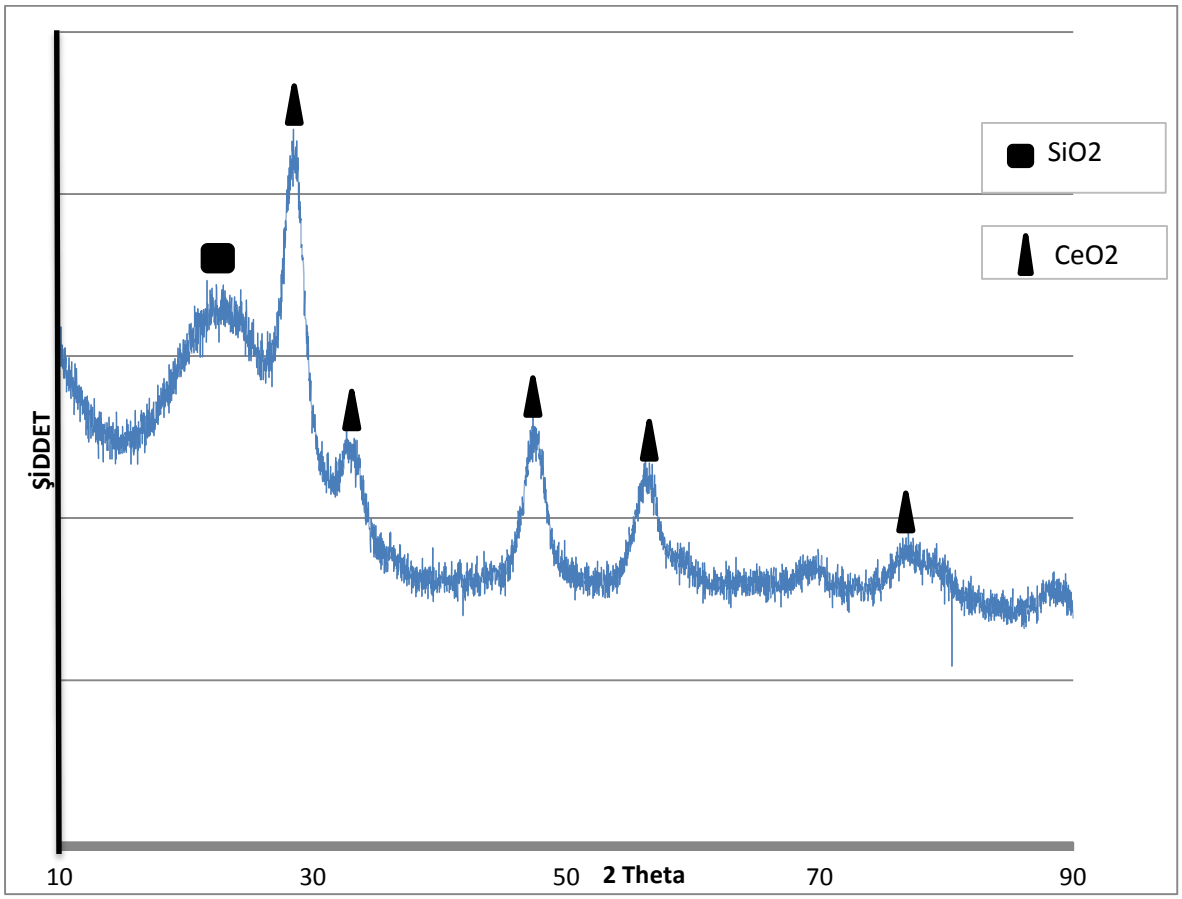
MCM-41 destek maddesinin üzerine krom emdirilerek hazırlanan katalizörün XRD sonuçları Şekil 4.23.' de verilmiştir.



Şekil 4.23. Aktivite testi öncesi Cr@MCM-41 katalizörünün XRD sonuçları [26]

Cr/MCM-41 katalizörünün X-ışını kırınım deseni değerleri, 2Θ açısının 1^0-10^0 ve 1^0-90^0 olduğu değerlerde şiddete karşı grafiğe geçirilmiştir. Grafikler incelendiğinde Cr metaline ait pik gözlenmemiştir. Metale ait pik gözlenmemesi, katalizör yapısında metalin amorf fazda bulunması ve yapıya iyi dağılmış olduğunu gösterir. Ayrıca metalin, analiz edilemeyecek kadar küçük boyutta olması ile de açıklanabilir [26].

Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen Cr2,7Ce1,3-SiO_2 katalizörüne ait XRD sonucu Şekil 4.24' te verilmiştir.



Şekil 4.24. Aktivite testi öncesi Cr2,7Ce1,3-SiO_2 katalizörünün XRD sonuçları

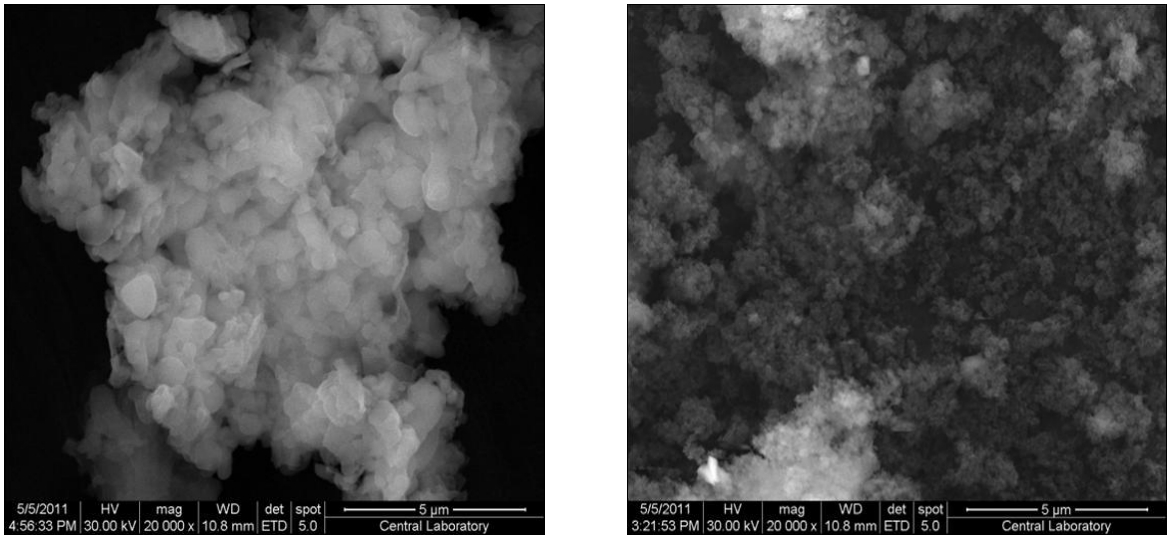
Şekil 4.24. incelendiğinde CeO_2 ve SiO_2 ait olan pikler tespit edilmiştir. CeO_2 ve SiO_2 bileşiklerine ait piklerin literatürle karşılaştırıldığı çizelge EK-6'da verilmiştir.

H_2S'ün seçici katalitik oksidasyonu ile elementel kükürt eldesi için destek maddesi kullanılarak sentezlenen katalizörlerin XRD sonuçları incelendiğinde; Cr@MCM-41 katalizöründe herhangi bir metal pikine rastlanmamıştır. Cr@SiO_2 katalizöründe SiO_2 piki

ve Cr_2O_3 piki gözlenmiştir. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen Cr2,7Ce1,3-SiO_2 katalizöründe ise yine SiO_2 piki ve CeO_2 piki gözlenmiştir.

SEM ile yüzey morfolojisi tayini;

Malzemenin yüzey morfolojisinin belirlenmesi amacıyla yapılan SEM analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuarı'nda Quanta 400F Field cihazında yapılmıştır.



a b

Resim 4.1. Emdirme yöntemiyle hazırlanan destekli katalizörlerin SEM görüntüleri a)Cr@MCM-41 katalizörüne ait SEM görüntüsü b) Cr@SiO_2 katalizörüne ait SEM görüntüsü [26]

SEM fotoğrafları incelendiğinde morfolojik yapının düzgün olduğu gözlenmiştir. Her iki SEM fotoğrafında da malzemelerin gözenekli yapıda oldukları görülmektedir. Cr/SiO2 için SEM fotoğrafına bakıldığında Cr-MCM-41'e göre daha bulutsu yapıda olduğu görülmektedir [26].

4.5.2. Silika destekli Cr ve Ce katalizörlerinin reaksiyon test çalışmaları ve sonuçları

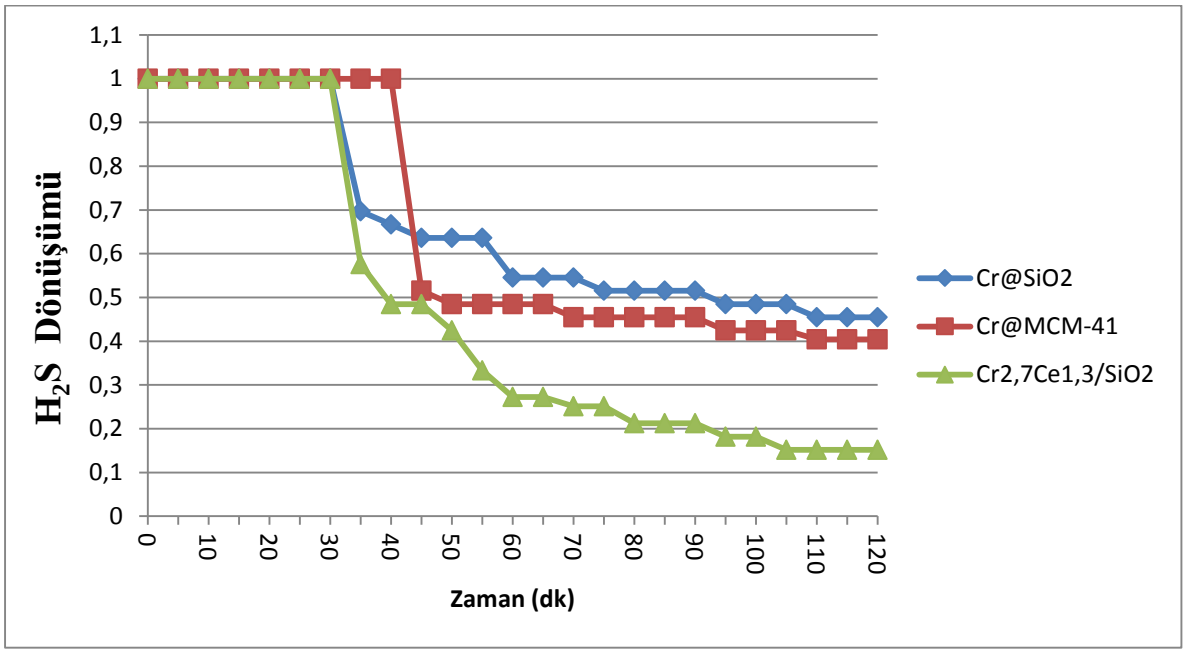
Yüksek lisans tez çalışması kapsamında H_2S'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda kullanılmak üzere yüksek H_2S dönüşümü ve elementel kükürt seçiciliği veren katalizörler geliştirmek amaçlanmıştır.

Seçici Katalitik Oksidasyon Reaksiyonu (Eşitlik 1.3);

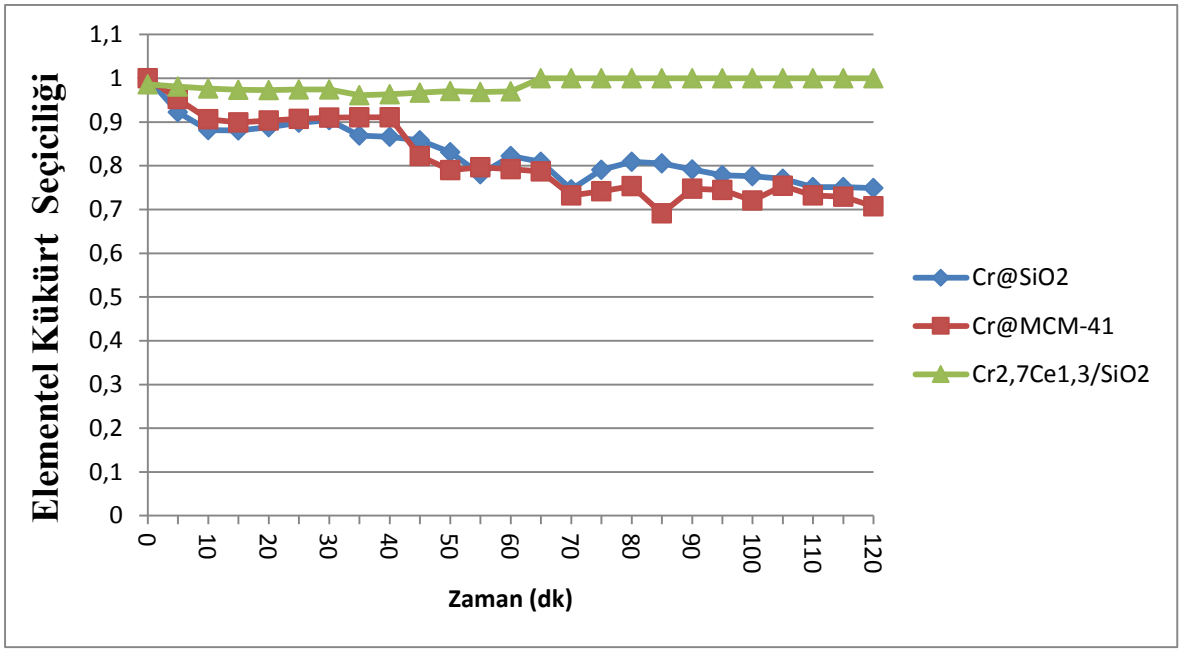
$$H_2S + 1/2\ O_2 \longrightarrow 1/n\ S_n + H_2O$$

Bu amaç doğrultusunda kompleksleştirme yöntemiyle CrO, Cr3Ce, Cr2,7Ce1,3, Cr2Ce2 ve Cr2Ce2-EA katalizörleri hazırlanmıştı. Bu katalizörlerin bazılarına destek maddesi eklenerek reaksiyon aktiviteleri incelenmiştir. Bu amaçla kompleksleştirme metoduyla Cr2,7Ce1,3-SiO_2 katalizörü sentezlenmiştir. Emdirme metoduyla hazırlanmış Cr@SiO_2 ve Cr@MCM-41 katalizörleri de kullanılmıştır.

Silika destekli Cr ve Ce içerikli katalizörler 250°C'de ve O_2/H_2S oranın 0,5 olduğu durumda 120 dakika boyunca katalitik teste tabi tutulmuştur. Bu test sonucunda H_2S dönüşümü ve kükürt seçicilikleri hesaplanmış ve karşılaştırma grafikleri çizilmiştir. Şekil 4.25. ve 4.26.' de SiO_2 destekli bu üç katalizörün H_2S dönüşümü ve kükürt seçicilikleri sonuçları verilmiştir.



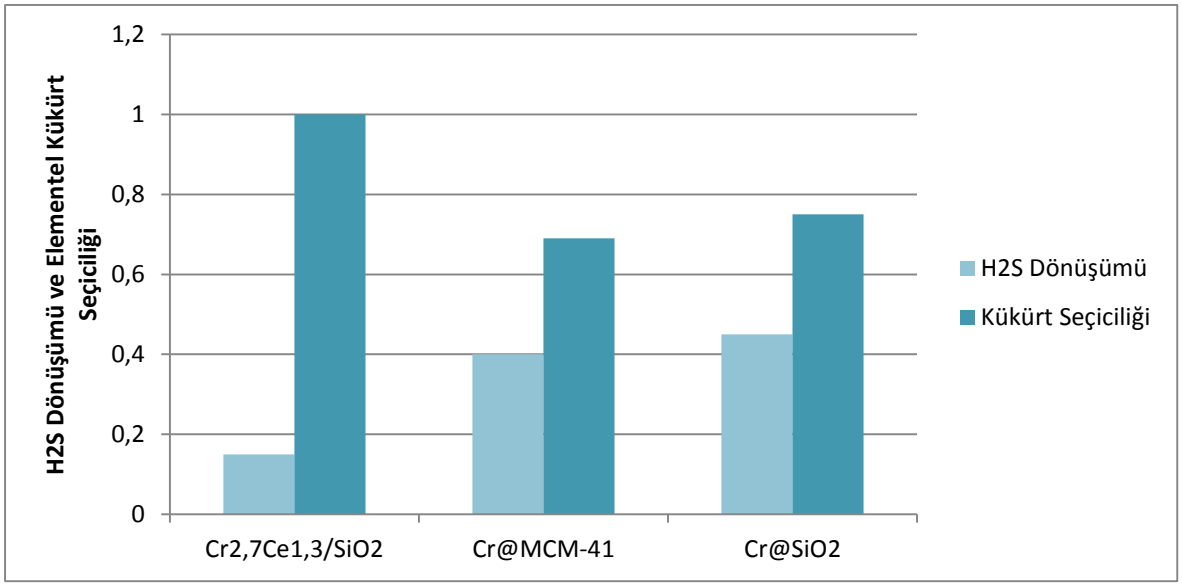
Şekil 4.25. SiO_2 destekli Cr ve Ce katalizörlerinin H_2S dönüşümlerinin zamanla değişimi (250 °C, O_2/H_2S:0,5)



Şekil 4.26. SiO_2 destekli Cr ve Ce katalizörlerinin kükürt seçiciliklerinin zamanla değişimi (250 ^oC, O_2/H_2S:0,5)

120 dakika sonunda Cr@SiO_2 katalizörünün H_2S dönüşümü yaklaşık olarak %45, kükürt seçiciliği ise %75 civarında olmuştur. Emdirme metoduyla hazırlanan Cr@MCM-41 katalizörünün aynı şartlardaki H_2S dönüşümü yaklaşık olarak %40, kükürt seçiciliği ise %69 olmuştur. Bir önceki çalışmada en yüksek H_2S dönüşümü ve kükürt seçiciliğini elde ettiğimiz Cr2,7Ce1,3 katalizörüne SiO_2 desteği sağlanarak elde ettiğimiz Cr2,7Ce1,3-SiO_2 katalizörünün H_2S dönüşümü de yaklaşık olarak %15, kükürt seçiciliği ise %100 olmuştur.

