



**H₂S'ÜN UZAKLAŞTIRILMASI İÇİN
KATALİZÖR/SORBENT GELİŞTİRİLMESİ**

Hacı Mehmet TAŞDEMİR

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

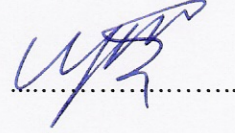
**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2014

Hacı Mehmet TAŞDEMİR tarafından hazırlanan “H₂S’ÜN UZAKLAŞTIRILMASI İÇİN KATALİZÖR/SORBENT GELİŞTİRİLMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

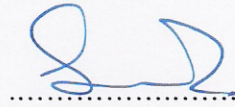
Danışman: Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ
Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum



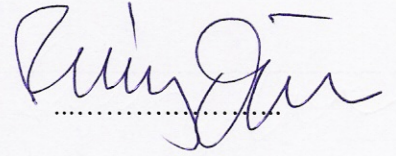
Başkan : Prof. Dr. Serpil TAKAÇ
Kimya Mühendisliği, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum



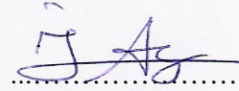
Üye : Prof. Dr. Timur DOĞU
Kimya Mühendisliği, Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum



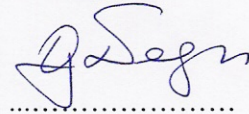
Üye : Prof. Dr. İrfan AR
Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum



Üye : Prof. Dr. Gülşen DOĞU
Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum



Tez Savunma Tarihi: 24/06/2014

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

.....
Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

- 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 çalışmada 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.

Hacı Mehmet TAŞDEMİR

24.06.2014

**H₂S'ÜN UZAKLAŞTIRILMASI İÇİN
KATALİZÖR/SORBENT GELİŞTİRİLMESİ
(Doktora Tezi)**

Hacı Mehmet TAŞDEMİR

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2014

ÖZET

İnsan sağlığına ve çevreye ciddi zararlar verebilen H₂S gazı, Claus prosesi ile kimya endüstrisinde geniş bir kullanım alanına sahip elementel kükürde dönüştürülmektedir. Claus prosesindeki denge sınırlamaları nedeniyle H₂S gazında tam dönüşüm sağlanamaması önemli bir problemdir. H₂S'ün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonu herhangi bir denge sınırlaması olmadan elementel kükürdün elde edildiği bir reaksiyondur. Bu reaksiyonun başarısı aktivite, kararlılık ve elementel kükürde yüksek seçicilik gibi özellikleri bulunduran katalizörlerin geliştirilmesine bağlıdır. Bu çalışma kapsamında kompleksleştirme yöntemiyle TiO₂, Fe₂O₃, eşmolar Ti-Fe, Ti-Cr ve Ti-Zr, farklı molar oranlarda (1/3 ve 3/1) Ti-Fe katalizörleriyle eşmolar Ti-Fe-Zr katalizörü sentezlenmiş ve H₂S'ün elementel kükürde seçici oksidasyon reaksiyonunda aktiviteleri incelenmiştir. Katalizörlerin karakterizasyonları kapsamında azot adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, XPS, SEM, EDS, TPR ve piridin adsorplanmış numunelerin FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Karakterize edilen katalizörler, farklı sıcaklık (200°C, 250°C ve 300°C) ve gaz karışımlarında (O₂/H₂S: 0–2) sabit yatak reaksiyon sisteminde FTIR cihazı yardımıyla test edilmişlerdir. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda eşmolar ve farklı molar oranlarda (1/3 ve 3/1) hazırlanan Ti-Fe, seçici oksidasyon reaksiyonunda en yüksek aktiviteyi gösteren katalizörler olarak tespit edilmiştir. Eşmolar Ti-Fe ve Ti(1)-Fe(3) katalizörlerinin 200°C sıcaklık ve O₂/H₂S: 0,5 şartlarında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda % 100 H₂S dönüşümü ve elementel kükürt seçiciliği sergiledikleri görülmüştür. En yüksek katalitik aktiviteyi sergileyen Ti-Fe katalizörlerinin redoks özelliği sergilediği ve asidik karakterde olduğu belirlenmiştir. Seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda yüksek aktivite sergileyen Ti-Fe katalizörlerinin yüksek sıcaklıklarda sorbent özellikleri incelenmiştir. Ti-Fe sorbentlerindeki demir metalinin artışının katalizörlerin kükürt tutma kapasitelerini önemli ölçüde artırdığı görülmüştür.

Bilim Kodu : 912.1.080

Anahtar Sözcükler : H₂S'ün seçici katalitik oksidasyonu, Ti-Fe katalizörler, FT-IR

Sayfa Numarası : 174

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ

DEVELOPMENT OF CATALYST/SORBENT
FOR REMOVAL OF H₂S
(Ph. D. Thesis)

Hacı Mehmet TAŞDEMİR

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
June 2014

ABSTRACT

H₂S gas, which causes serious damages to the environment and human health, can be converted to elemental sulfur, which is an important raw material for the chemical industry with Claus Process. Due to the equilibrium limitations in Claus Process, complete conversion of H₂S is not achieved. Selective catalytic oxidation of H₂S is a single step reaction in which elemental sulfur is produced without any equilibrium limitation. The success of this reaction depends on the development of catalysts which are active, stable and have high selectivity towards elemental sulfur. In this study, TiO₂, Fe₂O₃, equimolar Ti-Fe, Ti-Cr, Ti-Zr and Ti-Fe in different molar ratios (1/3 ve 3/1) and equimolar Ti-Fe-Zr catalysts were synthesized by complexation method and their activities were investigated for selective oxidation reaction of H₂S to elemental sulfur. Catalyst characterizations such as FTIR analysis of the pyridine adsorbed samples, nitrogen adsorption-desorption, XRD, XPS, SEM, EDS, and TPR analysis were carried out. Characterized catalysts were tested in a fixed bed reaction system in different temperatures (200 °C, 250 °C and 300 °C) and using different gas mixtures (O₂/H₂S: 0-2) by using FTIR. As a result of this study, it was determined that the Ti-Fe catalysts showed the highest activity in the selective catalytic oxidation reaction. Experimental studies which were performed at 200 °C temperature with a feed of O₂/H₂S molar ratio of 0.5, it was observed that equimolar Ti-Fe and Ti(1)-Fe(3) catalysts showed 100% H₂S conversion and elemental sulfur selectivity. It was determined that Ti-Fe catalysts with the highest catalytic activity have redox properties and acidic character. The sorbent properties of Ti-Fe catalysts with the highest catalytic activity in the selective catalytic oxidation reaction were investigated at high temperatures. Sulfur retention capacity of the catalyst increased with an increase in the Fe/Ti ratio.

Science Code : 912.1.080

Key Words : Selective catalytic oxidation of H₂S, Ti-Fe catalysts, FT-IR

Page Number : 174

Supervisor : Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans ve doktora çalışmalarım boyunca birlikte çalışmaktan onur duyduğum, bilgi ve tecrübesiyle her zaman yanımda olan ve güler yüzünü hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ'ye, tez çalışmalarım süresince değerli zamanını ayırıp, beni yönlendiren ve bilgi birikimini paylaştıran Sayın Doç. Dr. Sena YAŞYERLİ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarım boyunca yaptıkları katkılarla doğru bir şekilde ilerlememi sağlayan hocalarım sayın Prof. Dr. Timur DOĞU, Prof. Dr. Gülşen DOĞU ve Prof. Dr. İrfan AR'a çok teşekkür ederim. Üniversite yıllarımdan itibaren bana büyük emek veren, her türlü zor zamanımda bana destek olan halam Ayşe SOMER'e, manevi desteklerini her zaman yanımda hissettiğim başta annem Meryem TAŞDEMİR ve babam Ahmet TAŞDEMİR olmak üzere kardeşlerim ve tüm akrabalarımın teşekkür ederim. Doktora çalışmalarım kapsamında destekleriyle yanımda olan Dr. Hüseyin ARBAĞ ve Dolunay KOYUNCU'ya, birlikte birçok şeyi paylaştığım, hiçbir konuda yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Dr. Alpay ŞAHİN ve Ahmet KARABULUT'a ve yoğun bir iş yükü bulunan Kimya Mühendisliği Bölümünün yükünü birlikte omuzladığım araştırma görevlisi arkadaşlarıma çok teşekkür ederim. Benimle aynı laboratuvarı paylaşan, çok güzel zamanlar geçirdiğim arkadaşlarım Saliha ÇETİNYOKUŞ, Özge PANTA, Hande MUŞTU, Feride AKYAVAŞOĞLU, Gamze GÜNDÜZ, Nalan ÖZBAY, Birce PEKMEZCİ ve Burçin İKİZER'e, laboratuvar çalışanlarımızdan Muammer GÜNEŞ'e, ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü'nden SEVAL GÜNDÜZ'e ve Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine ve çalışanlarına teşekkür ederim. Çalışmalarına BİDEB 2211 Yurtiçi Doktora Bursiyer Programı ile destek veren Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) ve Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (BAP) teşekkür ederim. Zorlu doktora çalışma sürecinde her zaman yanımda olan, bana sabır gösteren, sevgi ve desteğiyle moral kaynağım olan eşim Gökçen TAŞDEMİR'e çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xviii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	7
2.1. Titanyum Metalinin H ₂ S'ün Seçici Katalitik Oksidasyon Reaksiyonunda Kullanıldığı Çalışmalar.....	7
2.2. Demir Metalinin H ₂ S'ün Seçici Katalitik Oksidasyon Reaksiyonunda Kullanıldığı Çalışmalar	9
2.3. H ₂ S'ün Seçici Katalitik Oksidasyon Reaksiyonunun İncelendiği Diğer Çalışmalar	12
3. DENEYSEL METOD.....	17
3.1. Katalizör Sentezi.....	17
3.2. Katalizör Karakterizasyonu.....	20
3.2.1. X-ışını kırınımı (XRD) analizleri.....	20
3.2.2. Tek nokta BET (Brunauer, Emmett, and Teller) analizi.....	22
3.2.3. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi.....	22
3.2.4. Sıcaklık programlı indirgeme (TPR) analizleri.....	22
3.2.5. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	23
3.2.6. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM).....	23

	Sayfa
3.2.7. Enerji dispersif X-ışını spektroskopisi (EDS).....	23
3.2.8. Piridin adsorplanmış katalizörlerin FTIR analizleri.....	23
3.3. Katalizör Aktivite Test Çalışmaları.....	23
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ.....	29
4.1. Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi Karakterizasyon Çalışmaları.....	29
4.1.1. Katalizörlerin azot adsorpsiyon- desorpsiyon analiz sonuçları.....	30
4.1.2. Katalizörlerin X-ışını kırınım deseni (XRD) analiz sonuçları.....	41
4.1.3. Katalizörlerin enerji dispersif X-ışını spektroskopisi (EDS) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analiz sonuçları.....	51
4.1.4. Katalizörlerin sıcaklık programlı indirgenme (TPR) analiz sonuçları....	58
4.1.5. Piridin adsorplanmış katalizörlerin FTIR analiz sonuçları.....	64
4.1.6. Katalizörlerin X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analiz sonuçları.....	68
4.2. Çalışma Kapsamında Gerçekleşebilecek Reaksiyonların Termodinamik Analizleri	74
4.3. H ₂ S'ün Elementel Kükürde Seçici Katalitik Oksidasyon Reaksiyonu Test Çalışmaları	81
4.4. Katalizörlerin Sorbent Özelliklerinin İncelenmesi.....	115
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	125
KAYNAKLAR	129
EKLER.....	135
ÖZGEÇMİŞ	171

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Literatürde H ₂ S'ün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonu ile ilgili yapılan çalışmalar.....	13
Çizelge 3.1. Kompleksleştirme metodu ile sentezlenen katalizörler ve sentez şartları.....	20
Çizelge 3.2. Reaksiyon sonucunda görülmesi muhtemel gazların dalga boyları.....	27
Çizelge 4.1. TiO ₂ ve Fe ₂ O ₃ katalizörlerine ait bazı fiziksel özellikler.....	33
Çizelge 4.2. Ti-Fe, Ti-Cr ve Ti-Zr katalizörlerine ait bazı fiziksel özellikler...	39
Çizelge 4.3. Ti-Fe-Zr katalizörünün bazı fiziksel özellikleri.....	40
Çizelge 4.4. TiO ₂ katalizörünün XRD analizi sonucu elde edilen deneysel verilerin literatür verileri ile karşılaştırılması.....	42
Çizelge 4.5. Fe ₂ O ₃ katalizörünün XRD analizi sonucu elde edilen deneysel verilerin literatür verileri ile karşılaştırılması.....	43
Çizelge 4.6. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün XRD analizi sonucu elde edilen deneysel verilerin literatür verileri ile karşılaştırılması.....	45
Çizelge 4.7. Ti-Fe (1/3) katalizörünün XRD analizi sonucu elde edilen deneysel verilerin literatür verileri ile karşılaştırılması.....	46
Çizelge 4.8. Ti-Fe (3/1) katalizörünün XRD analizi sonucu elde edilen deneysel verilerin literatür verileri ile karşılaştırılması.....	48
Çizelge 4.9. Eşmolar Ti-Cr katalizörünün XRD analizi sonucu elde edilen deneysel verilerin literatür verileri ile karşılaştırılması.....	49
Çizelge 4.10. Katalizörlerin sentez çözeltisindeki ve EDS analiz sonucundaki metal oranları	51
Çizelge 4.11. TiO ₂ katalizörünün XPS analizi sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması.....	68
Çizelge 4.12. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün Ti bölgesi XPS analizi sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması.....	70
Çizelge 4.13. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün Fe bölgesi XPS analizi sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması.....	70
Çizelge 4.14. Eşmolar Ti-Cr katalizörünün Cr bölgesi XPS analizi sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması.....	71

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.15. Eşmolar Ti-Cr katalizörünün Ti bölgesi XPS analizi sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması.....	72
Çizelge 4.16. Eşmolar Ti-Zr katalizörünün Zr bölgesi XPS analizi sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması.....	73
Çizelge 4.17. Eşmolar Ti-Zr katalizörünün Ti bölgesi XPS analizi sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması.....	73
Çizelge 4.18. Katalizörlerin sentez çözeltisindeki, EDS ve XPS analiz sonucundaki metallerin katalizör yüzeyindeki dağılım oranları...	74
Çizelge 4.19. Bileşenlerin oluşum entalpisi ve Gibbs serbest enerjisi değerleri.	76
Çizelge 4.20. Bileşenlerin sabit ısı kapasiteleri.....	76
Çizelge 4.21. Fe ₂ O ₃ ve TiO ₂ katalizörlerinin 250°C sıcaklık ve farklı gaz karışımlarındaki EDS analiz sonuçları.....	85
Çizelge 4.22. TiO ₂ katalizörünün farklı sıcaklık ve O ₂ /H ₂ S: 0,5 şartlarındaki dönüşüm ve seçicilik değerleri	87
Çizelge 4.23. TiO ₂ katalizörünün farklı sıcaklık ve O ₂ /H ₂ S: 0,5 şartlarındaki numunelerinin XPS analiz sonuçları.....	88
Çizelge 4.24. Katalizörlerin 250°C sıcaklık ve O ₂ /H ₂ S = 0,5 oranında gerçekleştirilen deneysel çalışma sonucundaki numunelerinin EDS analiz sonuçları.....	92
Çizelge 4.25. Ti-Cr katalizörünün reaksiyon sonrası numunelerinin EDS ve XPS analiz sonuçları.....	98
Çizelge 4.26. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün farklı sıcaklık ve O ₂ /H ₂ S oranında H ₂ S dönüşüm değerleri.....	101
Çizelge 4.27. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün farklı sıcaklık ve O ₂ /H ₂ S oranında elementel kükürt seçiciliği değerleri.....	103
Çizelge 4.28. Ti(3)-Fe(1) katalizörünün farklı sıcaklık ve O ₂ /H ₂ S oranlarındaki elementel kükürt seçicilik değerleri.....	112
Çizelge 4.29. Ti(3)-Fe(1) katalizörünün farklı sıcaklıklardaki kükürt tutma kapasiteleri.....	116
Çizelge 4.30. Ti(3)-Fe(1) katalizörünün sülfidasyon deneyleri sonrası EDS analiz sonuçları.....	118
Çizelge 4.31. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün farklı sıcaklıklardaki kükürt tutma kapasiteleri.....	120

Çizelge		Sayfa
Çizelge 4.32.	Eşmolar Ti-Fe katalizörünün sülfidasyon sonrası EDS analiz sonuçları.....	121
Çizelge 4.33.	Ti(1)-Fe(3) katalizörünün farklı sıcaklıklardaki kükürt tutma kapasiteleri.....	123
Çizelge 4.34.	Ti(1)-Fe(3) katalizörünün sülfidasyon sonrası EDS analiz sonuçları.....	124

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil		Sayfa
Şekil 1.1.	Endüstriyel Claus prosesinin şematik gösterimi.....	2
Şekil 1.2.	Endüstriyel SuperClaus prosesinin şematik gösterimi.....	3
Şekil 3.1.	Kompleksleştirme metodunun şematik gösterimi.....	19
Şekil 3.2.	H ₂ S'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunun gerçekleştirildiği deney sistemi.....	25
Şekil 4.1.	TiO ₂ katalizörüne ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.....	30
Şekil 4.2.	TiO ₂ katalizörünün BJH (Barrett-Joyne-Halenda) yöntemiyle belirlenen gözenek çap dağılımı.....	31
Şekil 4.3.	Fe ₂ O ₃ katalizörüne ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.....	32
Şekil 4.4.	Fe ₂ O ₃ katalizörünün BJH (Barrett-Joyne-Halenda) yöntemiyle belirlenen gözenek çap dağılımı.....	32
Şekil 4.5.a.	Eşmolar Ti-Fe katalizörüne ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.....	34
Şekil 4.5.b.	Eşmolar Ti-Cr katalizörüne ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.....	34
Şekil 4.5.c.	Eşmolar Ti-Zr katalizörüne ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.....	35
Şekil 4.5.d.	Ti(1)-Fe(3) katalizörüne ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği....	35
Şekil 4.5.e.	Ti(3)-Fe(1) katalizörüne ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği...	36
Şekil 4.6.a.	Eşmolar Ti-Fe katalizörünün BJH (Barrett-Joyne-Halenda) yöntemiyle belirlenen gözenek çap dağılımı.....	36
Şekil 4.6.b.	Eşmolar Ti-Cr katalizörünün BJH (Barrett-Joyne-Halenda) yöntemiyle belirlenen gözenek çap dağılımı.....	37
Şekil 4.6.c.	Eşmolar Ti-Zr katalizörünün BJH (Barrett-Joyne-Halenda) yöntemiyle belirlenen gözenek çap dağılımı.....	37
Şekil 4.6.d.	Ti(1)-Fe(3) katalizörünün BJH (Barrett-Joyne-Halenda) yöntemiyle belirlenen gözenek çap dağılımı.....	37
Şekil 4.6.e.	Ti(3)-Fe(1) katalizörünün BJH (Barrett-Joyne-Halenda) yöntemiyle belirlenen gözenek çap dağılımı.....	38

Şekil		Sayfa
Şekil 4.7.	Ti-Fe-Zr katalizörüne ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.....	39
Şekil 4.8.	Ti-Fe-Zr katalizörünün BJH (Barrett-Joyes-Halenda) yöntemiyle belirlenen gözenek çap dağılımı.....	40
Şekil 4.9	Kompleksleştirme metoduyla hazırlanan TiO ₂ katalizörüne ait XRD sonucu (A: Anatase TiO ₂ , R: Rutile TiO ₂	41
Şekil 4.10.	Kompleksleştirme metoduyla hazırlanan Fe ₂ O ₃ katalizörüne ait XRD sonucu.....	43
Şekil 4.11.	Kompleksleştirme metoduyla hazırlanan eşmolar Ti-Fe katalizörüne ait XRD sonucu (PB : Pseudo Brookite (Fe ₂ TiO ₅), R: Rutile TiO ₂)..	44
Şekil 4.12.	Kompleksleştirme metoduyla hazırlanan Ti-Fe (1/3) katalizörüne ait XRD sonucu.....	46
Şekil 4.13.	Kompleksleştirme metoduyla hazırlanan Ti-Fe (3/1) katalizörüne ait XRD sonucu.....	47
Şekil 4.14.	Kompleksleştirme metoduyla hazırlanan eşmolar Ti-Cr katalizörüne ait XRD sonucu (R : Rutile TiO ₂ , c: Cr ₂ O ₃ (Eskolaite)).....	48
Şekil 4.15.	Kompleksleştirme metoduyla hazırlanan Ti-Zr katalizörüne ait XRD sonucu.....	50
Şekil 4.16.	Kompleksleştirme metoduyla eşmolar oranda hazırlanan Ti-Fe-Zr katalizörüne ait XRD grafiği.....	50
Şekil 4.17.	TiO ₂ katalizörünün TPR grafiği.....	58
Şekil 4.18.	Eşmolar Ti-Fe katalizörünün TPR grafiği.....	59
Şekil 4.19.	Farklı molar oranlarda sentezlenen Ti-Fe katalizörlerinin TPR grafikleri a) Ti(3)-Fe(1) katalizörü b)Ti(1)-Fe(3) katalizörü.....	60
Şekil 4.20.	Eşmolar Ti-Cr katalizörünün TPR grafiği.....	62
Şekil 4.21.	Eşmolar Ti-Zr katalizörünün TPR grafiği.....	62
Şekil 4.22.	Eşmolar Ti-Fe-Zr katalizörünün TPR grafiği.....	63
Şekil 4.23.	Piridin adsorplanmış TiO ₂ ve Fe ₂ O ₃ katalizörlerinin FTIR sonuçları	64
Şekil 4.24.	Piridin adsorplanmış eşmolar Ti-Fe, Ti-Cr ve Ti-Zr katalizörlerinin FTIR sonuçları.....	65
Şekil 4.25.	Piridin adsorplanmış farklı molar oranlardaki Ti-Fe katalizörlerinin FTIR sonuçları.....	66

Şekil		Sayfa
Şekil 4.26.	Piridin adsorplanmış eşmolar Ti-Zr ve Ti-Fe-Zr katalizörlerinin FTIR sonuçları.....	67
Şekil 4.27.	TiO ₂ katalizörüne ait XPS grafiği	68
Şekil 4.28.	Eşmolar Ti-Fe katalizörüne ait XPS grafiği a) Ti bölgesi b) Fe bölgesi.....	69
Şekil 4.29.	Eşmolar Ti-Cr katalizörünün Cr bölgesine ait XPS grafiği.....	71
Şekil 4.30.	Eşmolar Ti-Zr katalizörünün Zr bölgesine ait XPS grafiği	72
Şekil 4.31.	H ₂ S'ün aşırı oksidasyon reaksiyonu için denge dönüşüm-sıcaklık grafiği.....	78
Şekil 4.32.	Claus katalitik reaksiyonu için denge dönüşüm-sıcaklık grafiği (n=6 ve n=8 için).....	79
Şekil 4.33.	H ₂ S'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonu için denge dönüşüm-sıcaklık grafiği (n = 6 için).....	80
Şekil 4.34.	Kükürdün oksidasyon reaksiyonu için denge dönüşüm-sıcaklık grafiği (n=6 için).....	81
Şekil 4.35.	Fe ₂ O ₃ ve TiO ₂ katalizörlerinin 250°C sıcaklık ve O ₂ /H ₂ S = 0,5 oranındaki dönüşüm ve seçicilikleri.....	82
Şekil 4.36.	Fe ₂ O ₃ ve TiO ₂ katalizörlerinin 250°C sıcaklık ve oksijensiz şartlarda a) H ₂ S çıkışı b) SO ₂ çıkışı.....	83
Şekil 4.37.	Fe ₂ O ₃ katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası XRD grafiği a) Reaksiyon öncesi b) 250°C ve O ₂ /H ₂ S: 0,5 c) 250°C ve O ₂ /H ₂ S: 0.....	84
Şekil 4.38.	TiO ₂ katalizörünün 200°C sıcaklık ve O ₂ /H ₂ S = 0,5 oranındaki H ₂ S, H ₂ O ve SO ₂ çıkış konsantrasyonları.....	85
Şekil 4.39.	TiO ₂ katalizörünün 300°C sıcaklık ve O ₂ /H ₂ S = 0,5 oranındaki H ₂ S, H ₂ O ve SO ₂ çıkış konsantrasyonları.....	86
Şekil 4.40.	TiO ₂ katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası XRD grafiği a) Reaksiyon öncesi b) 200°C ve O ₂ /H ₂ S: 0,5 c) 250°C ve O ₂ /H ₂ S: 0,5 d) 300°C ve O ₂ /H ₂ S: 0,5.....	87
Şekil 4.41.	Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 250°C sıcaklık ve O ₂ /H ₂ S = 0,5 oranındaki H ₂ S, H ₂ O ve SO ₂ çıkış konsantrasyonları	89
Şekil 4.42.	Eşmolar Ti-Cr katalizörünün 250°C sıcaklık ve O ₂ /H ₂ S = 0,5 oranındaki H ₂ S, H ₂ O ve SO ₂ çıkış konsantrasyonları.....	90

Şekil		Sayfa
Şekil 4.43.	Eşmolar Ti-Zr katalizörünün 250°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0,5$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları.....	90
Şekil 4.44.	Eşmolar Ti-Fe, Ti-Cr ve Ti-Zr katalizörlerinin 250 °C ve $O_2/H_2S = 0,5$ oranındaki H_2S dönüşüm ve elementel kükürt seçicilikleri.....	91
Şekil 4.45.	Eşmolar Ti-Fe katalizörünün farklı sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0,5$ oranındaki H_2S dönüşümleri	92
Şekil 4.46.	Eşmolar Ti-Fe katalizörünün farklı sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0,5$ oranındaki elementel kükürt seçiciliği	93
Şekil 4.47.	Eşmolar Ti-Fe katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası XRD grafiği a) Reaksiyon öncesi b) 200°C ve O_2/H_2S : 0,5 c) 250°C ve O_2/H_2S : 0,5 d) 300°C ve O_2/H_2S : 0,5	94
Şekil 4.48.	Eşmolar Ti-Cr katalizörünün farklı sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0,5$ oranındaki H_2S dönüşümleri.....	95
Şekil 4.49.	Eşmolar Ti-Cr katalizörünün farklı sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0,5$ oranındaki elementel kükürt seçiciliği.....	96
Şekil 4.50.	Eşmolar Ti-Cr katalizörünün reaksiyon sonrası XRD grafiği a) 200°C ve O_2/H_2S : 0,5 b) 250°C ve O_2/H_2S : 0,5 c) 300°C ve O_2/H_2S : 0,5.....	97
Şekil 4.51.	Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 200°C sıcaklık ve farklı O_2/H_2S oranlarındaki H_2S dönüşümleri.....	99
Şekil 4.52.	Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 250°C sıcaklık ve farklı O_2/H_2S oranlarındaki H_2S dönüşümleri.....	100
Şekil 4.53.	Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 300°C sıcaklık ve farklı O_2/H_2S oranlarındaki H_2S dönüşümleri.....	100
Şekil 4.54.	Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 200°C sıcaklıklarda ve farklı O_2/H_2S oranlarındaki elementel kükürt seçicilikleri.....	101
Şekil 4.55.	Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 250°C sıcaklıklarda ve farklı O_2/H_2S oranlarındaki elementel kükürt seçicilikleri.....	102
Şekil 4.56.	Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 300°C sıcaklıklarda ve farklı O_2/H_2S oranlarındaki elementel kükürt seçicilikleri.....	102
Şekil 4.57.	Ti(1)-Fe(3) ve Ti(3)-Fe(1) katalizörlerinin 250°C sıcaklık ve oksijensiz şartlarda a) H_2S çıkışı b) SO_2 çıkışı.....	104
Şekil 4.58.	Ti(1)-Fe(3) katalizörünün 250°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0,5$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları	105

Şekil		Sayfa
Şekil 4.59.	Ti(3)-Fe(1) katalizörünün 250°C sıcaklık ve O ₂ /H ₂ S = 0,5 oranındaki H ₂ S, H ₂ O ve SO ₂ çıkış konsantrasyonları.....	106
Şekil 4.60.	Demir ve titanyum içeren katalizörlerin 250°C sıcaklık ve O ₂ /H ₂ S:0,5 reaksiyon şartlarında seçicilik değerleri	107
Şekil 4.61.	Ti(1)-Fe(3) katalizörünün 200°C sıcaklık ve O ₂ /H ₂ S = 0,5 oranındaki H ₂ S, H ₂ O ve SO ₂ çıkış konsantrasyonları.....	108
Şekil 4.62.	Ti(1)-Fe(3) katalizörünün 300°C sıcaklık ve O ₂ /H ₂ S = 0,5 oranındaki H ₂ S, H ₂ O ve SO ₂ çıkış konsantrasyonları.....	108
Şekil 4.63.	Ti(3)-Fe(1) katalizörünün farklı sıcaklık ve O ₂ /H ₂ S oranlarındaki H ₂ S dönüşümleri a) 200°C b) 250°C c) 300°C.....	109
Şekil 4.64.	Ti(3)-Fe(1) katalizörünün farklı sıcaklıklarda ve farklı O ₂ /H ₂ S oranlarındaki elementel kükürt seçicilikleri a) 200°C b) 250°C c) 300°C.....	111
Şekil 4.65.	Eşmolar Ti-Fe-Zr katalizörünün 250°C sıcaklık ve O ₂ /H ₂ S = 0 oranındaki H ₂ S, H ₂ O ve SO ₂ çıkış konsantrasyonları.....	113
Şekil 4.66.	Eşmolar Ti-Fe-Zr katalizörünün farklı sıcaklık ve O ₂ /H ₂ S: 0,5 oranındaki a) H ₂ S dönüşümü b) Elementel kükürt seçiciliği.....	114
Şekil 4.67.	Ti(3)-Fe(1) katalizörünün farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sülfidasyon deneylerindeki H ₂ S “breakthrough” eğrileri.....	116
Şekil 4.68.	Ti(3)-Fe(1) katalizörünün sülfidasyon deneyleri sonucunda elde edilen XRD grafikleri a) Reaksiyon öncesi b) 250°C c) 500°C d) 600°C.....	117
Şekil 4.69.	Eşmolar Ti-Fe katalizörünün farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sülfidasyon deneylerindeki H ₂ S “breakthrough” eğrileri	119
Şekil 4.70.	Eşmolar Ti-Fe katalizörünün sülfidasyon deneyleri sonucunda elde edilen XRD grafikleri a) Reaksiyon öncesi b) 200°C c) 250°C d) 300°C.....	120
Şekil 4.71.	Eşmolar Ti-Fe katalizörünün sülfidasyon deneyleri sonucunda elde edilen XRD grafikleri a) Reaksiyon öncesi b) 500°C c) 600°C.....	121
Şekil 4.72.	Ti(1)-Fe(3) katalizörünün farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sülfidasyon deneylerindeki H ₂ S “breakthrough” eğrileri.....	122
Şekil 4.73.	Ti(1)-Fe(3) katalizörünün sülfidasyon deneyleri sonucunda elde edilen XRD grafikleri a) Reaksiyon öncesi b) 500°C c) 600°C	123

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. H_2S 'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunun gerçekleştirildiği deney sisteminin fotoğrafı.....	26
Resim 4.1. TiO_2 katalizörüne ait SEM fotoğrafı (100,000 büyütme).....	52
Resim 4.2. Fe_2O_3 katalizörüne ait SEM fotoğrafı (100,000 büyütme).....	52
Resim 4.3. Eşmolar Ti-Fe katalizörüne ait SEM fotoğrafı (100,000 büyütme).....	53
Resim 4.4. Eşmolar Ti-Cr katalizörüne ait SEM fotoğrafı (100,000 büyütme)...	53
Resim 4.5. Eşmolar Ti-Zr katalizörüne ait SEM fotoğrafı (200,000 büyütme)...	54
Resim 4.6. Ti(1)-Fe(3) katalizörüne ait SEM fotoğrafı (100,000 büyütme).....	54
Resim 4.7. Ti(3)-Fe(1) katalizörüne ait SEM fotoğrafı (200,000 büyütme).....	55
Resim 4.8. Eşmolar Ti-Fe-Zr katalizörüne ait SEM fotoğrafı (100,000 büyütme).....	55
Resim 4.9. Ti-Fe katalizöründe mapping işlemi uygulanan bölgenin SEM fotoğrafı.....	56
Resim 4.10. Ti-Fe katalizöründe seçilmiş bölgenin Ti metal yoğunluğunu gösteren SEM fotoğrafı.....	57
Resim 4.11. Ti-Fe katalizöründe seçilmiş bölgenin Fe metal yoğunluğunu gösteren SEM fotoğrafı.....	57

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
$B_{\text{gerçek}}$	FWHM (Full width at half maximum), radyan
d	Malzemenin örgü düzlemleri arasındaki mesafe, nm
C_p	Sabit ısı kapasitesi, kJ/kmol.K
K	Reaksiyon denge sabiti
L	Kristalin partikül boyutu, nm
ΔG	Gibbs serbest enerjisi, kJ/kmol
ΔH	Reaksiyon entalpisi, kJ/kmol
P	Adsorpsiyon basıncı, kPa
P_0	Adsorbatın yoğunlaşma basıncı, kPa
T	Sıcaklık, K
X_{Ae}	Denge dönüşümü
λ	X-ışını dalga boyu, Å
θ	Kırınım açısı

Kısaltmalar	Açıklama
BDDT	Brauner, Deming, Deming ve Teller
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyes-Halenda
EDS	Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TPR	Sıcaklık programlı indirgeme
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınımı
MODOP	Mobil Direct Oxidation Process

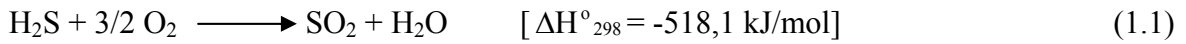
1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji ve artan dünya nüfusuyla birlikte hava kirliliğinde de ciddi artışlar gözlenmektedir. Bu kirliliğe sebep olan gazlardan bir tanesi ham petrol rafinerileri, doğalgazın saflaştırılması, kömürün gazlaştırılması ve metal eritme proseslerinde önemli miktarlarda ortaya çıkan H_2S gazıdır. Oldukça zehirli bir gaz olan H_2S gazı solunum yoluyla insan sağlığına, sebep olduğu asit yağmurlarıyla da çevreye önemli zararlar verebilmektedir. Son yıllarda kükürt bileşikleri içeren gazların atmosfere bırakılması konusunda önemli sınırlamalar getirilmiştir.

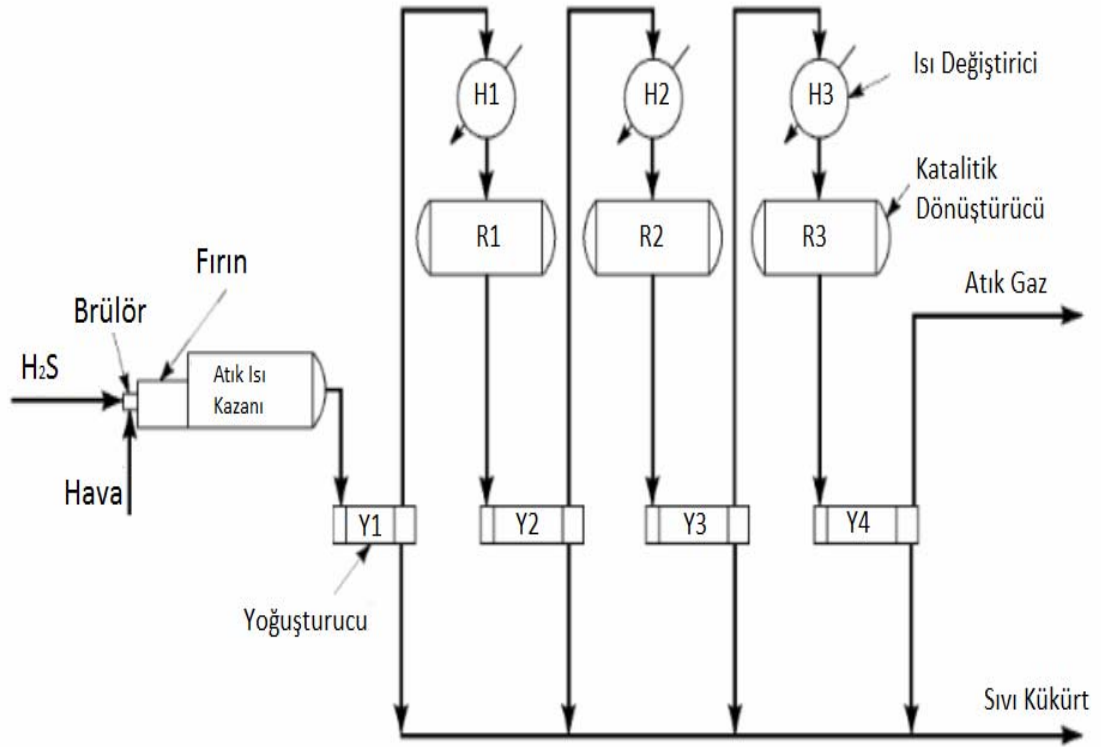
H_2S gazı giderilirken kimya sanayinde geniş bir kullanım alanına sahip olan kükürt eldesi gerçekleştirilebilmektedir. Kükürt, sülfürik asit üretimi ve metal madenciliği başta olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır. Kükürt, çevreye zararsız ve kolay depolanabilen bir maddedir [1].