Şekil 4.27.' da bu üç katalizörün H_2S dönüşüm ve kükürt seçiciliklerinin karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 4.27. SiO_2 destekli Cr-Ce katalizörlerinin H_2S dönüşüm ve kükürt seçicilikleri (250 ^oC, O_2/H_2S:0,5)

Şekil 4.27 incelendiğinde $Cr@SiO_2$ katalizörünün H_2S dönüşümü diğerlerine göre daha fazla çıkmıştır. Kükürt seçicilikleri incelendiğinde ise Cr2,7Ce1,3-SiO_2 katalizörünün diğer iki katalizörden çok daha fazla çıkarak %100 olmuştur. Cr-O katalizörünün aktivitesi silika destekli krom içerikli katalizörlerle hemen hemen aynı olmuştur. Fakat Cr2,7Ce1,3 katalizörüne silika desteği sağladığımızda yüzey alanının artmasına rağmen aktivite düşmüştür. Bunun sebebinin yapıdaki krom miktarının diğer katalizörlere göre daha az olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. $Cr@SiO_2$ ve Cr@MCM-41'deki krom miktarı kütlece %30 iken, Cr2,7Ce1,3-SiO_2 katalizörünün krom içeriği kütlece %10'dur.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada H_2S'ün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda kullanılmak üzere kompleksleştirme yöntemiyle Cr-O, Cr3Ce, Cr2,7Ce1,3, Cr2Ce2, Cr2Ce2-EA ve Cr2,7Ce1,3-SiO_2 katalizörleri sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla XRD, SEM, EDS, BET yüzey alanı analizleri gerçekleştirilmiştir. Sentez ve karakterizasyon işlemi gerçekleştirilen katalizörlerin H_2S'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonundaki aktiviteleri dolgulu kolon reaktör sisteminde incelenmiştir. Çalışma kapsamında besleme gaz karışımının, reaksiyon sıcaklığının ve katalizör yapısındaki metal oranının katalitik aktivite üzerine etkileri incelenmiştir. Reaksiyon sonrası gerçekleştirilen XRD, EDS ve BET yüzey alanı analizleri ile katalitik aktivite sonuçları yorumlanmaya çalışılmıştır. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Sentezlenen katalizörlerin yüzey alanları dikkate alındığında, desteksiz olarak kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerden en yüksek yüzey alanı 42,1 m^2/g ile eş molar oranda hazırlanan Cr2Ce2 katalizörüne ait olduğu tespit edilmiştir. Destekli katalizörlerin yüzey alanları beklenildiği gibi oldukça yüksek çıkmıştır.
- EDS analizleri, katalizör yapısındaki metallerin yapıya istenilen oranlarda yerleştirildiğini göstermiştir.
- XRD analiz sonuçları incelendiğinde Cr-Ce katalizörlerinde CeO_2 ve Cr_2O_3 pikine, sadece Cr içeren katalizörde Cr_2O_3 pikine rastlanmıştır. Destekli malzemelerde ise SiO_2 piki tespit edilirken, Cr@MCM-41 katalizöründe sadece MCM-41'in karakteristik piki gözlenmiştir.
- Hazırlanan katalizörler 250°C sıcaklık ve O_2/H_2S: 0,5 şartlarında sonuçları incelenmiştir. En yüksek dönüşüm ve seçicilik Cr/Ce:2 oranında olan Cr2,7Ce1,3 katalizörü üzerinde elde edilmiştir. Silika destekli katalizörlerde de en yüksek dönüşüm Cr@SiO_2 katalizöründe elde edilirken, en yüksek seçicilik Cr2,7Ce1,3-SiO_2 katalizöründe elde edilmiştir. Bu üç katalizör karşılaştırıldığında ise en yüksek dönüşüm ve seçicilik kompleksleştirme metoduyla sentezlenen Cr2,7Ce1,3 katalizöründe elde edilmiştir.
- Sentez yönteminin aktiviteye etkisinin tespiti için Cr2,7Ce1,3 katalizörünün birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış olanı aynı şartlarda reaksiyon testine tabi

tutulmuştur. Kompleksleştirme yöntemine göre hem H_2S dönüşümü hem de kükürt seçiciliği düşük çıkmıştır.

- Sentezlenen katalizörlerden Cr2,7Ce1,3 katalizörü çalışma şartları göz önüne alındığında en yüksek aktiviteyi sergileyen katalizör olarak ön plana çıkmıştır. Bu katalizörü 200°C sıcaklıkta reaksiyona tabi tutulduğunda H_2S dönüşümü ve elementel kükürt seçiciliği düşmüştür. Reaksiyon sıcaklığını 300°C'ye çıkarttığımızda ise H_2S dönüşümü ve elementel kükürt seçiciliği hemen hemen aynı kalmıştır.
- Cr2,7Ce1,3 katalizörünün farklı besleme gaz oranlarında reaksiyon testleri gerçekleştirilmiştir. Oksijensiz ortamda gerçekleştirilen reaksiyonda sisteme gönderilen H_2S 45.dakika sonunda reaktörü tamamen terk etmiştir. O_2/H_2S: 1,0 olduğunda ise dönüşümün %100 çıktığı seçiciliğin de %86'ya düştüğü tespit edilmiştir.
- Kompleksleştirme yöntemi sırasında çözücü olarak etil alkolün kullanılması büyük oranda zaman ve enerji tasarrufu sağlarken sonuçlara olumsuz bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

Özellikle petrol rafinerileri ve kömür gazlaştırma proseslerinden yan ürün olarak ortaya çıkan H_2S gazı Claus Proses'lerinde tam olarak giderilememektedir. Yasal zorunlulukların getirdiği yükümlülükler ve kar oranının artırılmak istenmesinden dolayı H_2S gazının tamamına yakını giderilmek istenmektedir. Bu yüzden H_2S seçici katalitik oksidasyon reaktörleri prosese entegre edilmektedir. Bu sayede H_2S gazının tamamına yakını giderilebilmektedir. Buradaki en önemli unsur seçici oksidasyon reaksiyonunda yüksek aktivite ve karalılık gösteren katalizörlerin geliştirilmesidir. Gerçekleştirilen çalışmada özellikle kompleksleştirme metoduyla sentezlenen Cr2,7Ce1,3 katalizörünün üzerinde değişiklik yaparak daha iyi sonuçlar elde edilebileceği düşünülmektedir.

H_2S'ün seçici katalitik oksidasyonuyla ilgili gerçekleştirilecek çalışmalara bazı öneriler getirilebilir.

- Petrol rafinerilerinde kullanılan Claus Prosesinin beslemesinde asit gaz denilen ve içerisinde ağırlıklı olarak NH_3, hidrokarbon çeşitleri ve H_2S gaz karışımı kullanılmaktadır [26]. Petrol rafinerilerindeki bu asit gaza uygun karışım hazırlanarak sentezlediğimiz katalizörlerin reaksiyon testi gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

1. Shin, M.Y., Nam, C.M, Park, D.W., Chung, J.S. (2001). Selective oxidation of H_2S to elemental sulfur over VO_x/SiO_2 and V_2O_5 catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 211, 213–225.

2. Tüpraş Kırıkkale Rafineri Müdürlüğü, (1993). 1825 Eski Kükürt Ünitesi İşletme El Kitabı, Kırıkkale.

3. Eslek, D.D., Yasyerli, S. (2009). Selectivity and stability enhancement of iron oxide catalyst by ceria incorporation for selective oxidation of H_2S to sulfur. Industrıal & Engineering Chemıstry Research, 48, 5223–5229.

4. Zhang, X., Dou, G., Wang, Z., Li, L., Cavani, F., Wang, Y., Wang, H. (2013). Selective catalytic oxidation of H_2S over iron oxide supported on alümina-intercalated laponite clay catalysts. Journal of Hazardous Materials, 260, 104-111.

5. Bineesh, K., Kim, M., Lee, G.H., Selvaraj, M., Park, D.W. (2013). Catalytic performance of vanadia-doped alümina-pillared clay for selective oxidation of H_2S. Applied Clay Science, 74, 127-134.

6. Fang, H., Zhao, J., Fang, Y., Huang, J., Fang, Y. (2013). Selective oxidation of hydrogen sulfide to sulfur over activated carbon-supported metal oxides. Fuel, 108, 143-148.

7. Carmona, A.R., Soriano, M.D., Nieto, J.M.L., Jones, D.J., Jimenez, J.J., Lopez, A.J., Castellon, E.R. (2013). Iron-containing SBA-15 as catalyst for partial oxidation of hydrogen sulfide. Catalysis Today, 210, 117-123.

8. Bineesh, K., Kim, M., Lee, G.H., Selvaraj, M., Hyun, K., Park, D.W. (2012). Production of elementel sulfur and ammonium thiosulfate by theoxidation of H_2S containing water vapor and ammonia over V/Zr-PILC catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 1845-1850.

9. Ledoux, M.J., Huua, C.P., Keller, N., Nougayrède, J.B., Poncet, S.S., Bousquet, J. (2000). Selective oxidation of H_2S in Claus tail-gasover SiC supported NiS_2 catalyst. *Catalysis Today*, 61, 157–163.

10. Shin, M.Y., Park, D.W., Chung, J.S. (2001). Development of vanadium-based mixed oxide catalysts for selective oxidation of H_2S to sulfur. *Applied Catalysis B: Environmental*, 30, 409–419.

11. Chun, S.W., Jang, J.Y., Park, D.W., Woob, H.C., Chung, J.S. (1998). Selective oxidation of H_2S to elemental sulfur over TiO_2/SiO_2 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 16, 235–243.

12. Uhm, J.H., Shin, M.Y, Zhidong, J.,Chung, J.S. (1999). Selective oxidation of H_2S to elemental sulfur over chromium oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 22, 293–303.

13. Bineesh, K.V., Cho, D.R., Kim, S.Y., Jermy, B.R., Park, D.W.(2008). Vanadia-doped titania-pillared montmorillonite clay for the selective catalytic oxidation of H_2S. *Catalysis Communications*, 9, 2040–2043.

14. Shin, M.Y., Park, D.W., Chung, J.S. (2000). Vanadium-containing catalysts for the selective oxidation of H_2S to elemental sulfur in the presence of excess water. *Catalysis Today*, 63, 405-411.

15. Kim, M., Ju, W.D., Kim, K.H., Park, D.W., Hong, S.S. (2006). Selective oxidation of hydrogen sulfide to elemental surfur and ammonium thiosulfate using VO_x/TiO_2 catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 159,225–228.

16. Yasyerli, S., Dogu, G., Dogu, T. (2006). Selective oxidation of H_2S to elemental sulfur over Ce–V mixed oxide and CeO_2 catalysts prepared by the complexation technique. *Catalysis Today*, 117, 271–278.

17. Kalinkin, P., Kovalenko, O.,Lapina, O., Khabibulin, D., Kundo, N. (2002). Kinetic peculiarities in the low-temperature oxidation of H_2S over vanadium catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 178, 173–180.

18. Park , D.W., Park , B.K., Park, D.K, Woo, H.C. (2002). Vanadium-antimony mixed oxide catalysts for the selective oxidation of H_2S containing excess water and ammonia. *Applied Catalysis A: General*, 223, 215–224.

19. Chung, J.S., Paik, S.C., Kim, H.S., Lee, D.S., Nam, I.S. (1997). Removal of H_2S and/or SO_2 by catalytic conversion technologies. *Catalysis Today*, 35, 37-43.

20. Yasyerli, S., Dogu, G., Ar, I. (2001). Activities of copper oxide and Cu-V and Cu-Mo nixed oxides for H_2S removal in the presence and absence of hydrogen and predictions of a deactivation model. *Industrial and engineering Chemistry Research*, 40, 5206-5214.

21. Eslek Koyuncu, D.D. (2008). *Hidrojen sülfürün elementel kükürde seçici oksidasyonu için Ni, V, Ce içeren katalizörlerin geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 39

22. Taşdemir, H.M. (2014). *H2S'ün uzaklaştırılması için katalizör/sorbent geliştirilmesi,* Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

23. Yasyerli, S., Dogu, G., Ar, İ., Dogu, T. (2004). Dynamic analysis of removal and selective oxidation of H_2S to elemental sulfur over Cu–Vand Cu–V–Mo mixed oxides in a fixed bed reactor. *Chemical Engineering Science*, 59, 4001 – 4009.

24. Perry, R.H., Green, D.W., Maloney, J.O. (1999). Perry's Chemical Engineers'Handbook (7. Basım), New York: McGraw-Hill.

25. Muştu, H., (2011). *MCM-41 ve SiO_2 destekli Cr-Zr metallerini içeren katalizörlerin sentezlenmesi,* Lisans Araştırma Projesi, Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği, Ankara.

26. Tüpraş Kırıkkale Rafineri Müdürlüğü, (2007). 1875 Yeni Kükürt Ünitesi İşletme El Kitabı, Kırıkkale.

EKLER

EK-1. Scherrer eşitliği ile tanecik boyutu hesaplanması

$$\tau = \frac{n.\lambda}{\beta.cos\theta}$$

n: Şekil faktörü (yaklaşık 0,89)

λ: X ray dalga boyutu (nm)

β: Maksimum intensity (FWHM)

θ: Kırınım Açısı (2θ'nın yarısı) (radyan)

Cr2Ce2 katalizörü için Scherrer eşitliğinden CeO_2 bileşiğinin tanecik boyutunun hesaplanması;

λ = 1,5406 ^{o}A

$1^{o} = \pi/180$

β = 1,123^{o}

θ = 14,23^{o}

$$\tau = \frac{0{,}89 * \frac{1{,}5406\ A * 1\ nm}{10\ A}}{1{,}123 * \frac{\pi}{180} * \cos(14{,}23 * \frac{\pi}{180})}$$

τ = 6,977 nm

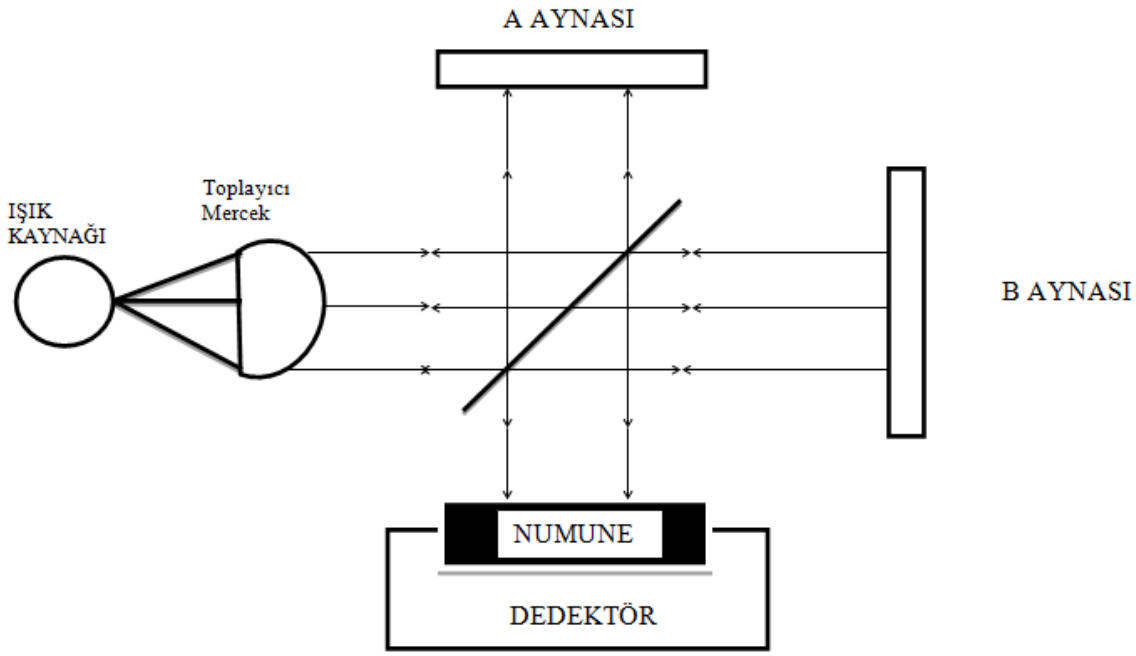
EK-2. FT-IR cihazının çalışma prensibi

Bütün spektral ölçümlerde olduğu gibi kızılötesi spektrofotometrelerinde de aynı prensipler geçerlidir. Tipik bir kızılötesi spektrofotometresinin bölümlerini şu şekilde gösterebiliriz;

Işık kaynağı ⟶ Numune ⟶ Monokromatör ⟶ Dedektör ⟶ Kaydedici

Monokromatörler yardımıyla dalgaboylarını seçerek ölçümün yapıldığı spektrofotometrelerde herhangi bir anda sadece seçilen dalga boyundaki spektroskobik bilgi toplanmaktadır. Bu dalga boyunun dışındaki bölgede bulunan bilgilerden ise o anda yararlanılamaz. Ancak dalga boyunun bir değerden bir değere değiştirilmesi ile yani dalga boyu taraması ile tüm dalga boylarındaki bilgiler çeşitli zamanla toplanır ve böylece frekans ölçekli absorpsiyon spektrumu elde edilir. Spektrofotometrelerde, bazı özel yöntemler kullanılarak tüm frekanslardaki bilgileri aynı anda elde etmek de mümkündür. Bu tür spektrofotometrelerde, monokromatör kullanılmaz ve ışık kaynağından gelen tüm frekansların örnek ile aynı Anda etkileşmesi sağlanır. Böylece tüm frekansları kapsayan bu bilgilerin zamanla değişimi izlenir. Bir başka tanımla bu tür uygulamada spektrum taramalı yöntemde olduğu gibi frekans ölçeği yerine zaman ölçeğinde elde edilir. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler *interferogram* adını alır. İnterferogram, alışılan absorpsiyon spektrumunun *Fourier* transformudur. Alette bulunan bir bilgisayarda *ters Fourier transformu* adını alan bir matematiksel işlemle interferogram frekans ölçeğindeki bilgilere dönüştürülür. Böylece alışılan türdeki absorpsiyon spektrumu elde edilmiş olur. Bilgisayarın bir başka rolü de, zaman ölçeğindeki spektrumu birçok kez elde etmek, bu bilgiyi belleğinde biriktirmek ve böylece toplam sinyalin elektronik gürültüden bağımsız bir şekilde ölçümünü sağlamaktır. Elektronik gürültü sinyali, gelişigüzel bir sinyal olduğu için bu sinyalin birbiri üzerinden eklenmesi gürültüyü artırmaz, gürültü her eklemede kendi kendini telafi eder. Spektrum sinyali ise, gelişigüzel bir sinyal olmadığı için birbiri üzerine eklenir ve gürültüye göre daha belirgin bir biçimde elde edilir. Böylece yöntem daha duyarlı hale getirilmiş olur. Fourier transformlu spektrofotometrelerde, *Michelson interferometresi* adı verilen ve Şekil 2.1' de gösterilen bir düzenek kullanılır.

EK-2. (Devam) FT-IR cihazının çalışma prensibi



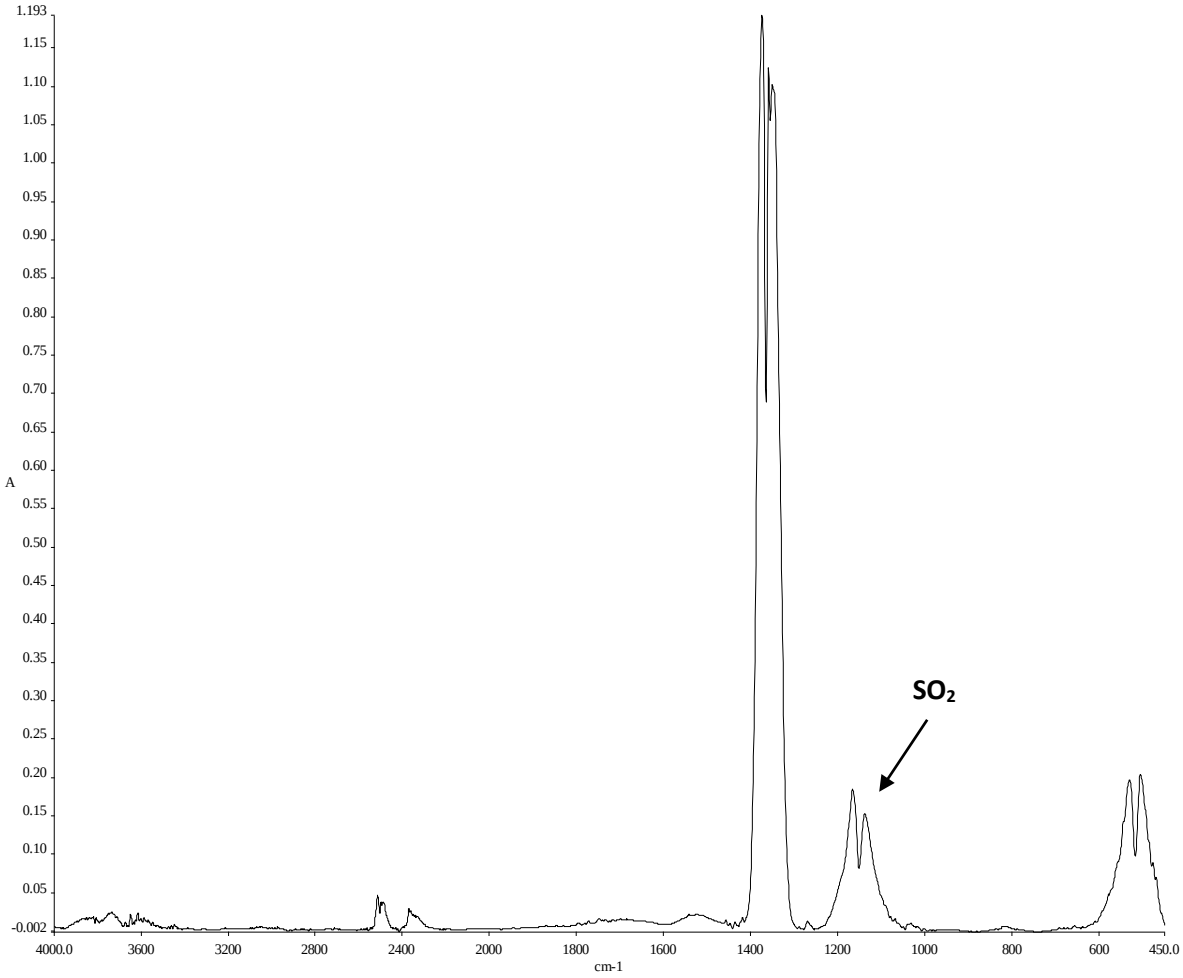
Şekil 2.1. Michelson İnterferometresi

Işın demeti, bu düzeneğin ortasına yerleştirilen yarı geçirgen bir yüzey yardımıyla şiddetleri birbirine eşit iki demete ayrılır. Bu ışınlardan birisi A ile gösterilen sabit aynaya kadar yol alır ve buradan yansıyarak örneğe ulaşır. Işığın öteki kısmı belli bir frekansla titreşen ve yerini periyodik olarak değiştiren hareketli bir B aynasından yansıyarak örnekle etkileşir. Böylece örneğe ulaşmadan önce, ışığın A aynasından yansıyan demeti sabit bir yol, B aynasından yansıyan demeti ise değişken bir yol almış olur. A ve B aynalar ından yansıyarak örneğe ulaşan iki ışın demetinin aldıkları yollar birbirine eşit ise, iki ışın arasında yapıcı bir girişim olur ve dalga kuvvetlenir. Bu iki demetin yol farkı λ/2 ise, yani B aynası ilk konumuna göre λ/4kadar öteye gitmişse, aralarında bozucu bir girişim olur ve dalga tamamen söner. B aynasının ilk konumundan λ/2kadar öteye gitmesi ise, iki ışının yol farkının λ kadar olmasını sağlar ve bu durumda da yapıcı bir girişim ortaya çıkar, λ dalgaboyundaki ışık kuvvetlenir. Michelson interferometresi ışığı detektöre 2vυ frekansı ile ulaştırır. Bu frekansa interferogram frekansı, f, denir. f, infrared ışınının frekansı, λ , ile orantılıdır. Burada v, hareketli aynanın hızı (cm/s), λ ise dalga sayısıdır. 0,01 cm/s ile 10 cm/s arasındaki bir hızla hareket ettirilen B aynasını her bir konumu için belli bir dalga

EK-2. (Devam) FT-IR cihazının çalışma prensibi

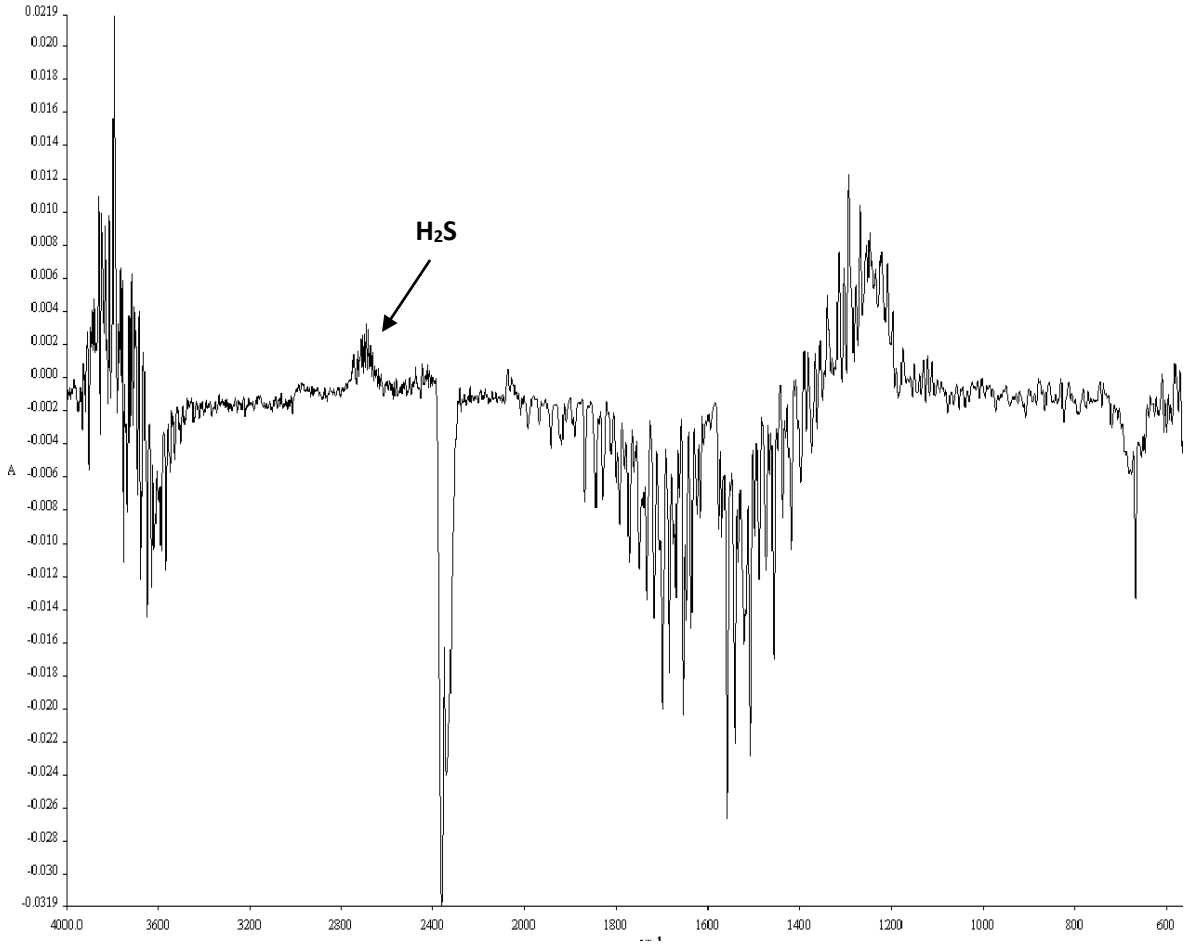
sayısına sahip infrared ışını, bu eşitliği sağlayarak ve yapıcı bir girişim yaparak örneğe ulaşır. Örnek, herhangi bir veya birkaç dalgaboyundaki ışığı absorpluyorsa o dalgasayılarındaki ışığın şiddeti azalır. Bu bilgi birbiriyle örtüşen bir dizi dalga içinde saklı kalır. Ancak ters Fourier transformu işleminden sonra ışığın şiddetinin azaldığı dalgasayısı, yani absorpsiyon spektrumu ortaya çıkar. Tipik bir interferometre için yukarıdaki eşitlikle verilen modülasyon farkı birkaç yüz Hz olduğundan, Fourier transformlu aletlerde hızlı infrared dedektörlerinin kullanılması gerekir. Bu bakımdan Fourier transformlu spektrofotometrelerde hızlı sinyal üreten piroelektrik dedektörler kullanılır [20].

EK–3. Reaksiyon sonrası FTIR analizinde gözlenen H_2S, SO_2 ve H_2O bileşiklerine ait örnek FTIR pikleri



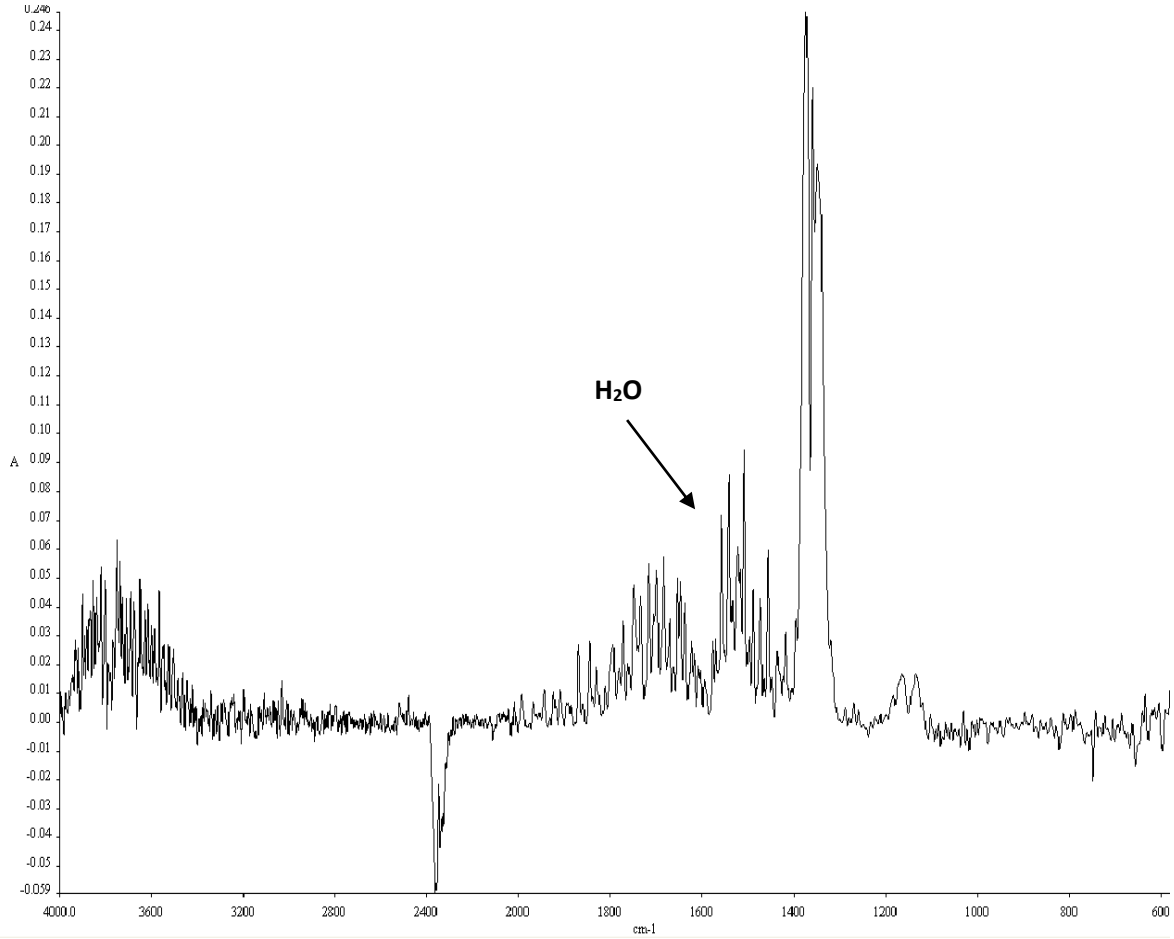
Şekil 3.1. SO_2 bileşiğine ait örnek FTIR piki [21].