Claus prosesi, H_2S gazından elementel kükürt elde etmek için kullanılan en önemli endüstriyel prosestir ve 1883 yılında Carl Freidrich Claus tarafından keşfedilmiştir. Zamanla birlikte bir çok gelişim ve değişim geçiren proses 1950'li yıllardan itibaren büyük ölçekte kullanılmaya başlanmıştır. Şekil 1.1'de Claus prosesinin temel şematik gösterimi bulunmaktadır [1]. Claus prosesinde H_2S gazı elementel kükürde iki basamakta dönüştürülmektedir. Termal basamak olarak adlandırılan ilk basamakta bir proses gazından ayrılmış olan H_2S gazı yüksek sıcaklıkta ($\sim 1000^\circ C$) yakma ünitesinde O_2 ile yakılır ve H_2S gazının $1/3$ 'ü SO_2 gazına dönüşür.

Termal Basamak



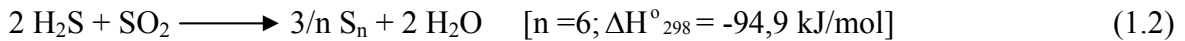
H_2S gazının yanı sıra gaz karışımında bulunması muhtemel hidrokarbonlar ve amonyak da termal basamakta yakılmaktadır. Oldukça ekzotermik olan termal basamak reaksiyonunun herhangi bir denge sınırlaması yoktur.



Şekil 1.1. Endüstriyel Claus prosesinin şematik gösterimi

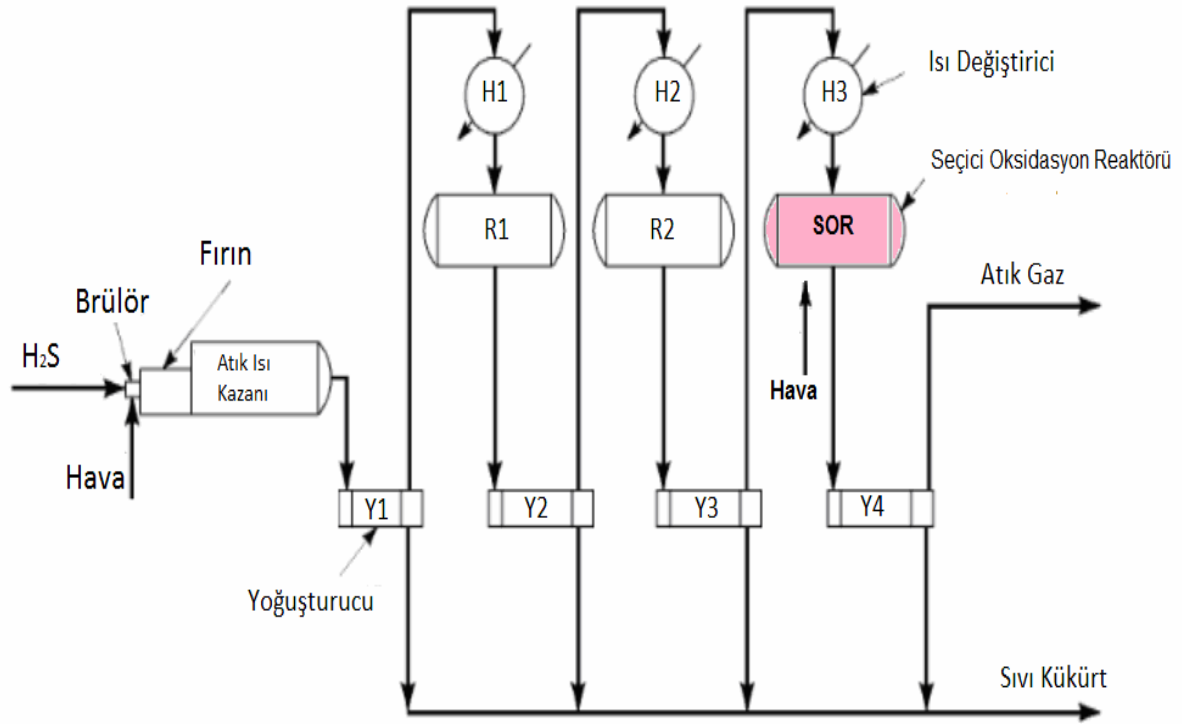
Atık ısı kazanından çıkan yanma ürünleri yoğuşturucudan geçirilir ve oluşan kükürt burada yoğunlaştırılarak karışımdan ayrılır. H_2S 'ün elementel kükürde dönüşümünün % 60-70'i termal basamakta gerçekleşmektedir [2,3]. Geri kalan kısım katalitik reaktörlere gönderilir. Katalitik kısım, yeniden ısıtma, dönüşüm ve yoğuşturma olmak üzere 3 basamaktan meydana gelmektedir. 1 numaralı yoğuşturucudan (Y1) çıkan gaz karışımı, katalitik dönüştürücüye girmeden önce ısı değiştiricisi yardımıyla (H1) ısıtılır. Katalitik dönüştürücüde (R1) tersinir bir reaksiyon olan Claus'un katalitik reaksiyonu gerçekleşir. Katalitik reaksiyonda, fırın çıkışında yanmadan kalan H_2S ile oluşan SO_2 reaksiyona girer ve elementel kükürt oluşur. Reaktörden çıkan karışımın içerisindeki kükürt, yoğuşturucu yardımıyla (Y2) yoğunlaştırılarak karışımdan ayrılır.

Katalitik Basamak



Dönüştürülemeyen H_2S 'ü ve H_2S 'ün yanmasıyla oluşan SO_2 atık gaz olarak atmosfere bırakılmaktadır. Bir termal ve 3 tane de katalitik dönüşüm basamağını içeren temel Claus prosesinde yaklaşık % 97 dönüşüme ulaşmak mümkündür [1]. İki katalitik konvertör içeren Claus prosesinde ise toplam H_2S dönüşümü % 90–96 arasındadır [4].

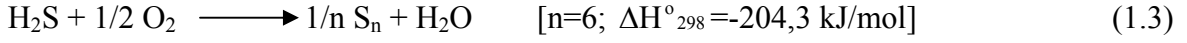
Claus prosesinin katalitik basamağındaki denge sınırlamasından dolayı H_2S gazı tamamen dönüştürülemediğinden bu proses geliştirilmeye ve daha yüksek dönüşüm elde edilmeye çalışılmıştır. Geliştirilen SuperClaus prosesiyle yaklaşık % 99 H_2S dönüşümü elde edilebilmiştir. SuperClaus prosesi şekil 1.2'de verilmektedir.



Şekil 1.2. Endüstriyel SuperClaus prosesinin şematik gösterimi

SuperClaus prosesinin Claus prosesinden en önemli farkı katalitik dönüştürücülerden sonra sisteme eklenen seçici oksidasyon reaktörüdür. Seçici oksidasyon reaktöründe herhangi bir denge sınırlaması olmayan seçici katalitik oksidasyon reaksiyonu gerçekleşmektedir.

Seçici Katalitik Oksidasyon Reaksiyonu



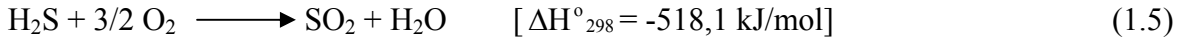
Katalitik dönüştürücülerden çıkan dönüşmeyen H_2S gazı seçici oksidasyon reaktörüne beslenmektedir. Bu reaktöre aynı zamanda hava girişi de olmaktadır. H_2S gazı reaktör içerisinde bir katalizör yardımıyla elementel kükürde dönüştürülmektedir. Bu sayede H_2S dönüşümü % 99'a kadar çıkarılabilmektedir [5].

Seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunun herhangi bir denge sınırlaması olmasa da gerçekleşen bazı yan reaksiyonlarla SO_2 oluşumu gerçekleşebilmekte ve bu da elementel kükürt seçiciliğinin azalmasına sebep olabilmektedir. Bu yan reaksiyonlar, kükürdün oksidasyon ve H_2S 'ün aşırı oksidasyon reaksiyonlarıdır.

Kükürdün Oksidasyonu



H_2S 'ün Aşırı Oksidasyonu



Seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunun yüksek elementel kükürt verimi ile gerçekleşebilmesi kullanılacak katalizöre önemli ölçüde bağlıdır. Seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda kullanılan katalizörlerde aktivite, kararlılık ve elementel kükürde yüksek seçicilik gibi özelliklerin bulunması gerekmektedir. Endüstriyel olarak H_2S 'den elementel kükürt üretimi yapan proseslerden Claus prosesinde demir metalini içeren katalizörler kullanılırken [6], MODOP (Mobil Direct Oxidation Process) prosesinde titanyum metalini içeren katalizörler kullanılmaktadır [7]. Literatürde gerçekleştirilen birçok çalışmada metal oksit katalizörlerin H_2S 'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda kullanıldığı görülmüştür. Yapılan çalışmalarda demir ve vanadyum metalleri başta olmak üzere [6–10] Co, Mo, Ni, Cu, Ti, Cr, Sb, Nb, Ce, Mn, Zn,

Zr, Mg, Bi, W, gibi metallerin ikili ve çoklu kombinasyonları katalizör olarak sentezlenmiş ve H₂S'ün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda kullanılmıştır.

H₂S'ün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda kullanılan katalizörlerin termal ve kimyasal kararlılık göstermesi, asidik karakter taşıması, redoks özelliğinin olması gibi özelliklere sahip olmasının aktiviteyi olumlu yönde etkilediği ifade edilmiştir [9,11]. Titanyumun, gaz karışımında su buharı bulunduğu durumlarda aktivite kaybına uğradığı ve zayıf redoks özelliği gösterdiği belirtilmiştir [8,12,13]. Ancak termal ve kimyasal kararlılık sergilemesinin yanı sıra seçici oksidasyon reaksiyonunda yüksek aktivite göstermesinden dolayı tercih edilmiştir. Demirin, yüksek oksijen ihtiyacından dolayı elementel kükürt seçiciliği düşüktür. Bu olumsuz özelliğine rağmen ekonomik olması, su buharına karşı iyi direnç sergilemesi, H₂S'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda yüksek dönüşüm sergilemesi, Lewis asidi özelliği taşıması ve iyi bir yükseltgen olması tercih edilmesine neden olmuştur [9,14]. Kromun toksik özellikte olmasına rağmen seçici oksidasyon reaksiyonuna gösterdiği yüksek aktivite ve redoks özelliğinden dolayı kullanılmıştır. Yapılan bazı çalışmalarda Ti-Zr katalizörünün termal kararlılık, güçlü asidite ve iyi redoks özelliği gösterdiği belirtilmiştir [15–17].

Bu çalışmada, H₂S'ün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda kullanılmak üzere kompleksleştirme yöntemiyle ilk olarak TiO₂ ve Fe₂O₃ katalizörleri sentezlenmiştir. Daha sonra farklı molar oranlarda Ti-Fe (1/1, 1/3 ve 3/1) ile eşmolar Ti-Cr ve Ti-Zr ikili metal oksit katalizörler hazırlanmıştır. Çalışmanın devamında, literatürde seçici oksidasyon reaksiyonunda iyi sonuçlar verdiği ifade edilen çoklu metal oksit katalizör sentezi gerçekleştirilmiştir ve eşmolar oranda Ti-Fe-Zr katalizörü sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin bazı fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi için azot adsorpsiyon-desorpsiyon, X-Işını kırınım deseni (XRD), Taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dispersif X-Işını spektroskopisi (EDS), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), sıcaklık programlı indirgeme (TPR) ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilen katalizörlerin H₂S'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonundaki aktivitelerinin belirlenmesi için farklı sıcaklık (200, 250 ve 300°C) ve farklı gaz karışımlarında (O₂/H₂S: 0–2) reaksiyon test sisteminde aktivite çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon reaksiyonunda iyi aktivite sergileyen katalizörlerin yüksek sıcaklıklarda (500 ve 600°C) sorbent özellikleri de incelenmiştir.

Katalizörlerin aktivite sonuçlarının yorumlanabilmesi için reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları 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. Doktora tez çalışması kapsamında sentezlenen katalizörlerde ağırlıklı olarak titanyum ve demir metalleri kullanıldığından bu iki metalle yapılan çalışmalar ayrı başlıklar halinde sunulmuştur. Kaynak araştırmasının en son bölümünde ise diğer metallerin kullanıldığı çalışmaların özeti tablo halinde verilmiştir.

2.1. Titanyum Metalinin H_2S 'ün Seçici Katalitik Oksidasyon Reaksiyonunda Kullanıldığı Çalışmalar

Endüstriyel olarak H_2S 'den elementel kükürt üretimi yapan proseslerden MODOP prosesinde titanyum metalini içeren katalizörler kullanılmaktadır [7]. TiO_2 literatürde yapılan çalışmalarda hem metalik fazda hem de destek maddesi olarak kullanılmıştır.

Gerçekleştirilen bir çalışmada TiO_2/SiO_2 katalizörü emdirme yoluyla sentezlenmiş ve H_2S 'ün seçici katalitik oksidasyonu için aktivitesi incelenmiştir. Genel anlamda iyi bir H_2S dönüşümü ve elementel kükürt seçiciliği sergileyen katalizörün kükürt dönüşüm proseslerinde katalizörün deaktivasyonuna sebep olan sülfasyon ve sülfidasyona karşı iyi bir direnç sergilediği belirtilmiştir. Sadece destek SiO_2 kullanıldığında çok düşük H_2S dönüşümü elde edilirken, TiO_2 miktarının kütlece % 2,5'dan %30'a çıkarıldığında dönüşümün %82'den %94'e çıktığı tespit edilmiştir. Elementel kükürt seçiciliği ise % 98–99 civarında sabit kalmıştır. O_2/H_2S oranı arttıkça H_2S dönüşümü artmasına rağmen kükürt seçiciliğinde düşme gözlenmiştir. Katalizör yapısına K_2O (bazik) ilavesi katalizörün asit sitelerinde azalmaya sebep olmuş ve asit sitelerindeki azalmanın H_2S dönüşümünü önemli ölçüde azalttığı belirtilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda H_2S dönüşümünün asidik sitelerde gerçekleştiği tespit edilirken, ters Claus reaksiyonunun bazik sitelerde gerçekleştiği ifade edilmiştir [18].

Titanyumun diğer metallerle metal oksit kompleksi oluşturduğu ve destek maddesi olarak kullanıldığı bir başka çalışmada gaz karışımında su buharı varken sentezlenmiş katalizörlerin $250^\circ C$ 'un altındaki sıcaklıklarda seçici oksidasyon reaksiyonundaki aktivitesi incelenmiştir. 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 ($\text{V-Fe-Cr-Mo-O}_x/\text{TiO}_2$) katalizörünün gösterdiği ifade edilmiştir. Ayrıca, TPR/TPO ve XPS analizleri sonucunda katalizörlerin katalitik aktivitelerinin redoks özellikleriyle doğrudan ilgili olduğu belirtilmiştir [6]. Aynı grup çalışmalarının devamında BiVO_x , ZnVO_x , WVO_x ve MoVO_x katalizörlerini hazırlamış ve seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda aktivitelerini incelemişlerdir. Sentezlenen yeni katalizörlere göre de TiVO_x katalizörü düşük sıcaklıkta (230°C) aktivitesini koruyan tek katalizör olmuştur [8].

Bir başka çalışmada TiO_2 destek olarak kullanılmış ve VO_x/TiO_2 katalizörü çöktürme–biriktirme ve emdirme yöntemleriyle sentezlenmiştir. 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 [19].

TiO_2 'nin destek maddesi olarak kullanıldığı bir başka çalışmada vanadyum metalinin kullanıldığı $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ ve $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ katalizörleri emdirme metoduyla sentezlenmiştir. Farklı metal yüzdelere sahip katalizörler $100\text{--}200^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ve farklı $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ (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 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ veya bunların karışımını içeren katalizörlerin sergilediği belirtilirken, katalizör içerisindeki V_2O_5 oran artışının (% 10–20 kütlece) katalitik aktiviteyi düşürdüğü rapor edilmiştir [20].

Park ve ark. TiO_2 'i destek maddesi olarak kullandıkları bir çalışmada V-Sb-O/TiO_2 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (%10 kütlece), $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ (%10 kütlece) ve mekanik karışım katalizörü adı verilen ($\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Sb}_2\text{O}_4$) ve V-Sb-O/TiO_2 katalizörlerini sentezlemişlerdir. Gaz karışımında H_2S ve O_2 'nin 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 [21].

Bineesh ve ark., destek maddesi olarak sütunlu kilin seçildiği bir çalışmada titanyum ve zirkonyumu metalik faz olarak kullanmışlardır. Hazırlanan $Ti/PILC$ (sütunlu kil) ve $Zr/PILC$ (sütunlu kil) katalizörleri H_2S 'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda test edilmişlerdir. Reaksiyon test sıcaklığı olarak 220–300°C sıcaklık aralığı belirlenmiştir. Her iki katalizörde de sıcaklık artışı ile H_2S dönüşümünün arttığı gözlenirken, $Ti/PILC$ (sütunlu kil) katalizörünün çalışılan bütün sıcaklıklarda daha yüksek dönüşüm sergilediği görülmüştür. Kil sütunlarının Ti ve Zr ile kaplanmasının katalizöre yüzey alanında artış, termal kararlılık ve asidik özellikler sağladığı ifade edilmiştir. Yüksek yüzey alanı ve Bronsted-Lewis asit sitelerinin varlığının iyi katalitik dönüşüm sergilenmesinde etkin olduğu düşünülmüştür [22]. Aynı grup, çalışmalarının devamında sentezledikleri $Ti/PILC$ (sütunlu kil) katalizörüne vanadyum ilavesi yaparak aynı şartlarda $V/Ti-PILC$ katalizörünün aktivitesini incelemişlerdir. Çalışılan sıcaklık aralığında (220–300°C) katalizörün iyi bir aktivite sergilediği ve vanadyum yüklemesinin % 5'e kadar olan katalizörlerde aktivite artışı gözlemlendiğini rapor etmişlerdir. Daha yüksek yüzdelerde V_2O_5 kristal fazının oluşması ve yüzey alanı düşmesi nedeniyle H_2S dönüşümü düştüğü ifade edilmiştir [23].

Yapılan çalışmalar incelendiğinde TiO_2 'nin katalizörün deaktivasyonuna sebep olan sülfasyon ve sülfidasyona karşı iyi bir direnç sergilediği, girdiği katalizör yapısına kararlılık kazandırdığı ve H_2S 'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonuna karşı yüksek potansiyel sergilediği görülmüştür.

2.2. Demir Metalinin H_2S 'ün Seçici Katalitik Oksidasyon Reaksiyonunda Kullanıldığı Çalışmalar

Claus prosesi, H_2S 'den elementel kükürt üretiminin yapıldığı temel proseslerden birisidir. Claus prosesinde demir metalini içeren katalizörler kullanıldığı belirtilmiştir [6]. En eski katalizörlerden olan demir, ekonomik olması sebebiyle de tercih nedeni olmuştur. Seçici oksidasyon reaksiyonuna yüksek potansiyel sergilemesine rağmen hızlı bir şekilde aktivite

kaybına uğraması ve elementel kükürt seçiciliğinin düşük olması dezavantajları olarak belirtilmiştir [24,25]. Literatürde gerçekleştirilen çalışmalar incelendiğinde demirin belirtilen dezavantajlarını gidermek amacıyla farklı metallerle ve/veya destek maddeleriyle katalizörlerin sentezlendiği ve aktivitelerinin incelendiği görülmüştür.

Yapılan bir çalışmada Fe_2O_3 ile farklı molar oranlarda Fe/Sn ve Fe/Sb katalizörleri sentezlenmiş ve seçici oksidasyon reaksiyonunda aktiviteleri belirlenmiştir. 200–280 °C sıcaklık aralığında ve $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}=5$ oranında reaksiyon test çalışması yürütülmüştür. Fe/Sb (3/2 molar oranında) katalizörünün sadece demir ve sadece antimon içeren katalizörlere göre çalışılan sıcaklık aralığında (200°C sıcaklık haricinde) % 100 H_2S dönüşümü ve elementel kükürt seçiciliği sergilediği belirtilmiştir. Diğer yandan eşmolar Fe/Sn katalizörünün de yine sadece demir ve sadece kalay katalizörüne göre yüksek dönüşüm ve seçicilik sergilediği rapor edilmiştir. Yapılan çalışmada Fe_2O_3 'in yapısındaki hareketli oksijenin FeSbO_4 veya SnO_2 yüzeyine hareket etmesiyle yeni aktif sitelerin oluştuğu ve bu durumun katalitik performansı artırdığı ifade edilmiştir [10].

Nguyen ve ark. yaptıkları bir çalışmada $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ ve $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerini emdirme metoduyla hazırlamışlar ve H_2S (%1 hacmen), O_2 (%2.5 hacmen), H_2O (% 30 hacmen) ve He gaz karışımı şartlarında ve 230–300 °C sıcaklık aralığında test etmişlerdir. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ katalizörünün 230°C sıcaklık haricindeki diğer bütün sıcaklıklarda % 100 H_2S dönüşümü ve oldukça yüksek (% 80–96) elementel kükürt seçiciliği gösterdiği rapor edilmiştir. Her iki katalizörde de sıcaklık artışı kükürt seçiciliğini olumsuz yönde etkilerken, bu azalma $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizöründe daha belirgin bir şekilde görülmüştür (% 94–40). Çalışmada SiC destek maddesinin mezo ve makrogözenek ağıyla donatılmış yüksek derecede ekzotermik reaksiyonlarda katalizör desteği olarak kullanılabileceği ifade edilmiştir. SiC malzemesinin yüksek ısı iletkenliğinden dolayı, dolgu kolon reaktöre içerisinde hızlı ve homojen bir sıcaklık dağılımı sağlayacağı belirtilmiştir [26].

Çalışma grubumuzun gerçekleştirdiği bir çalışmada kompleksleştirme metoduyla saf Fe_2O_3 ve farklı molar oranlarda Fe/Ce katalizörleri sentezlenmiştir. 250°C sıcaklık ve $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}=0,5$ 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 [9].

Demirin kullanıldığı bir başka çalışmada “short-chain amine templating” ve birlikte çöktürme yöntemleriyle farklı molar oranlarda Nb/Fe karışık oksit katalizörleri sentezlenmiş ve H₂S’ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonu için aktiviteleri belirlenmeye çalışılmıştır. Reaksiyon test çalışmaları 180–240 °C sıcaklık ve H₂S/O₂=2 şartlarında gerçekleştirilmiştir. “Short-chain amine templating” yöntemine göre hazırlanan mezogözenekli Nb/Fe katalizörü, birlikte çöktürme metoduna göre hazırlanan Nb/Fe katalizörüne göre daha yüksek kükürt verimi ve H₂S dönüşümü sağlamıştır. Katalitik aktivitenin, katalizörün yüzey alanı ve kalsinasyon sıcaklığına bağlı olduğu ifade edilmiştir [27].

Keller ve ark. yaptıkları bir çalışmada SiC destekli Fe₂O₃ ve NiS₂ katalizörlerini sentezlemişler katalizörlerin H₂S dönüşümü üzerine etkisini gaz karışımında su buharının da bulunduğu durum için farklı sıcaklıklarda incelemişlerdir (100–120°C, 40–60°C ve 210–240°C). Kullanılan katalizörler H₂S oksidasyonu için reaktif ve elementel kükürde seçici bulunmuşlardır. NiS₂/ SiC katalizörünün düşük çalışma sıcaklıklarında (40–120 °C) yüksek aktivite gösterdiği belirtilirken, Fe₂O₃/SiC katalizörünün yüksek sıcaklıkta (210–240°C) aynı aktiviteyi gösterdiği rapor edilmiştir [28]. Aynı grup yaptığı bir başka çalışmada kükürdün çiğlenme noktası üzerinde reaksiyon gaz karışımında su buharı varken Fe₂O₃/SiC katalizörü üzerinde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunu çalışmışlar. O₂/H₂S oranını geniş bir aralıkta alarak (0,5-12,5) deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışma sonucunda katalizörlerin belirtilen şartlarda yüksek aktivite gösterdiği rapor edilmiştir [29].

Yapılan bir başka çalışmada SiO₂ destekli demir ve vanadyum katalizörleri sentezlenmiş ve H₂S’ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonu için 225–300°C sıcaklık aralığında ve farklı O₂/H₂S oranlarında incelenmişlerdir. Her iki katalizör için de yüksek dönüşüm ve seçicilik değerleri elde edilirken 275°C altındaki sıcaklıklarda V/SiO₂ katalizörünün, bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda da Fe/SiO₂ katalizörünün daha yüksek aktivite sergilediği ifade edilmiştir. Bunun yanı sıra her iki katalizörde de sıcaklık artışıyla elementel kükürt seçiciliğinin azaldığı rapor edilmiştir. [30].

Farklı yüzdelerde demir metalinin kullanıldığı bir başka çalışmada destek maddesi olarak içine alümina eklenmiş laponite kili kullanılmıştır (Fe/Al-Lap katalizörü). Katalizör içerisindeki demir % 3–8 arasında değiştirilerek katalizörler hazırlanmış ve elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda 120–200 °C sıcaklık aralığında denenmişlerdir. FTIR analizi sonucunda % 7 Fe/Al-Lap katalizörünün en kuvvetli Lewis asiditesine sahip olduğu ifade edilmiştir. Gerçekleştirilen aktivite testleri sonucunda % 7 Fe/Al-Lap katalizörünün 180°C sıcaklıkta en iyi katalitik aktiviteyi gösteren katalizör olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra katalizörlerin asidite özelliğinin ve demir oksitin destek üzerine iyi dağılımının katalitik aktiviteyi olumlu olarak etkilediği rapor edilmiştir [11].

Yapılan çalışmalarda demir metali kullanılarak hazırlanan katalizörlerin H₂S'ün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda yüksek dönüşüm ve seçicilik sergilediği görülmüştür. Demirin en önemli dezavantajları olarak görülen hızlı deaktivasyon ve elementel kükürde düşük seçicilik gibi özellikler yapıya başka metallerin ilavesiyle geliştirmeye çalışılmıştır.

2.3. H₂S'ün Seçici Katalitik Oksidasyon Reaksiyonunun İncelendiği Diğer Çalışmalar

Literatürde demir ve titanyum metalleri dışında birçok metalin kullanılarak katalizörlerin sentezlendiği ve bu sentezlenen katalizörlerin H₂S'ün seçici oksidasyon reaksiyonunda kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır. Gerçekleştirilen bu çalışmalar çalışma grubu, kullanılan katalizörler, reaksiyon şartları ve sonuçları içeren bir çizelge halinde Çizelge 2.1'de sunulmuştur.

Çizelge 2.1. Literatürde H₂S'ün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonuyla ilgili yapılan çalışmalar

Çalışma Grubu	Kullanılan Katalizörler	Reaksiyon Şartları	Sonuçlar
Uhm ve ark. [24]	- Cr ₂ O ₃ - Cr ₂ O ₃ /SiO ₂	- 225-325°C - O ₂ /H ₂ S: 0,4-0,7	-Maksimum kükürt verimi O ₂ /H ₂ S:0,5 iken elde edilmiştir. -Cr ₂ O ₃ katalizörü Cr ₂ O ₃ /SiO ₂ katalizörüne göre düşük sıcaklıklarda suya karşı yüksek direnç ve yüksek kükürt verimi sergilemiştir.
Laperdrix ve ark. [25]	- CuO/Al ₂ O ₃	-110°C - O ₂ /H ₂ S: 2,2	- ilk 28 saatte H ₂ S'ün tamamı dönüştürülmüştür. - Katalizör yüzeyinde sülfat ve polisülfat türlerinin oluşmasıyla aktivite kaybı gözlenmeye başlamıştır
Ledoux ve ark. [31]	- NiS ₂ / SiC	-40-60°C - O ₂ /H ₂ S: 1,6	-Düşük sıcaklıklarda SiC/NiS ₂ katalizörü seçici ve kararlı bulunmuştur. -Katalizör, yüzeyindeki kükürt birikimine rağmen H ₂ S dönüşümünde azalma göstermemiştir.
Ledoux ve ark. [32]	- NiS ₂ / SiC	-100°C - O ₂ /H ₂ S: 1,6	-100°C sıcaklıkta katalizör yüksek aktivite sergilemiştir. -SiC'in kimyasal inertliğinden dolayı birçok test ve rejenerasyon işleminde kararlılığını korumuştur.
Laperdrix ve ark. [33]	- A ₃ M ₄ (PO ₄) ₆ (A=Fe, Ni, Zn, Mg, Cu, Cr) (M= Fe, V, Cr)	- 230°C - O ₂ /H ₂ S: 0,67	- En yüksek dönüşüm ve seçicilik değerleri Ni ₃ Fe ₄ (PO ₄) ₆ ve (%17-%97) ve Fe ₇ (PO ₄) ₆ katalizörlerinde (%26-%97) elde edilmiştir.
Shin ve ark. [7]	-VO _x /SiO ₂ - V ₂ O ₅	-200-350°C - O ₂ /H ₂ S: 0,4-1	- VO _x /SiO ₂ ve V ₂ O ₅ katalizörleri 200-350°C sıcaklık aralığında oksidasyon reaksiyonunda yüksek aktivite göstermiştir.

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

Çalışma Grubu	Kullanılan Katalizörler	Reaksiyon Şartları	Sonuçlar
Nhut ve ark. [34]	-NiS ₂ /karbon nanofiber	-60°C - O ₂ /H ₂ S: 1,6	-Katalizörün düşük sıcaklıkta seçici oksidasyonun yanı sıra desülfürizasyon reaksiyonuna karşı aktif olduğu belirtilmiştir.
Davydov ve ark. [35]	-MgO, CaO, La ₂ O ₃ TiO ₂ , ZrO ₂ , V ₂ O ₅ , Cr ₂ O ₃ , MoO ₃ , Mn ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ CoO, NiO, CuO ZnO Al ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ , In ₂ O ₃ , SiO ₂ SnO ₂ , Sb ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃	-250°C - O ₂ /H ₂ S: 0,5	- Çalışılan metal oksit katalizörler arasında H ₂ S oksidasyonunda en aktif katalizör olarak V ₂ O ₅ tespit edilmiştir
Ledoux ve ark. [36]	- NiS ₂ /CNF, NiS ₂ /SiC ve NiS ₂ /Al ₂ O ₃ -TiO ₂	-60°C - O ₂ /H ₂ S: 1,6	- NiS ₂ /CNF katalizörü, NiS ₂ /SiC ve NiS ₂ /Al ₂ O ₃ -TiO ₂ katalizörlerine göre ye göre daha yüksek ve daha uzun süre H ₂ S dönüşümü sergilemiştir.
Yaşyerli ve ark. [37]	- Cu-V, Cu-V-Mo	-300-600°C - O ₂ /H ₂ S: 0-3	- Cu-V katalizörü üzerinde yüksek aktivite ve %98'e varan elementel kükürt dönüşümü elde edilmiştir. - Cu-V-Mo katalizörü Cu-V katalizörüne göre daha yüksek aktivite sergilemesine rağmen seçicilik biraz azalma göstermiştir.
Lee J.D ve ark. [38]	- MoO ₃ , Fe ₂ O ₃ , MnO ₂ , WO ₃ , V ₂ O ₅ , V ₂ O ₅ /Zeolit- Na _x	-225-275°C - O ₂ /H ₂ S: 0,5- 1	-V ₂ O ₅ H ₂ S dönüşümü ve kükürt seçiciliği açısından en iyi katalizör olarak göze çarpmıştır. -V ₂ O ₅ /Zeolit-Na _x katalizöründe ise dönüşüm %83 olarak tespit edilmiştir.

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

Çalışma Grubu	Kullanılan Katalizörler	Reaksiyon Şartları	Sonuçlar
Brazhnyk ve ark. [39]	-Aktif Karbon KAU	-20-180°C - O_2/H_2S : 20	- KAU katalizörünün aktivitesi karbon yüzeyine kemisorplanan yüklü oksijen türleri ile birlikte artmıştır. - Bu türlerin proses anında tükenmesi katalizörün deaktivasyonuna sebep olmuştur.
Yaşyerli ve ark. [40]	- 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.
Kersen ve ark. [41]	- $LaVO_4$, β - $FeMoO_4$	-220-300°C - O_2/H_2S :0,5	- $LaVO_4$ 'ün H_2S dönüşümü ve kükürt seçiciliği β - $FeMoO_4$ 'e göre daha yüksek bulunmuştur. - $LaVO_4$ katalizörünün 260°C'da % 98.2 H_2S dönüşümü, % 97.5 S seçiciliği elde edilmiştir.
Bineesh ve ark. [42]	- Zr-PILC, V/Zr-PILC	-220-300°C - O_2/H_2S :0,5	- V/Zr-PILC katalizörleri Zr-PILC katalizörlerine göre 220–300 °C sıcaklık aralığında herhangi bir SO_2 emisyonu yaymadan daha iyi bir katalitik aktivite sergilemişlerdir.

Çizelge 2.1. (Devam) Literatürde H₂S'ün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonu ile ilgili yapılan çalışmalar

Çalışma Grubu	Kullanılan Katalizörler	Reaksiyon Şartları	Sonuçlar
Soriano ve ark. [43]	-V ₂ O ₅ / MZP (Mezogözenekli zirkonyum fosfat)	-180-260°C - O ₂ /H ₂ S:0,9	-Katalitik davranış ve aktivitenin V yüklemesine bağlı olduğu ifade edilmiştir. -V ⁵⁺ türleri ve V ₂ O ₅ kristallerin gözlemlendiği düşük V yüklü katalizörlerin saf V ₂ O ₅ 'ten daha düşük katalitik aktivite sergilemiştir.
Bineesh ve ark. [44]	- V/Al-PILC	-220-300°C - O ₂ /H ₂ S:0,5	-Al-PILC destek maddesi yüzey alanı artışına sebep olmuş ve vanadyumun iyi dağılımına sebebiyet vermiştir. - V/Al-PILC katalizörleri oldukça yüksek aktivite sergilemişlerdir.

Yapılan kaynak araştırması sonucunda demir ve vanadyum ağırlıklı olmak üzere H₂S'ün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda birçok metalin kullanıldığı görülmüştür. Bu çalışma kapsamında titanyum metalini içeren katalizörler sentezlenmiş ve seçici oksidasyon reaksiyonunda aktiviteleri belirlenmeye çalışılmıştır. Titanyum, kaynak araştırmasında da görüleceği üzere kükürtlü bileşiklere karşı göstermiş olduğu yüksek direnç ve buna bağlı olarak seçici oksidasyon reaksiyonuna göstermiş olduğu yüksek aktiviteden dolayı tercih edilmiştir. Araştırma sonucu redoks özelliği bulunan katalizörlerin H₂S'ün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda iyi sonuçlar sergilediği gözlenmiştir. Titanyumun metalinin zayıf redoks özelliği sergilediği literatürde belirtilmiştir [12,13]. Bu sebepten dolayı demir ve krom metalleri tercih edilmiştir. Ayrıca demir ve krom metalleriyle sentezlenen katalizörlerin seçici oksidasyon reaksiyonuna yüksek potansiyel sergilediği de yapılan çalışmalardan gözlenmiştir. Zirkonyum metali ise titanyumla birlikte kararlı kimyasal yapı, kuvvetli asidite ve iyi redoks özellikleri oluşturmaktan dolayı kullanılmıştır.