EK–3. (Devam) Reaksiyon sonrası FTIR analizinde gözlenen H_2S, SO_2 ve H_2O bileşiklerine ait örnek FTIR pikleri



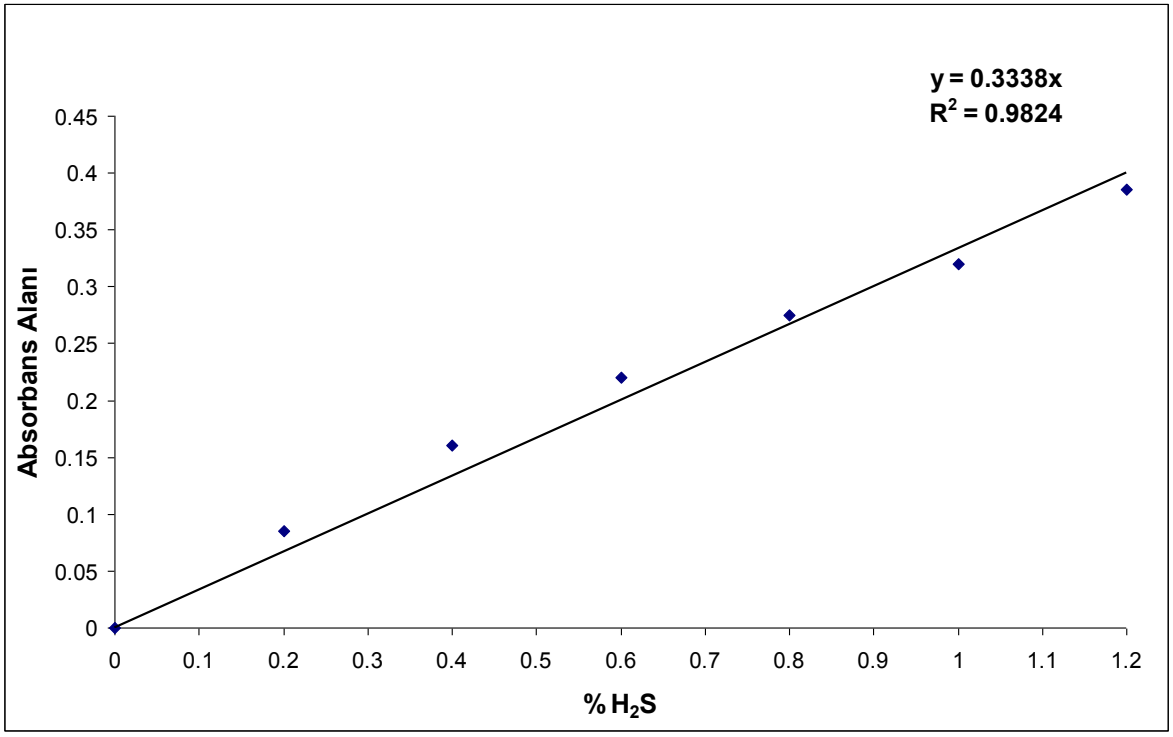
Şekil 3.2. H_2S bileşiğine ait örnek FTIR piki [21].

EK–3. (Devam) Reaksiyon sonrası FTIR analizinde gözlenen H_2S, SO_2 ve H_2O bileşiklerine ait örnek FTIR pikleri

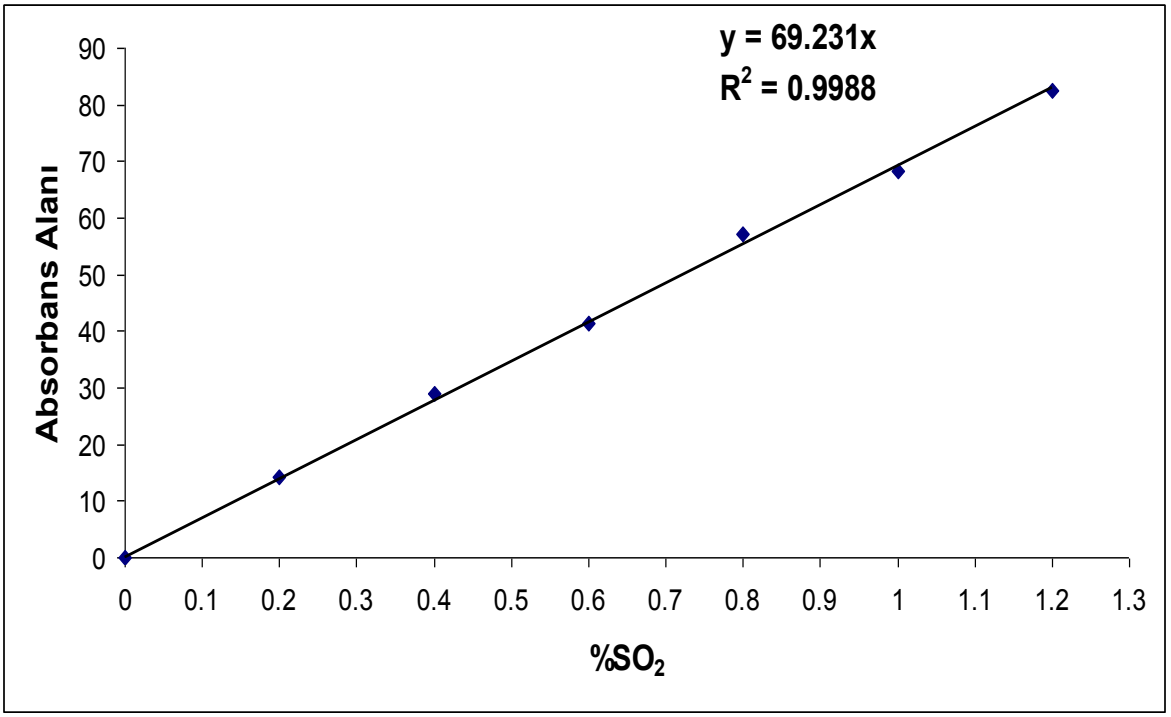


Şekil 3.3. H_2O bileşiğine ait örnek FTIR piki [21].

EK-4. H_2S ve SO_2 gazlarının kalibrasyon grafikleri

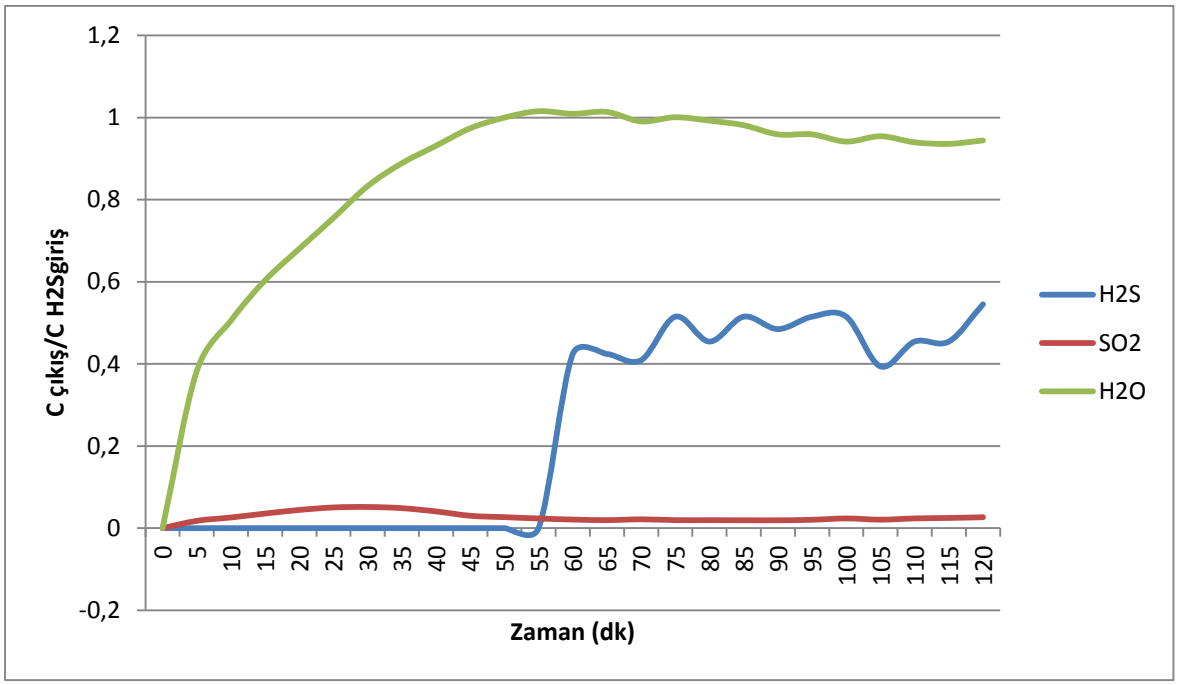


Şekil 4.1. H_2S gazının kalibrasyon grafiği [22]

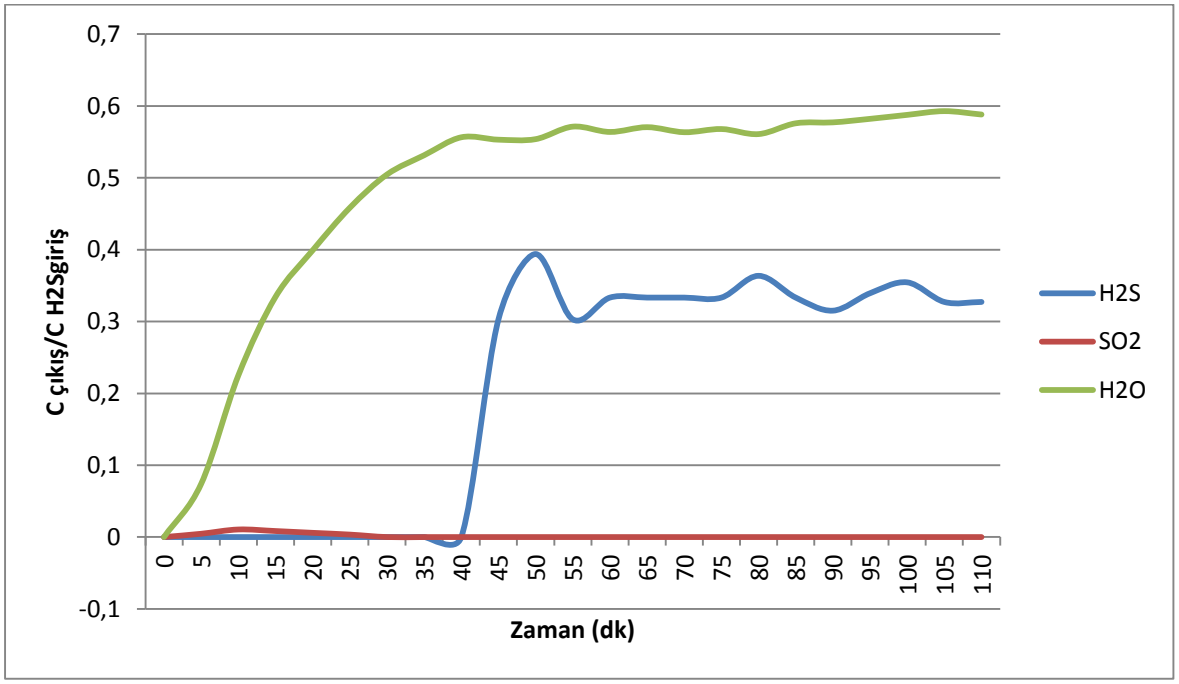


Şekil 4.2. SO_2 gazının kalibrasyon grafiği [22]

EK-5. Katalizörlerin H_2S, SO_2 ve H_2O çıkış konsantrasyonları grafikleri

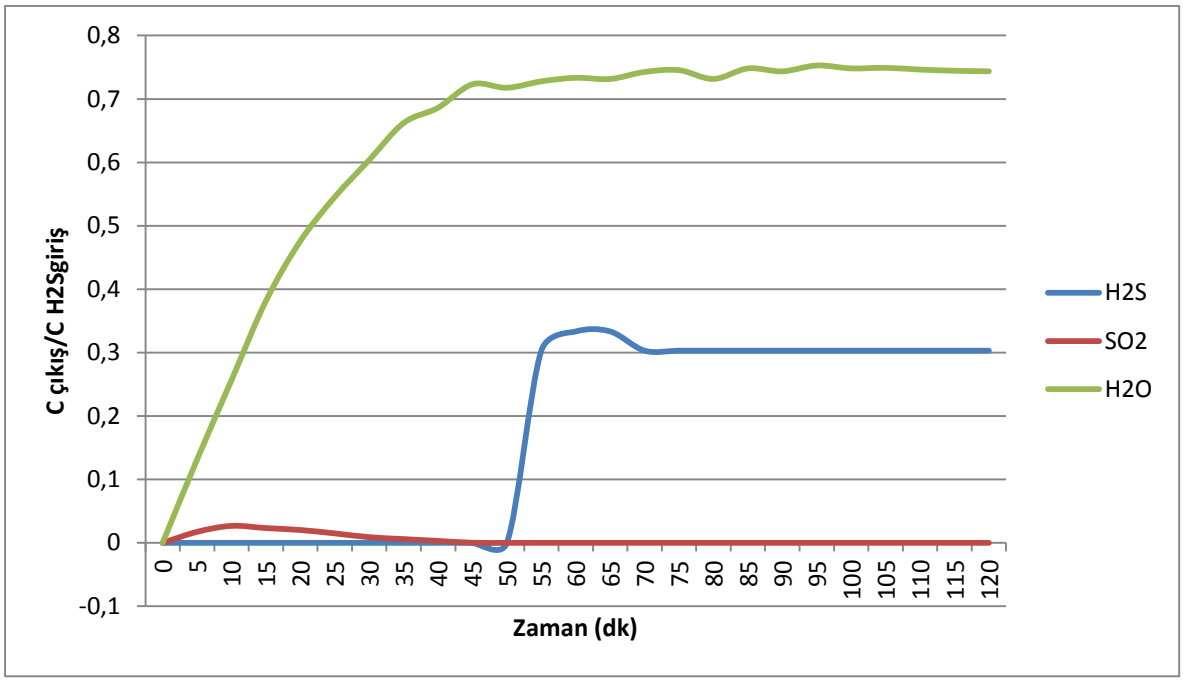


Şekil 5.1. Cr-O katalizörünün 250°C sıcaklık ve O_2/H_2S = 0,5 oranındaki H_2S, H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

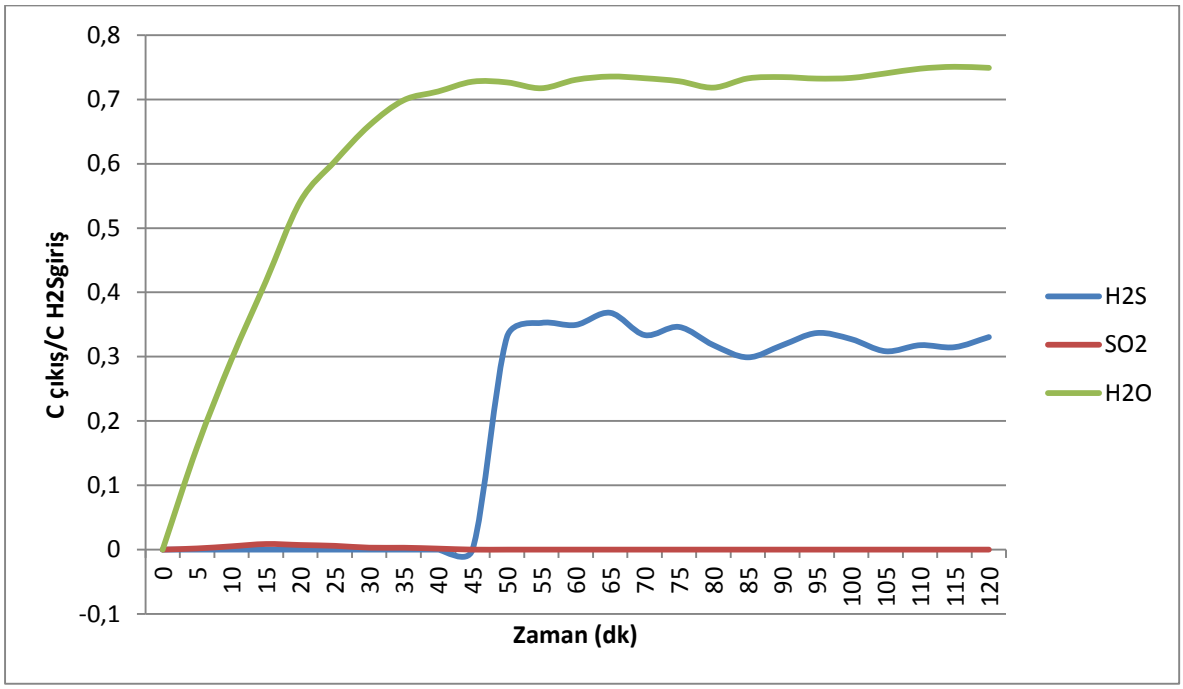


Şekil 5.2. Cr3Ce katalizörünün 250°C sıcaklık ve O_2/H_2S = 0,5 oranındaki H_2S, H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

EK-5. (Devam) Katalizörlerin H_2S, SO_2 ve H_2O çıkış konsantrasyonları grafikleri

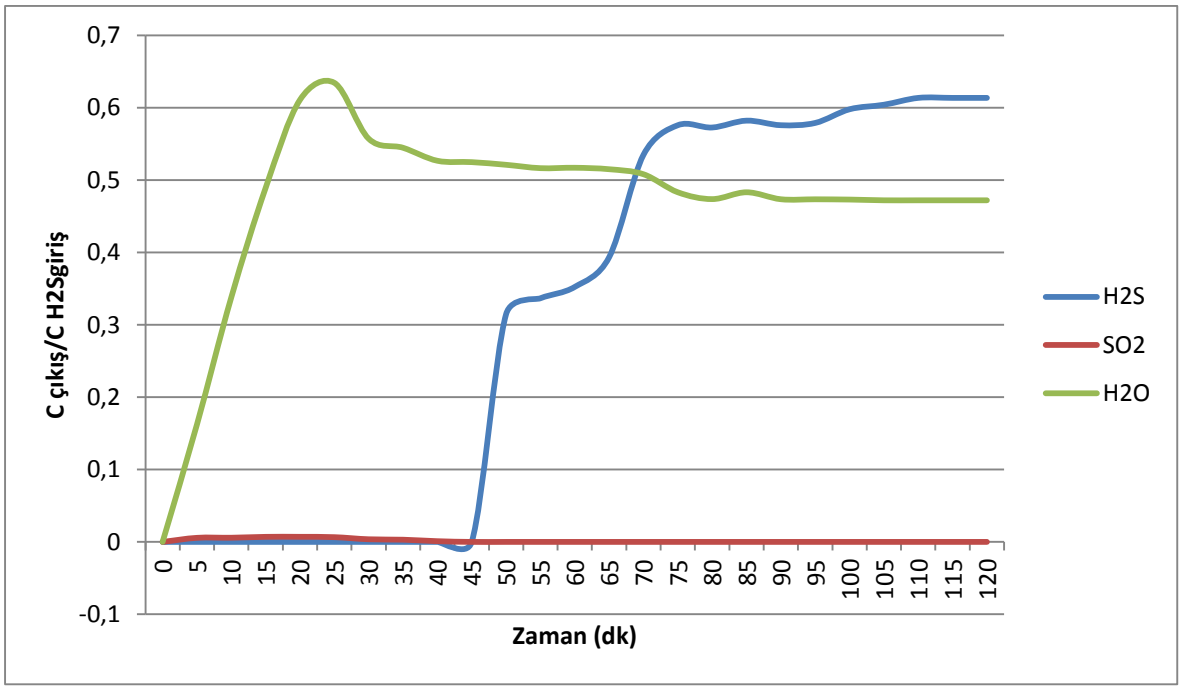


Şekil 5.3. Cr2,7Ce1,3 katalizörünün 250°C sıcaklık ve O_2/H_2S = 0,5 oranındaki H_2S, H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

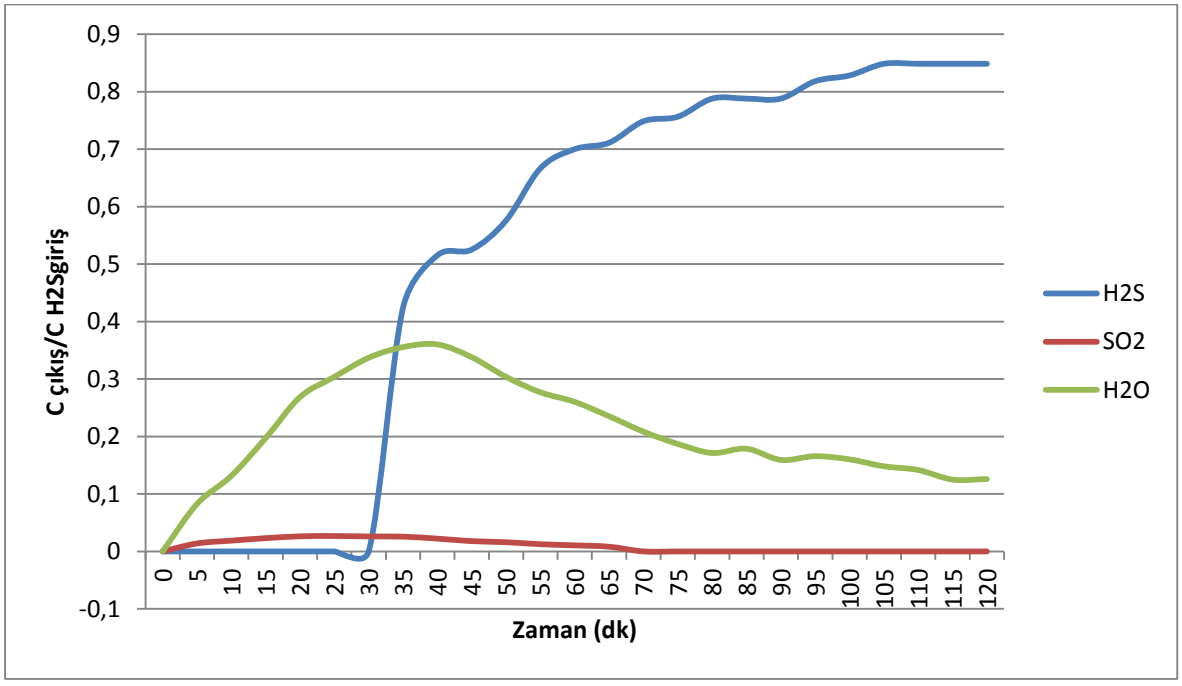


Şekil 5.4. Cr2Ce2 katalizörünün 250°C sıcaklık ve O_2/H_2S = 0,5 oranındaki H_2S, H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

EK-5. (Devam) Katalizörlerin H_2S, SO_2 ve H_2O çıkış konsantrasyonları grafikleri

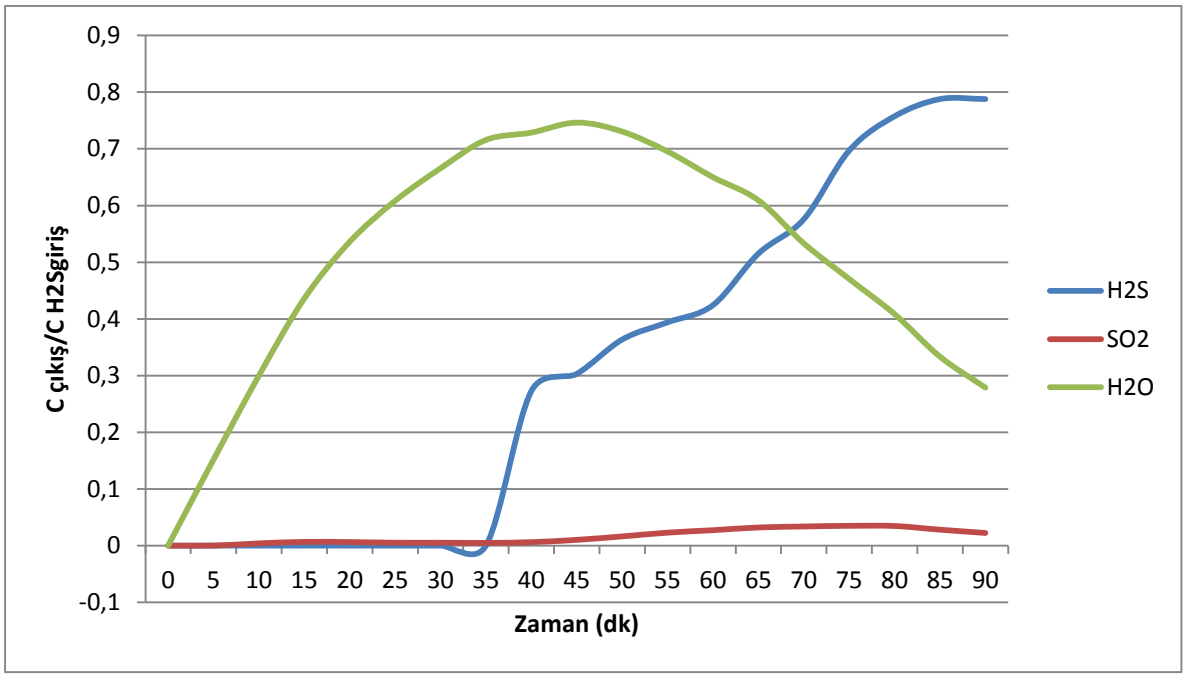


Şekil 5.5. Cr2Ce2-EA katalizörünün 250°C sıcaklık ve O_2/H_2S = 0,5 oranındaki H_2S, H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

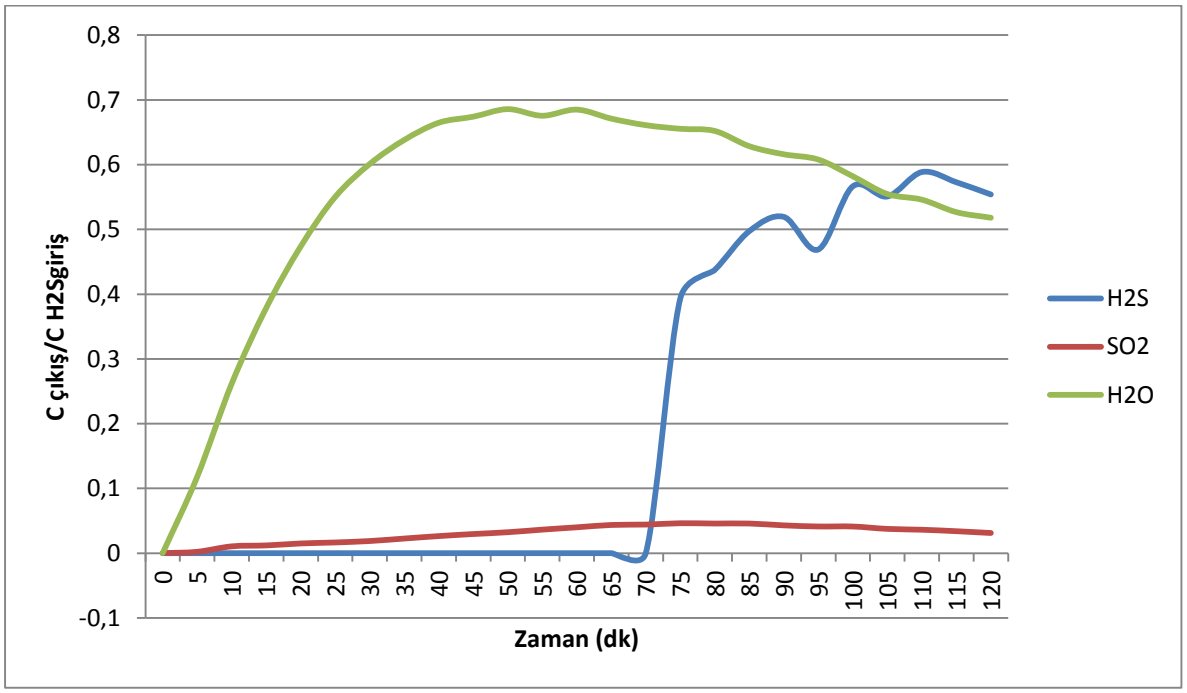


Şekil 5.6. Cr2,7Ce1,3-SiO_2 katalizörünün 250°C sıcaklık ve O_2/H_2S = 0,5 oranındaki H_2S, H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

EK-5. (Devam) Katalizörlerin H_2S, SO_2 ve H_2O çıkış konsantrasyonları grafikleri

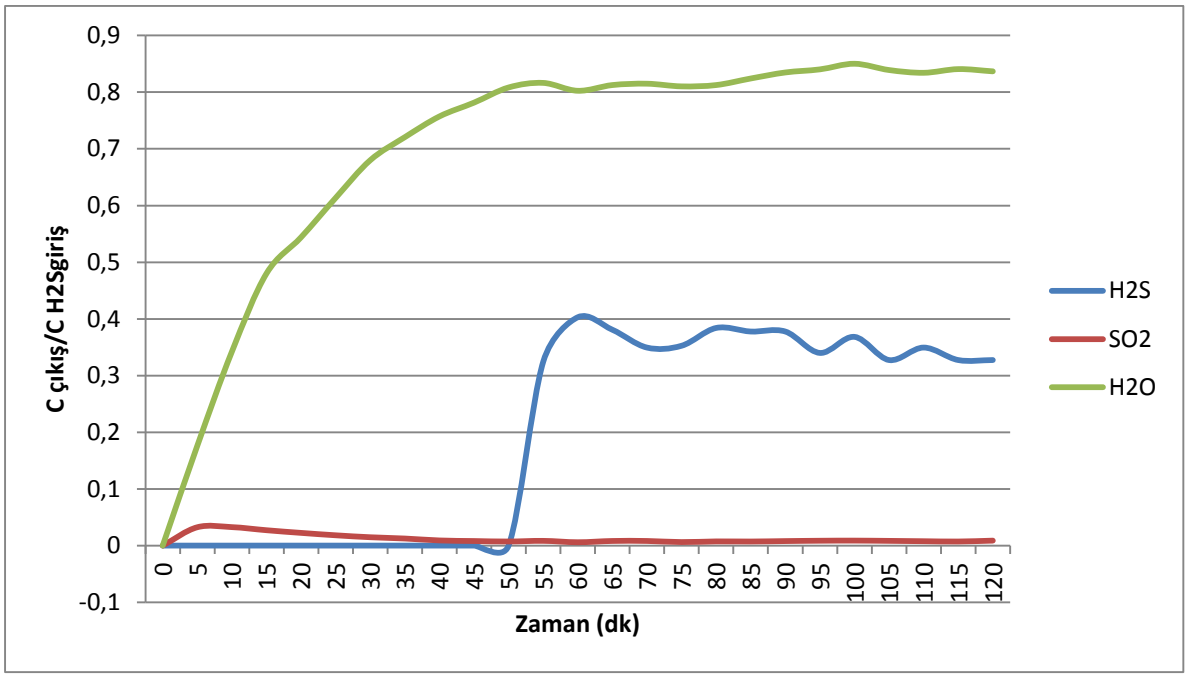


Şekil 5.7. Cr2,7Ce1,3-BC katalizörünün 250°C sıcaklık ve O_2/H_2S = 0,5 oranındaki H_2S, H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