3. DENEYSEL METOD

Bu çalışmada H_2S 'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda kullanılmak üzere Ti, Fe, Cr ve Zr metallerini içeren tekli, ikili ve çoklu metal oksit katalizörler kompleksleştirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörler, azot adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, BET, SEM, EDS, XPS, TPR ve piridin adsorplanan numunelerinin FTIR çalışmaları gerçekleştirilerek karakterize edilmiştir. Karakterizasyon işlemi gerçekleştirilen katalizörler, reaksiyon sisteminde aktivitelerinin belirlenmesi için test edilmiştir. Çalışma kapsamında deneysel metod katalizör sentezi, katalizör karakterizasyonu ve aktivite test çalışmaları olmak üzere 3 başlık halinde sunulmuştur.

3.1. Katalizör Sentezi

Doktora tez çalışması kapsamında TiO_2 , Fe_2O_3 , eşmolar Ti-Fe, Ti-Cr, Ti-Zr, Ti-Fe-Zr ile farklı molar oranlarda Ti-Fe (1/3) ve Ti-Fe(3/1) katalizörleri kompleksleştirme yöntemiyle sentezlenmiştir [45,46]. Kullanılan kimyasal maddeler ve sentez yöntemi aşağıda ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır.

Kullanılan kimyasallar:

- Titanyum İzopropoksit ($C_{12}H_{28}O_4Ti$), (%98), Merck
- Demir Nitrat Nanohidrat ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), (%99), Merck
- Zirkonyum (IV) Oksit Klorit Oktahidrat ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), (%99), Merck
- Krom (III) Nitrat Nanohidrat ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), (%98), Merck
- Sitrik Asit Monohidrat ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$), (%99,5), Merck
- Etanol (C_2H_5OH), (% 99,5), Merck

Kompleksleştirme Metodu

Kompleksleştirme metodu, yapısında hidroksil veya karboksil grubu bulunduran organik asit çözeltisiyle metal tuz çözeltisinden belirli basamaklar sonrasında metal oksit veya karışık metal oksit yapılarının elde edildiği bir sentez yöntemidir. Bu yöntem ile mezogözenekli ve homojen bir şekilde dağılmış metal oksit katalizör sentezi yapılmak istenmektedir. Kompleksleştirme yöntemi viskoz çözelti eldesi, köpük oluşumu ve kalsinasyon işlemi olmak üzere temel olarak 3 basamaktan oluşmaktadır. Genel olarak

kompleksleştirme yönteminde organik asit ve metal tuzlarının sulu çözeltileri hazırlanmaktadır. Tez çalışması kapsamında hazırlanan katalizörlerde ise çözücü olarak etanol kullanılmıştır.

I. basamak

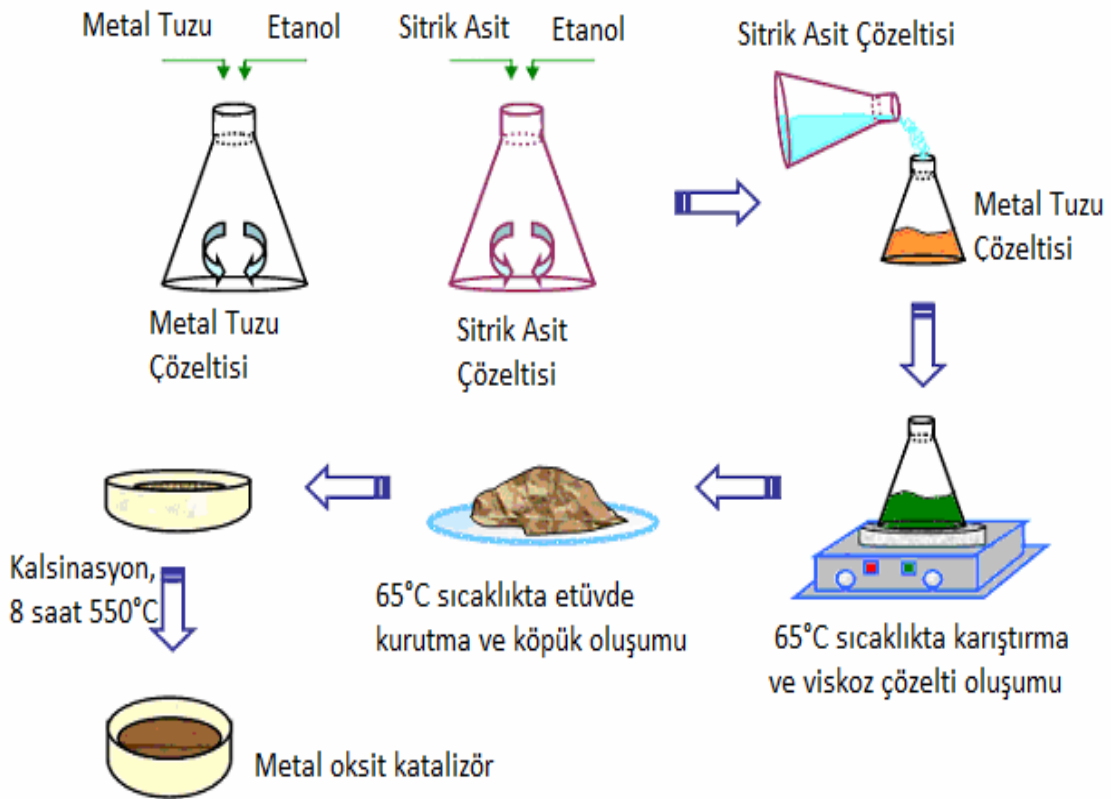
Eşmolar oranda metal tuzu ve sitrik asit çözeltileri hazırlanır. Metal tuzu çözeltisinin üzerine sitrik asit çözeltisi yavaşça ilave edilir. Karıştırılan çözeltiler 65°C sıcaklıkta tutulan ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda orta şiddette karıştırılır. Bu aşamada sitrik asitin metal kompleksleri oluşur. Çözelti viskoz bir hal alıncıya kadar karıştırma işlemi sürdürülür. 1. basamak sonucunda homojen viskoz bir çözelti elde edilir.

II. basamak

1. basamak sonrasında elde edilen viskoz çözelti saat camlarına alınır ve 65°C sıcaklıkta tutulan etüve konur. Yapıdan CO₂ çıkışıyla birlikte metal karbonat oluşumunun gerçekleşmesi beklenmektedir. Malzeme etüvde katı köpük oluşuncaya kadar tutulur.

III. basamak

2. basamak sonrasında elde edilen katı köpük malzeme kırılarak toz haline getirilir. Daha sonra porselen krozelere konan malzeme kül fırınında hava ortamında 550 °C sıcaklıkta 8 saat boyunca kalsine edilir. Bu basamak sonucunda metal oksit yapının oluşması beklenmektedir. Şekil 3.1’de kompleksleştirme yönteminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.1. Kompleksleştirme metodunun şematik gösterimi

Çizelge 3.1’de kompleksleştirme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin sentez şartları verilmiştir. Sentez işlemi gerçekleştirilirken çözücü olarak etanolun kullanılması, çözücü olarak suyun kullanılmasına göre 1. ve 2. basamaktaki süreyi oldukça kısaltmıştır.

Çizelge 3.1. Kompleksleştirme metodu ile sentezlenen katalizörler ve sentez şartları

Katalizör	Sentez Şartları		
	Jelleşme Basamağı(65°C)	Köpük Oluşum Basamağı (65°C)	Kalsinasyon Basamağı (550 °C)
TiO ₂	3,5 saat	18 saat	8 saat
Fe ₂ O ₃	6 saat	18 saat	8 saat
Ti-Fe (1/1)	3,5 saat	18 saat	8 saat
Ti-Cr (1/1)	3 saat	18 saat	8 saat
Ti-Zr (1/1)	2,5 saat	18 saat	8 saat
Ti-Fe (1/3)	2 saat	18 saat	8 saat
Ti-Fe (3/1)	2 saat	18 saat	8 saat
Ti-Fe-Zr (1/1/1)	3 saat	18 saat	8 saat

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, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon, enerji dispersif X-ışını spektroskopisi (EDS), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), sıcaklık programlı indirgeme (TPR), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve piridin adsorplanmış numunelerin FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. X-ışını kırınımı (XRD) analizleri

X-ışını kırınım analizi, malzemelerin yığın faz yapısını ve parçacık boyutunu belirlemek için kullanılan bir analiz yöntemidir. Bu metotta, X ışınlarının maddenin kristal örgülerindeki kırınımından yararlanılır. Gelen X ışınları örgü düzlemi ile θ açısı yapar ve yine aynı açıyı yaparak yansır. Yansıma açısı ile maddenin örgü düzlemleri arasındaki uzaklık (d) Bragg Yasası (Eşitlik 3.1) ile ifade edilir.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (3.1)$$

Burada;

λ : Dalga boyu

N: Sabit (Hesaplamalarda 1 olarak alınmıştır.)

θ : Kırınım açısı

d: Malzemenin örgü düzlemleri arasındaki mesafe

Hazırlanan malzemenin kristal boyutu Scherrer yasası ile (Eşitlik 3.2) belirlenmiştir.

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

Burada;

L: Kristal boyutu

λ : Dalga boyu (1,5406 Å)

n: Analizde kullanılan cihazlara ve çalışılan numuneye bağlı olan birimsiz şekil faktörü (Hesaplamalarda 0,89 olarak alınmıştır.)

θ : Kırınım açısı

$B_{\text{gerçek}}$: XRD desenindeki metale ait en yüksek pikin yarısının genişliği (“Full width at half maximum”, FWHM)

Scherrer yasası kullanılarak bir katalizöre ait kristal boyut hesabı EK-1’de verilmiştir.

Sentezlenen katalizörlerin XRD analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan Rigaku marka D/MAX 2200 cihazı ve Orta Doğu Teknik Üniversitesi Metalurji Mühendisliği Bölümünde bulunan Rigaku Ultima-IV modeli cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

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

Sentezlenen katalizörlerin yüzey alanları tek nokta BET yöntemiyle Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kinetik Laboratuvarında bulunan Quantachrome Monosorb Sorptometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel yöntem EK-2’de açıklanmıştır. Tek nokta BET analizi ile katalizörlerin belirlenen yüzey alanları ile çoklu nokta BET analiziyle elde edilen değerler karşılaştırıldığında sonuçların neredeyse aynı olduğu görülmüştür. Bu yüzden sonuçlar bölümünde verilen katalizör yüzey alanları çoklu nokta BET analiziyle elde edilen değerlerdir.

3.2.3. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi

Sentezlenen katalizörlerin yüzey alanının, adsorpsiyon davranışının, gözenek boyut dağılımının ve gözenek hacminin belirlenmesi için azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi gerçekleştirilmiştir. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan QuantoChrome-Autosorb-1C cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analize başlamadan önce, numunenin gözeneklerinin boşaltılması için 150°C sıcaklıkta degaz işlemi gerçekleştirilir. Degaz işleminden sonra cihazda bulunan her iki devar sıvı azotla doldurulur. Daha sonra helyum+azot gaz karışımı numune üzerinden geçirilmek suretiyle analiz gerçekleştirilir.

3.2.4. Sıcaklık programlı indirgeme (TPR) analizleri

TPR analizi, sentezlenen katalizörlerin yapısında bulunan metallerin indirgenme sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu analizler, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Chembet-3000 cihazı kullanılarak yapılmıştır. İlk olarak, indirgeme işlemi gerçekleştirilecek numunenin yüzeyindeki kirliliklerin uzaklaştırılması amacıyla temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem, bir fırın içerisinde, katalizörün bulunduğu “u” tüpünün oda sıcaklığından 500°C sıcaklığa helyum ortamında sıcaklık artış hızı 10°C/dakika olacak şekilde ısıtılması ve bu sıcaklıkta 1 saat tutulmasıyla gerçekleştirilmiştir. Silindirik fırının oda sıcaklığına soğumasından sonra numune 10°C/dakika sıcaklık artışıyla 900°C' a kadar %5 H₂ - %95 N₂ gaz karışımı ile indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.2.5. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Sentezlenen katalizörün yapısında bulunan metallerin değerlilikleri ve yüzeyin kimyasal kompozisyonunu belirlemek amacıyla X-ışını fotoelektron spektroskopisi analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez laboratuvarında bulunan SPECS marka cihazda gerçekleştirilmiştir.

3.2.6. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

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

3.2.7. Enerji dispersif X-ışını spektroskopisi (EDS)

EDS analizi, metallerin atomik konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katalizörlerde istenilen metal yüzdesinin sağlanıp sağlanmadığı hakkında bilgi verir. EDS analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez laboratuvarında QUANTA 400F Field Emission SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.8. Piridin adsorplanmış katalizörlerin FTIR analizleri

Piridin adsorplanmış katalizörlerin yüzey asitlikleri FTIR analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Analizler, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kinetik laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Spectrum One FT-IR cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

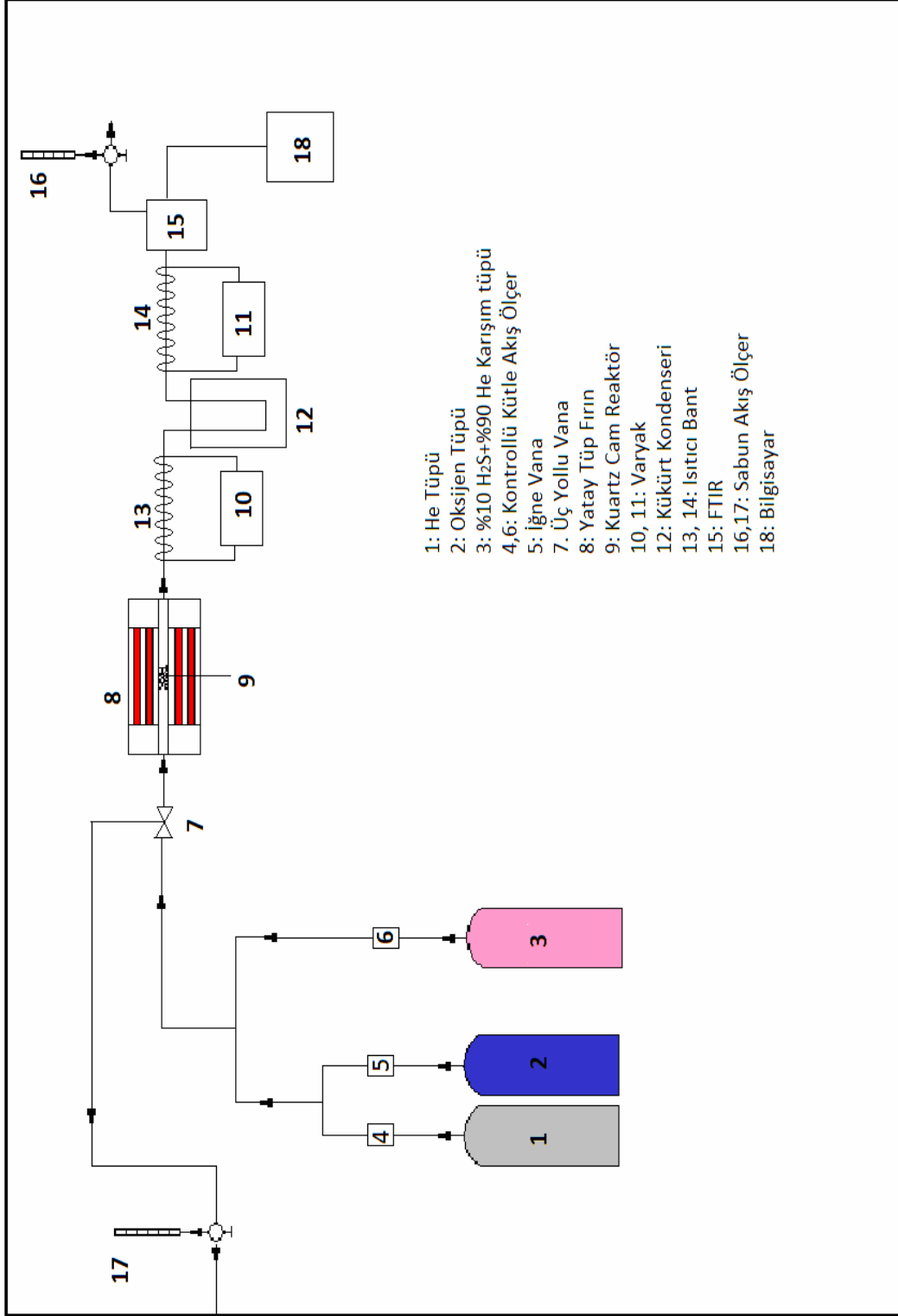
3.3. Katalizör Aktivite Test Çalışmaları

H₂S'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonu için reaksiyon test çalışmaları şekil 3.2'de verilen sistemde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonda kullanılacak olan gazların akış hızları kontrollü kütle akış ölçerler kullanılarak ayarlanmıştır. Sistemde olası bir problem esnasında gazların dışarı atılması için bypass hattı sisteme entegre edilmiştir. Reaktör olarak 6 mm iç çaplı, yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı, quartz cam boru kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklıkları, sıcaklık kontrollü tüp fırın ile

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. H₂S'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon deneylerinin yapılışı aşağıda sıralanmıştır.

- Bilgisayar açılır ve “spectrum one” programı çalıştırılır.
- Gaz hücresinin sıcaklığı 40 °C'ye ayarlanır ve hücreden bir süre inert gaz (He) geçirilir.
- Gaz hücresinin temizliğinden emin olmak için referans spektrum alınır.
- Sentezlenen katalizörlerden yaklaşık 0,2 gram alınarak cam reaktöre yerleştirilir. Malzeme, cam pamukları ile her iki taraftan desteklenir.
- Hazırlanan dolgulu kolon reaktör tüp fırına yerleştirilir.
- Yatay tüp fırın ile reaksiyon sıcaklığı ayarlanır.
- Reaksiyon sıcaklığına ulaşıldığında dolgulu kolon üzerinden bir süre daha inert gaz (He) geçirilir.
- Besleme gazlarının akış hızları sırayla ayarlanarak gaz karışımı hazırlanır.
- Hazırlanan karışım sisteme gönderilir ve ölü hacim etkisi de göz önünde bulundurularak zamana karşı spektrumlar alınır.
- Deney sonrasında gaz hücresindeki nem ve kirliliğin giderilmesi için hücre 150°C sıcaklığa ayarlanır ve sistemden bir süre daha inert gaz (He) geçirilir.

Reaksiyon çalışmalarının gerçekleştirildiği deneysel sistemin fotoğrafı resim 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.2. H₂S'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyonunun gerçekleştirildiği deney sistemi



Resim 3.1. H_2S 'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunun gerçekleştirildiği deney sisteminin fotoğrafı

Deneyisel çalışmalarda, toplam gaz akış hızı 100 cm³/dakika olacak şekilde ayarlanmış ve H₂S gazının oranı % 1 değerinde sabit tutulmuştur. Deneyisel sonuçlar reaktör çıkışında gaz akımında bulunan H₂S, SO₂ ve H₂O'nun zamana karşı oluşturulan “breakthrough” eğrileri ile değerlendirilmiştir. Oksidasyon reaksiyonunda H₂S dönüşümü ve elementel kükürt seçiciliği aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır [37]:

$$\text{H}_2\text{S dönüşüm (\%)} = \frac{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{giren}} - [\text{H}_2\text{S}]_{\text{çıkan}}}{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{giren}}} \times 100$$

$$\text{Kükürt Seçiciliği (\%)} = \frac{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{giren}} - [\text{H}_2\text{S}]_{\text{çıkan}} - [\text{SO}_2]_{\text{çıkan}}}{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{giren}} - [\text{H}_2\text{S}]_{\text{çıkan}}} \times 100$$

Ürün gaz akımında bulunması muhtemel gazların piklerinin görüleceği dalga boyları Çizelge 3.2’de verilmektedir [47] .

Çizelge 3.2. Reaksiyon sonucunda görülmesi muhtemel gazların dalga boyları

Bileşen	Dalga Boyu, cm ⁻¹
H ₂ S	2614-2772
SO ₂	1050-1230
H ₂ O	1414-1972

Gaz analizinin gerçekleştirildiği FTIR cihazının çalışma prensibi EK-3’te verilmiştir. Reaksiyon sonrası FTIR analizinde gözlenen H₂S, SO₂ ve H₂O bileşiklerine ait örnek FTIR pikleri de EK-4’te verilmiştir.

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

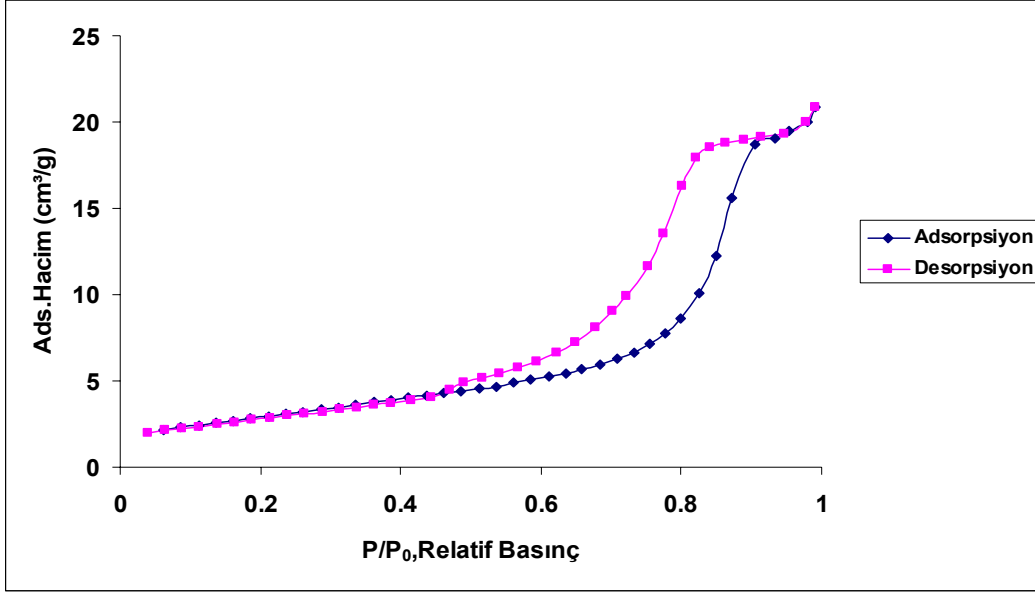
Doktora tez çalışması kapsamında, H_2S 'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda kullanılmak üzere kompleksleştirme metodu ile TiO_2 , Fe_2O_3 , eşmolar oranda Ti-Fe, Ti-Zr, Ti-Cr ve farklı molar oranlarda (1/3 ve 3/1 olmak üzere) Ti-Fe katalizörleri sentezlenmiştir. Bunun yanı sıra 3 metalli Ti-Fe-Zr katalizörünün sentezi de gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin reaksiyon öncesi karakterizasyon çalışmaları yapıldıktan sonra, reaksiyon test sisteminde aktiviteleri belirlenmeye çalışılmıştır. Aktivite sonuçlarının yorumlanabilmesi için reaksiyon sonrası karakterizasyon işlemleri yürütülen diğer deneysel çalışmalardandır. H_2S 'ün elementel kükürde seçici oksidasyon reaksiyonunda yüksek aktivite sergileyen katalizörlerin sorbent özellikleri yüksek sıcaklıklarda incelenmiştir. Deneysel sonuçlar 4 başlık altında sunulmuştur. Birinci bölümde, katalizörlerin reaksiyon öncesi karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İkinci bölümde, çalışma kapsamında gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonların termodinamik analizleri verilmiştir. Daha sonra, aktivite test çalışmaları ve reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmalarından bahsedilmiştir. Son bölümde ise, katalizörlerin kükürt tutma kapasitelerini belirlemek suretiyle sorbent özellikleri incelenmiş ve sonuçlar irdelenmiştir.

4.1. Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi Karakterizasyon Çalışmaları

Kompleksleştirme metoduyla sentezlenen TiO_2 , Fe_2O_3 , eşmolar oranda Ti-Fe, Ti-Zr, Ti-Cr, farklı molar oranlarda (1/3 ve 3/1 olmak üzere) Ti-Fe ve Ti-Fe-Zr katalizörlerinin fiziksel ve yapısal özelliklerini belirlemek için bazı karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Katalizörün adsorpsiyon davranışının, yüzey alanının, gözenek boyut dağılımının ve gözenek hacminin belirlenmesi için azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi, yığın faz yapısını ve parçacık boyutunu belirlemek için XRD, indirgenme şartlarının belirlenmesi için TPR, katalizörün yapısında bulunan metallerin değerlilikleri ve yüzeyin kimyasal bileşimini belirlemek amacıyla XPS, katalizörlerin asiditelerinin belirlenmesi için FTIR ve metallerin atomik derişimlerinin belirlenmesi için EDS analizi yapılmıştır. Yüzeyin kimyasal kompozisyonunu, faz geçişlerini belirlemek için SEM analizi yapılmıştır.

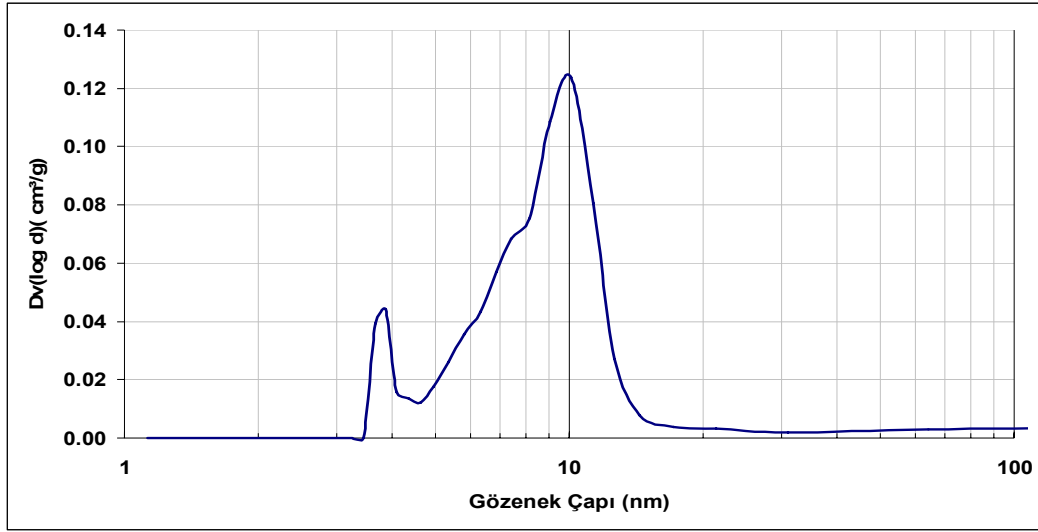
4.1.1. Katalizörlerin azot adsorpsiyon- desorpsiyon analiz sonuçları

Katalizörlerin adsorpsiyon davranışının, yüzey alanının, gözenek boyut dağılımının ve gözenek hacminin belirlenmesi için azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1’de TiO_2 katalizörüne ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği verilmiştir.



Şekil 4.1. TiO_2 katalizörüne ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği

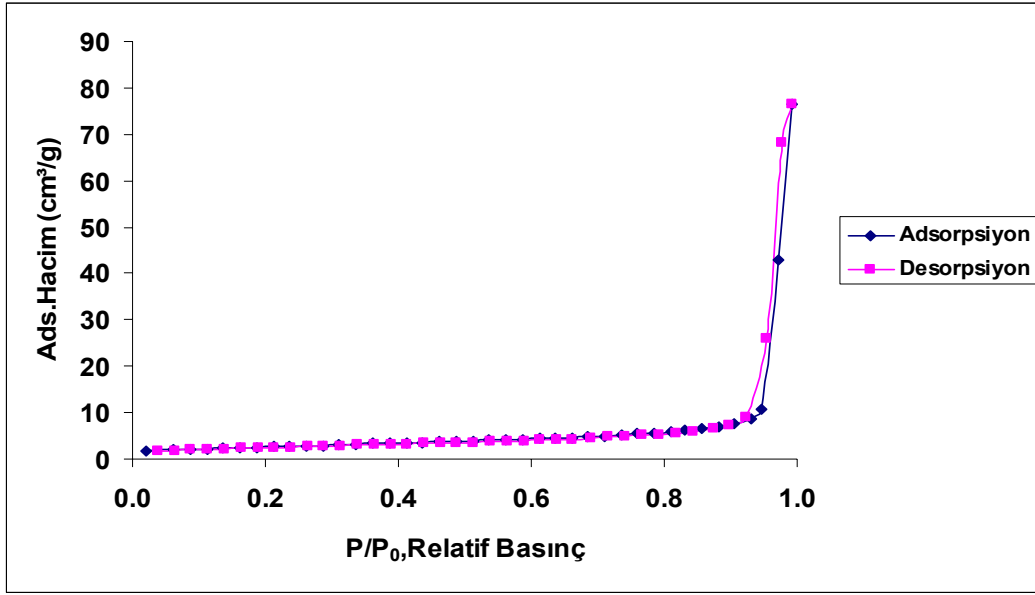
Şekil 4.1 incelendiğinde elde edilen izotermin BDDT’nin (Brauner, Deming, Deming ve Teller) ortaya koyduğu adsorpsiyon izotermelerinden Tip IV ile uyumlu olduğu görülmüştür [48]. IV. tip izoterm, yapısında mezogözenekler içeren katılara ait bir izoterm türüdür. TiO_2 katalizörünün adsorpsiyon-desorpsiyon grafiğinde $P/P_0 = 0,50$ relatif basıncında bir histerisis sergilemeye başladığı gözlenmiştir. Literatür incelendiğinde histerisisin H1 tipi histerisise uyduğu görülmüştür. H1 histerisisinin genellikle, oldukça düzenli dizilmiş benzer küreler içeren gözenekli malzemelerde gözlemlendiği ifade edilmiştir [49]. Şekil 4.2’de TiO_2 katalizörünün desorpsiyon verilerine göre çizilen gözenek çap dağılım grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.2. TiO₂ katalizörünün BJH (Barrett-Joynes-Halenda) yöntemiyle belirlenen gözenek çap dağılımı

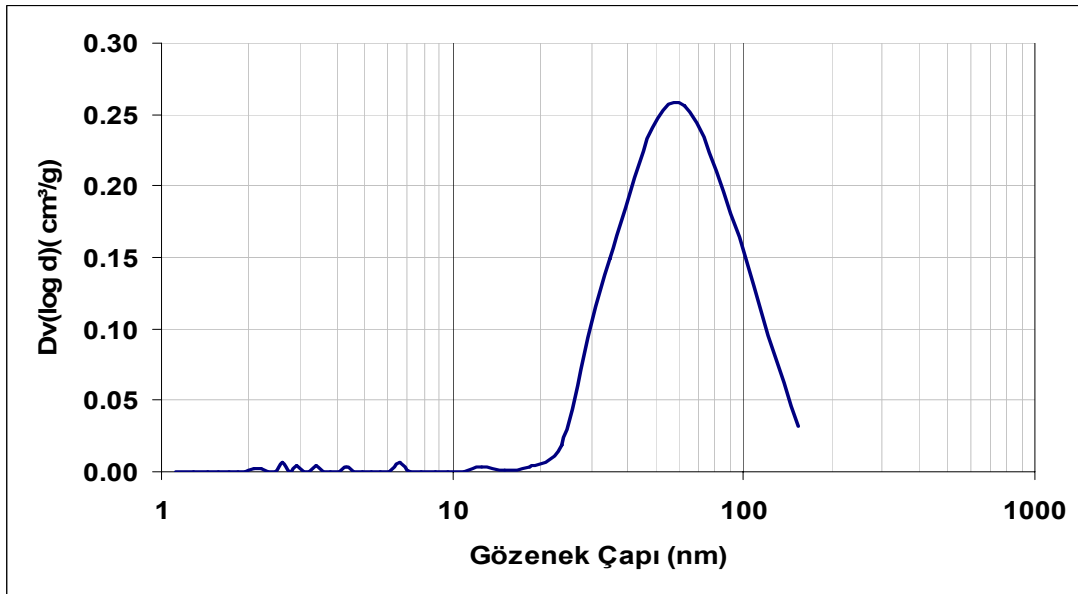
TiO₂ katalizörünün gözenek çap dağılım grafiği incelendiğinde ortalama gözenek çapının 10 nm olduğu görülmüştür. Bu da sentezlenen malzemenin mezogözenekli bir malzeme olduğu sonucunu desteklemektedir.

Şekil 4.3'te Fe₂O₃ katalizörüne ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği verilmiştir. Fe₂O₃ katalizörünün Tip III izotermiyle uyumlu adsorpsiyon-desorpsiyon davranışı sergilediği söylenebilir. Fe₂O₃ katalizöründeki gözlenen histerisis tipinin ise H3 olduğu düşünülmektedir [49]. Bu da katalizörlerin dar aralıklı gözeneklere sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 4.3 incelendiğinde, katalizörün P/P₀= 0,9 bölgesine kadar düşük adsorplama hacmi sergilediği gözlenmiştir. P/P₀> 0,9 bölgesinde adsorplanan hacimde önemli bir artış görülmüştür. Bu artışın, gözenek çap dağılım grafiğinin de desteklemesiyle katalizör yapısındaki makrogözeneklilikten kaynaklandığı düşünülmektedir [50].



Şekil 4.3. Fe_2O_3 katalizörüne ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği

Şekil 4.4'te Fe_2O_3 katalizörüne ait gözenek çap dağılım grafiği verilmiştir. Fe_2O_3 katalizörünün ortalama gözenek çapı 62,7 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.4. Fe_2O_3 katalizörünün BJH (Barrett-Joyner-Halenda) yöntemiyle belirlenen gözenek çap dağılımı

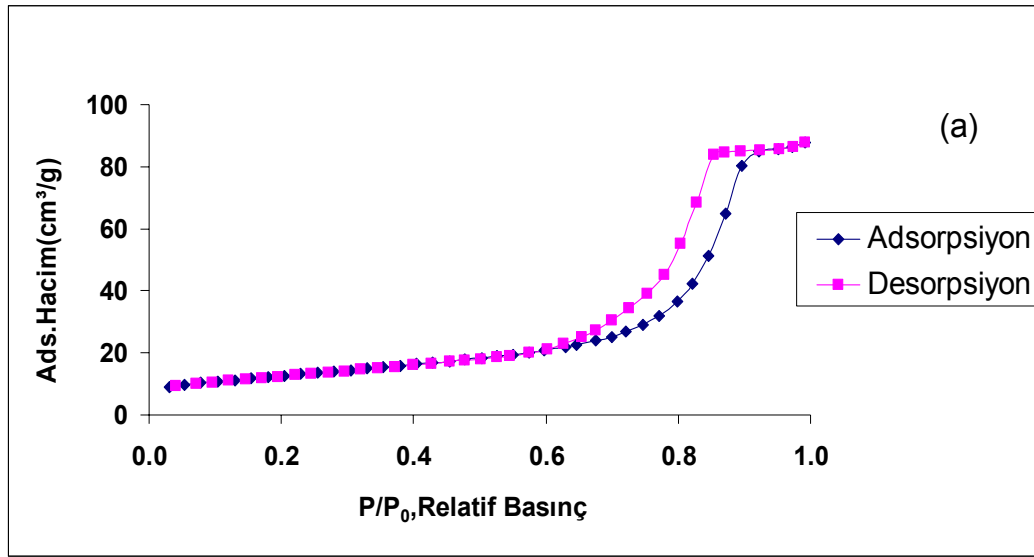
Çizelge 4.1’de TiO_2 ve Fe_2O_3 katalizörlerine ait bazı fiziksel özellikler verilmiştir.

Çizelge 4.1. TiO_2 ve Fe_2O_3 katalizörlerine ait bazı fiziksel özellikleri

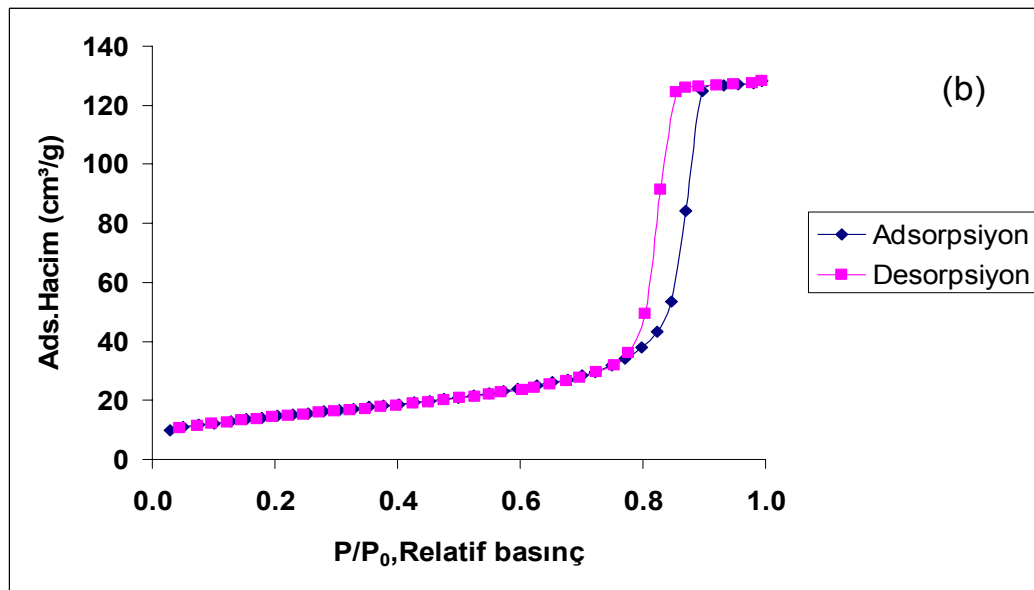
Katalizör	BET yüzey alanı, m^2/g	Gözenek Hacmi, cm^3/g	Ortalama Gözenek çapı, nm	Kristal boyutu, nm
TiO_2	11	0,036	15,3	25,83
Fe_2O_3	10	0,12	62,7	37,96

Her iki katalizörün de benzer yüzey alanları sergilemesine rağmen ortalama gözenek çapı ve gözenek hacimlerinde ciddi anlamda farklılık görülmüştür.

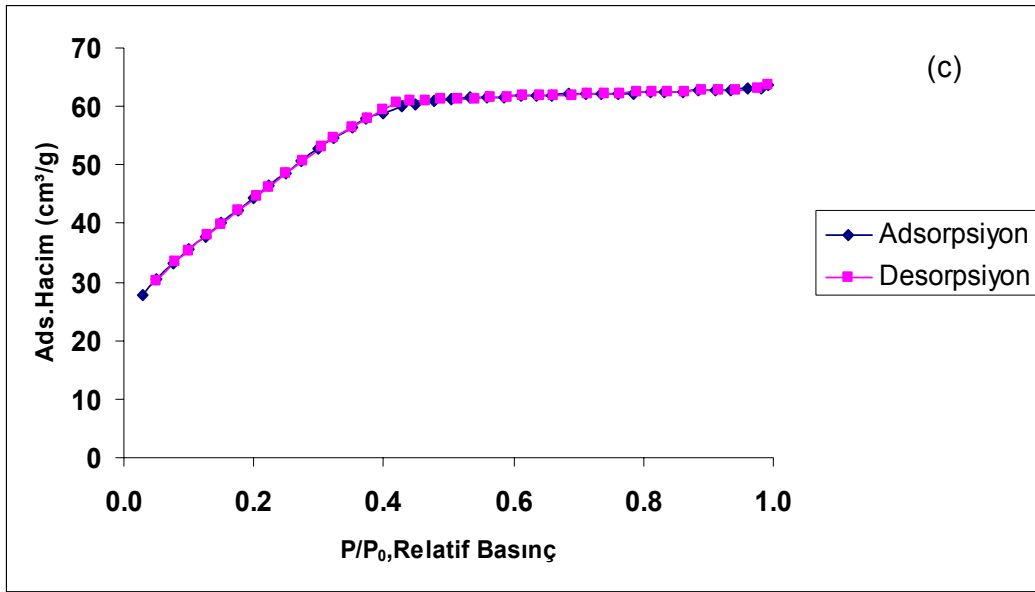
Şekil 4.5’te titanyum bazlı Ti-Fe (1/1, 1/3, 3/1), Ti-Cr ve Ti-Zr katalizörlerine ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon grafikleri görülmektedir. Ti-Fe (1/1, 1/3, 3/1) ve Ti-Cr katalizörleri benzer izoterm davranışı sergilemiş ve Tip IV izotermiyle uyumlu gözükümüştür. Ti-Zr katalizörü diğer dört katalizörlerden farklılık göstermiştir. $P/P_0 < 0,2$ bölgesinde diğer katalizörlere göre daha yüksek adsorplama kapasitesi göstermesi, katalizörün yapısında bulunan mikrogözeneklilikten kaynaklandığını düşündürmüştür. Literatürde mikrogözeneklerin dolmasıyla ilgili iki farklı mekanizma belirtilmektedir. Bunlardan bir tanesi adsorplanan molekülün düşük P/P_0 ’da ($0 < P/P_0 < 0,2$) çok dar gözeneklere girişini içermektedir. Şekil 4.6.c’deki Ti-Zr katalizörüne ait gözenek çap dağılım grafiği bu düşünceyi desteklemektedir. $P/P_0 = 0,4$ noktasından itibaren adsorplanan hacimde herhangi bir değişiklik gözlenmemiş ve yaklaşık olarak $60 \text{ cm}^3/\text{g}$ değerinde sabit kalmıştır. Ti-Fe (1/1, 1/3, 3/1) ve Ti-Cr katalizörleri ise H1 tipi histerisis sergilemişlerdir [49].



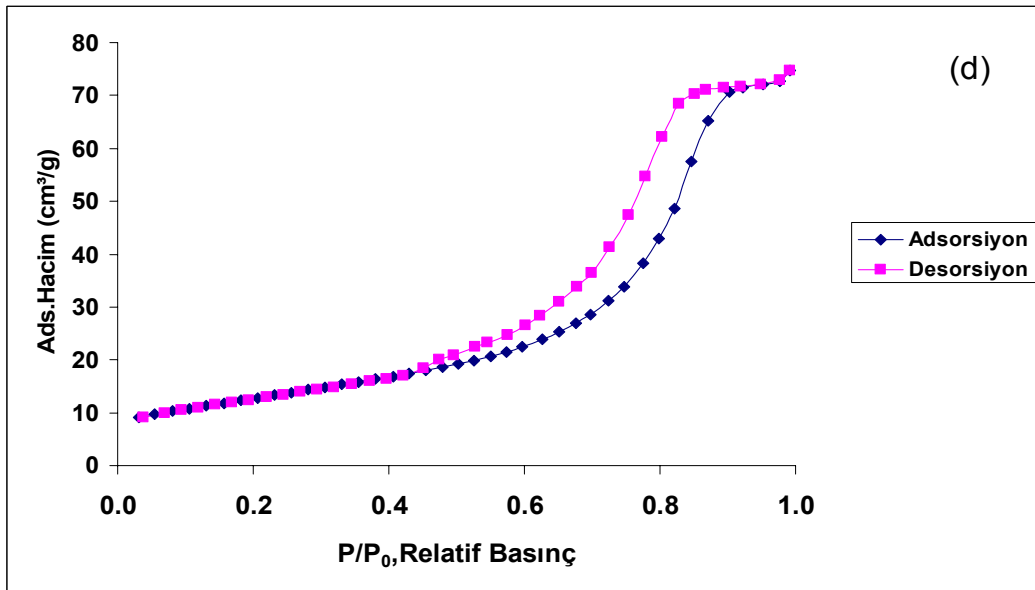
Şekil 4.5.a. Eşmolar Ti-Fe katalizörüne ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği



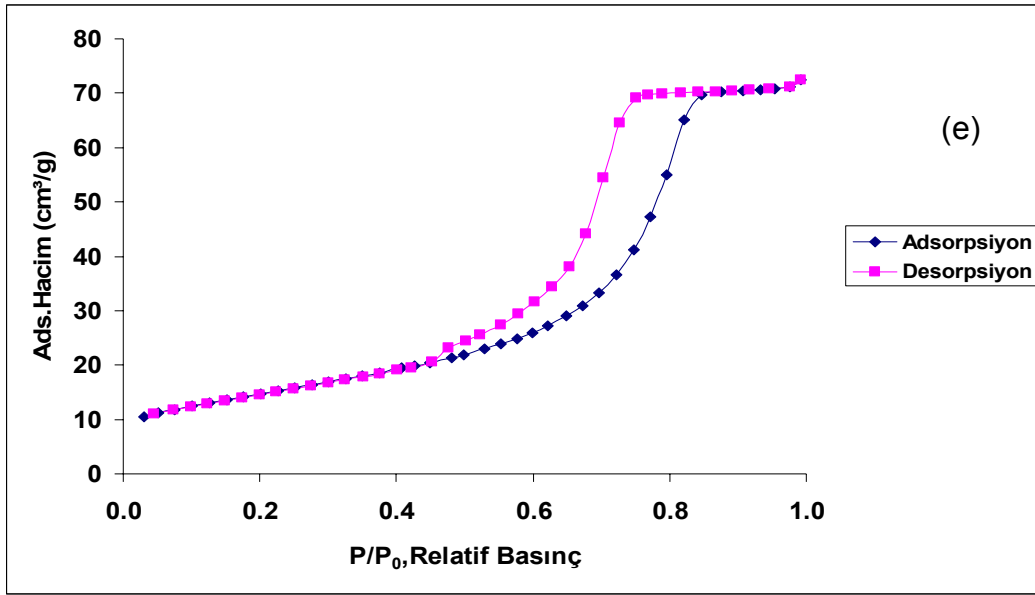
Şekil 4.5.b. Eşmolar Ti-Cr katalizörüne ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği



Şekil 4.5.c. Eşmolar Ti-Zr katalizörüne ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği

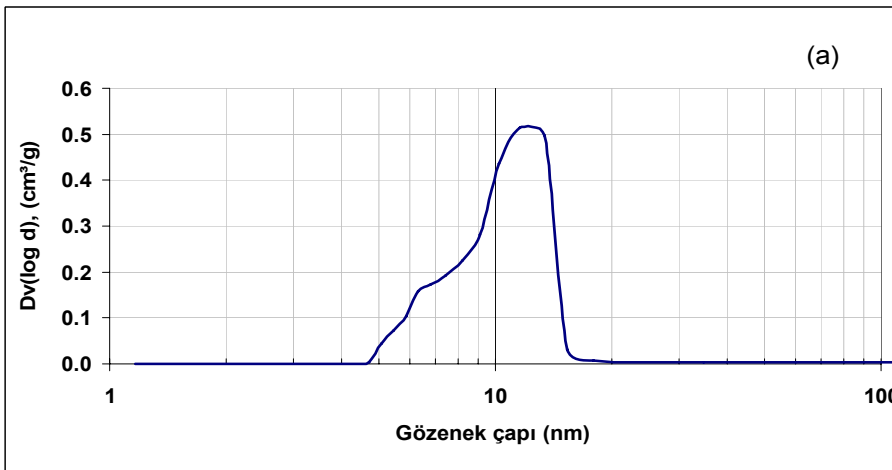


Şekil 4.5.d. Ti(1)-Fe(3) katalizörüne ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği

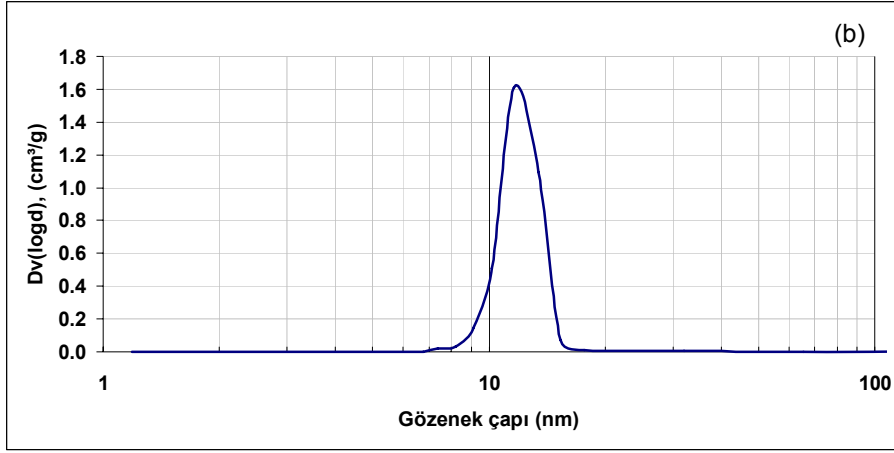


Şekil 4.5.e. Ti(3)-Fe(1) katalizörüne ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği

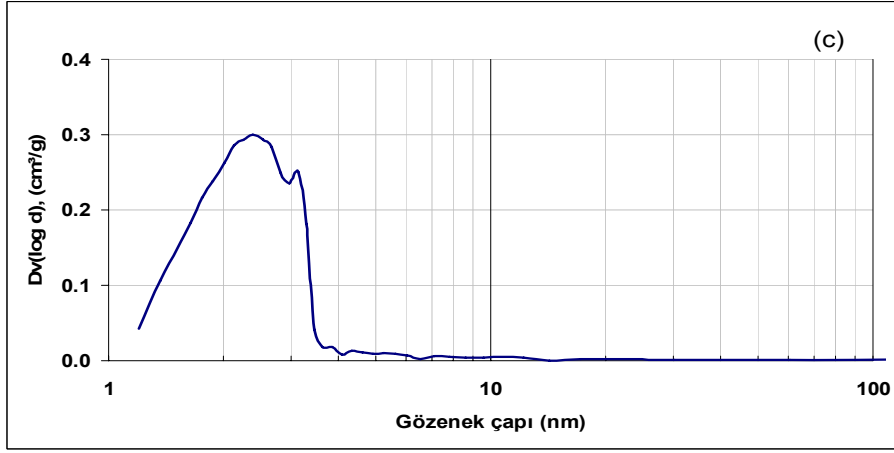
Şekil 4.6'da bu katalizörlere ait desorpsiyon verilerine göre çizilmiş gözenek çap dağılım grafikleri verilmiştir. Gözenek çap dağılım grafikleri incelendiğinde Ti-Fe (1/1, 1/3, 3/1) ve Ti-Cr katalizörlerinin mezogözenekli bölgede yer aldığı görülmüştür. Ti(1)-Fe(3) ve Ti(3)-Fe(1) katalizörlerinin gözenek çap dağılım grafiğinde 2 dağılımlı bir yapının olduğu gözlenmiştir. Ti-Zr katalizöründe ise katalizör yapısında mikrogözenekli bölgelerin de (dgözenek <2 nm) olduğu görülmektedir.



Şekil 4.6.a. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün BJH (Barrett-Joyner-Halenda) yöntemiyle belirlenen gözenek çap dağılımı



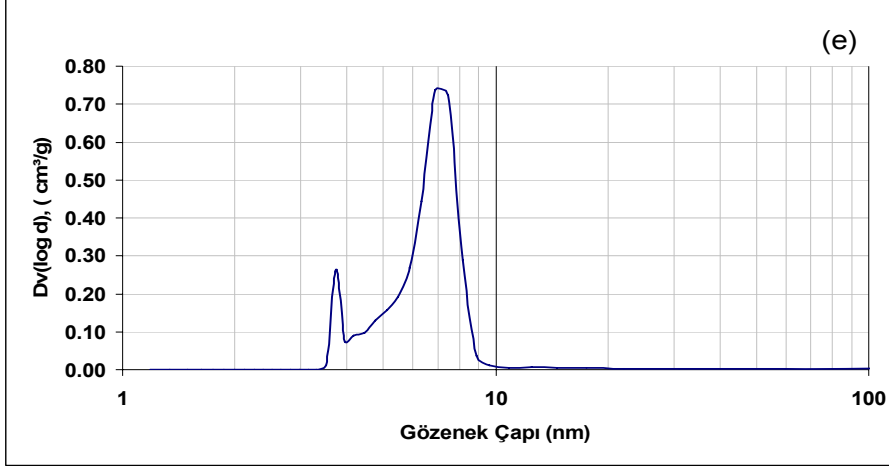
Şekil 4.6.b. Eşmolar Ti-Cr katalizörünün BJH (Barrett-Joynes-Halenda) yöntemiyle belirlenen gözenek çap dağılımı



Şekil 4.6.c. Eşmolar Ti-Zr katalizörünün BJH (Barrett-Joynes-Halenda) yöntemiyle belirlenen gözenek çap dağılımı



Şekil 4.6.d. Ti(1)-Fe(3) katalizörünün BJH (Barrett-Joynes-Halenda) yöntemiyle belirlenen gözenek çap dağılımı



Şekil 4.6.e. Ti(3)-Fe(1) katalizörünün BJH (Barrett-Joyne-Halenda) yöntemiyle belirlenen gözenek çap dağılımı

Çizelge 4.2’de Ti-Fe (1/1, 1/3, 3/1), Ti-Cr ve Ti-Zr katalizörlerine ait bazı fiziksel özellikler verilmiştir. Ti-Fe (1/1, 1/3, 3/1) ve Ti-Cr katalizörleri benzer yüzey alanları ve ortalama gözenek çapı sergilerken Ti-Zr katalizörünün bu dört katalizörden oldukça yüksek bir yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. Ti-Zr katalizörünün ortalama gözenek çapı dikkate alındığında, yapısındaki mikrogözeneklilik yüksek yüzey alanına neden olmuştur. Katalizör sentezinde kullanılan metal tuzunun Ti-Zr katalizörünün diğer dört katalizöre göre daha yüksek yüzey alanına sahip olmasında etkisi olduğu düşünülmektedir. Katalizör sentezinde demir ve krom metallerinin nitrat tuzları kullanılırken zirkonyum metalinin klorür tuzu kullanılmıştır. Literatürde yapılan bir çalışmada % 1 Pd/ZrO₂ katalizörü paladyum metalinin hem nitrat hem de klorür tuzu kullanılarak sentezlenmiştir. Klorür tuzuyla sentezlenen katalizörün daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu belirtilmiştir [51].

Çizelge 4.2. Ti-Fe, Ti-Cr ve Ti-Zr katalizörlerine ait bazı fiziksel özellikler

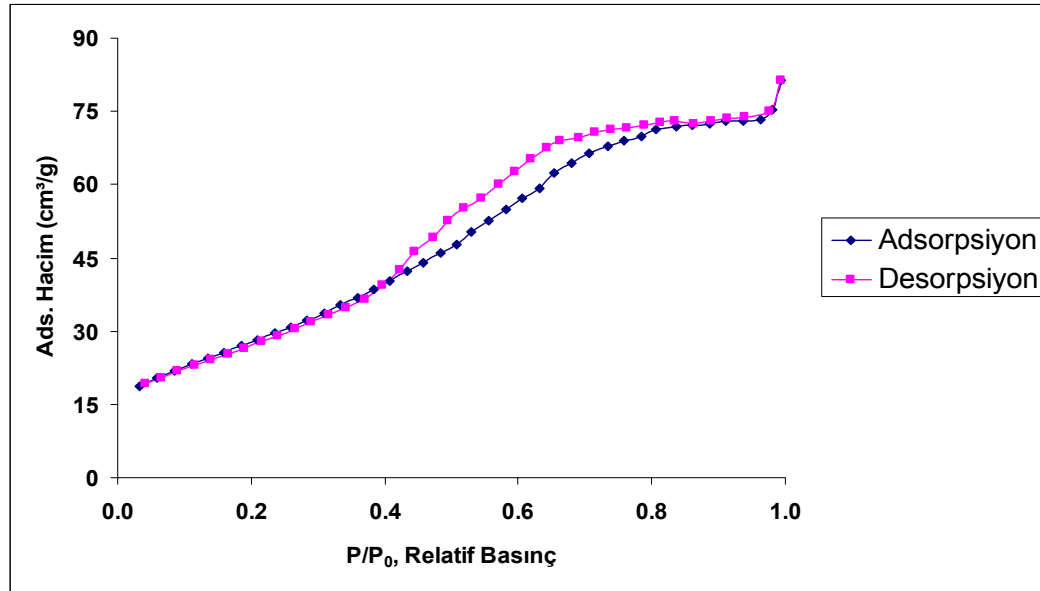
Katalizör	BET yüzey alanı, m ² /g	Gözenek Hacmi, cm ³ /g	Ortalama Gözenek çapı, nm	Kristal boyutu, nm
Ti-Fe (1/1)	45	0,14	11,6	25,17
*Ti-Cr	52	0,21	11,6	15,79
Ti-Zr	169	0,10	2,4	--- (Amorf)
**Ti-Fe (1/3)	46	0,12	12,8	25,98
***Ti-Fe (3/1)	53	0,12	11,2	3,36

* Ti-Cr katalizörünün kristal boyutu, katalizör kristal yapısını ağırlıklı olarak Cr₂O₃ bileşiği oluşturduğundan bu bileşiğin ana piki dikkate alınarak hesaplanmıştır.

** Ti (1)- Fe(3) katalizörünün kristal boyutu, katalizör kristal yapısını ağırlıklı olarak Fe₂TiO₅ bileşiği oluşturduğundan bu bileşiğin ana piki dikkate alınarak hesaplanmıştır.

*** Ti (3)- Fe(1) katalizörünün kristal boyutu, katalizör kristal yapısını ağırlıklı olarak rutile TiO₂ bileşiği oluşturduğundan bu bileşiğin ana piki dikkate alınarak hesaplanmıştır.

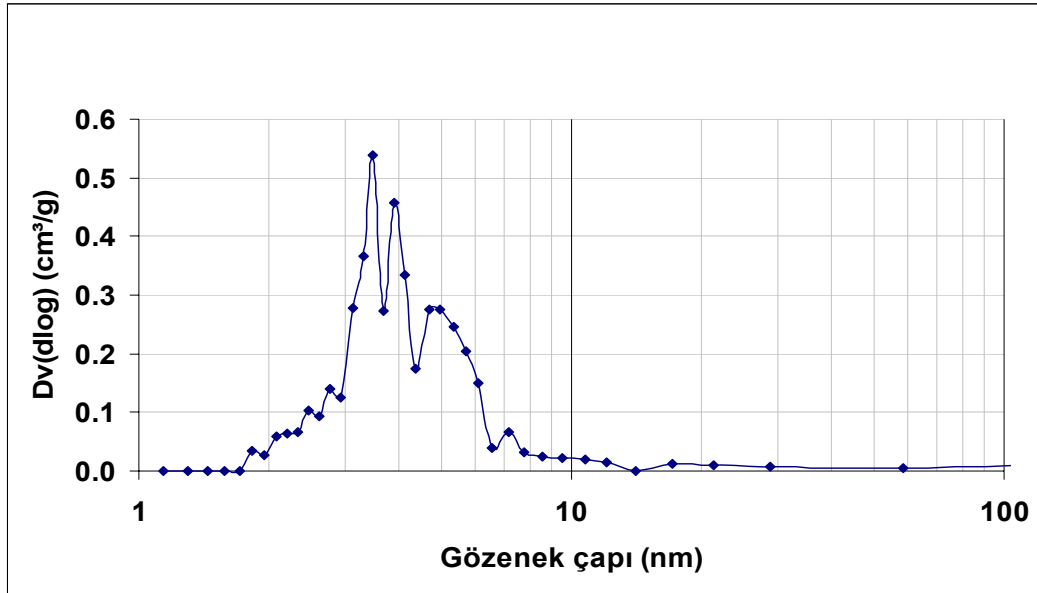
Ti-Fe-Zr katalizörüne ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.7. Ti-Fe-Zr katalizörüne ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği

Şekil 4.7 incelendiğinde, Ti-Fe-Zr katalizörünün de Ti-Zr katalizörüne benzer olarak $P/P_0 < 0,2$ bölgesinde diğer katalizörlere göre daha yüksek adsorplama kapasitesi gösterdiği tespit

edilmiştir. Bu durum, katalizörün yapısında mikrogözenekliliğin bulunduğu göstermektedir. Şekil 4.8'deki Ti-Fe-Zr katalizörüne ait desorpsiyon verilerine göre çizilmiş gözenek çap dağılım grafikleri bu düşünceleri destekler niteliktedir.



Şekil 4.8. Ti-Fe-Zr katalizörünün BJH (Barrett-Joyne-Halenda) yöntemiyle belirlenen gözenek çap dağılımı

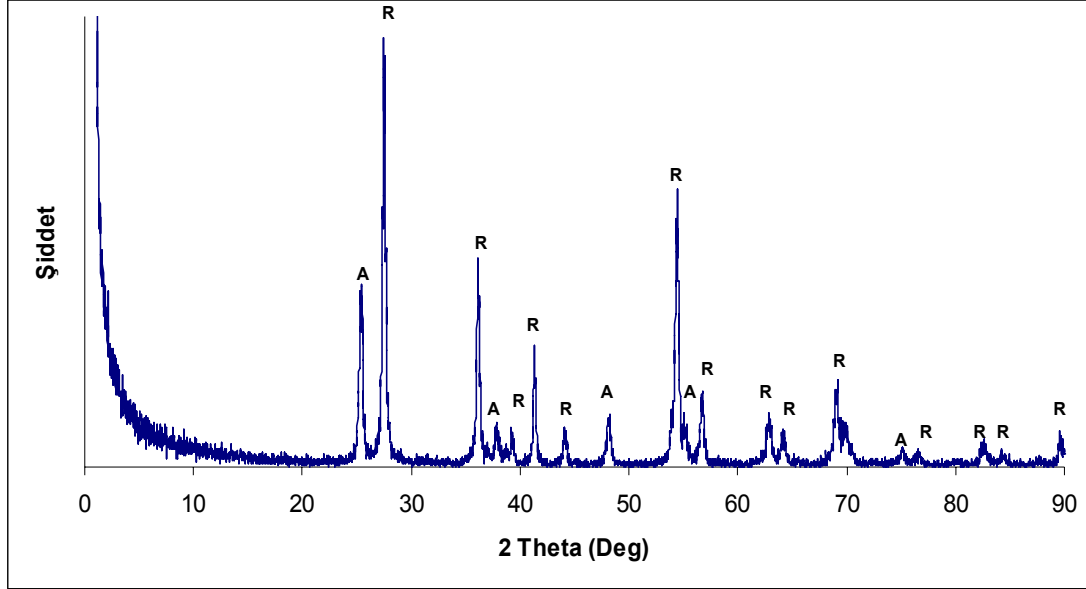
Çizelge 4.3'te sentezlenen Ti-Fe-Zr katalizörünün bazı fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 4.3. Ti-Fe-Zr katalizörünün bazı fiziksel özellikleri

Katalizör	BET yüzey alanı, m²/g	Gözenek Hacmi, cm³/g	Ortalama Gözenek çapı, nm	Kristal boyutu, nm
Ti-Fe-Zr	102	0,134	3,5	---- (Amorf)

4.1.2. Katalizörlerin X-ışını kırınım deseni (XRD) analiz sonuçları

Sentezlenen katalizörlerin katı fazlarının belirlenmesi amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.9’da TiO_2 katalizörüne ait XRD sonucu verilmiştir.



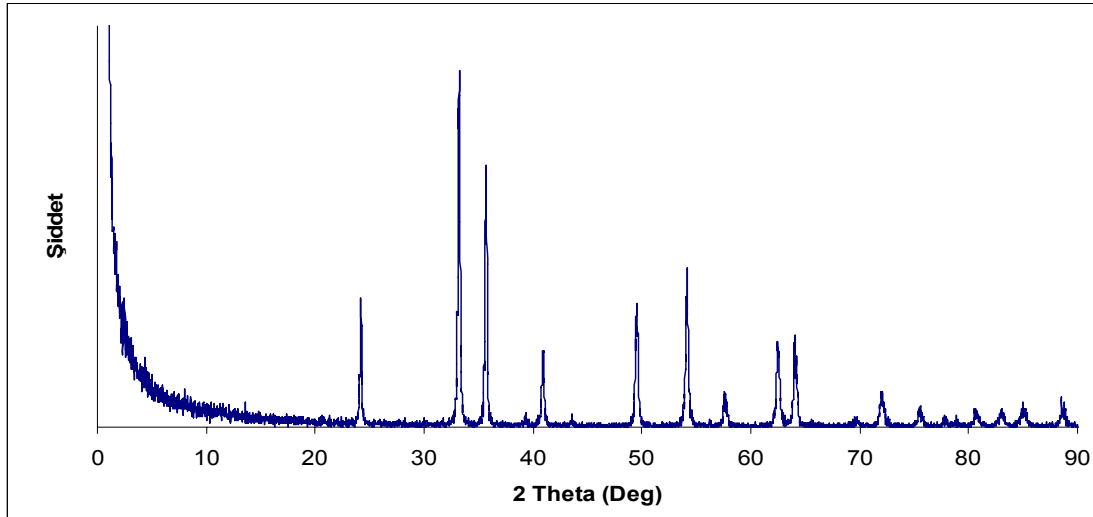
Şekil 4.9 Kompleksleştirme metoduyla hazırlanan TiO_2 katalizörüne ait XRD sonucu (A: Anatase TiO_2 , R: Rutile TiO_2)

Yapılan analiz sonucunda elde edilen bileşiğin hem anatase hem de rutile yapıyı beraber içeren TiO_2 bileşiğine ait olduğu tespit edilmiştir [52]. Çizelge 4.4’de TiO_2 bileşiğine ait literatür verileri ile deneysel veriler karşılaştırılmıştır. Çizelge 4.4 incelendiğinde deneysel veriler sonucunda elde edilen piklerin I/I_0 değerlerinin oldukça benzer sonuçlar sergilediği görülmüştür. EK-5’te TiO_2 bileşiğinin hem anatase hem de rutile yapısına ait XRD kartı verilmiştir. Ayrıca EK-16’da rutile ve anatase TiO_2 ’in kafes yapılarına ait resimler verilmiştir.

Çizelge 4.4. TiO₂ katalizörünün XRD analizi sonucu elde edilen deneysel verilerin literatür verileri ile karşılaştırılması

Rutile TiO ₂ bileşiğine ait literatür verileri [52]			Rutile TiO ₂ bileşiğine ait deneysel veriler		
2 theta	d	I/I ₀	2 theta	d	I/I ₀
27,42	3,25	100	27,49	3,242	100
36,09	2,487	50	36,13	2,484	48
39,19	2,297	8	39,27	2,292	8
41,23	2,188	25	41,33	2,183	29
44,05	2,054	10	44,05	2,0541	10
54,34	1,687	60	54,38	1,686	73
56,63	1,624	20	56,62	1,624	17
62,77	1,479	10	62,76	1,479	13
64,03	1,453	10	64,05	1,453	8
69,00	1,360	20	69,02	1,360	21
76,52	1,244	4	76,70	1,241	3
82,35	1,17	6	82,38	1,170	7
84,29	1,148	4	84,90	1,141	4
89,62	1,093	8	89,60	1,093	7
Anatase TiO ₂ bileşiğine ait literatür verileri [52]			Anatase TiO ₂ bileşiğine ait deneysel veriler		
2 theta	d	I/I ₀	2 theta	d	I/I ₀
25,3	3,52	100	25,39	3,505	100
37,80	2,378	20	37,77	2,380	22
48,05	1,892	35	48,13	1,889	30
55,04	1,667	20	55,00	1,668	22
75,03	1,265	10	75,09	1,264	10

Kompleksleştirme metoduyla sentezlenen bir diğer katalizör olan Fe₂O₃ katalizörüne ait XRD sonucu şekil 4.10'da verilmiştir. İncelemeler sonucunda elde edilen bileşiğin α-Fe₂O₃ (Hematite) yapısına ait olduğu belirlenmiştir [52]. Çizelge 4.5'te α-Fe₂O₃ (Hematite) bileşiğine ait literatür verileri ile deneysel veriler karşılaştırılmıştır. EK-6'da α-Fe₂O₃ (Hematite) bileşiğine ait XRD kartı verilmiştir.

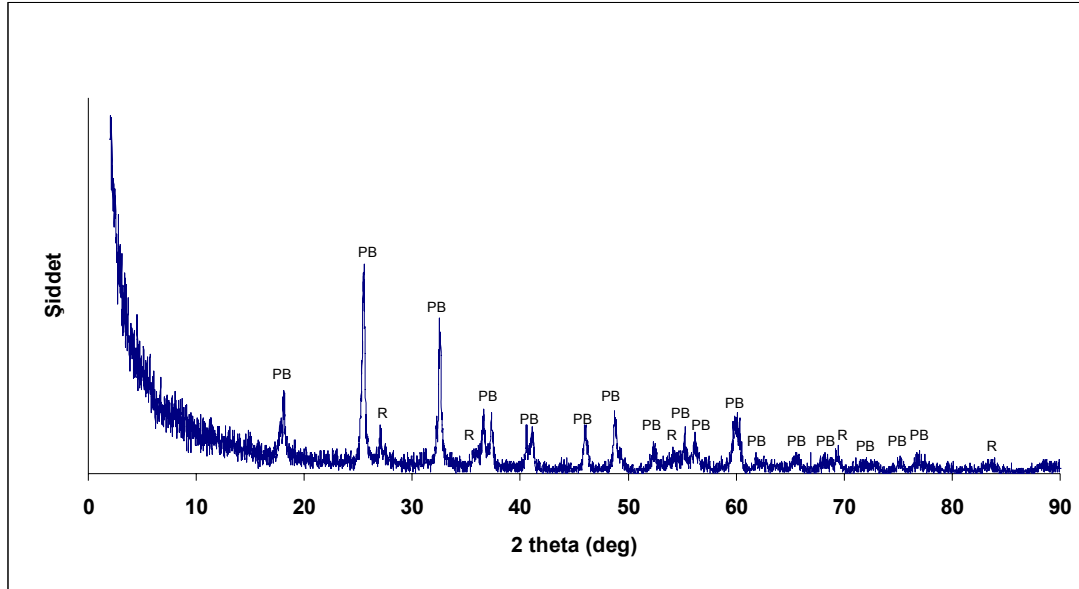


Şekil 4.10. Kompleksleştirme metoduyla hazırlanan Fe_2O_3 katalizörüne ait XRD sonucu

Çizelge 4.5. Fe_2O_3 katalizörünün XRD analizi sonucu elde edilen deneysel verilerin literatür verileri ile karşılaştırılması

Literatür Verileri [52]			Deneysel Veriler		
2 theta	d	I/I ₀	2 theta	d	I/I ₀
24,29	3,66	25	24,16	3,680	35
33,28	2,69	100	33,19	2,697	100
35,74	2,51	50	35,66	2,515	74
39,40	2,285	2	39,40	2,285	3
40,97	2,201	30	40,94	2,203	21
43,69	2,070	2	43,60	2,074	3
49,56	1,838	40	49,50	1,840	35
54,23	1,69	60	54,13	1,693	45
56,25	1,634	4	56,40	1,630	2
57,72	1,596	16	57,64	1,598	10
62,54	1,484	35	62,44	1,486	24
64,08	1,452	35	64,00	1,454	26
69,64	1,349	4	69,96	1,344	3
72,03	1,310	20	71,99	1,311	10
75,49	1,258	8	75,49	1,258	6
77,85	1,226	2	78,06	1,223	4
78,85	1,213	4	78,84	1,213	4
80,73	1,189	8	80,73	1,189	5
83,00	1,162	10	83,00	1,162	5
84,95	1,141	12	84,95	1,141	7
88,69	1,102	14	88,47	1,104	9

Şekil 4.11’de eşmolar oranda sentezlenmiş olan Ti-Fe katalizörüne ait XRD sonucu verilmiştir.