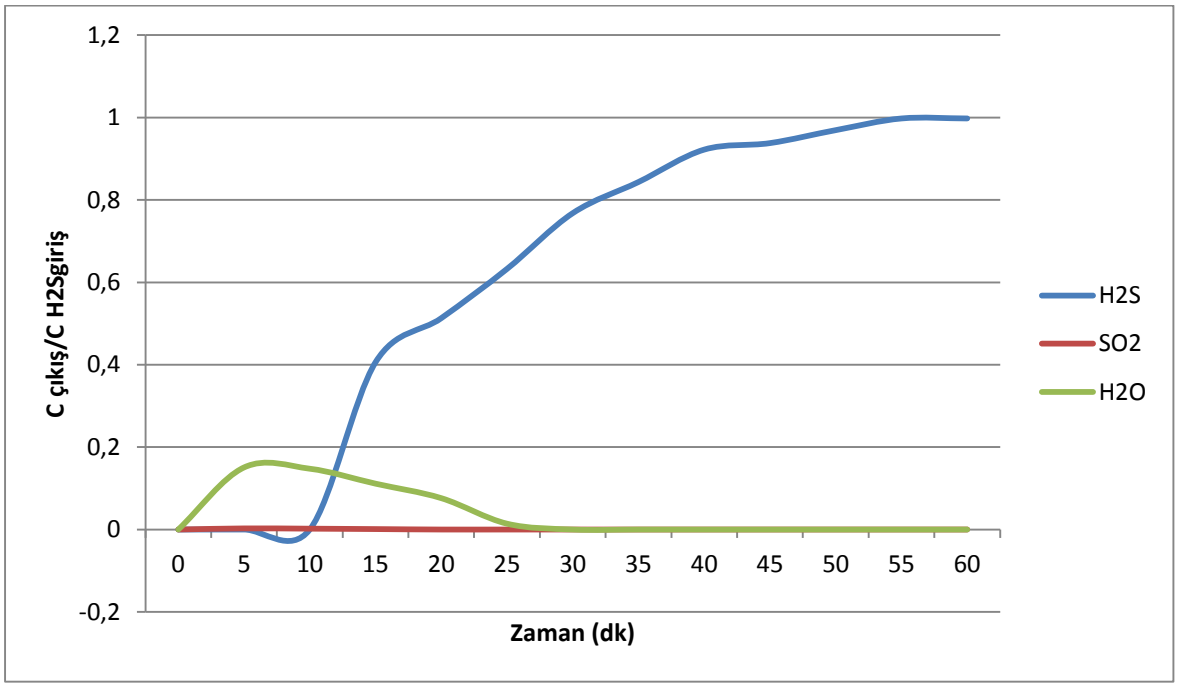


Şekil 5.8. Cr2,7Ce1,3 katalizörünün 200°C sıcaklık ve O_2/H_2S = 0,5 oranındaki H_2S, H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

EK-5. (Devam) Katalizörlerin H_2S, SO_2 ve H_2O çıkış konsantrasyonları grafikleri

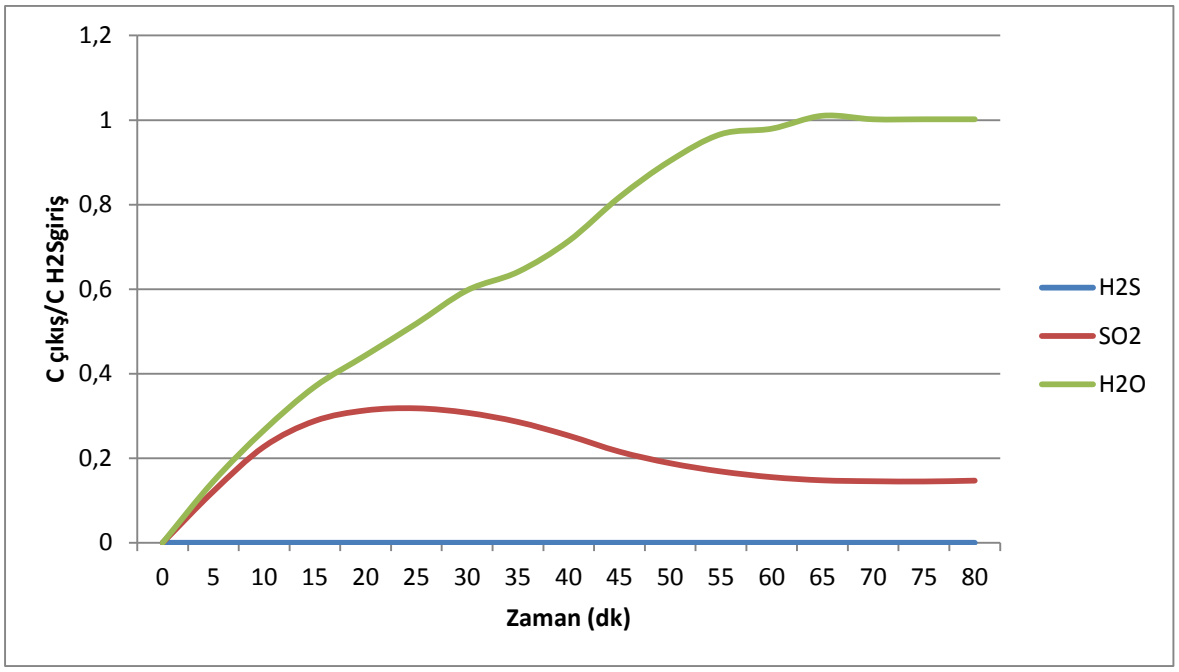


Şekil 5.9. Cr2,7Ce1,3 katalizörünün 300°C sıcaklık ve O_2/H_2S = 0,5 oranındaki H_2S, H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

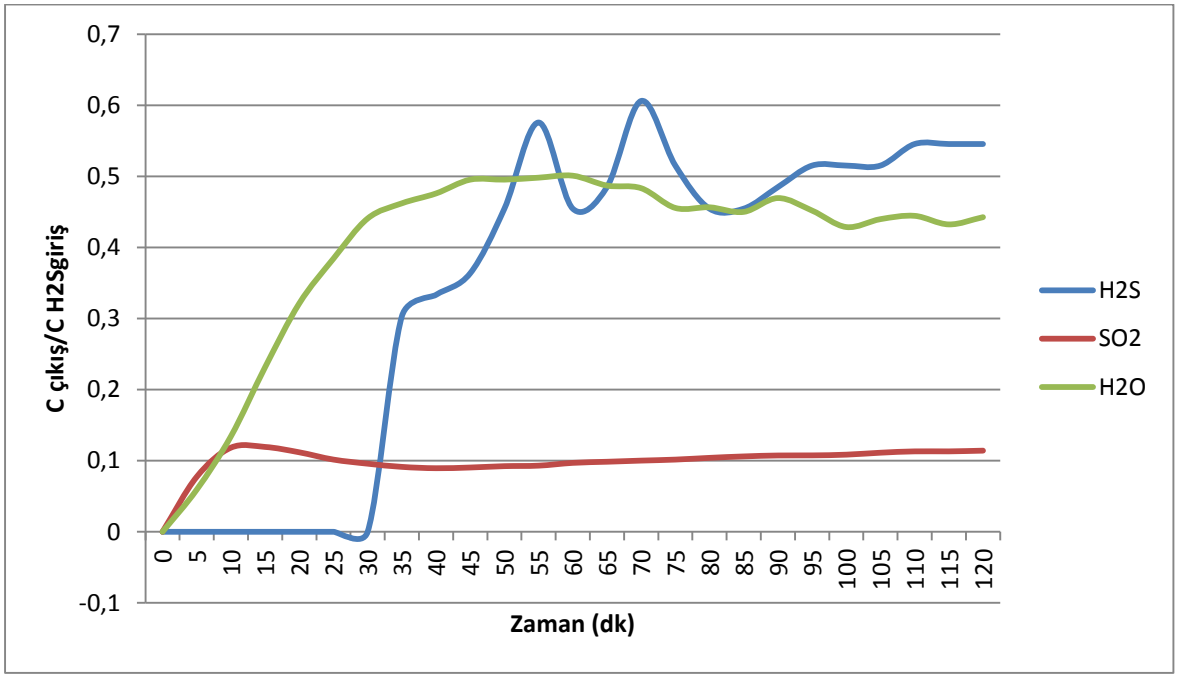


Şekil 5.10. Cr2,7Ce1,3 katalizörünün 250°C sıcaklık ve O_2/H_2S = 0,0 oranındaki H_2S, H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

EK-5. (Devam) Katalizörlerin H_2S, SO_2 ve H_2O çıkış konsantrasyonları grafikleri

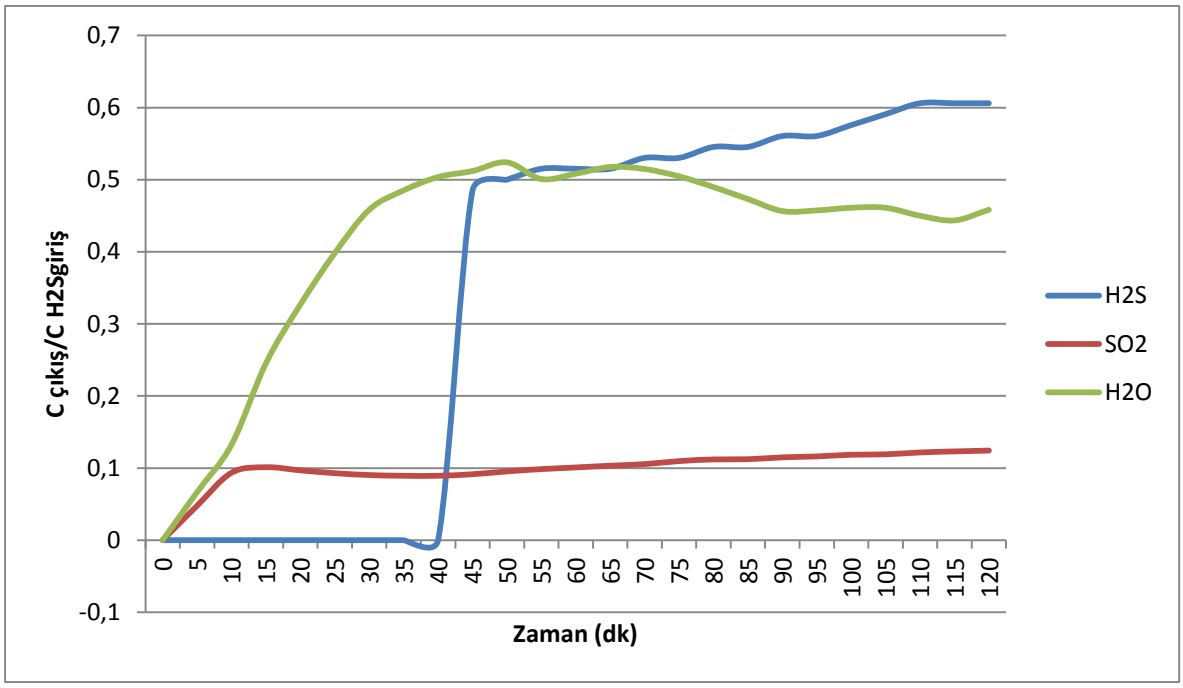


Şekil 5.11. Cr2,7Ce1,3 katalizörünün 250°C sıcaklık ve O_2/H_2S = 1,0 oranındaki H_2S, H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları



Şekil 5.12. Cr@SiO_2 katalizörünün 250°C sıcaklık ve O_2/H_2S = 0,5 oranındaki H_2S, H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

EK-5. (Devam) Katalizörlerin H_2S, SO_2 ve H_2O çıkış konsantrasyonları grafikleri



Şekil 5.12. Cr@MCM-41 katalizörünün 250°C sıcaklık ve O_2/H_2S = 0,5 oranındaki H_2S, H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

EK-6. Katalizörlerin XRD sonuçlarının literatür verileri ile karşılaştırılması

Çizelge 6.1. Cr3Ce katalizöründeki ve literatürdeki CeO_2 ile Cr_2O_3 pikleri

Cr3Ce			CeO_2(34-394)			Cr_2O_3(6-504)		
2θ	d	I/I_0	2θ	d	I/I_0	2θ	d	I/I_0
24.52	**3.62**	**75**	**-**	**-**	**-**	**24,50**	**3,63**	**75**
28.54	3.13	100	28,55	3,12	100	-	-	-
33.66	**2.66**	**89**	-	-	-	**33,59**	**2,67**	**100**
36.28	**2.48**	**95**	-	-	-	**36,19**	**2,48**	**95**
41.51	**2.17**	**49**	-	-	-	**41,46**	**2,18**	**40**
47.37	1.92	52	47,48	1,91	52	-	-	-
50.23	**1.82**	**46**	-	-	-	**50,21**	**1,82**	**40**
54.90	**1.67**	**76**	-	-	-	**54,87**	**1,67**	**90**
56.45	1.63	36	56,34	1,63	42	-	-	-
63.49	**1.46**	**26**	-	-	-	**63,45**	**1,47**	**25**
65.12	**1.43**	**35**	-	-	-	**65,12**	**1,43**	**40**
76.80	1.24	14	76,70	1,24	14	-	-	-
79.14	1.21	9	79,07	1,21	8	-	-	-
88.35	1.11	6	88,41	1,10	14	-	-	-

EK-6. (Devam) Katalizörlerin XRD sonuçlarının literatür verileri ile karşılaştırılması

Çizelge 6.2. Cr2,7Ce1,3 katalizöründeki ve literatürdeki CeO_2 ile Cr_2O_3 pikleri

Cr2,7Ce1,3			CeO_2(34-394)			Cr_2O_3(6-504)		
2θ	d	I/I_0	2θ	d	I/I_0	2θ	d	I/I_0
24,29	**3,66**	**8**	-	-	-	**24,50**	**3,63**	**75**
28,54	3,13	100	28,55	3,12	100	-	-	-
33,01	2,71	27	33,08	2,71	30	-	-	-
33,63	**2,66**	**39**	-	-	-	**33,59**	**2,67**	**100**
36,22	**2,48**	**27**	-	-	-	**36,19**	**2,48**	**95**
41,58	**2,17**	**16**	-	-	-	**41,46**	**2,18**	**40**
47,53	1,91	55	47,48	1,91	52	-	-	-
50,42	**1,81**	**19**	-	-	-	**50,21**	**1,82**	**40**
54,88	**1,67**	**32**	-	-	-	**54,87**	**1,67**	**90**
56,36	1,63	44	56,34	1,63	42	-	-	-
59,31	1,56	6	59,09	1,56	8	-	-	-
63,75	**1,46**	**12**	-	-	-	**63,45**	**1,47**	**25**
65,14	**1,43**	**5**	-	-	-	**65,12**	**1,43**	**40**
69,43	1,35	7	69,40	1,35	8			
73,01	**1,30**	**7**	-	-	-	**72,93**	**1,30**	**20**
76,80	1,24	19	76,70	1,24	14	-	-	-
79,02	1,21	13	79,07	1,21	8	-	-	-
88,45	1,10	16	88,41	1,10	14	-	-	-

EK-6. (Devam) Katalizörlerin XRD sonuçlarının literatür verileri ile karşılaştırılması

Çizelge 6.3. Cr2Ce2 katalizöründeki ve literatürdeki CeO_2 ile Cr_2O_3 pikleri

Cr2Ce2			CeO_2(34-394)			Cr_2O_3(6-504)		
2θ	d	I/I_0	2θ	d	I/I_0	2θ	d	I/I_0
24,42	**3,64**	**19**	**-**	**-**	**-**	**24,50**	**3,63**	**75**
28,46	3,13	100	28,55	3,12	100	-	-	-
33,43	**2,68**	**33**	**-**	**-**	**-**	**33,59**	**2,67**	**100**
41,42	**2,18**	**10**	**-**	**-**	**-**	**41,46**	**2,18**	**40**
47,36	1,92	52	47,48	1,91	52	-	-	-
50,22	**1,82**	**13**	**-**	**-**	**-**	**50,21**	**1,82**	**40**
54,74	**1,68**	**22**	**-**	**-**	**-**	**54,87**	**1,67**	**90**
56,11	1,64	40	56,34	1,63	42	-	-	-
58,49	**1,58**	**7**	**-**	**-**	**-**	**58,40**	**1,58**	**14**
63,34	**1,47**	**8**	**-**	**-**	**-**	**63,45**	**1,47**	**25**
69,47	1,35	6	69,40	1,35	8	-	-	-
76,65	1,24	13	76,70	1,24	14	-	-	-
78,88	1,21	10	79,07	1,21	8	-	-	-
88,54	1,10	10	88,41	1,10	14	-	-	-

EK-6. (Devam) Katalizörlerin XRD sonuçlarının literatür verileri ile karşılaştırılması

Çizelge 6.4. Cr2Ce2-EA katalizöründeki ve literatürdeki CeO_2 ile Cr_2O_3 pikleri

Cr2Ce2-EA			CeO_2(34-394)			Cr_2O_3(6-504)		
2θ	d	I/I_0	2θ	d	I/I_0	2θ	d	I/I_0
24.50	**3.63**	**16**	**-**	**-**	**-**	**24,50**	**3,63**	**75**
28.52	3.13	100	28,55	3,12	100	-	-	-
33.08	2.71	29	33,08	2,71	30	-	-	-
33.50	**2.67**	**26**	**-**	**-**	**-**	**33,59**	**2,67**	**100**
36.19	**2.48**	**29**	**-**	**-**	**-**	**36,19**	**2,48**	**95**
47.41	1.92	52	47,48	1,91	52	-	-	-
50.18	**1.82**	**9**	**-**	**-**	**-**	**50,21**	**1,82**	**40**
54.83	**1.67**	**27**	**-**	**-**	**-**	**54,87**	**1,67**	**90**
56.36	1.63	39	56,34	1,63	42	-	-	-
59.19	1.56	7	59,09	1,56	8	-	-	-
63.61	**1.46**	**2**	-	-	-	**63,45**	**1,47**	**25**
65.06	**1.43**	**10**	-	-	-	**65,12**	**1,43**	**40**
76.76	1.24	14	76,70	1,24	14	-	-	-
78.96	1.21	9	79,07	1,21	8	-	-	-
88.45	1.10	10	88,41	1,10	14	-	-	-