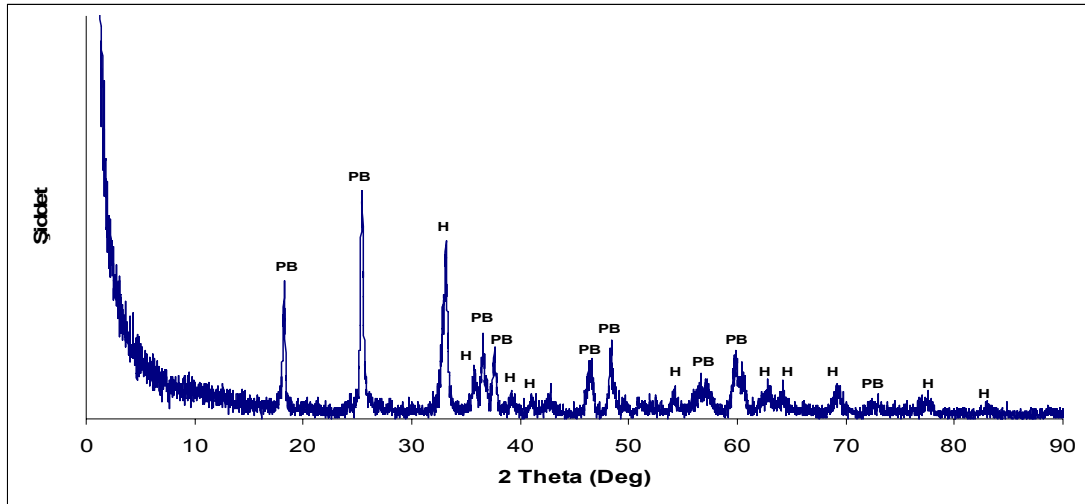
Şekil 4.11. Kompleksleştirme metoduyla hazırlanan eşmolar Ti-Fe katalizörüne ait XRD sonucu (PB: Pseudo Brookite (Fe_2TiO_5), R: Rutile TiO_2)

Yapılan analiz sonucu katalizör yapısını oluşturan esas bileşiğin Fe_2TiO_5 kompleks bileşiği olduğu tespit edilmiştir [52]. Bunun yanı sıra TiO_2 bileşiğinin rutile fazı da kristal yapıda görülmüştür. Çizelge 4.6’da Fe_2TiO_5 ve rutile TiO_2 bileşiklerine ait literatür verileri ile deneysel veriler karşılaştırılmıştır. Çizelge incelendiğinde, hem 2θ hem de I/I_0 değerlerinin oldukça tutarlı olduğu tespit edilmiştir. EK-6’da Fe_2TiO_5 bileşiğine ait XRD kartı verilmiştir.

Çizelge 4.6. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün XRD analizi sonucu elde edilen deneysel verilerin literatür verileri ile karşılaştırılması

Fe₂TiO₅ bileşiğine ait literatür verileri [52]			Fe₂TiO₅ bileşiğine ait deneysel veriler		
2 theta	d	I/I₀	2 theta	d	I/I₀
18,09	4,9	45	18,14	4,89	38
25,57	3,48	100	25,52	3,49	100
32,53	2,75	80	32,52	2,75	75
36,65	2,45	20	36,62	2,45	23
37,44	2,4	25	37,26	2,41	23
40,6	2,22	11	40,62	2,22	19
41	2,2	15	41,14	2,19	23
46,04	1,97	25	46,08	1,97	23
48,93	1,86	30	48,72	1,87	30
52,55	1,74	15	52,48	1,74	14
55,3	1,66	15	55,24	1,66	19
56,4	1,63	20	56,18	1,63	18
60	1,54	35	59,9	1,54	30
62,26	1,49	11	62,36	1,49	10
65,7	1,42	15	66,04	1,41	10
68,4	1,37	9	68,3	1,37	7
72,2	1,31	5	72,42	1,30	5
75,4	1,26	7	75,3	1,26	7
76,8	1,24	5	76,9	1,24	10
Rutile TiO₂ bileşiğine ait literatür verileri [52]			Rutile TiO₂ bileşiğine ait deneysel veriler		
2 theta	d	I/I₀	2 theta	d	I/I₀
27,42	3,25	100	27,52	3,24	100
36,09	2,487	50	36,18	2,481	48
54,34	1,687	60	54,56	1,681	46
69,00	1,360	20	69,45	1,352	55
84,00	1,15	4	84,2	1,15	15

Kompleksleştirme metoduyla 1/3 molar oranında sentezlenen Ti-Fe katalizörünün XRD sonucu şekil 4.12’de verilmiştir. Katalizörün XRD sonucu, yapıda hem Fe₂TiO₅ (pseudo Brookite) yapısının hem de α- Fe₂O₃ (Hematite) yapısının beraberce bulunduğunu göstermiştir. Çizelge 4.7’de Ti-Fe (1/3) katalizörüne ait literatür verileri ile deneysel veriler karşılaştırılmıştır. Özellikle Fe₂TiO₅ bileşiğine ait literatür ve deneysel verilerden elde edilen pik şiddetleri birbirine çok yakinken, hematite bileşiğinin 2θ= 35,74 ve 54,23 açılarındaki ana piklerinin literatürle kıyaslandığında daha düşük şiddette çıktığı gözlenmiştir. Bu durumun yaklaşık aynı 2θ açılarında bulunan Fe₂TiO₅ piklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

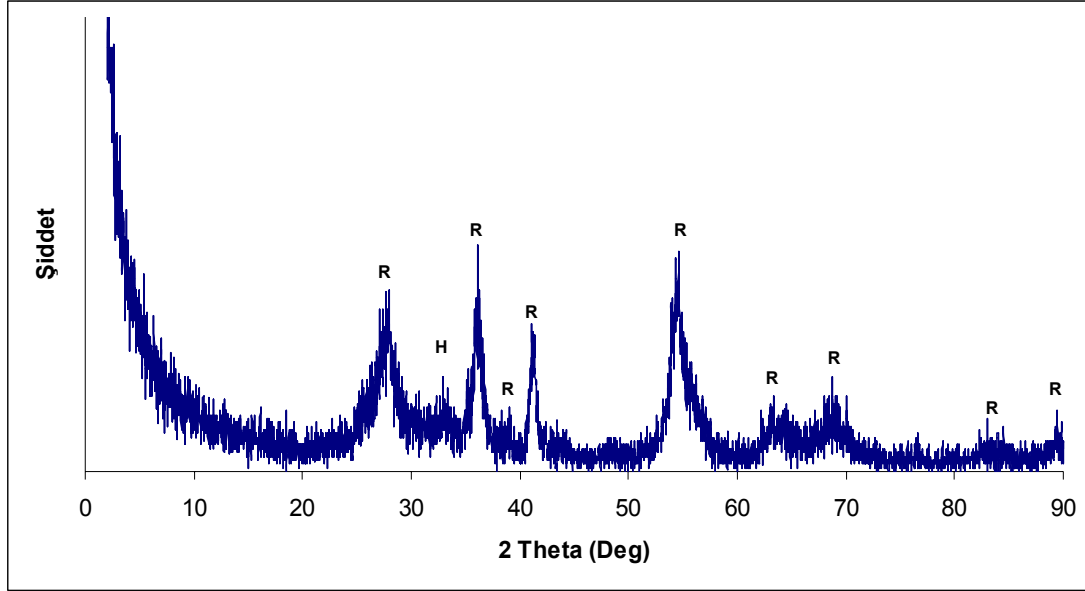


Şekil 4.12. Kompleksleştirme metoduyla hazırlanan Ti-Fe (1/3) katalizörüne ait XRD sonucu (PB: Pseudo Brookite (Fe_2TiO_5), H: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematite))

Çizelge 4.7. Ti-Fe (1/3) katalizörünün XRD analizi sonucu elde edilen deneysel verilerin literatür verileri ile karşılaştırılması

Fe_2TiO_5 bileşiğine ait literatür verileri			Fe_2TiO_5 bileşiğine ait deneysel veriler		
[52]					
2 theta	d	I/I₀	2 theta	d	I/I₀
18,10	4,90	45	18,25	4,858	60
25,55	3,483	100	25,40	3,503	100
36,59	2,454	20	36,73	2,445	27
37,41	2,402	25	37,64	2,388	28
46,01	1,971	25	46,47	1,953	25
48,87	1,862	30	48,37	1,880	32
56,40	1,63	20	56,95	1,615	18
60,03	1,540	35	59,75	1,547	30
72,67	1,30	5	72,72	1,299	7
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bileşiğine ait literatür verileri [52]			$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bileşiğine ait deneysel veriler		
2 theta	d	I/I₀	2 theta	d	I/I₀
33,28	2,69	100	33,18	2,698	100
35,74	2,51	50	35,8	2,506	28
39,40	2,285	2	39,50	2,279	16
40,97	2,201	30	41,34	2,182	14
54,23	1,69	60	54,30	1,688	22
62,54	1,484	35	63,06	1,473	22
64,08	1,452	35	64,28	1,448	20
69,64	1,349	4	69,32	1,355	20
77,85	1,226	2	77,90	1,225	16
83,05	1,162	10	83,20	1,16	12

Kompleksleştirme metoduyla 3/1 molar oranında sentezlenen Ti-Fe katalizörünün XRD sonucu şekil 4.13’de verilmiştir.



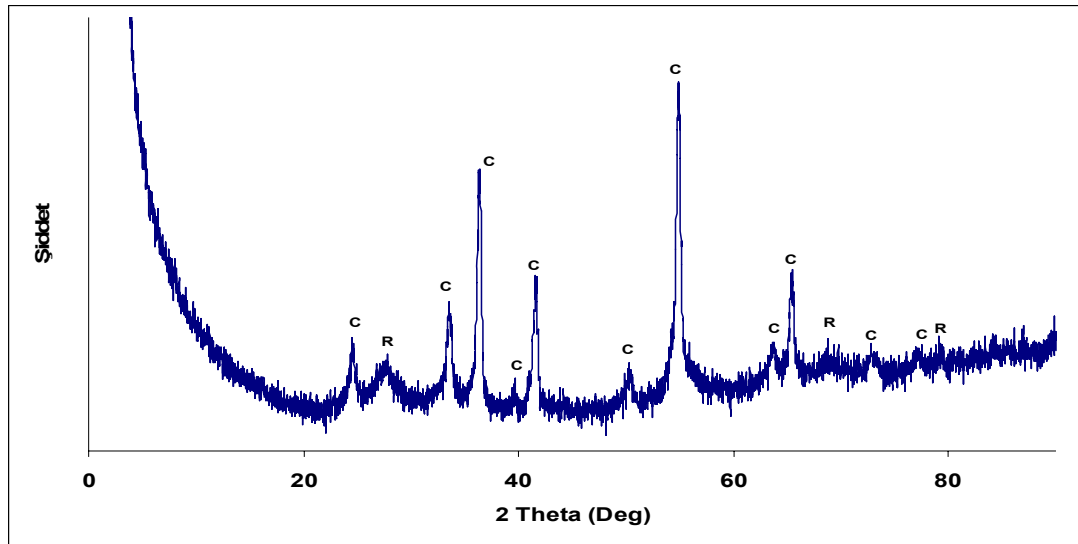
Şekil 4.13. Kompleksleştirme metoduyla hazırlanan Ti-Fe (3/1) katalizörüne ait XRD sonucu (R: Rutile TiO_2 , H: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematite))

Yapılan analiz sonucunda katalizör yapısında rutile yapıdaki TiO_2 olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematite) yapısına ait bir pik gözlenmiştir. Gözlenen bu pik, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematite) yapısına ait en büyük pik olması (100’lük pik) açısından önem taşımaktadır. Çizelge 4.8’de Ti-Fe (3/1) katalizörüne ait literatür verileri ile deneysel veriler karşılaştırılmıştır. Rutile TiO_2 yapısının $2\theta = 54,27$ açısında gözlenen pikinin şiddeti $2\theta = 27,62$ açısındaki literatürde en şiddetli olması beklenen (100’lük pik) pikinden daha yüksek çıkmıştır. Bu durumun sebebi olarak $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematite) bileşiğinin 2. ana pikinin (60’lık pik) $2\theta = 54,23$ açısında olması ve bu iki pikin üst üste çakışması olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.8. Ti-Fe (3/1) katalizörünün XRD analizi sonucu elde edilen deneysel verilerin literatür verileri ile karşılaştırılması

Rutile TiO ₂ bileşiğine ait literatür verileri [52]			Rutile TiO ₂ bileşiğine ait deneysel veriler		
2 theta	d	I/I ₀	2 theta	d	I/I ₀
27,42	3,25	100	27,62	3,230	80
36,09	2,487	50	36,00	2,492	76
39,19	2,297	8	39,22	2,295	16
41,23	2,188	25	41,29	2,185	52
54,34	1,687	60	54,27	1,689	100
62,80	1,48	10	63,33	1,467	24
69,00	1,360	20	68,75	1,364	32
84,22	1,148	4	84,22	1,148	16
89,52	1,094	8	89,4	1,095	20
α - Fe ₂ O ₃ bileşiğine ait literatür verileri [52]			α - Fe ₂ O ₃ bileşiğine ait deneysel veriler		
2 theta	d	I/I ₀	2 theta	d	I/I ₀
33,28	2,69	100	33,20	2,696	100

Eşmolar oranda hazırlanan Ti-Cr katalizörünün XRD grafiği şekil 4.14'te verilmektedir.



Şekil 4.14. Kompleksleştirme metoduyla hazırlanan eşmolar Ti-Cr katalizörüne ait XRD sonucu (R: Rutile TiO₂, c: Cr₂O₃ (Eskolaite))

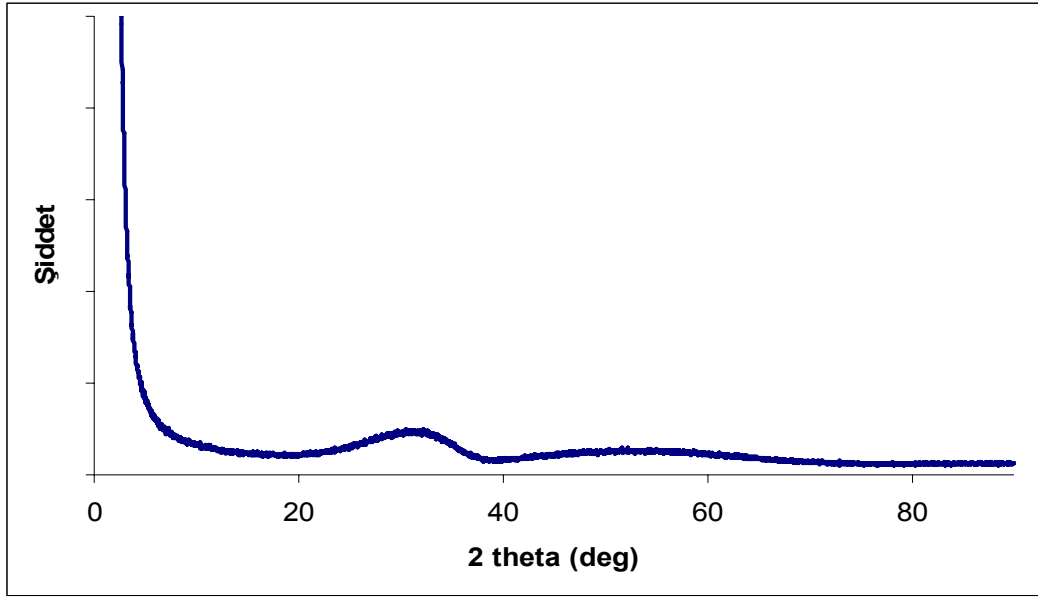
Eşmolar Ti-Cr katalizörünün XRD grafiği incelendiğinde katalizörün yapısında Cr₂O₃ ve rutile TiO₂ bileşiklerinin bulunduğu görülmüştür. Literatürde Cr₂O₃ bileşiğine ait en şiddetli (100'lük pik) pikin 2θ= 33,54 açısında olduğu belirtilmektedir [52]. Şekil 4.14

incelendiğinde $2\theta = 36,33$ ve $56,84$ açılarındaki piklerin $2\theta = 33,54$ açısındaki pikten daha şiddetli olduğu görülmektedir. Bu iki pikin ($2\theta = 36,33$ ve $56,84$) $2\theta = 36,1$ ve $54,34$ açılarındaki rutile TiO_2 pikleriyle üst üste geldiği ve bu durumda piklerin şiddetinde artışa neden olduğu düşünülmektedir. EK-7’de Cr_2O_3 bileşiğine ait XRD kartı verilmiştir. Çizelge 4.9’da eşmolar Ti-Cr katalizörüne ait literatür verileri ile deneysel veriler karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.9. Eşmolar Ti-Cr katalizörünün XRD analizi sonucu elde edilen deneysel verilerin literatür verileri ile karşılaştırılması

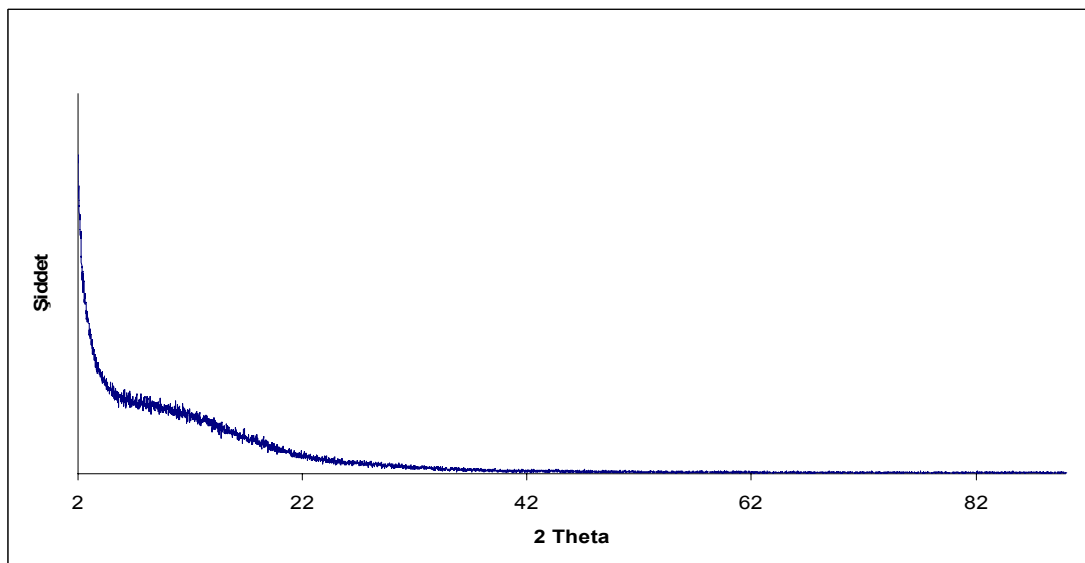
Cr_2O_3 bileşiğine ait literatür verileri			Cr_2O_3 bileşiğine ait deneysel veriler		
[52]					
2 theta	d	I/I₀	2 theta	d	I/I₀
24,50	3,63	75	24,48	3,63	23
33,54	2,67	100	33,55	2,67	31
36,2	2,48	95	36,33	2,47	80
39,8	2,26	12	39,8	2,26	10
41,48	2,175	40	41,67	2,17	46
50,1	1,82	40	49,78	1,83	15
54,94	1,67	90	54,84	1,67	100
63,44	1,465	25	63,55	1,46	15
65,2	1,43	40	65,37	1,43	35
73,3	1,29	20	73,3	1,29	15
76,8	1,24	18	77,3	1,233	17
Rutile TiO_2 bileşiğine ait literatür verileri [52]			Rutile TiO_2 bileşiğine ait deneysel veriler		
2 theta	d	I/I₀	2 theta	d	I/I₀
27,42	3,25	100	28	3,18	100
69,00	1,360	20	69	1,36	40
79,6	1,20	2	79,6	1,20	20

Ti-Zr katalizörüne ait XRD grafiği şekil 4.15’te verilmiştir. XRD analizi sonucu titanyum, zirkonyum ya da bu iki metale ait kompleks bir bileşiğin karakteristik piki gözlenememiştir. Bu durum, elde edilen katalizörün amorf yapıda olması, iyi dağılım göstermesi ve/veya kristal boyutunun XRD ile analiz edilemeyecek kadar küçük (<5 nm) olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.15. Kompleksleştirme metoduyla hazırlanan Ti-Zr katalizörüne ait XRD sonucu

Şekil 4.16’da Ti-Fe-Zr katalizörünün XRD grafiği verilmiştir. Şekil 4.16’dan da görüldüğü üzere, Ti-Zr katalizörüne benzer bir şekilde bu katalizörün XRD analizi sonucunda herhangi bir pik gözlenmemiştir. Bu durumun, yine Ti-Zr katalizörüyle benzer şekilde elde edilen katalizörün amorf yapıda olması, iyi dağılım göstermesi ve/veya kristal boyutunun XRD ile analiz edilemeyecek kadar küçük (<5 nm) olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.16. Kompleksleştirme metoduyla eşmolar oranda hazırlanan Ti-Fe-Zr katalizörüne ait XRD grafiği

4.1.3. Katalizörlerin enerji dispersif X-ışını spektroskopisi (EDS) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analiz sonuçları

Katalizörün yapısında bulunan metallerin atomik konsantrasyonlarının belirlenmesi için EDS, yüzeyin morfolojik yapısı ve faz geçişleri hakkında bilgi sahibi olmak için SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.10'da kompleksleştirme yoluyla sentezlenen katalizörlerin EDS analiz sonuçları verilmektedir.

Çizelge 4.10. Katalizörlerin sentez çözeltisindeki ve EDS analiz sonucundaki metal oranları

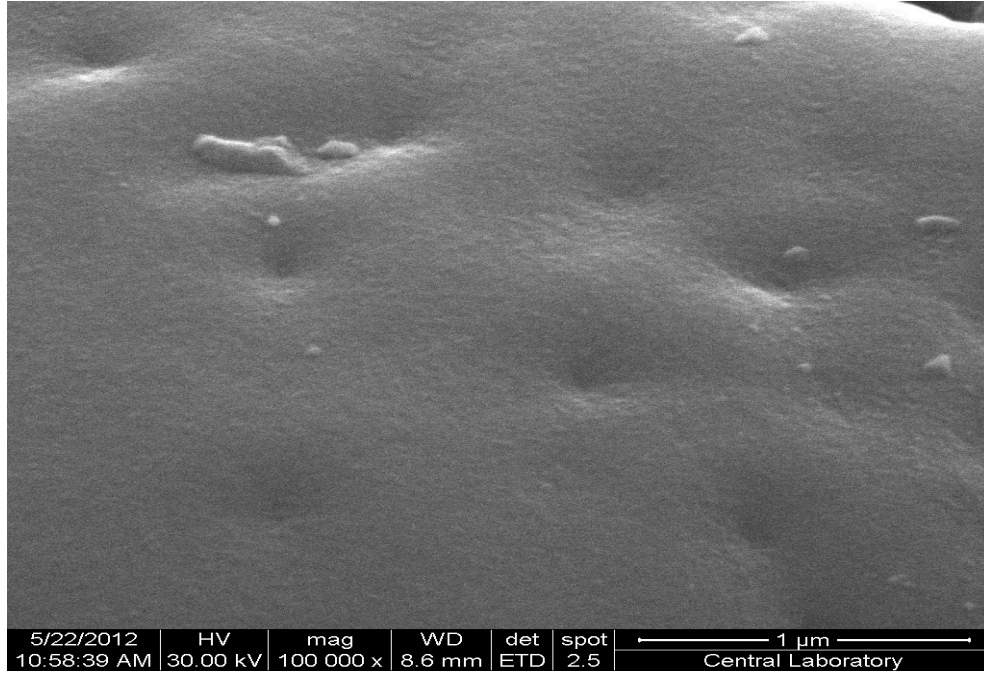
Katalizör	Sentez çözeltisindeki metal oranları, (Atomik)	EDS analizi sonucundaki metal oranları, (Atomik)
Ti-Fe (1/1) *	1	0,94
Ti-Cr(1/1) *	1	1,07
Ti-Zr(1/1) *	1	1
Ti-Fe(1/3) *	0,333	0,332
Ti-Fe(3/1) *	3	2,97
Ti-Fe-Zr (1/1/1)**	1/1/1	1/1,17/0,77

* Fe, Cr ve Zr metallerini ifade etmektedir.

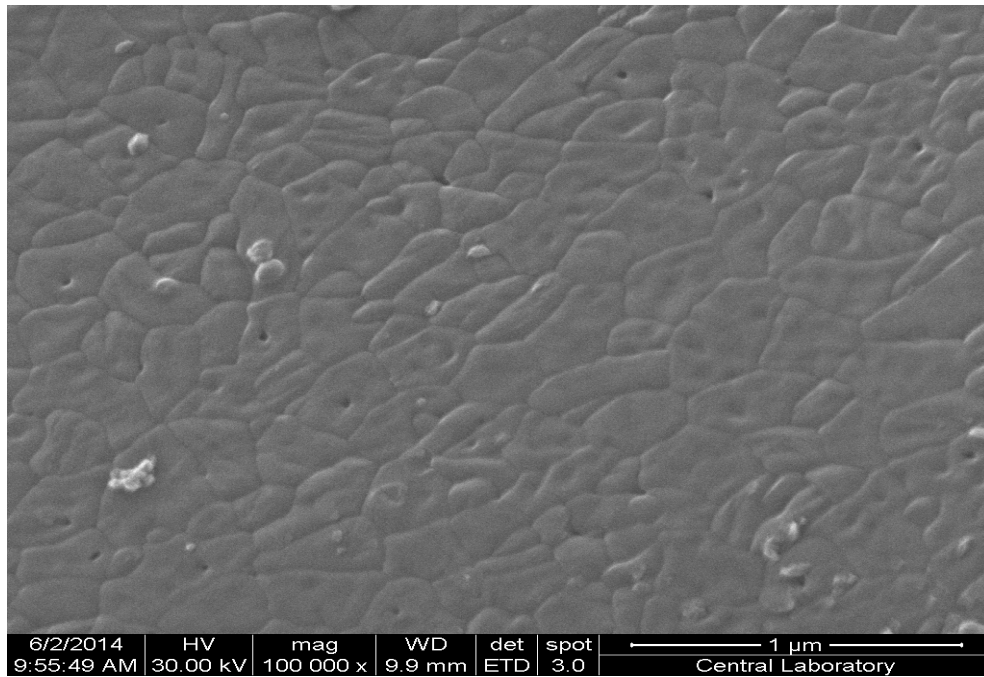
** Diğer metallerin oranları Ti metalinin molar oranı temel alınarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.10 incelendiğinde, genel anlamda katalizör yapısındaki metallerin yapıya istenilen oranlarda yerleştirildiği görülmüştür. Özellikle eşmolar Ti-Zr ve farklı molar oranlarda (1/3 ve 3/1) sentezlenen Ti-Fe katalizörlerinin sentez çözeltisindekiyle neredeyse aynı oranlarda olduğu tespit edilmiştir. Üç metal kullanılarak sentezlenen Ti-Fe-Zr katalizöründeki metallerin de yapıya başarılı bir şekilde yüklendiği gözlenirken, bu zirkonyumun katalizör yapısında bulunan diğer iki metale göre oranlarının bir miktar az olduğu tespit edilmiştir.

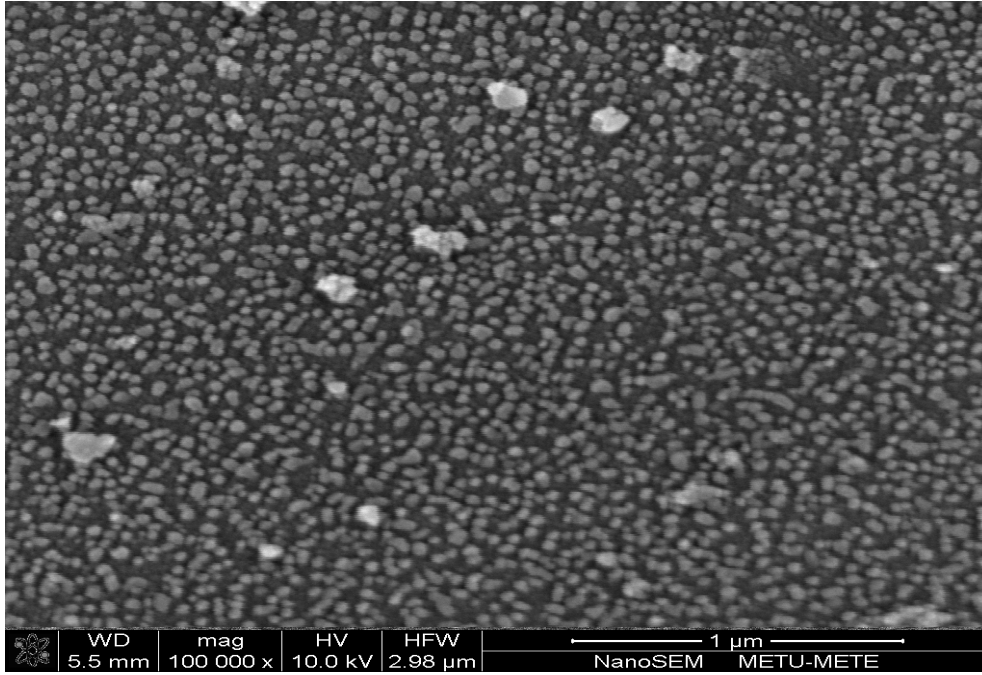
Katalizörlerin farklı büyütme oranlarında SEM fotoğrafları alınmıştır. Resim 4.1- Resim 4.8'de katalizörlerin 100,000 büyütme yapılarak elde edilen SEM görüntüleri bulunmaktadır.



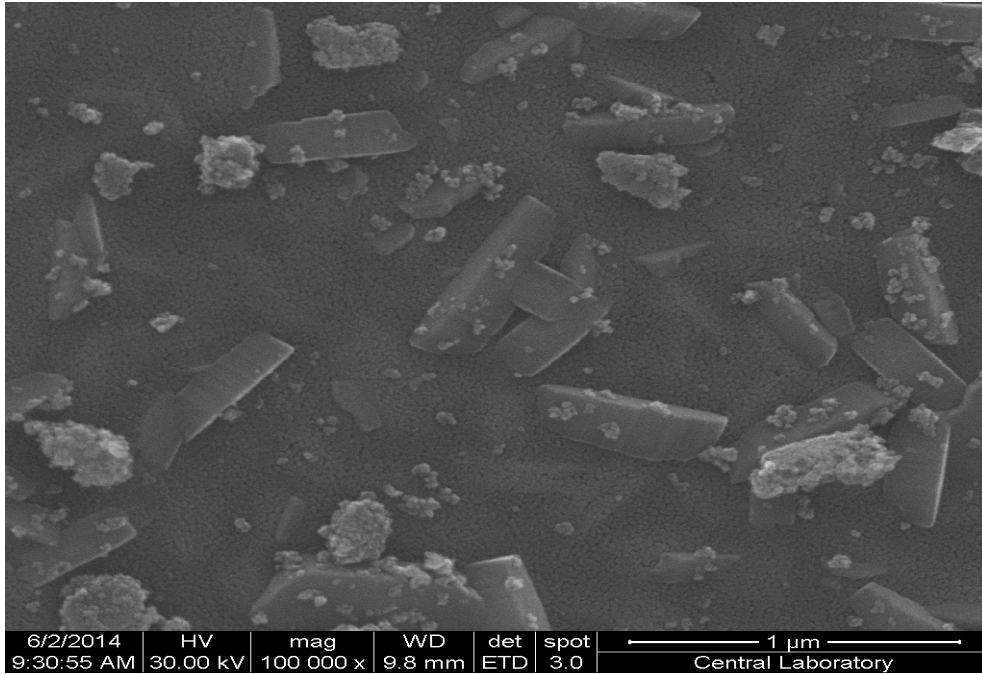
Resim 4.1. TiO₂ katalizörüne ait SEM fotoğrafı (100,000 büyütme)



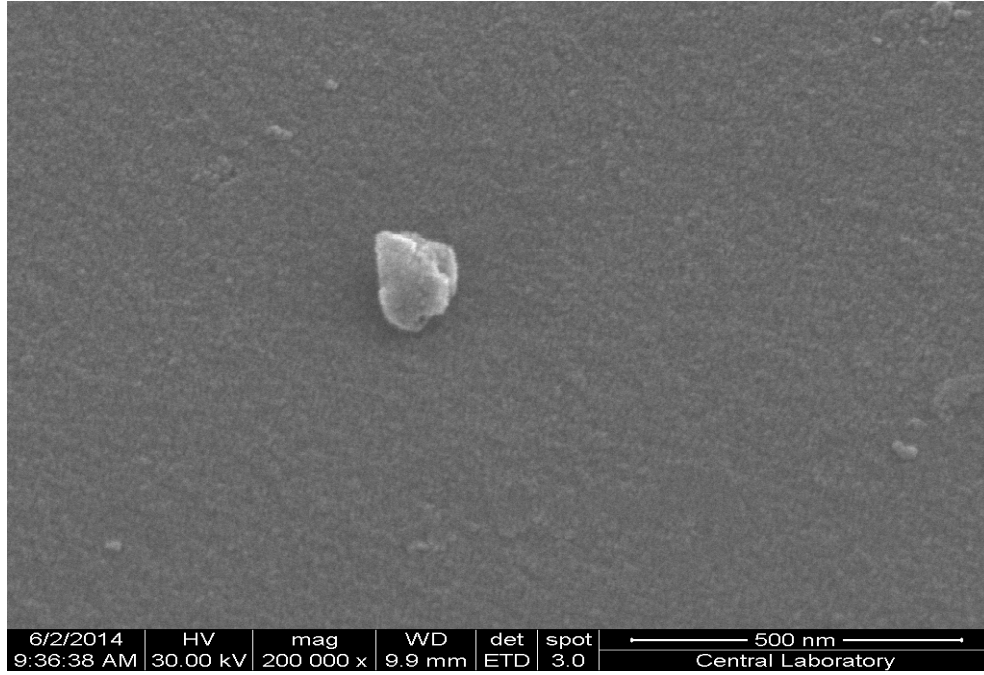
Resim 4.2. Fe₂O₃ katalizörüne ait SEM fotoğrafı (100,000 büyütme)



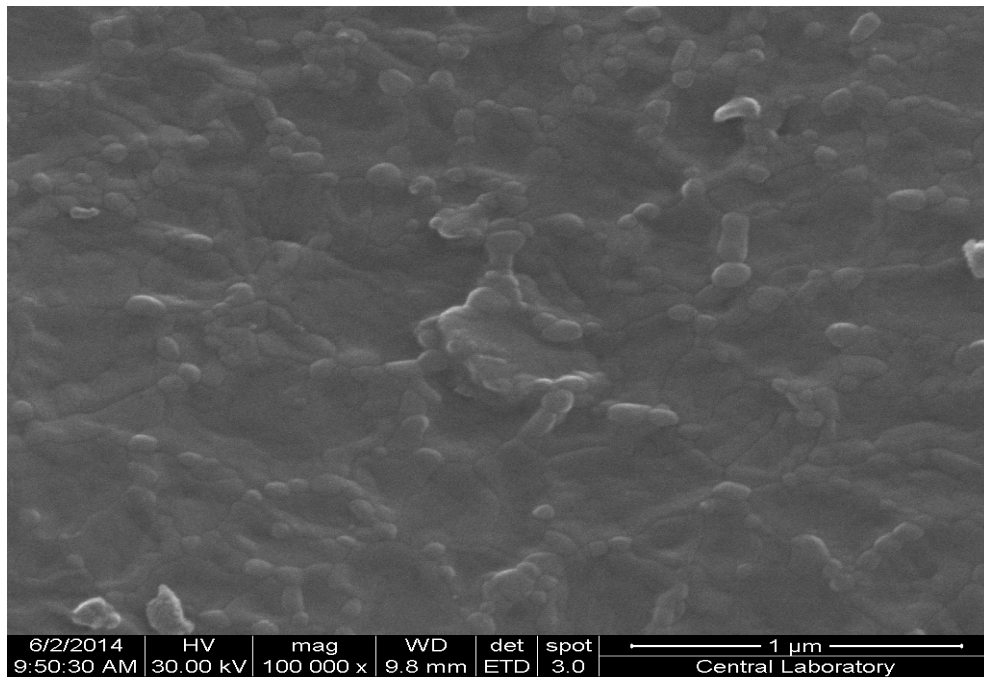
Resim 4.3. Eşmolar Ti-Fe katalizörüne ait SEM fotoğrafı (100,000 büyütme)



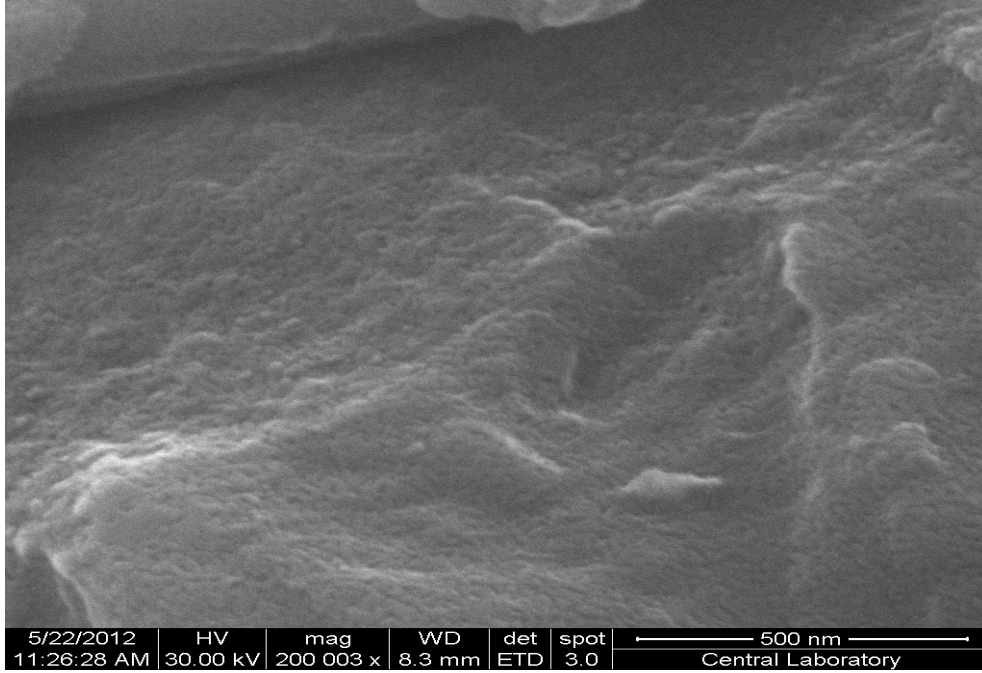
Resim 4.4. Eşmolar Ti-Cr katalizörüne ait SEM fotoğrafı (100,000 büyütme)



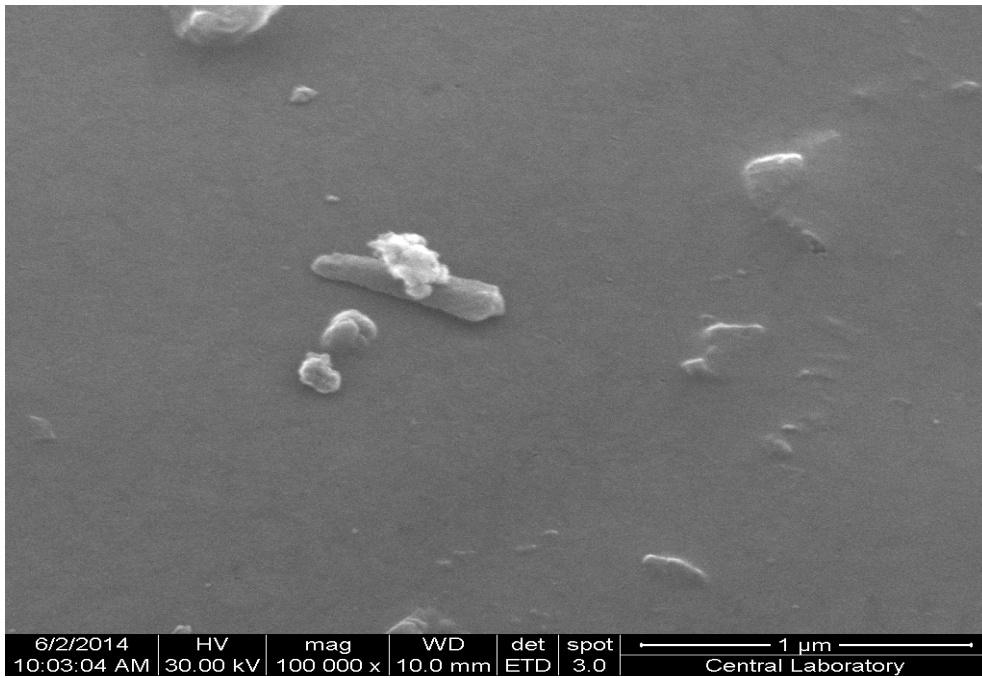
Resim 4.5. Eşmolar Ti-Zr katalizörüne ait SEM fotoğrafı (200,000 büyütme)



Resim 4.6. Ti(1)-Fe(3) katalizörüne ait SEM fotoğrafı (100,000 büyütme)



Resim 4.7. Ti(3)-Fe(1) katalizörüne ait SEM fotoğrafı (200,000 büyütme)



Resim 4.8. Eşmolar Ti-Fe-Zr katalizörüne ait SEM fotoğrafı (100,000 büyütme)

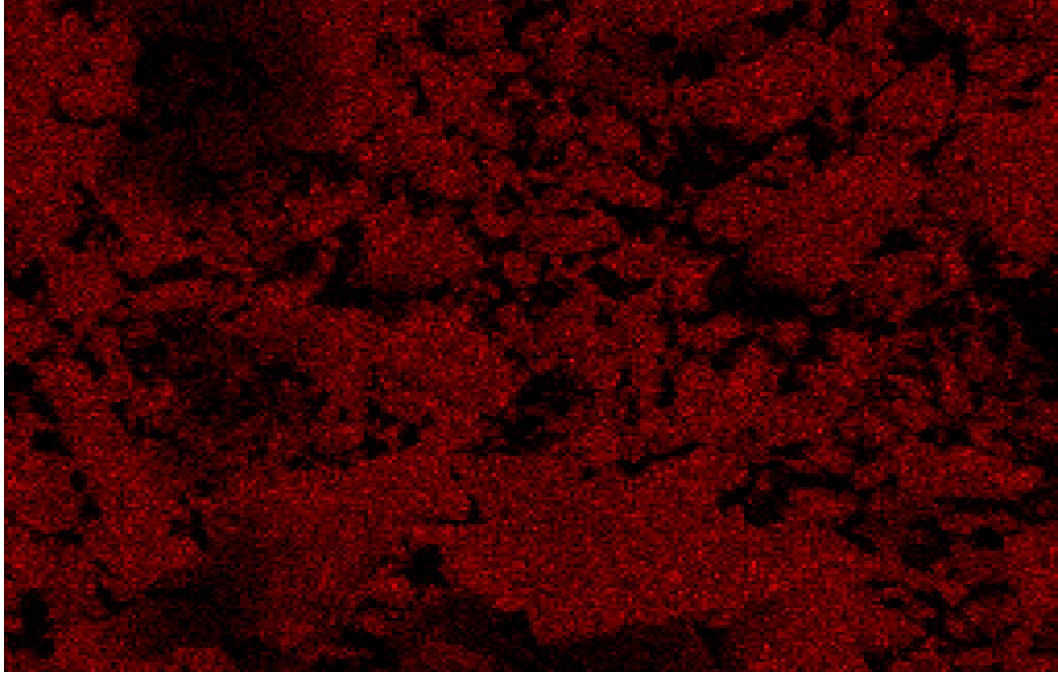
Yüzey alan değerleri diğer katalizörlere göre düşük olan (Yaklaşık $10 \text{ m}^2/\text{g}$) TiO_2 ve Fe_2O_3 katalizörlerine ait SEM fotoğrafları incelendiğinde katalizörlerin düz bir yüzey ve kompakt bir yapı sergiledikleri görülmüştür. Sentezlenen katalizörlerden Ti-Zr katalizörü oldukça

parçacıklı bir görüntü sergilerken, Ti-Fe katalizörlerinin genel anlamda benzer yapıya sahip oldukları belirlenmiştir. Ti-Cr katalizörü, diğ r katalizörlerle kıyaslandığında farklı bir morfolojik yapıya sahip olduğu görülmüştür. Eşmolar oranda sentezlenen Ti-Fe katalizörünün yapısındaki metal dağılımı ve yoğunluğunun belirlenmesi için “SEM-Mapping” karakterizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Resim 4.9’da Ti-Fe katalizöründe mapping işlemi uygulanan bölgenin SEM fotoğrafi verilmiştir.

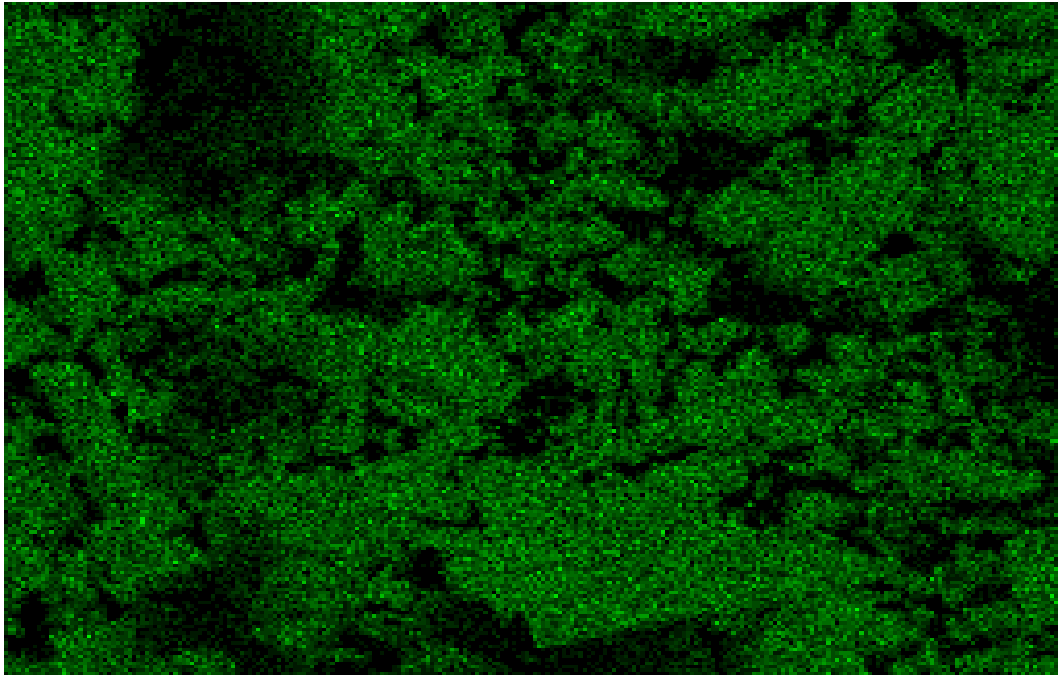


Resim 4.9. Ti-Fe katalizöründe mapping işlemi uygulanan bölgenin SEM fotoğrafi

Mapping işleminde titanyum metalini kırmızı renk, demir metalini yeşil renk ifade etmektedir. Resim 4.10 ve Resim 4.11’de sırasıyla titanyum ve demir meteline ait Resim 4.9’daki bölgenin mapping işlemi yapılmış resimleri verilmiştir.



Resim 4.10. Ti-Fe katalizöründe seçilmiş bölgenin Ti metal yoğunluğunu gösteren SEM fotoğrafı



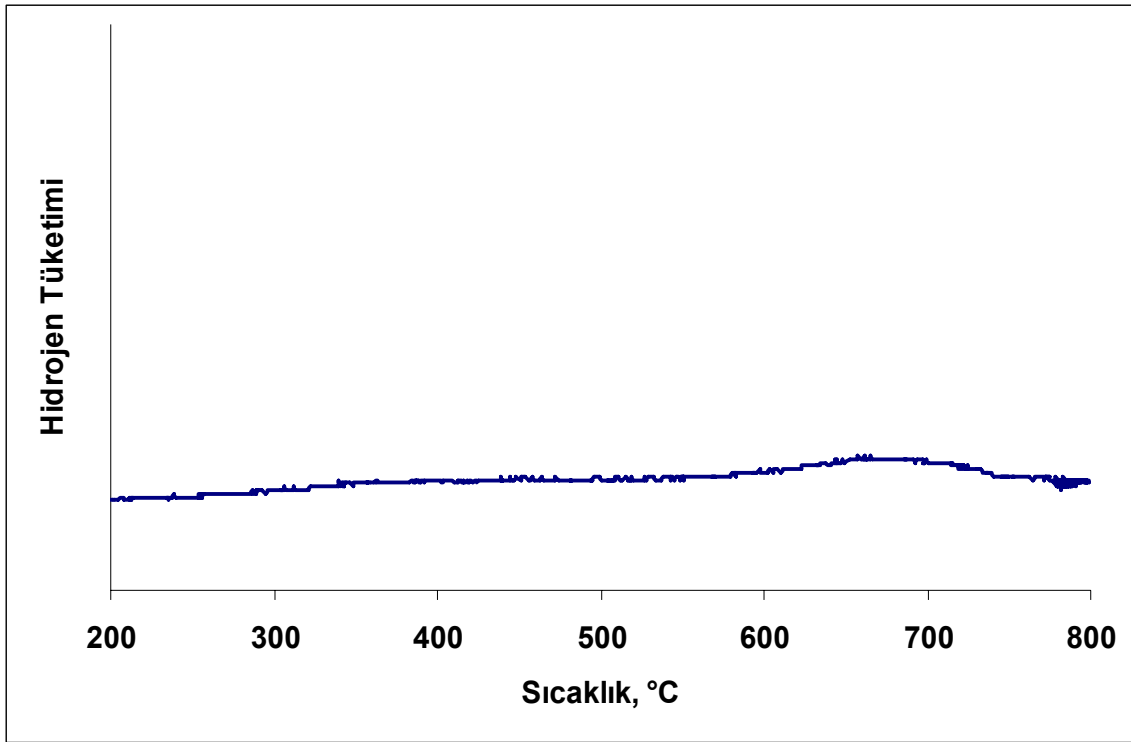
Resim 4.11. Ti-Fe katalizöründe seçilmiş bölgenin Fe metal yoğunluğunu gösteren SEM fotoğrafı

Resim 4.10 ve 4.11 incelendiğinde Ti-Fe katalizörünün seçilen bölgesinde hem titanyum hem de demir metalinin bulunduğu ve homojen bir şekilde dağıldığı söylenebilir.

Katalizörün gerçekleştirilen EDS ve XPS analizi sonuçları da mapping sonucu destekler nitelikte elde edilmiştir.

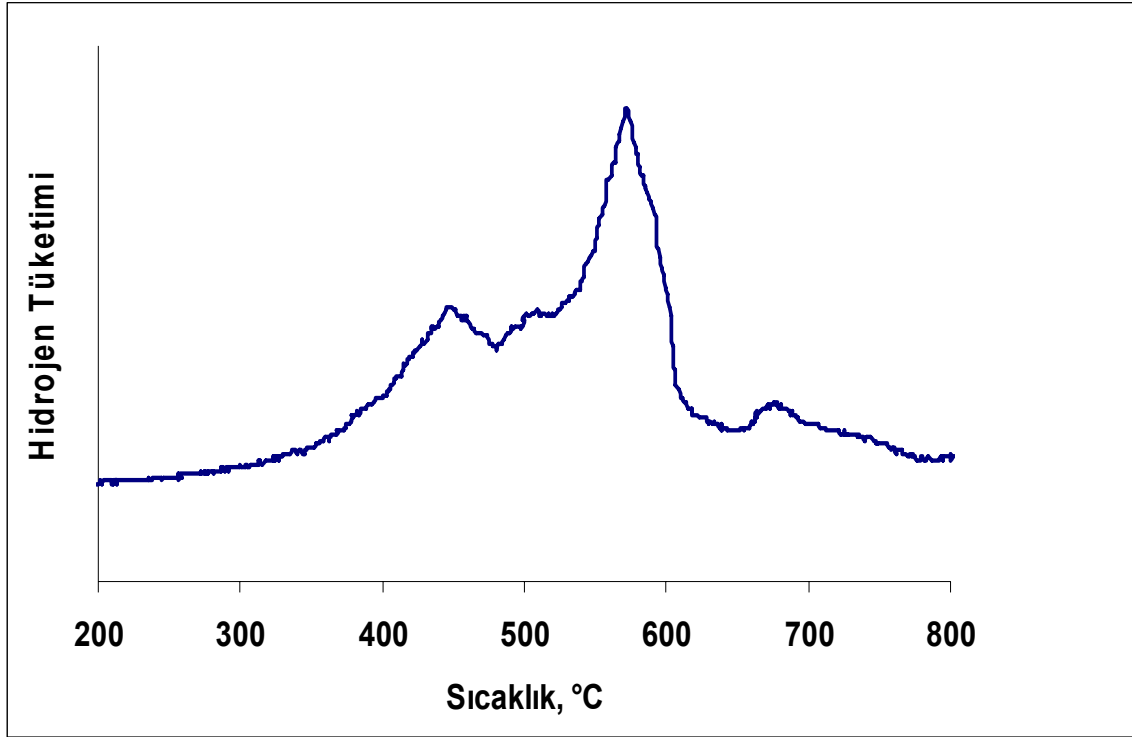
4.1.4. Katalizörlerin sıcaklık programlı indirgenme (TPR) analiz sonuçları

Kompleksleştirme sentez yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin indirgenme şartları TPR analizleri gerçekleştirilerek belirlenmiştir. Şekil 4.17’de TiO_2 katalizörüne ait TPR grafiği verilmiştir. Şekil 4.17 incelendiğinde katalizörün yaklaşık 620-700°C sıcaklık aralığında şiddeti çok az olan bir indirgeme piki sergilediği görülmüştür. Bu durum katalizörün redoks özelliğinin zayıf olduğunu göstermektedir. Literatürde TiO_2 bileşiğinin 600–700°C sıcaklık aralığında şiddeti oldukça düşük bir indirgenme piki sergilediği ifade edilmiştir [13,19,53].



Şekil 4.17. TiO_2 katalizörünün TPR grafiği

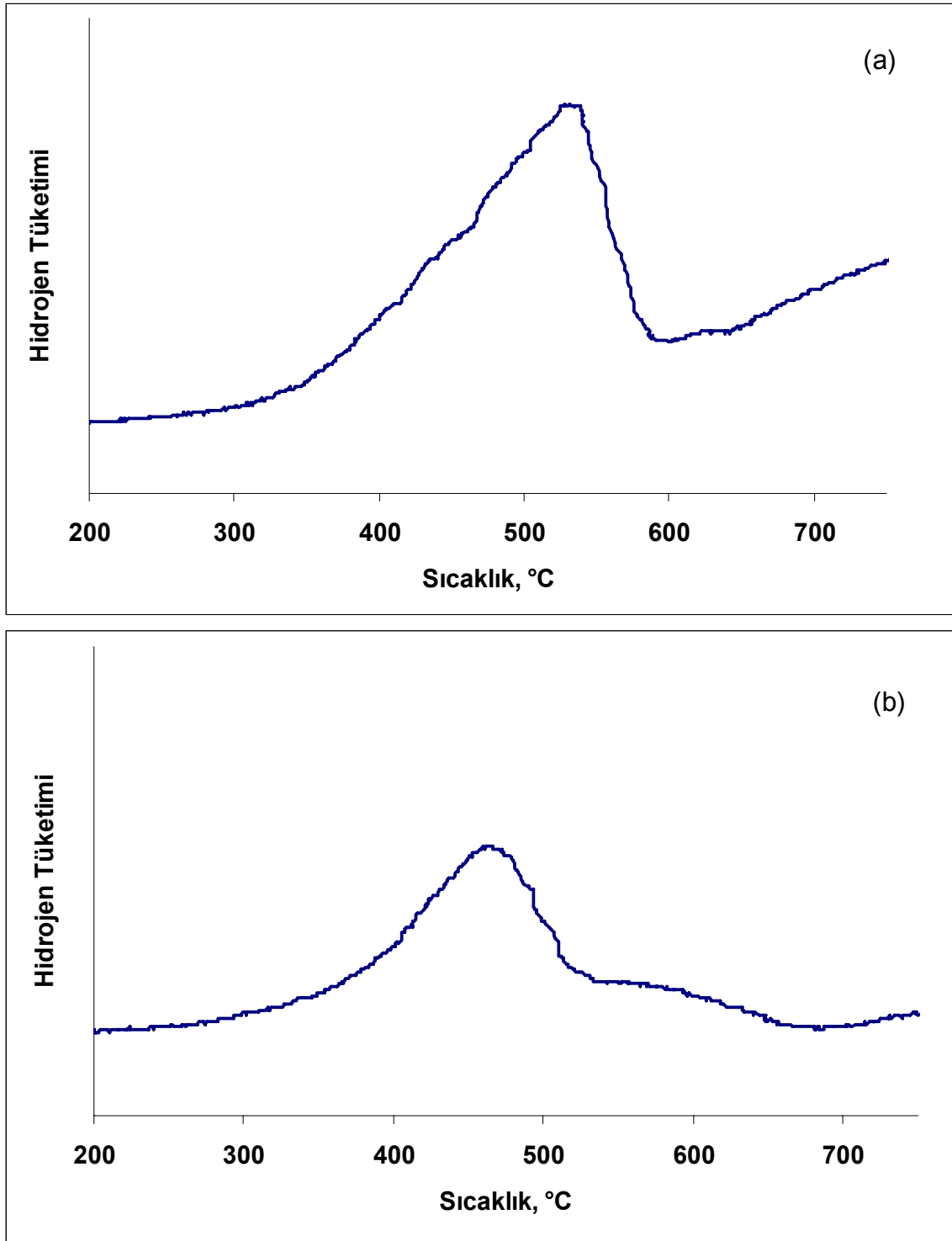
Şekil 4.18’de eşmolar oranda sentezlenmiş olan Ti-Fe katalizörünün TPR grafiği verilmiştir.



Şekil 4.18. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün TPR grafiği

Ti-Fe katalizörünün TPR grafiği incelendiğinde indirgenmenin yaklaşık 250°C sıcaklıkta başladığı görülmüştür. İndirgenme işleminin 3 basamakta gerçekleştiği ifade edilebilir. 1. indirgenme 450°C, 2. indirgenme 570°C ve 3. indirgenme ise 680°C sıcaklıkta gerçekleşmiştir. İndirgenen bileşiğin katalizörün yapısında bulunan $(\text{Fe}_2\text{O}_3.\text{TiO}_2)$ Fe_2O_3 bileşiğinin olduğu düşünülmektedir. Literatürde Fe^{+3} 'ün Fe_3O_4 'e, Fe_3O_4 'ün FeO 'ya ve FeO 'nun da metalik Fe 'ye indirgenmesi işleminin 350–675°C sıcaklık aralığında gerçekleştiği belirtilmiştir [54,55].

Şekil 4.19'da Ti(1)-Fe(3) ve Ti(3)-Fe(1) katalizörlerinin TPR grafikleri verilmiştir.



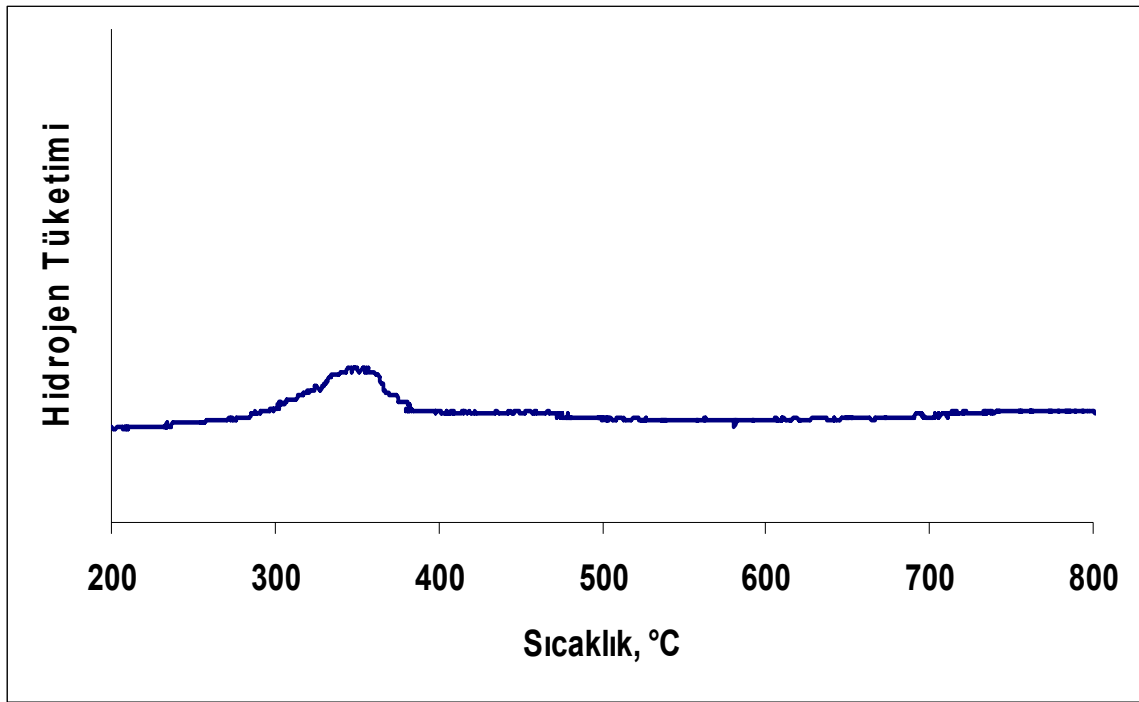
Şekil 4.19. Farklı molar oranlarda sentezlenen Ti-Fe katalizörlerinin TPR grafikleri a) Ti(1)-Fe(3) katalizörü b) Ti(3)-Fe(1) katalizörü

Şekil 4.19.a dikkate alındığında Ti(1)-Fe(3) katalizöründe indirgenmenin eşmolar Ti-Fe katalizöründe olduğu gibi yaklaşık 250°C sıcaklıkta başladığı ve 600°C sıcaklığa kadar devam ettiği görülmüştür. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün aksine, Ti(1)-Fe(3) katalizöründe

yaklaşık 540°C sıcaklıkta bir tane indirgenme piki gözlenmiştir. Ti(1)-Fe(3) katalizörünün TPR grafiğinden 600°C sıcaklıktan sonra bir indirgenme işleminin de gerçekleştiği görülmüştür. Pereira ve ark. yaptıkları bir çalışmada farklı oranlarda demir içeren Fe/TiO₂ katalizörü sentezlemişler ve NO'nun indirgenme reaksiyonunda kullanmışlardır. Yaptıkları TPR analizi sonucunda, 600°C sıcaklıktan sonra gözlenen indirgenme pikinin Fe₂TiO₅ bileşiğinin yapısında bulunan ve TiO₂ ile kuvvetli bir etkileşimi olan Fe₂O₃'ün indirgenmesinden kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Ayrıca, katalizör yapısında bulunan demir metali miktarının artışıyla, 600°C sıcaklığın üzerinde gözlenen indirgenme pikinin daha yüksek sıcaklıklara kaydığını ifade etmişlerdir [56]. Ti(1)-Fe(3) katalizörünün kristal yapısında ağırlıklı olarak elde edilen Fe₂TiO₅ bileşiği bu yorumu destekler niteliktedir.

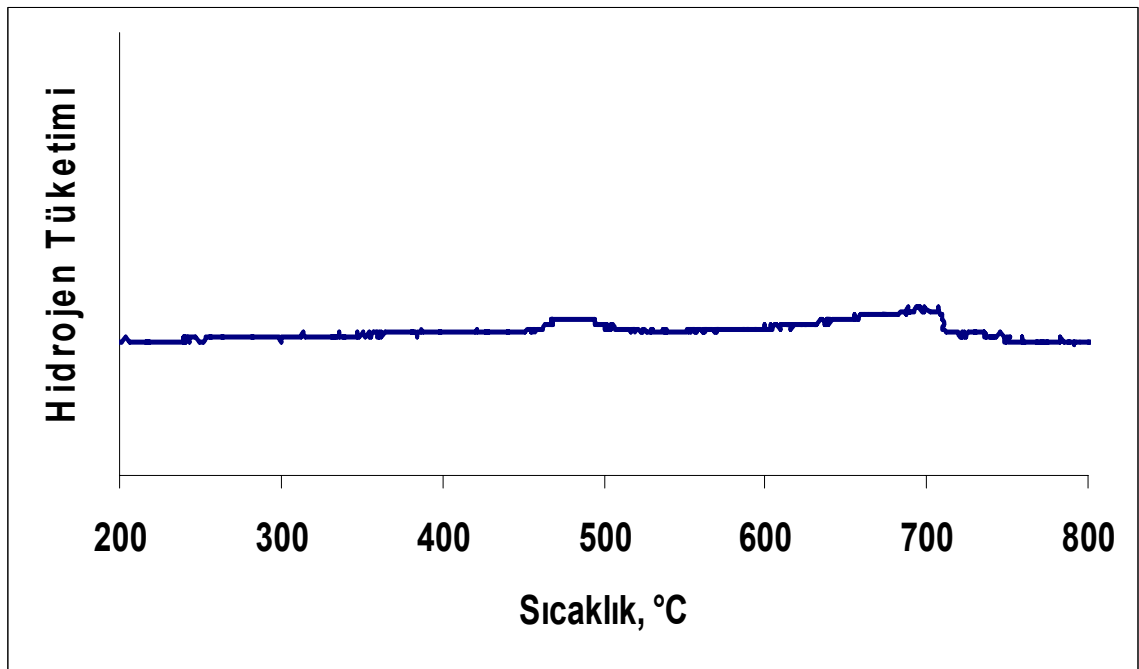
Benzer şekilde Ti(3)-Fe(1) katalizöründe de indirgenme 250°C sıcaklıkta başlamış ve 650°C sıcaklıklara kadar devam etmiştir. Bu katalizördeki tek pik ise 460°C sıcaklıkta elde edilmiştir. Katalizör yapısındaki titanyum miktarının artışı indirgenme pikinin daha düşük sıcaklıklara kaymasına neden olmuştur. Corbella ve ark. yaptıkları bir çalışmada metanın yanma reaksiyonu için TiO₂ destekli Fe₂O₃ katalizörü kullanmışlar ve katalizörün indirgenme özelliğini TPR analiziyle belirlemişlerdir. Katalizör yapısına titanyum ilavesiyle indirgenme piklerinin yığın Fe₂O₃ katalizörüne göre daha düşük sıcaklıklara kaydığını ifade etmişlerdir [57]. TiO₂'in TPR grafiği göz önüne alındığında Ti-Fe katalizörlerinde yapıya demir ilavesinin katalizörün redoks özelliğini artırdığı söylenebilir.

Şekil 4.20'de eşmolar oranda sentezlenen Ti-Cr katalizörüne ait TPR grafiği verilmiştir. Ti-Cr katalizörünün TPR grafiğinde yaklaşık 360°C sıcaklıkta olmak üzere sadece bir tane indirgenme piki gözlenmiştir. Yapılan araştırmalar neticesinde bu pikin Cr₂O₃'ün (Cr⁺³) CrO'ya (Cr⁺²) indirgenmesine ait olduğunu söylemek mümkündür [58,59].



Şekil 4.20. Eşmolar Ti-Cr katalizörünün TPR grafiği

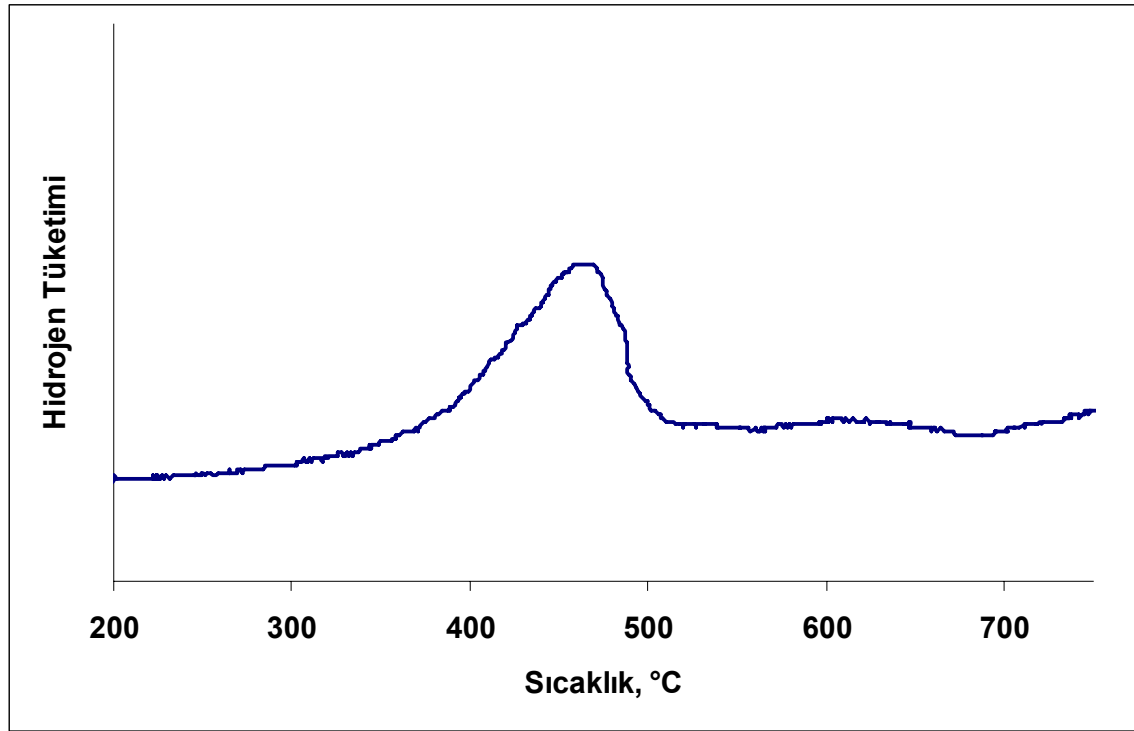
Şekil 4.21’de eşmolar oranda sentezlenen Ti-Zr katalizörüne ait TPR grafiği verilmiştir.



Şekil 4.21. Eşmolar Ti-Zr katalizörünün TPR grafiği

Grafik incelendiğinde Ti-Zr katalizörünün yaklaşık 485°C ve 700°C sıcaklıklarda olmak üzere iki tane çok da şiddetli olmayan indirgenme piki verdiği görülmüştür. 700°C sıcaklıktaki diğer pike göre şiddeti daha fazla olan pikin amorf veya çok zayıf kristal yapıyı içeren $ZrTiO_4$ bileşiğine ait olduğu literatürde belirtilmiştir [60]. Ti-Zr katalizörünün XRD grafiği bu sonucu destekler niteliktedir.

Ti-Fe-Zr katalizörüne ait TPR grafiği şekil 4.22’de verilmiştir.

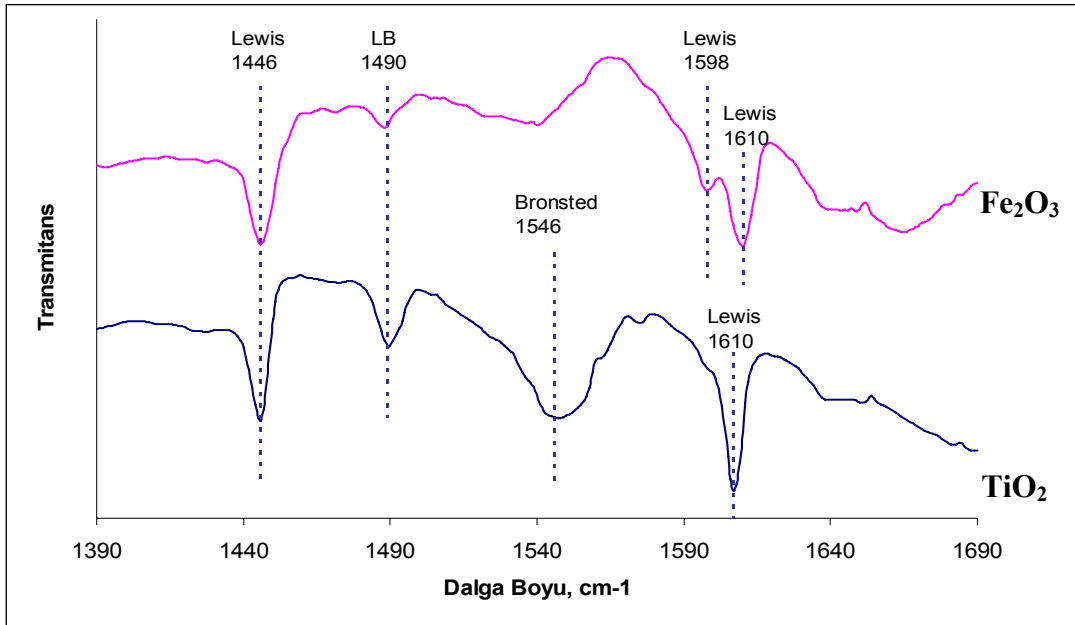


Şekil 4.22. Eşmolar Ti-Fe-Zr katalizörünün TPR grafiği

Ti-Fe-Zr katalizörünün indirgenme grafiği incelendiğinde Ti(3)-Fe(1) katalizörüne benzer indirgenme özelliği sergilediği görülmüştür. Burada katalizör yapısındaki muhtemel Fe^{+3} 'ün metalik demire indirgendiği düşünülmektedir. Ti-Zr katalizörünün indirgenme durumu göz önüne alındığında yapıya ilave edilen demirin katalizör redoks özelliğini geliştirici yönde katkı sağladığı görülmüştür.