Çizelge 6.5. Cr2,7Ce1,3-SiO_2 katalizöründeki ve literatürdeki CeO_2 ile SiO_2 pikleri

Cr2,7Ce1,3-SiO_2			SiO_2(13-26)			CeO_2(34-394)		
2θ	d	I/I_0	2θ	d	I/I_0	2θ	d	I/I_0
24,21	3,673	55	23,9	3,72	70	-	-	-
28,52	**3,127**	**100**	-	-	-	**28,55**	**3,1234**	**100**
33,22	**2,695**	**27**	-	-	-	**33,08**	**2,7056**	**30**
47,56	**1,9105**	**43**	-	-	-	**47,48**	**1,9134**	**52**
56,36	**1,6311**	**32**	-	-	-	**56,34**	**1,6318**	**42**

EK-6. (Devam) Katalizörlerin XRD sonuçlarının literatür verileri ile karşılaştırılması

Çizelge 6.6. Reaksiyon sonrası Cr-O katalizöründeki ve literatürdeki Cr_2O_3 pikleri

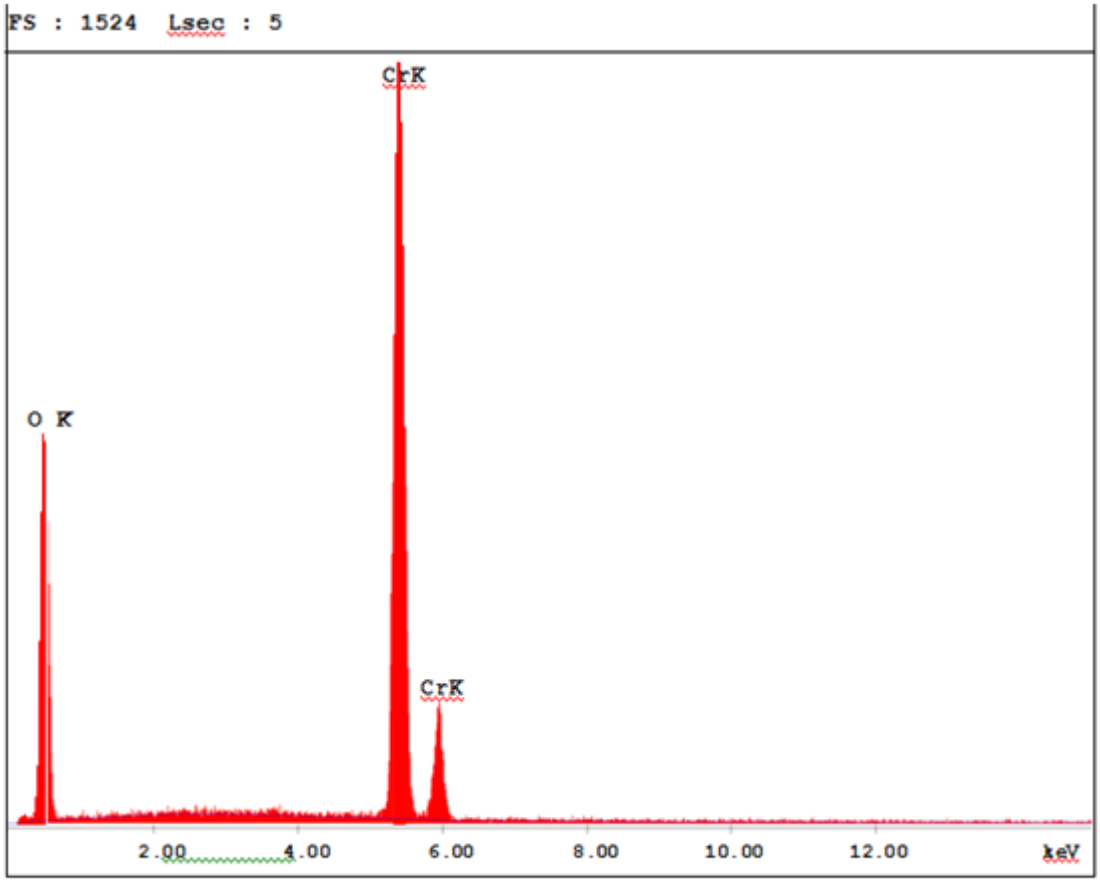
Cr-O-RS			Cr_2O_3(6-504)		
2θ	d	I/I_0	2θ	d	I/I_0
24,47	3,63	67	24,50	3,63	75
33,59	2,67	94	33,54	2,67	100
36,16	2,48	100	36,19	2,48	95
39,67	2,27	1	39,78	2,26	12
41,47	2,18	35	41,35	2,18	40
44,15	2,05	6	44,19	2,05	10
50,17	1,82	35	50,21	1,82	40
54,81	1,67	87	54,87	1,67	90
58,41	1,58	8	58,40	1,58	14
63,44	1,47	25	63,45	1,47	25
65,10	1,43	46	65,12	1,43	40
72,88	1,30	11	72,93	1,30	20
76,83	1,24	10	76,82	1,24	18
79,05	1,21	6	79,07	1,21	8
84,23	1,15	5	84,22	1,15	10
86,54	1,12	5	86,53	1,12	10

EK-6. (Devam) Katalizörlerin XRD sonuçlarının literatür verileri ile karşılaştırılması

Çizelge 6.7. Reaksiyon sonrası Cr2,7Ce1,3 katalizöründeki ve literatürdeki CeO_2 ile Cr_2O_3 pikleri

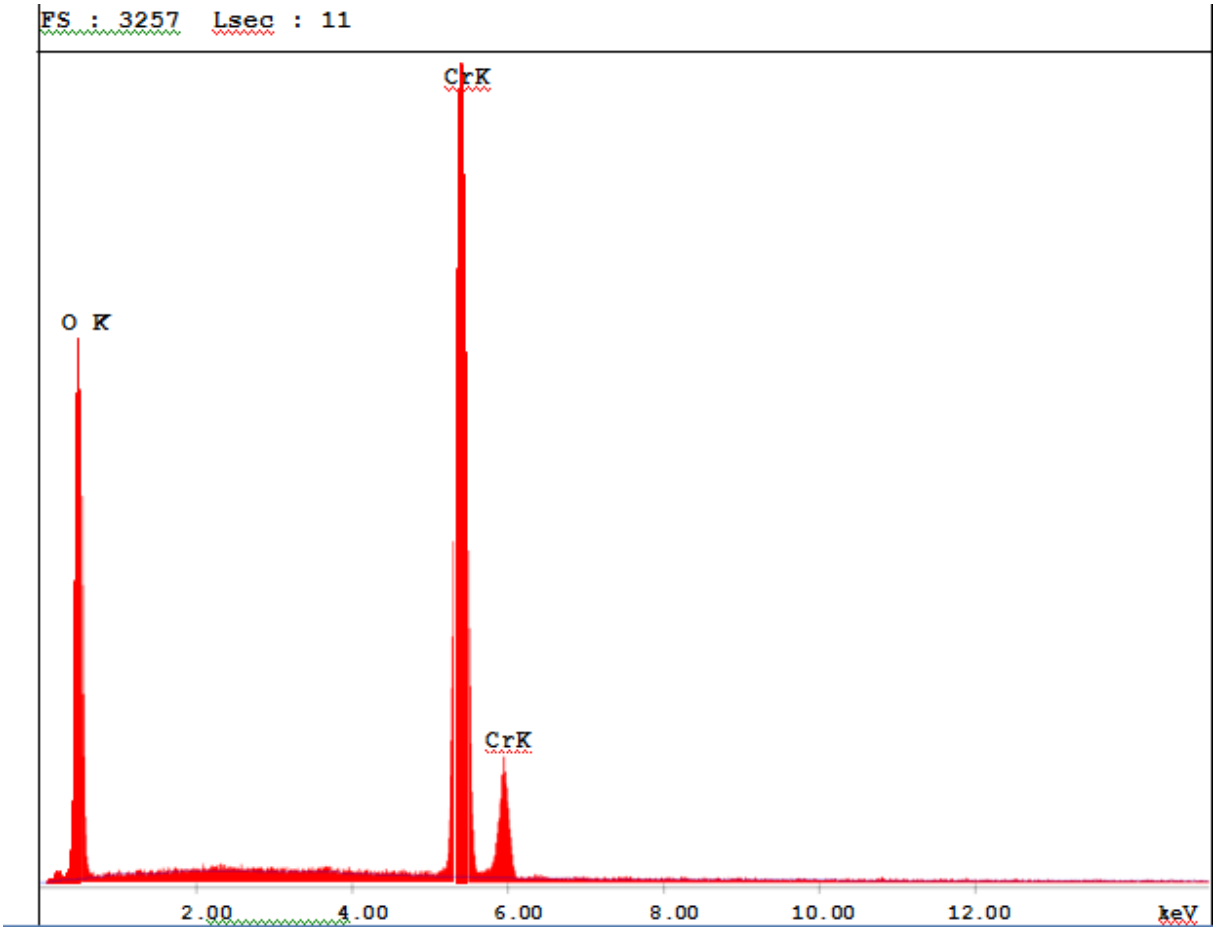
Cr2,7Ce1,3-RS			CeO_2(34-394)			Cr_2O_3(6-504)		
2θ	d	I/I_0	2θ	d	I/I_0	2θ	d	I/I_0
24,41	**3,64**	**47**	-	-	-	**24,50**	**3,63**	**75**
28,47	3,13	100	28,55	3,12	100	-	-	-
33,06	2,71	31	33,08	2,71	30	-	-	-
33,51	**2,67**	**46**	-	-	-	**33,59**	**2,67**	**100**
36,13	**2,48**	**60**	-	-	-	**36,19**	**2,48**	**95**
41,38	**2,18**	**23**	-	-	-	**41,46**	**2,18**	**40**
47,32	1,92	53	47,48	1,91	52	-	-	-
50,13	**1,82**	**32**	-	-	-	**50,21**	**1,82**	**40**
54,79	**1,67**	**50**	-	-	-	**54,87**	**1,67**	**90**
56,39	1,63	42	56,34	1,63	42	-	-	-
59,37	1,56	6	59,09	1,56	8	-	-	-
63,36	**1,47**	**19**	-	-	-	**63,45**	**1,47**	**25**
76,74	1,24	16	76,70	1,24	14	-	-	-
79,11	1,21	10	79,07	1,21	8	-	-	-
88,26	1,11	12	88,41	1,10	14	-	-	-

EK-7. Katalizörlerin EDS grafikleri



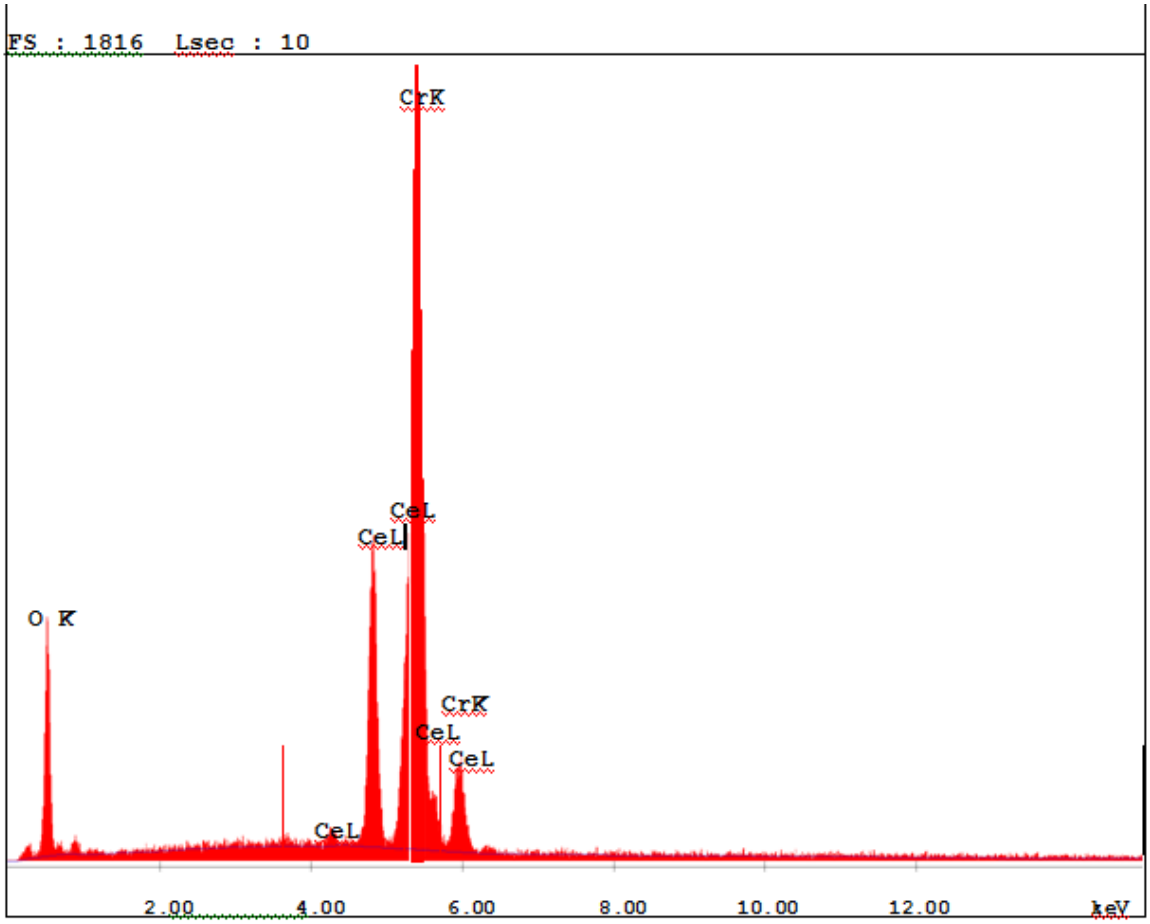
Şekil 7.1. Kompleksleştirme Yöntemiyle Hazırlanan Cr-O Katalizörünün EDS Grafiği

EK-7. (Devam) Katalizörlerin EDS grafikleri



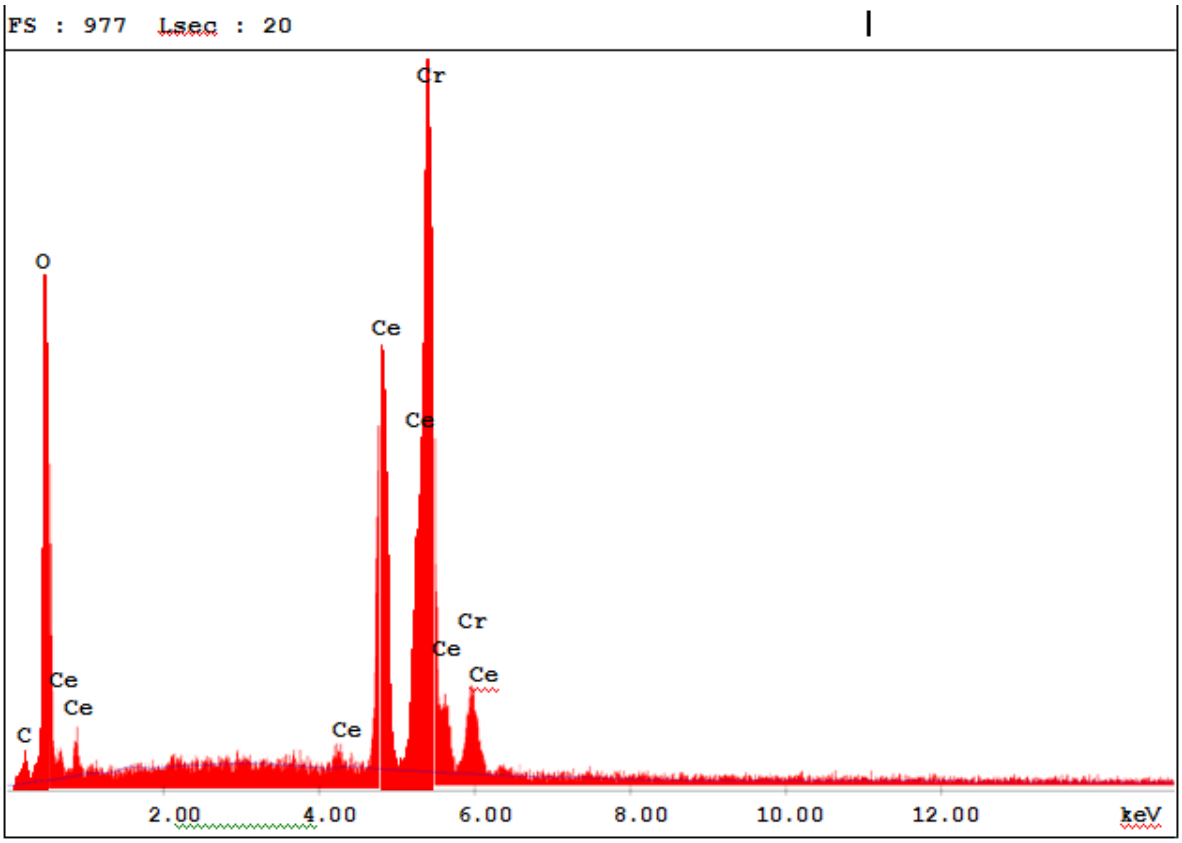
Şekil 7.2. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Cr-O katalizörünün reaksiyon sonrası EDS grafiği