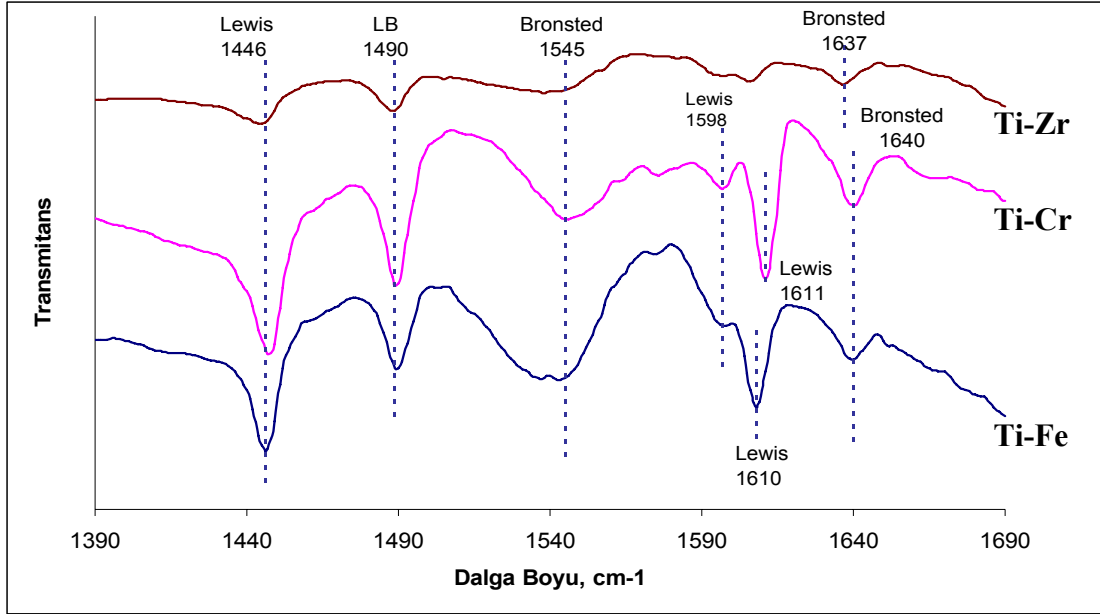
4.1.5. Piridin adsorplanmış katalizörlerin FTIR analiz sonuçları

Kompleksleştirme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin asidite özellikleri piridin adsorplanmış numunelerin FTIR analizleri gerçekleştirilerek belirlenmiştir. Piridin adsorplanmış numunelerin FTIR spektrumunda Lewis asit bölgelerinin 1445–1450 ve 1600–1630 cm^{-1} dalga boylarında, Bronsted asit bölgelerinin ise 1540 ve 1640 cm^{-1} dalga boylarında pik verdiği belirtilmiştir [61]. 1490 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen pik ise her iki asit bölgesini de ifade etmektedir. Şekil 4.23'te TiO_2 ve Fe_2O_3 katalizörlerinin FTIR spektrumları birlikte verilmiştir. Şekil 4.23 incelendiğinde Fe_2O_3 katalizöründe 1446, 1598 ve 1610 cm^{-1} dalga boylarında Lewis asit bölgelerini ifade eden pikler tespit edilmiştir. TiO_2 katalizöründe ise 1446 ve 1610 cm^{-1} 'de Lewis asit bölgesi ve 1546 cm^{-1} 'de ise Bronsted asit bölgesi tespit edilmiştir. Her iki katalizörde de 1490 cm^{-1} dalga boyunda hem Lewis hem de Bronsted asit bölgesini ifade eden pik gözlenmiştir. 1598 cm^{-1} dalga boyunda elde edilen Lewis sitesine ait pik sadece Fe_2O_3 katalizöründe görülürken, TiO_2 katalizörünün Bronsted asiditesi Fe_2O_3 katalizörüne göre daha yüksektir.



Şekil 4.23. Piridin adsorplanmış TiO_2 ve Fe_2O_3 katalizörlerinin FTIR sonuçları

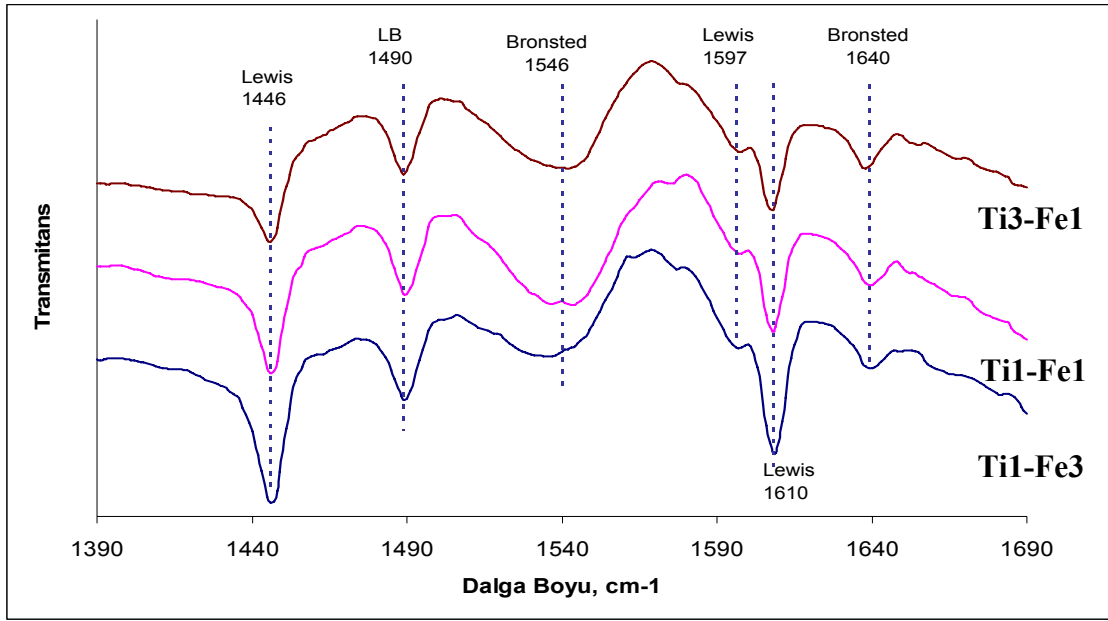
Şekil 4.24'te eşmolar oranda sentezlenmiş olan Ti-Fe, Ti-Cr ve Ti-Zr katalizörlerinin FTIR spektrum sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.24. Piridin adsorplanmış eşmolar Ti-Fe, Ti-Cr ve Ti-Zr katalizörlerinin FTIR sonuçları

Ti-Fe ve Ti-Cr katalizörlerinde yaklaşık aynı şiddette Lewis ve Bronsted asit bölgelerine ait pikler gözlenirken, Ti-Zr katalizöründe ise şiddeti oldukça düşük 1446 cm⁻¹ dalga boyunda Lewis ve 1638 cm⁻¹ dalga boyunda ise Bronsted asit bölgesine ait pikler gözlenmiştir. Bunun yanı sıra Ti-Fe ve Ti-Cr katalizörlerinde gözlenen ve Lewis asit bölgesini ifade eden 1610 cm⁻¹ dalga boyundaki pik Ti-Zr katalizöründe tespit edilmemiştir. Ayrıca 1545 cm⁻¹ dalga boyunda bulunan Bronsted asit bölgesine ait pik Ti-Zr katalizöründe çok düşük şiddette görülürken, Ti-Fe katalizöründe Ti-Cr katalizörüne göre şiddeti daha fazla olduğu gözlenmiştir. Eşmolar oranda sentezlenen 3 katalizörün asiditeleri değerlendirildiğinde Ti-Fe ve Ti-Cr katalizörlerinin Ti-Zr katalizörüne göre daha asidik karakter sergilediği görülmüştür.

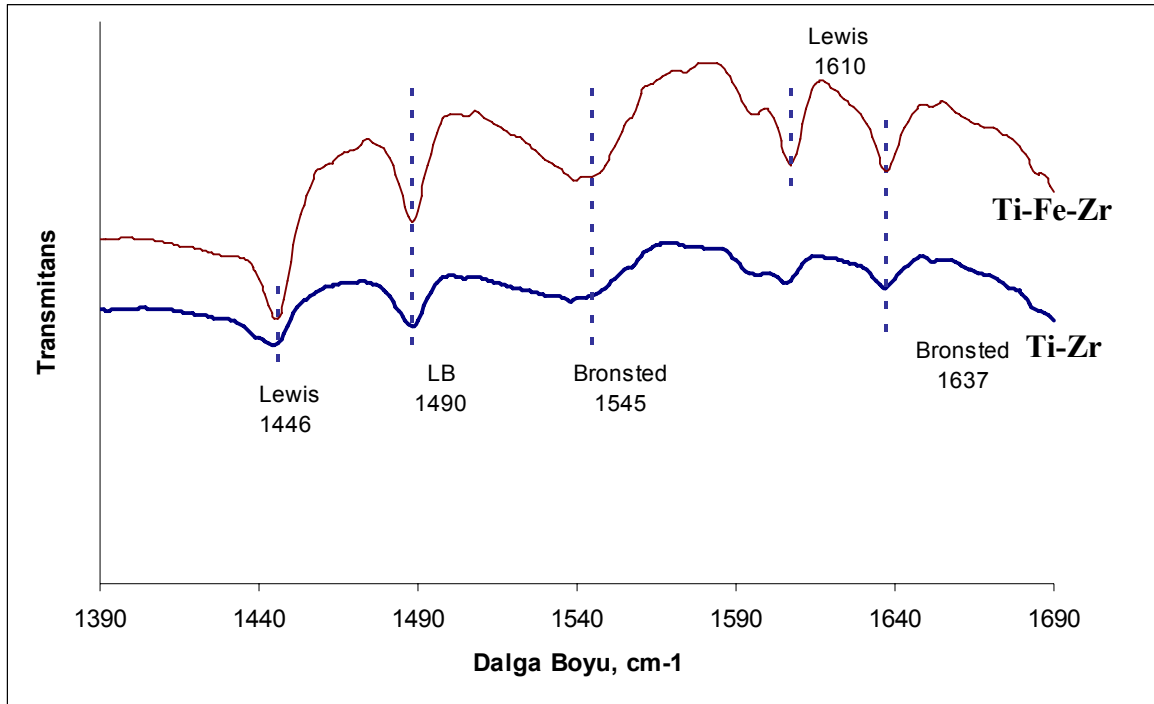
Şekil 4.25'te farklı molar oranlarda sentezlenmiş olan Ti-Fe katalizörlerinin piridin adsorplanmış örneklerinin FTIR spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.25. Piridin adsorplanmış farklı molar oranlardaki Ti-Fe katalizörlerinin FTIR sonuçları

Şekil 4.25 göz önüne alındığında Ti-Fe katalizörlerinin hepsinde hem Lewis hem de Bronsted asit bölgeleri olduğu belirlenmiştir. Sadece TiO_2 ve sadece Fe_2O_3 katalizörlerine ait FTIR sonuçları dikkate alındığında Ti-Fe katalizörlerinde Bronsted asiditesinin ise TiO_2 'den kaynaklandığı düşünülmüştür. Katalizör yapısındaki demir oranının artışı 1446 ve 1610 cm^{-1} dalga boyundaki Lewis asit bölgesine ait piklerin şiddetinde artışa neden olmuştur. Aynı zamanda yapıdaki titanyum oranının artışının özellikle Ti(1)-Fe(1) ve Ti(3)-Fe(1) katalizörlerindeki 1546 cm^{-1} dalga boyunda bulunan Bronsted asit bölgesindeki pikin şiddetini artırmıştır. Neri ve ark. yaptıkları bir çalışmada farklı molar oranlarda Ti-Fe katalizörlerini sol-jel metoduyla sentezlemişlerdir. Titanyum yapısına demir ilavesinin güçlü Lewis karakterine sahip yeni asit bölgelerinin oluşumunu desteklediğini belirtmişlerdir [14].

Eşmolar Ti-Zr ve Ti-Fe-Zr katalizörlerinin FTIR grafiği şekil 4.26’da verilmiştir.

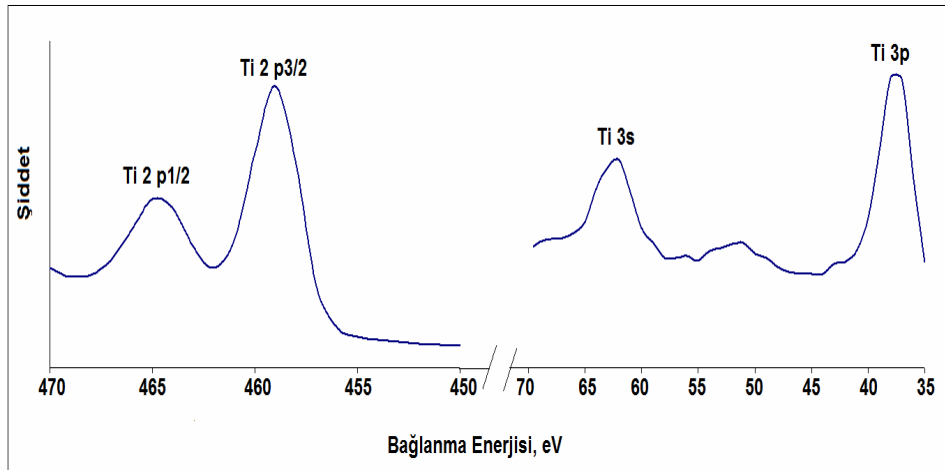


Şekil 4.26. Piridin adsorplanmış eşmolar Ti-Zr ve Ti-Fe-Zr katalizörlerinin FTIR sonuçları

Şekil 4.26 incelendiğinde yapıya ilave edilen demirin eşmolar Ti-Fe-Zr katalizörünün asitlik özelliğini geliştirdiği tespit edilmiştir. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin piridin adsorplanmış FTIR sonuçları dikkate alındığında bütün katalizörlerin asidik karakter sergilediği görülmüştür.

4.1.6. Katalizörlerin X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analiz sonuçları

Sentezlenen katalizörün yapısında bulunan metallerin değerlilikleri ve yüzeyin kimyasal kompozisyonunu belirlemek amacıyla X-ışını fotoelektron spektroskopisi analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.27’de TiO₂ katalizörüne ait XPS grafiği verilmiştir.



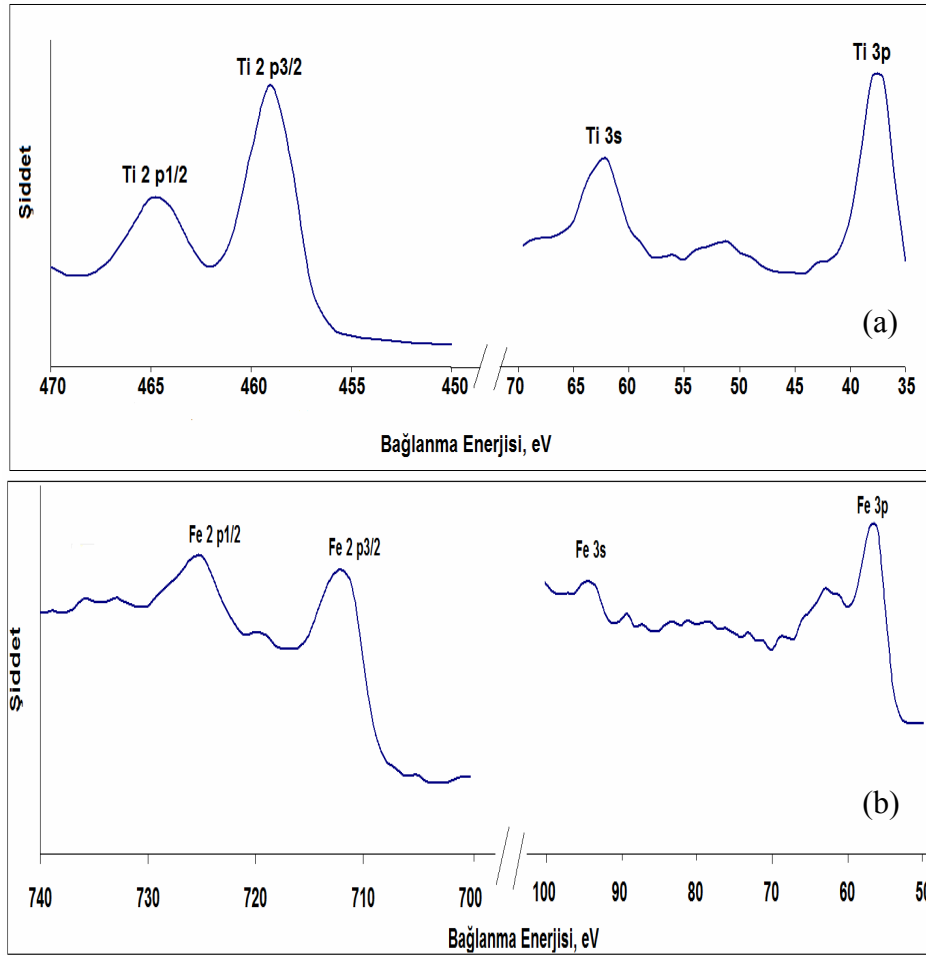
Şekil 4.27. TiO₂ katalizörüne ait XPS grafiği

TiO₂ katalizörünün yapısında 465, 459 ve 38 eV bağlanma enerjisi değerlerinde Ti⁺⁴ (TiO₂) değerlikli Ti 2p^{1/2}, Ti 2p^{3/2} ve Ti 3p formuna ait piklerin olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra 62 eV bağlanma enerjisi değerinde ise Ti⁺³ (Ti₂O₃) değerlikli Ti 3s formuna ait pik görülmüştür. TiO₂ metal oksit katalizörünün XRD analiz sonuçları göz önüne alındığında sonuçların XPS analiziyle tutarlı olduğu görülmüştür. Çizelge 4.11’de TiO₂ katalizörünün XPS analiz sonuçları literatür değerleriyle kıyaslanmıştır. Çizelge incelendiğinde, deneysel verilerin literatür verileriyle oldukça tutarlı olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.11. TiO₂ katalizörünün XPS analizi sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması

Katalizör	Değerlik	Bağlanma Enerjisi, eV			
		Ti 2p ^{1/2}	Ti 2p ^{3/2}	Ti 3p	Ti 3s
TiO ₂ numune	+4	465	459	38	---
	+3	----	----	----	62
TiO ₂ Literatür [62]	+4	464,7	459	37,5	---
	+3	----	----	---	61

Eşmolar oranda sentezlenen Ti-Fe katalizörünün XPS grafiği şekil 4.28’de verilmektedir.



Şekil 4.28. Eşmolar Ti-Fe katalizörüne ait XPS grafiği a) Ti bölgesi
b) Fe bölgesi

Katalizörün Ti bölgesinde elde edilen pikler TiO₂ katalizöründe elde edilen piklerle aynı bölgede çıkmıştır. Benzer şekilde yine 465, 459 ve 37 eV bağlanma enerjisi değerlerinde Ti⁺⁴ (TiO₂) değerlikli Ti 2p^{1/2}, Ti 2p^{3/2} ve Ti 3p ve 62 eV bağlanma enerjisi değerinde Ti⁺³ (Ti₂O₃) değerlikli Ti 3s formuna ait pik tespit edilmiştir. Katalizörün Fe bölgesinde ise 725, 712, 94 ve 57 eV bağlanma enerjilerinde Fe⁺³ (Fe₂O₃) değerlikli sırasıyla Fe 2p^{1/2}, Fe 2p^{3/2}, Fe 3s ve Fe 3p formuna ait pikler tespit edilmiştir. Bu piklerin yanı sıra 848 eV bağlanma enerjisinde küçük de olsa Fe⁺³ değerlikli Fe 2s yapısına ait pik gözlenmiştir. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün XRD analizi sonucunda yapının Fe₂O₃.TiO₂ pseudo brookite olduğu tespit edilmişti. Katalizörün XPS analizi sonucunda da yapıda demirin +3 ve titanyumun +4 değerlikte olduğu görülmüştür. Çizelge 4.12 ve çizelge 4.13’te eşmolar Ti-

Fe katalizörün XPS analiz sonuçları literatür değerleriyle kıyaslanmıştır. Deneysel ve literatür verilerinin tutarlı olduğu görülmüştür.

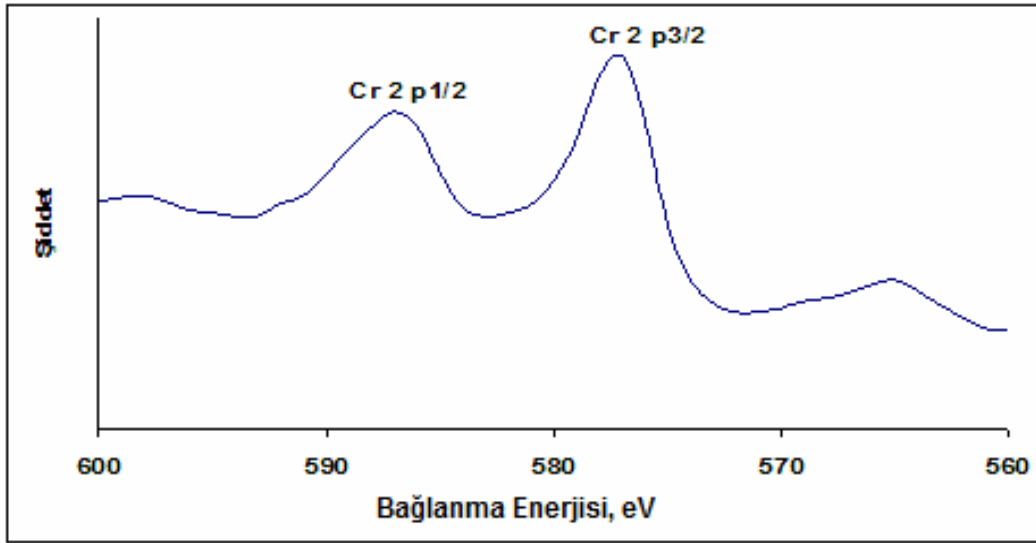
Çizelge 4.12. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün Ti bölgesi XPS analizi sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması

Katalizör	Değerlik	Bağlanma Enerjisi, eV			
		Ti 2p ^{1/2}	Ti 2p ^{3/2}	Ti 3p	Ti 3s
Ti bölgesi numune	+4	465	459	37	---
	+3	----	----	----	62
Ti bölgesi Literatür [62]	+4	464,7	459	37,3	---
	+3	----	----	---	61

Çizelge 4.13. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün Fe bölgesi XPS analizi sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması

Katalizör	Değerlik	Bağlanma Enerjisi, eV				
		Fe 2p ^{1/2}	Fe 2p ^{3/2}	Fe 3p	Fe 2s	Fe 3s
Fe bölgesi numune	+3	725	712	57	848	94
Fe bölgesi Literatür [62]	+3	724	711,6	56,6	849	94

Eşmolar oranda sentezlenen Ti-Cr katalizörünün Cr bölgesine ait XPS grafiği şekil 4.29’da verilmiştir. Şekil 4.29 incelendiğinde 587 ve 577 eV bağlanma enerjilerinde Cr⁺³ (Cr₂O₃) değerlikli Cr 2p^{1/2} ve Cr 2p^{3/2} formlarına ait pikler tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra çok şiddetli olmasa da yine Cr⁺³ değerlikli Cr 2s ve Cr 3s pikleri 700 ve 76 eV bağlanma enerjilerinde gözlenmiştir. Eşmolar Ti-Cr katalizörünün Ti bölgesi sonuçları saf TiO₂ ve eşmolar Ti-Fe katalizörünün Ti bölgesiyle oldukça benzer sonuçlar sergilemiştir. Eşmolar Ti-Cr katalizörünün XRD analiz sonucunda da yapıda Cr₂O₃ ve rutile TiO₂’nin elde edildiği görülmüştü.



Şekil 4.29. Eşmolar Ti-Cr katalizörünün Cr bölgesine ait XPS grafiği

Çizelge 4.14 ve çizelge 4.15’te eşmolar Ti-Cr katalizörün XPS analiz sonuçları literatür değerleriyle kıyaslanmıştır. Deneysel sonuçların literatür verileriyle uyumlu olduğu görülmüştür.

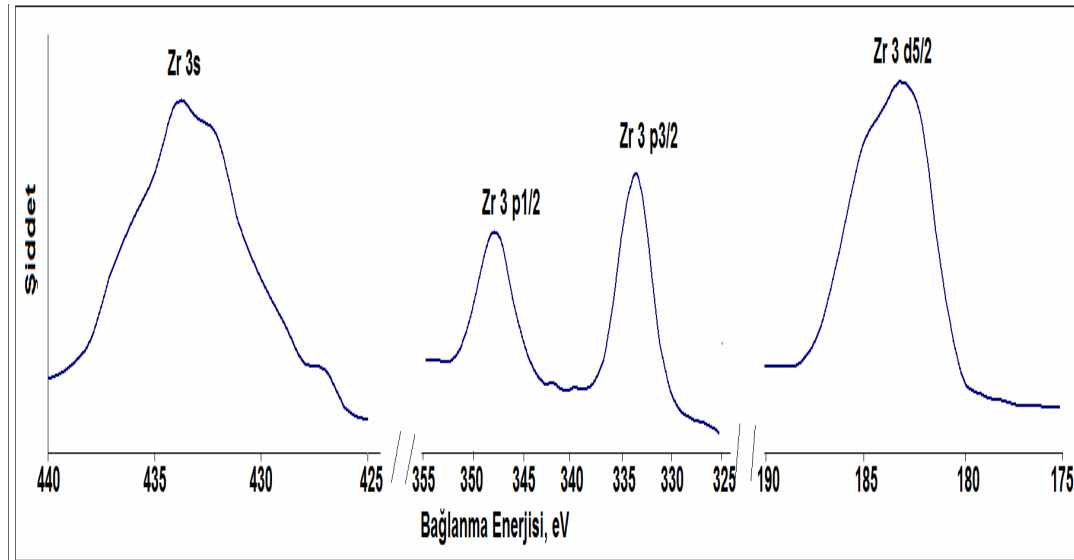
Çizelge 4.14. Eşmolar Ti-Cr katalizörünün Cr bölgesi XPS analizi sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması

Katalizör	Değerlik	Bağlanma Enerjisi, eV			
		Cr 2p ^{1/2}	Cr 2p ^{3/2}	Cr 2s	Cr 3s
Cr bölgesi numune	+3	587	577	700	76
Cr bölgesi Literatür [62]	+3	586,4	576,8	699,3	75,4

Çizelge 4.15. Eşmolar Ti-Cr katalizörünün Ti bölgesi XPS analizi sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması

Katalizör	Değerlik	Bağlanma Enerjisi, eV			
		Ti 2p ^{1/2}	Ti 2p ^{3/2}	Ti 3p	Ti 3s
Ti bölgesi numune	+4	464	459	37	---
	+3	----	----	----	62
Ti bölgesi Literatür [62]	+4	464,19	459	37,3	---
	+3	----	----	---	61

Eşmolar oranda sentezlenen Ti-Zr katalizörünün XPS analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.30’da eşmolar Ti-Zr katalizörünün Zr bölgesine ait XPS grafiği verilmiştir.



Şekil 4.30. Eşmolar Ti-Zr katalizörünün Zr bölgesine ait XPS grafiği

Şekil 4.30 incelendiğinde 434, 347, 333 ve 183 eV bağlanma enerjilerinde Zr^{+4} (ZrO_2) değerlikli sırasıyla Zr 3s, Zr 3p^{1/2}, Zr 3p^{3/2} ve Zr 3d^{5/2} formlarına ait pikler tespit edilmiştir. Bu piklerin dışında şiddeti oldukça düşük 31 eV bağlanma enerjisinde Zr 4p^{3/2} formuna ait bir pik gözlenmiştir. Katalizörün Ti bölgesi incelendiğinde yapının Ti^{+4} değerlikli TiO_2 bileşiğine ait olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.16 ve çizelge 4.17’de eşmolar Ti-Zr katalizörün XPS analiz sonuçları literatür değerleriyle kıyaslanmıştır.

Çizelge 4.16. Eşmolar Ti-Zr katalizörünün Zr bölgesi XPS analizi sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması

Katalizör	Değerlik	Bağlanma Enerjisi, eV				
		Zr 3s	Zr 3p ^{1/2}	Zr 3p ^{3/2}	Zr 3d ^{5/2}	Zr 4p ^{3/2}
Zr bölgesi numune	+4	434	347	333	183	31
Zr bölgesi Literatür [62]	+4	432,7	347	332,5	183	30,3

Çizelge 4.17. Eşmolar Ti-Zr katalizörünün Ti bölgesi XPS analizi sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması

Katalizör	Değerlik	Bağlanma Enerjisi, eV			
		Ti 2p ^{1/2}	Ti 2p ^{3/2}	Ti 3p	Ti 3s
Ti bölgesi numune	+4	465	459	37	---
	+3	----	----	----	63
Ti bölgesi Literatür [62]	+4	464,7	459	37,3	---
	+3	----	----	---	61

Çizelge 4.16 ve 4.17 incelendiğinde eşmolar Ti-Zr katalizörü için hem zirkonyum hem de titanyum bölgesinde deneysel olarak elde edilen değerlerin literatür verileriyle tutarlı sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. XPS analizi gerçekleştirilen Ti(3)-Fe(1), Ti(1)-Fe(3) ve Ti-Fe-Zr katalizörlerinin XPS çizelgeleri EK-8’de verilmiştir. Çizelge 4.18’de XPS analizi sonucunda katalizörlerin yapısındaki metallerin yüzeydeki dağılım oranları verilmektedir.

Çizelge 4.18. Katalizörlerin sentez çözeltisindeki, EDS ve XPS analiz sonucundaki metallerin katalizör yüzeyindeki dağılım oranları

Katalizör	Sentez çözeltisindeki metal oranları, (Atomik)	XPS analizi sonucundaki metal oranları, (Atomik)	EDS analizi sonucundaki metal oranları, (Atomik)
Ti-Fe (1/1) *	1	1,19	0,94
Ti-Cr (1/1)*	1	0,85	1,07
Ti-Zr (1/1)*	1	0,86	1
Ti-Fe(1/3) *	0,333	0,39	0,332
Ti-Fe(3/1) *	3	2,68	2,97
Ti-Fe-Zr(1/1/1) **	1/1/1	1/0,8/1,13	1/1,17/0,77

* Fe, Cr ve Zr metallerini ifade etmektedir.

** Diğer metallerin oranları Ti metalinin molar oranı temel alınarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.18 incelendiğinde iki metal kullanılarak hazırlanan katalizörlerin metal oranlarının katalizör yüzeyinde ve yığın fazında yaklaşık benzer oranlarda bulunduğunu gösterirken, titanyum metalinin Ti-Fe katalizöründe yüzeyde demir metaline göre daha yüksek oranda bulunduğu gözlenirken, Ti-Zr ve Ti-Cr katalizörlerinde yığın fazdaki oranının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra 3 metalli Ti-Fe-Zr katalizöründe Ti metali temel alındığında yığın fazda Ti metaline göre (1) Fe metalinin fazla (1,17), Zr metalininse az (0,77) olduğu gözlenmişti. XPS analiz sonucu ise yüzeyde Ti metaline göre Fe metalinin az (0,8), Zr metalininse fazla (1,13) olduğunu göstermiştir.

4.2. Çalışma Kapsamında Gerçekleşebilecek Reaksiyonların Termodinamik Analizleri

Bu bölümde, doktora tez çalışması kapsamında gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonların termodinamik analizleri yapılmış ve aktivite testlerinin gerçekleştirileceği çalışma sıcaklıkları belirlenmeye çalışılmıştır. H₂S gazından ticari değeri olan elementel kükürt eldesi için kullanılan yöntemlerden birisi daha önce de bahsedildiği gibi “Claus Prosesi”dir. Claus prosesi termal ve katalitik basamak olmak üzere iki aşamadan meydana gelmektedir. Claus prosesinin katalitik basamağındaki denge sınırlamaları çalışmaları

seçici katalitik oksidasyon reaksiyonuna yönlendirmiştir. Seçici katalitik oksidasyon reaksiyonu gerçekleşirken kükürdün oksidasyonu ve H₂S'ün aşırı oksidasyonu olmak üzere iki yan reaksiyon da gerçekleşebilmektedir. Aşağıda termodinamik analizi gerçekleştirilen reaksiyonlar verilmiştir.

Claus Katalitik Reaksiyonu



Seçici Katalitik Oksidasyon Reaksiyonu



Kükürdün Oksidasyonu



H₂S'ün Aşırı Oksidasyonu



Reaksiyonlarda n sayısının alacağı değer önemlidir. Yapılan literatür araştırması sonucu n değerinin bu reaksiyonlar için ağırlıklı olarak 6 ve 8 olduğu görülmüştür [63].

Termodinamik analizde kullanılan oluşum entalpisi ve Gibbs serbest enerjisi değerleri Çizelge 4.19'da verilmiştir [64].

Çizelge 4.19. Bileşenlerin oluşum entalpisi ve Gibbs serbest enerjisi değerleri

Bileşen	ΔG°_{298} , kJ/kmol	ΔH°_{298} , kJ/kmol
H ₂ S	-33328	-20502
O ₂	0	0
SO ₂	-300098	-296813
H ₂ O	-228620	-241826
S ₆	53670	101900
S ₈	48583	100420
S ₂	79688	128600
S	236500	276980

Bileşenlere ait sabit ısı kapasite (Cp) değerleri Çizelge 4.20’de verilmiştir [65].

Çizelge 4.20. Bileşenlerin sabit ısı kapasiteleri ($C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2$, kJ/kmol.K)

Bileşen	a	b
H ₂ S	30,126	0,0151
O ₂	34,6	0,00108
SO ₂	32,2	0,022
H ₂ O	34,4	0,000628
S ₆	132,13	0,000502
S ₈	178,54	0,0036
S	18,33	0,0184

Termodinamik analizler yapılırken izlenen yol H₂S’ün aşırı oksidasyon reaksiyonu için örnek olarak aşağıda verilmiştir.

$$\Delta G^{\circ}_{298} = (\Delta G^{\circ}_{298} \text{ ürünler} - \Delta G^{\circ}_{298} \text{ reak tan tlar}) = (-228620 - 300098) - (-33328)$$

$$= -495390 \text{ kJ / kmol}$$

$$\Delta H^{\circ}_{298} = (\Delta H^{\circ}_{298} \text{ ürünler} - \Delta H^{\circ}_{298} \text{ reak tan tlar}) = (-241826 - 296813) - (20502)$$

$$= -518137 \text{ kJ / kmol}$$

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -RT \ln K_{A298}$$

$$\ln K_{A298} = 199.95$$

Van't Hoff Denklemi;

$$\frac{d \ln K_A}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \Rightarrow \ln K_A = \ln K_{A298} + \int_{T_R}^T \frac{\Delta H}{RT^2} dT \text{ şeklinde ifade edilir.}$$

Ayrıca;

$$dH = Cp dT \Rightarrow \Delta H = \Delta H_{TR} + \int_{T_R}^T \Delta Cp dT$$

$$\Delta Cp = (Cp_{SO_2} + Cp_{H_2O}) - (Cp_{H_2S} + 1.5Cp_{O_2})$$

$$\Delta Cp = -15.43 + 0.00591T$$

İfadeler düzenlenip $\Delta H = \Delta H_{TR} + \int_{T_R}^T \Delta Cp dT$ denkleminde yerine konulduğunda

$$\Delta H = -513802 - 15.43T + 0.00296T^2 \text{ elde edilir.}$$

Elde edilen bu ifade Van't Hoff denkleminde yerine konulup düzenlendiğinde sıcaklığın bir fonksiyonu olarak denge sabiti elde edilir.

$$\ln K_A = \ln K_{A298} + \int_{T_R}^T \frac{\Delta H}{RT^2} dT \Rightarrow$$

$$\ln K_A = 199.95 + \left[61800 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) - 1.86 \ln \left(\frac{T}{298} \right) + 3.56 \cdot 10^{-4} (T - 298) \right]$$

denklemini bulunur.