EK-7. (Devam) Katalizörlerin EDS grafikleri



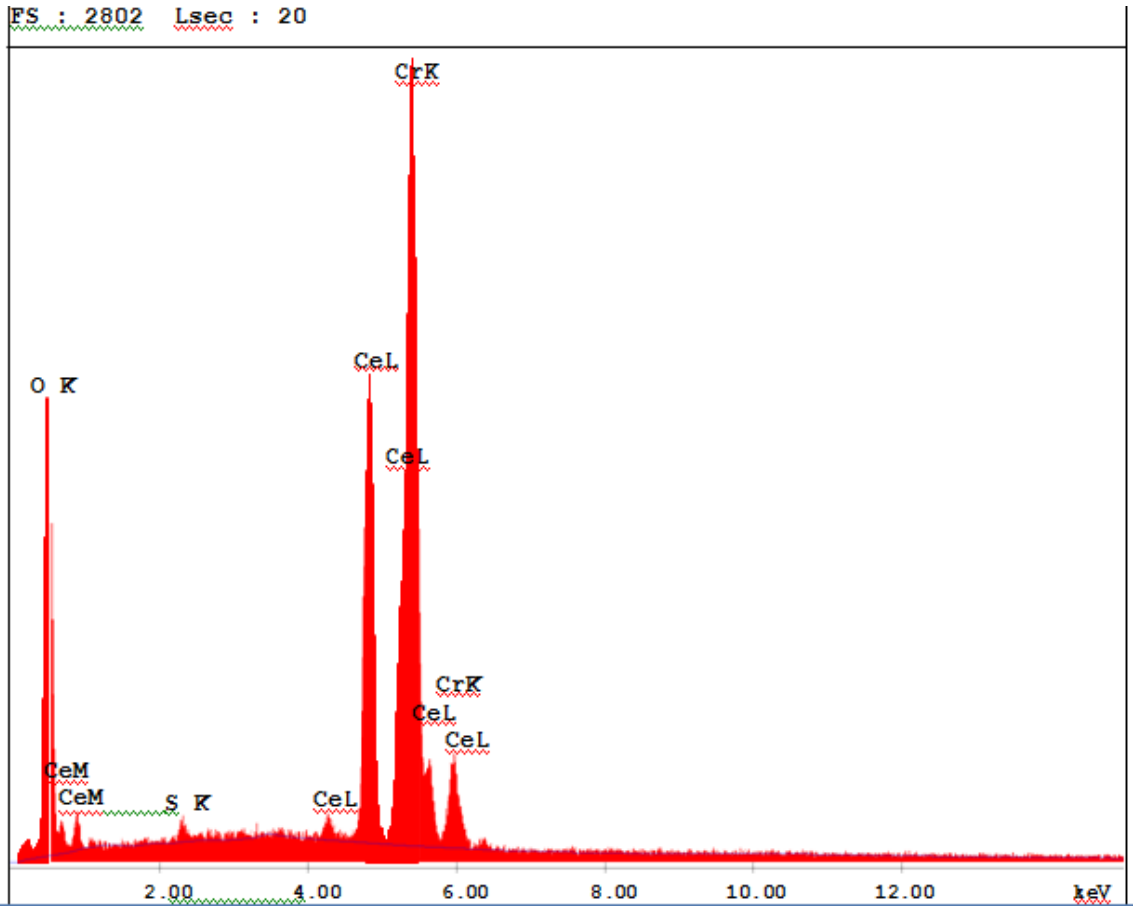
Şekil 7.3. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Cr3Ce katalizörünün EDS grafiği

EK-7. (Devam) Katalizörlerin EDS grafikleri



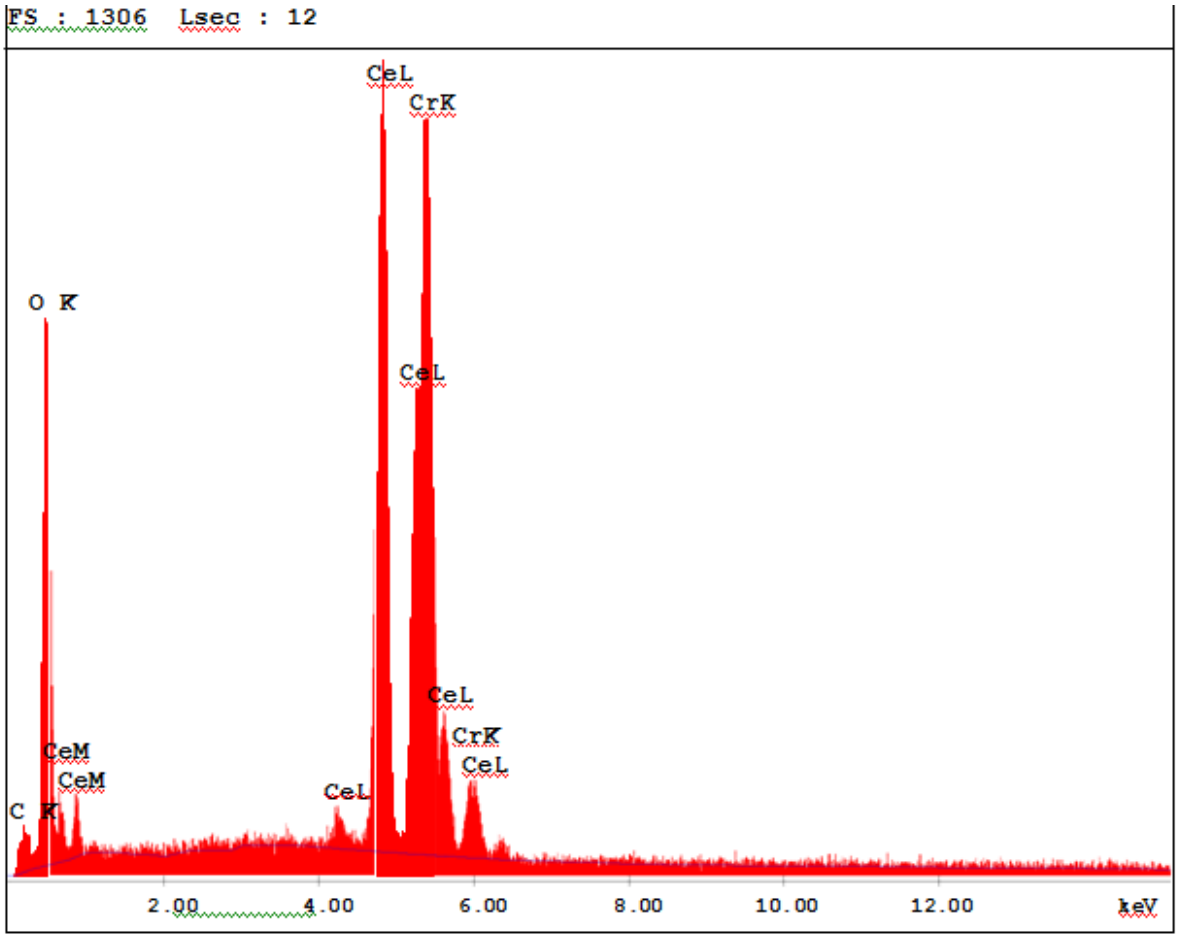
Şekil 7.4. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Cr2,7Ce1,3 katalizörünün EDS grafiği

EK-7. (Devam) Katalizörlerin EDS grafikleri



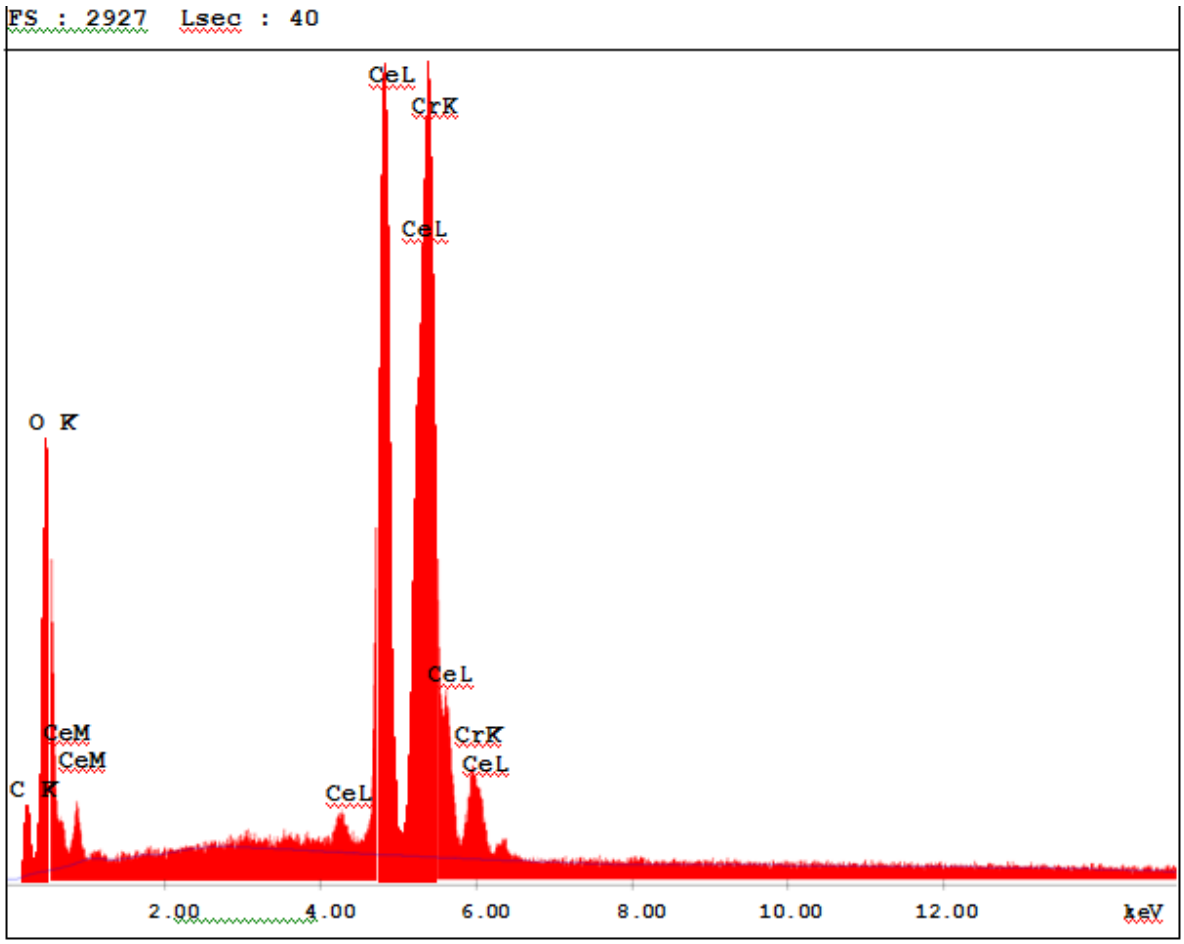
Şekil 7.5. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Cr2,7Ce1,3 katalizörünün reaksiyon sonrası EDS grafiği

EK-7. (Devam) Katalizörlerin EDS grafikleri



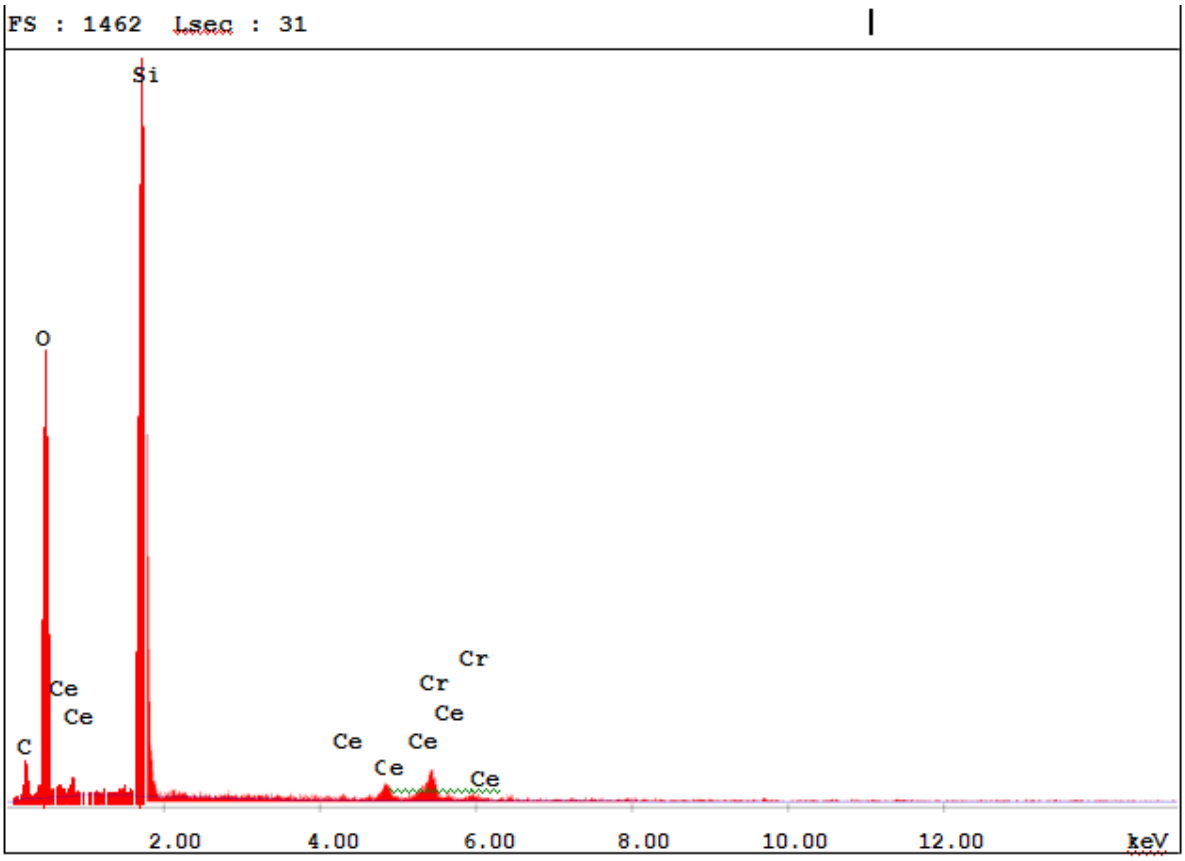
Şekil 7.6. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Cr2Ce2 katalizörünün EDS grafiği

EK-7. (Devam) Katalizörlerin EDS grafikleri



Şekil 7.7. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Cr2Ce2-EA katalizörünün EDS grafiği

EK-7. (Devam) Katalizörlerin EDS grafikleri



Şekil 7.8. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Cr2,7Ce1,3-SiO_2 katalizörünün EDS grafiği

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : CAMBAZ, Yusuf
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 07.06.1988, Samsun
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (318) 266 92 04
Faks : 0 (318) 266 92 03
e-mail : yusuf.cambaz@tetrainc.com.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Mühendisliği	Devam Ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Mühendisliği	2011
Lise	Mehmet Akif Ersoy Lisesi	2002

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2012-2014	Tetra End. A.Ş.	Saha Mühendisi
2014-Halen	Tetra End. A.Ş.	Saha Sorumlusu

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar/Kongreler

1. **Cambaz, Y.,** Taşdemir, H.M., Yaşyerli, N., "H_2S Selective Oxidation To Sulfur Over Cr-Ce-O Catalysts ", International Porous and Powder Materials 2015 (PPM 2015), Çeşme, İzmir, 15-18 Eylül, 2015 (Poster Sunumu Yapılmıştır).

Hobiler

Tarih, Kıl Testeresi Sanatı, Futbol

GAZİ GELECEKTİR..