Reaksiyon denge sabitini denge dönüşümünün fonksiyonu olarak da ifade etmek mümkündür:

$K_A = K_y K_f \cdot P^{\Delta n}$, K_y denge dönüşümleri cinsinden denge sabiti, K_f ise fugasiteler cinsinden denge sabitidir.

$K_y = \frac{y_{SO_2} y_{H_2O}}{y_{H_2S} y_{O_2}^{1.5}}$ şeklinde $K_f = \frac{f_{SO_2} f_{H_2O}}{f_{H_2S} f_{O_2}^{1.5}}$ şeklinde ifade edilebilir. $P = 1$ atm için denklem;

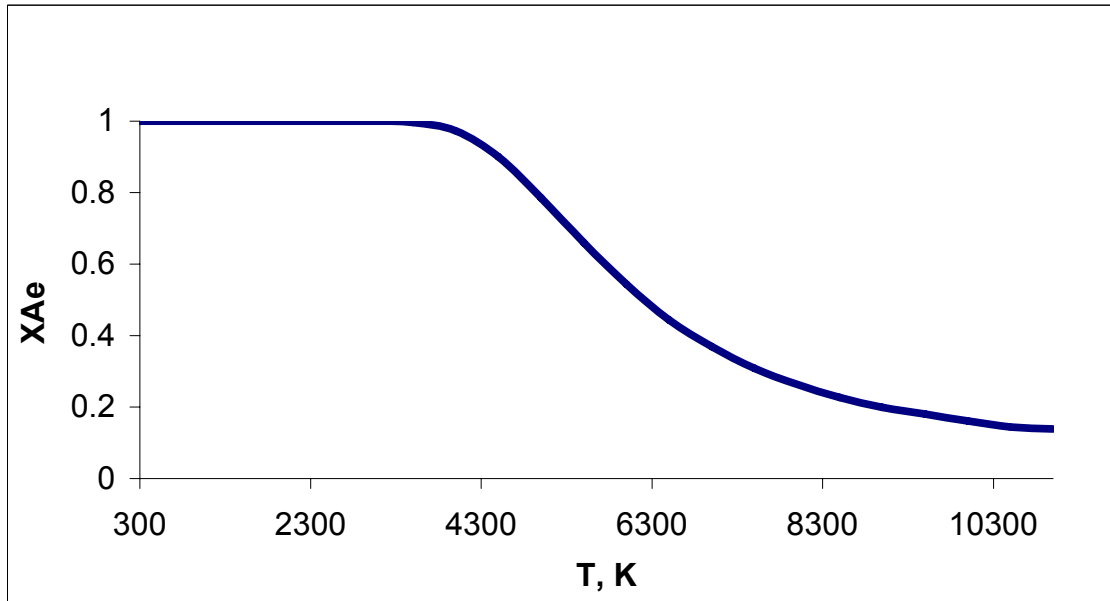
$K_A = K_y K_f$ halini alacaktır.

Besleme bileşimi göz önüne alındığında, yapılan işlemler sonucu K_y değeri aşağıdaki halini almıştır.

$$K_y = \frac{X_{AE}^2}{(1 - X_{AE})(2 - 1.5X_{AE})^{1.5}}$$

Kritik özellikler (sıcaklık ve basınç) yardımıyla hesaplanan fugasite değerleri kullanılarak K_f ifadesi de hesaplandıktan sonra, reaksiyon denge sabiti denge dönüşümünün bir fonksiyonu olarak elde edilmiştir. Daha sonra sıcaklığın fonksiyonu olarak bulunan denge sabiti ifadesi ile denge dönüşümünün fonksiyonu olarak bulunan ifadenin ortak çözümü yapılarak denge dönüşüm (X_{Ae}) – Sıcaklık (T) grafikleri elde edilmiştir.

Bu reaksiyon için yapılan termodinamik analiz sonucunda reaksiyon dönüşümüne karşı çizilen sıcaklık (X_{Ae} -T) grafiği şekil 4.31’de verilmiştir.



Şekil 4.31. H_2S 'ün aşırı oksidasyon reaksiyonu için denge dönüşüm-sıcaklık grafiği

Şekil 4.31’de görüldüğü gibi bu reaksiyon için herhangi bir denge sınırlaması söz konusu değildir.

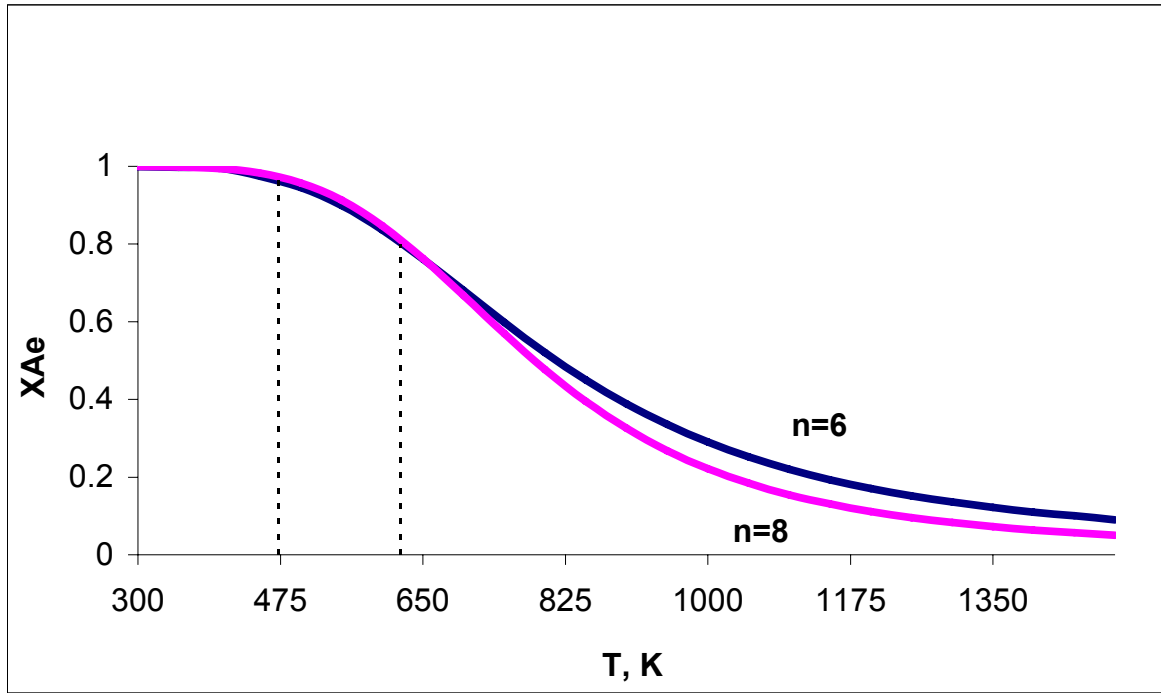
Claus’un katalitik reaksiyonu için $n = 6$ ve $n=8$ değerleri için reaksiyonlar;



Aynı şekilde elementel sülfür ifadesindeki $n = 8$ değerini aldığında reaksiyon;



haline dönüşmektedir. Reaksiyon 4.1 ve reaksiyon 4.2 için yapılan termodinamik analiz neticesinde elde edilen $X_{\text{Ae}}-T$ grafiği şekil 4.32’de verilmiştir.

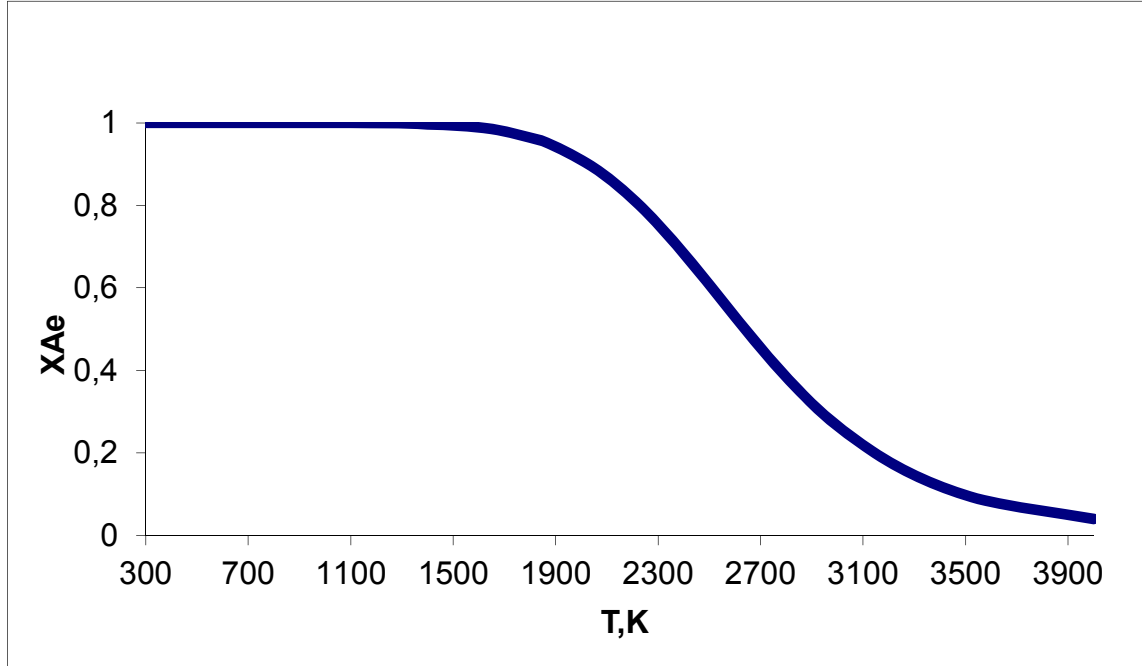


Şekil 4.32. Claus katalitik reaksiyonu için denge dönüşüm-sıcaklık grafiği ($n=6$ ve $n=8$ için)

Claus’un katalitik basamağındaki reaksiyona ait şekil 4.32’deki dönüşüm-sıcaklık grafiği incelendiğinde ve reaksiyonun gerçekleşme sıcaklıkları olan 473-623 K ($200-400^\circ\text{C}$) sıcaklık aralığı göz önüne alındığında % 100 H_2S dönüşümüne ulaşamadığı görülmüştür. Bu da literatürde belirtildiği gibi bu reaksiyon için bir termodinamik sınırlamayı ifade etmektedir.

Claus prosesinin katalitik basamağındaki bu denge sınırlamasından dolayı H_2S ’ün elementel kükürde dönüştüğü seçici katalitik oksidasyon reaksiyonu üzerinde çalışmalar artmıştır. Yine bu reaksiyonda kükürdün $n = 6$ ve $n = 8$ değerleri için termodinamik analiz yapılmıştır. “ n ” değerinin 6 olduğu durum için reaksiyon aşağıda verilmektedir.

Bu reaksiyon için elde edilen dönüşüm-sıcaklık (X_{Ae} -T) grafiği şekil 4.33’de verilmiştir.



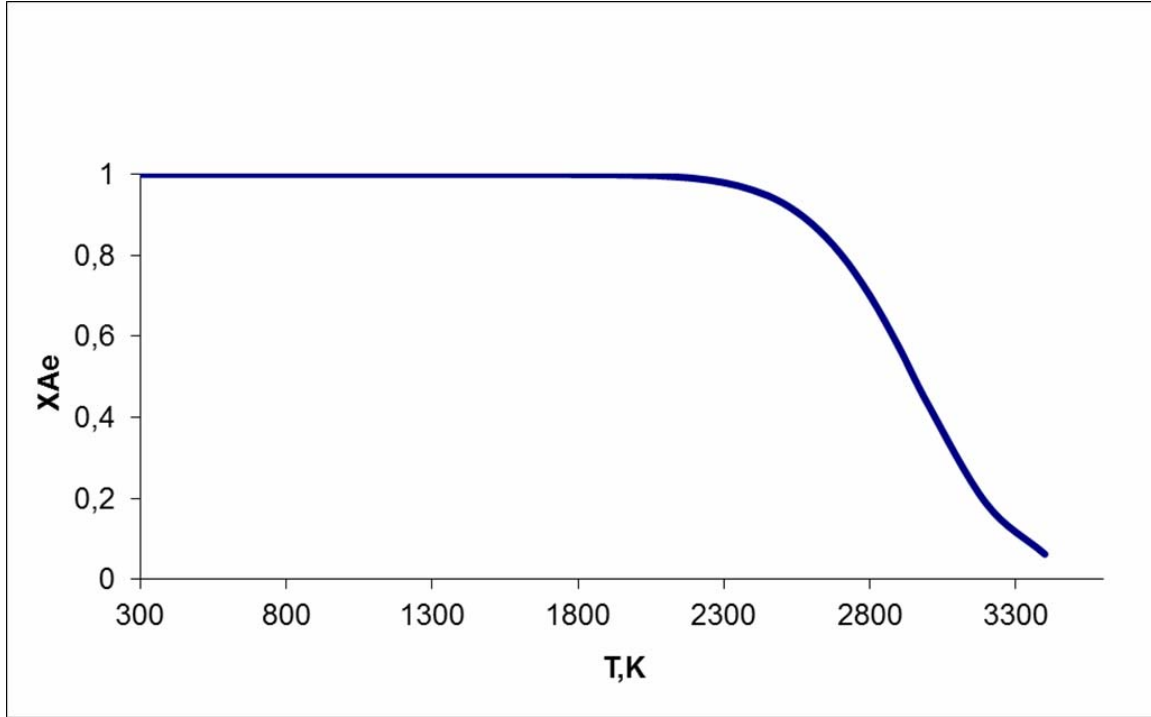
Şekil 4.33. H_2S ’ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonu için denge dönüşüm-sıcaklık grafiği ($n = 6$ için)

Aynı reaksiyonun $n = 8$ durumu için yapılan termodinamik analiz ve neticesinde oluşturulan dönüşüm-sıcaklık grafiği de $n = 6$ durumu için elde edilen duruma oldukça benzemektedir. Literatürde ifade edildiği gibi H_2S ’in elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunun denge sınırlaması görülmemektedir.

Şekil 4.34’te $n=6$ için kükürdün oksidasyon reaksiyonuna ait dönüşüm-sıcaklık grafiği verilmiştir.



Şekilden de görülebileceği üzere kükürdün oksidasyon reaksiyonu için çalışılan sıcaklık aralığında herhangi bir sınırlama söz konusu değildir.



Şekil 4.34. Kükürdün oksidasyon reaksiyonu için denge dönüşüm-sıcaklık grafiği (n=6 için)

4.3. H₂S'ün Elementel Kükürde Seçici Katalitik Oksidasyon Reaksiyonu Test Çalışmaları

Doktora tez çalışması kapsamında H₂S'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda kullanılmak üzere yüksek H₂S dönüşümü ve elementel kükürt seçiciliği veren katalizörler geliştirmek amaçlanmıştır.

Seçici Katalitik Oksidasyon Reaksiyonu



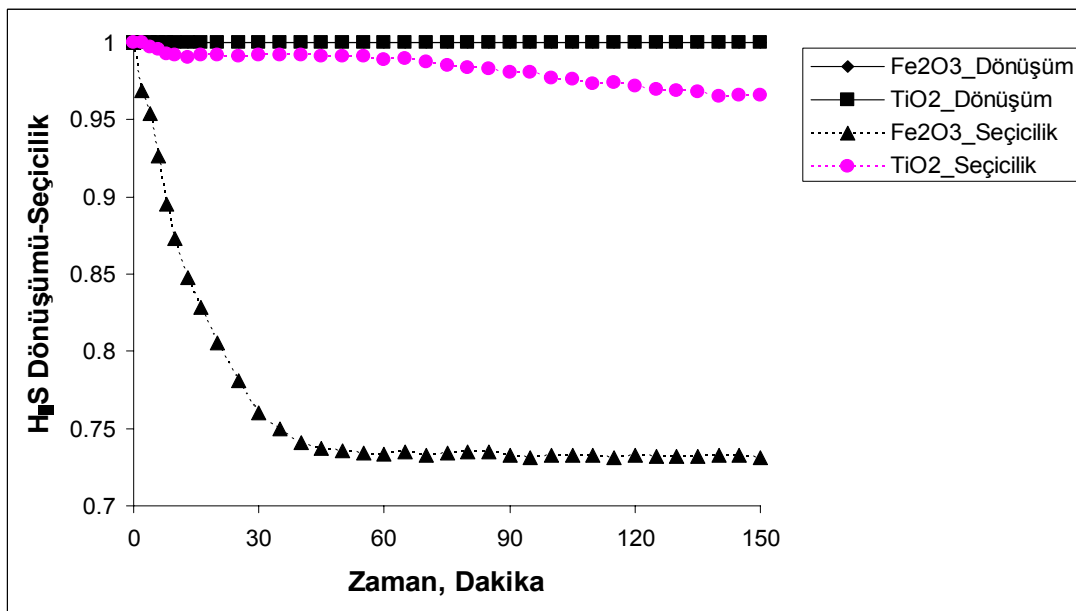
Bu amaç doğrultusunda kompleksleştirme yöntemiyle Fe₂O₃, TiO₂, eşmolar Ti-Fe, Ti-Cr, Ti-Zr, farklı molar oranlarda (3/1 ve 1/3) Ti-Fe ve üçlü metal katalizör olan eşmolar Ti-Fe-Zr katalizörü hazırlanmıştır. Hazırlanan bu katalizörlerin seçici oksidasyon reaksiyonundaki aktiviteleri reaksiyon test sisteminde farklı sıcaklık (200, 250 ve 300°C) ve farklı gaz karışımlarında (O₂/H₂S: 0-2) belirlenmeye çalışılmıştır. Deneysel

çalışmalarda, toplam gaz akış hızı 100 cm³/dakika olacak şekilde ayarlanmış ve H₂S gazının oranı % 1 değerinde sabit tutulmuştur. Dolgulu kolon reaktör sisteminde 0,2 gr katalizör kullanılmıştır. Deneysel sonuçlar, reaktör çıkışındaki gaz akımında bulunması muhtemel H₂S, SO₂ ve H₂O gazlarının zamana karşı oluşturulan “breakthrough” eğrileri ile değerlendirilmiştir. Oksidasyon reaksiyonunda dönüşüm ve kükürt seçiciliği aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır [37] :

$$\text{H}_2\text{S dönüşüm (\%)} = \frac{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{giren}} - [\text{H}_2\text{S}]_{\text{çıkan}}}{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{giren}}} \times 100$$

$$\text{Kükürt Seçiciliği (\%)} = \frac{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{giren}} - [\text{H}_2\text{S}]_{\text{çıkan}} - [\text{SO}_2]_{\text{çıkan}}}{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{giren}} - [\text{H}_2\text{S}]_{\text{çıkan}}} \times 100$$

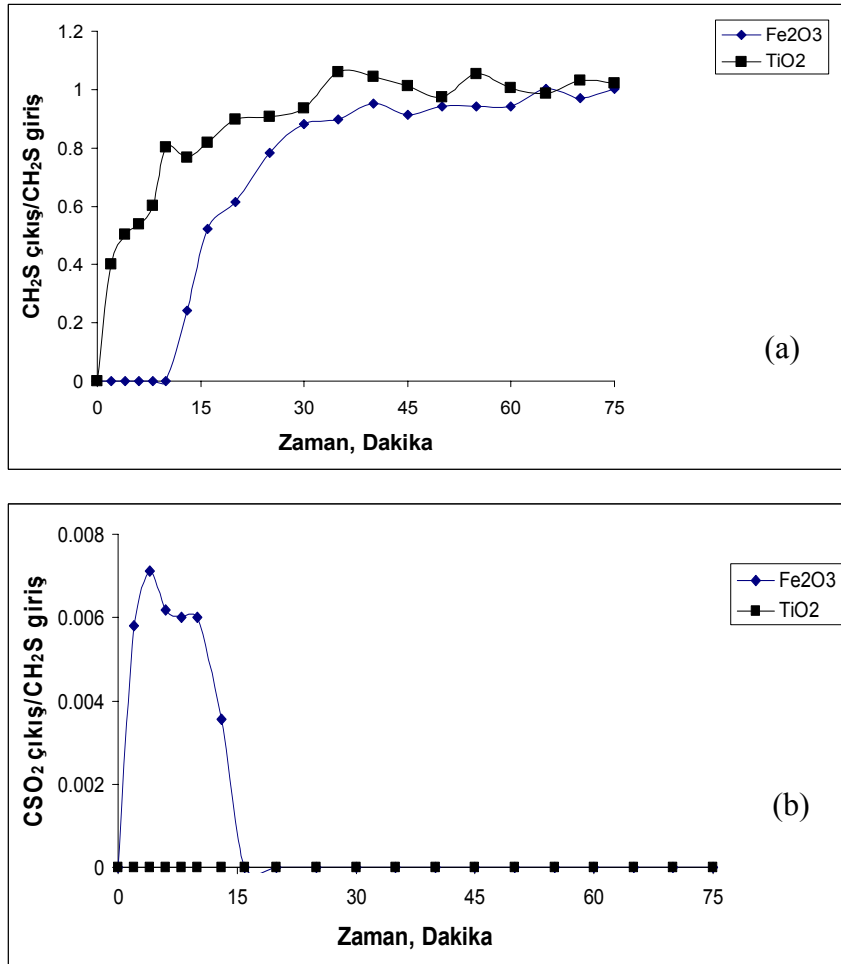
Reaksiyon test çalışmalarına başlamadan önce reaktör çıkışındaki gazların kalibrasyon grafikleri elde edilmiştir. Kalibrasyon işlemi, farklı yüzdelerdeki (% 0,1-1.2) hazırlanmış olan reaktör çıkış gazının sisteme gönderilmesi ve elde edilen absorbands alan değerlerinin gaz yüzdesine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilmiştir. Bu gazlara ait kalibrasyon grafikleri EK-9’da verilmiştir. Fe₂O₃ ve TiO₂ katalizörleri 250°C sıcaklık ve O₂/H₂S = 0,5 oranındaki deneysel şartlarda test edilmişlerdir. Şekil 4.35’te katalizörlerin dönüşüm ve seçicilik değerleri verilmiştir.



Şekil 4.35. Fe₂O₃ ve TiO₂ katalizörlerinin 250°C sıcaklık ve O₂/H₂S = 0,5 oranındaki dönüşüm ve seçicilikleri

Çalışılan deneysel şartlarda her iki katalizör de % 100 H₂S dönüşümü sergilerken TiO₂ katalizörünün Fe₂O₃ katalizörüne göre elementel kükürde seçiciliği daha yüksek çıkmıştır. Yatışkın durum şartları (150. dakika) göz önüne alındığında TiO₂ katalizörünün elementel kükürt seçiciliği 0,97 ve Fe₂O₃ katalizörünün elementel kükürt seçiciliği ise 0,73 olarak belirlenmiştir. Literatürde Fe₂O₃ katalizörünün önemli dezavantajlarından bir tanesinin elementel kükürt seçiciliğinin düşük olması olarak belirtilmiştir [9].

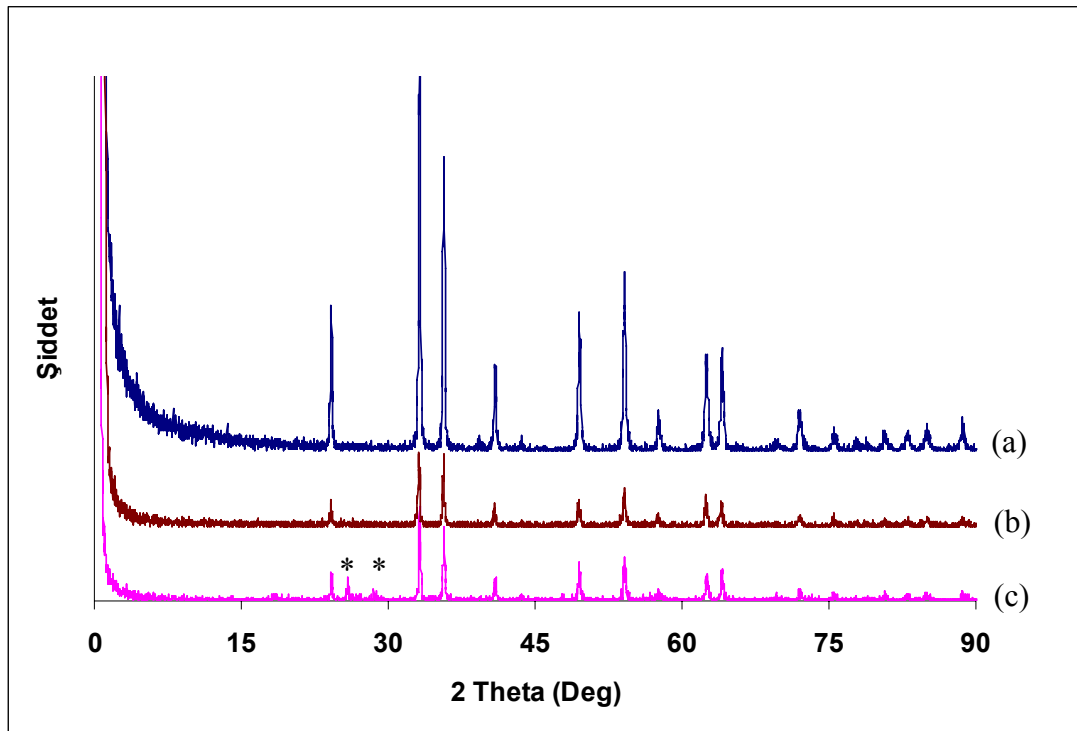
Fe₂O₃ ve TiO₂ katalizörleri 250°C sıcaklıkta reaksiyon gaz karışımında oksijenin olmadığı (% 1 H₂S+% 99 He) şartlarda aktivite testine tabi tutulmuştur. Şekil 4.36'da her iki katalizörün H₂S ve SO₂ gaz çıkışları verilmektedir.



Şekil 4.36. Fe₂O₃ ve TiO₂ katalizörlerinin 250°C sıcaklık ve oksijensiz şartlarda a) H₂S çıkışı b) SO₂ çıkışı

Şekil 4.36 incelendiğinde TiO₂ katalizöründe sisteme gönderilen H₂S gazı deneyin hemen başlangıç anında (2.dakika) reaktör çıkışında gözlenmeye başlamış ve yaklaşık 30.

dakikadan itibaren sisteme gönderildiği gibi çıkmıştır. Ayrıca TiO_2 katalizöründe herhangi bir SO_2 ve su buharı oluşumu gözlenmemiştir. TiO_2 katalizörünün kararlı yapısı ve zayıf redoks özelliği göz önüne alındığında yapısındaki oksijenin H_2S ile reaksiyona girmediği görülmüştür. Buna karşılık Fe_2O_3 katalizöründe H_2S gazı reaktör çıkışında ilk olarak yaklaşık 10. dakikada gözlenmiştir. 60.dakikadan itibaren sisteme girdiği gibi çıkmaya başlamıştır. Fe_2O_3 katalizöründe TiO_2 katalizörünün aksine H_2S gazının reaktör çıkışında gözlenmeye başladığı ana kadar bir miktar SO_2 oluşumu, sistemi olduğu gibi terk ettiği ana kadar ise (yaklaşık 60.dakika) su buharı oluşumu tespit edilmiştir. Bu sonuç, oksijensiz olarak sisteme gönderilen H_2S gazının sınırlı da olsa katalizörün yapısında bulunan oksijenle reaksiyona girdiğini göstermiştir. Şekil 4.37’de Fe_2O_3 katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası XRD sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.37. Fe_2O_3 katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası XRD grafiği
a) Reaksiyon öncesi b) 250°C ve $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$: 0,5 c) 250°C ve $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$: 0
(*: $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Şekil 4.37 incelendiğinde reaksiyon öncesi ile 250°C ve $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$:0,5 şartlarında gerçekleştirilen reaksiyon sonrası XRD grafiklerinin aynı olduğu, kristal yapıda herhangi bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Bu da α - Fe_2O_3 (Hematite) yapısının korunduğunu göstermektedir. 250°C ve $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$:0 şartlarındaki katalizörün XRD sonucu dikkate alındığında yapıda hematitin yanı sıra $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğine ait pikler olduğu

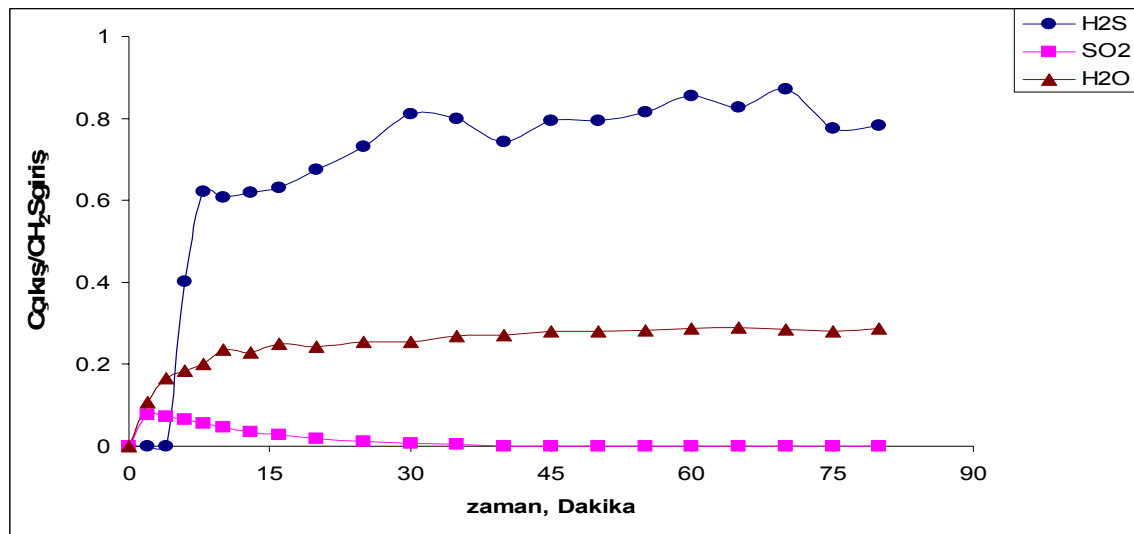
gözlenmiştir. Fe_2O_3 ve TiO_2 katalizörlerinin 250°C sıcaklık ve farklı $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ oranında gerçekleştirilen deneysel çalışma sonrası numunelerin EDS analizleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar çizelge 4.21’de verilmiştir.

Çizelge 4.21. Fe_2O_3 ve TiO_2 katalizörlerinin 250°C sıcaklık ve farklı gaz karışımlarındaki EDS analiz sonuçları

Katalizör	Gaz Karışımı	S/*Me (Atomik)
Fe_2O_3	% 1 H_2S -He	0,1
	% 1 H_2S -%0,5 O_2 -He	0,21
TiO_2	% 1 H_2S -He	0
	% 1 H_2S -%0,5 O_2 -He	0

Çizelge 4.21 incelendiğinde TiO_2 katalizörünün yığın fazında herhangi bir kükürt birikimine rastlanmadığı görülmüştür.

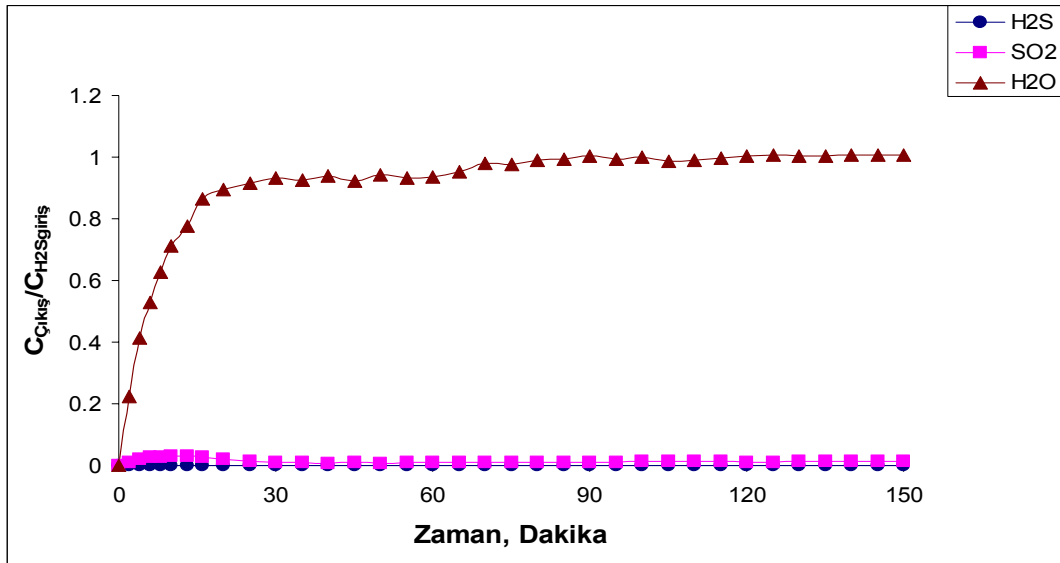
Çalışmanın devamında 250°C sıcaklıkta % 100 H_2S dönüşümü ve % 97 elementel kükürt seçiciliği elde edilen TiO_2 katalizörüyle $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$:0,5 oranında (H_2S ’ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyonundaki stokiometrik oran) ve farklı sıcaklıklarda (200 ve 300°C) aktivite çalışmalarına devam edilmiştir. Şekil 4.38’de TiO_2 katalizörünün 200°C sıcaklık ve $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$: 0,5 şartlarındaki H_2S , SO_2 ve H_2O gaz çıkışları görülmektedir.



Şekil 4.38. TiO_2 katalizörünün 200°C sıcaklık ve $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S} = 0,5$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

Şekil 4.38'den görüleceği üzere 6. dakikadan itibaren reaktör çıkışında H_2S gazı gözlenmeye başlanmıştır. H_2S gazının görünmeye başladığı 6. dakikadan itibaren SO_2 gazı çıkışında azalma olmuş ve H_2S gazı çıkışının yaklaşık değerler aldığı (0,75-0,85) 30. dakikadan itibaren herhangi bir SO_2 gazı çıkışı gözlenmemiştir. Deney sonu verileri temel alındığında katalizörün bu şartlardaki H_2S dönüşüm değeri 0,22 ve elementel kükürt seçiciliği değeri ise 1 olarak tespit edilmiştir. Çıkış gazları dikkate alındığında SO_2 gazının kaybolduğu 30. dakikaya kadar seçici katalitik oksidasyon reaksiyonu (R 1.3) ve H_2S 'ün aşırı oksidasyon reaksiyonunun (R 1.5) beraber gerçekleştiği, bu dakikadan sonra kısmen de olsa sadece seçici oksidasyon reaksiyonunun gerçekleştiği söylenebilir.

Şekil 4.39'da TiO_2 katalizörünün $300^\circ C$ sıcaklık ve O_2/H_2S : 0,5 şartlarındaki H_2S , SO_2 ve H_2O gaz çıkışları görülmektedir. Grafik incelendiğinde reaksiyon süresi boyunca herhangi bir H_2S gazı çıkışı gözlenmediği görülmektedir. Bunun yanı sıra deney sonuna kadar az da olsa SO_2 gazı gözlenmiştir. 150. dakika değerleri göz önüne alındığında % 100 H_2S dönüşümü ve yaklaşık % 98 elementel kükürt seçiciliği değerleri elde edilmiştir.



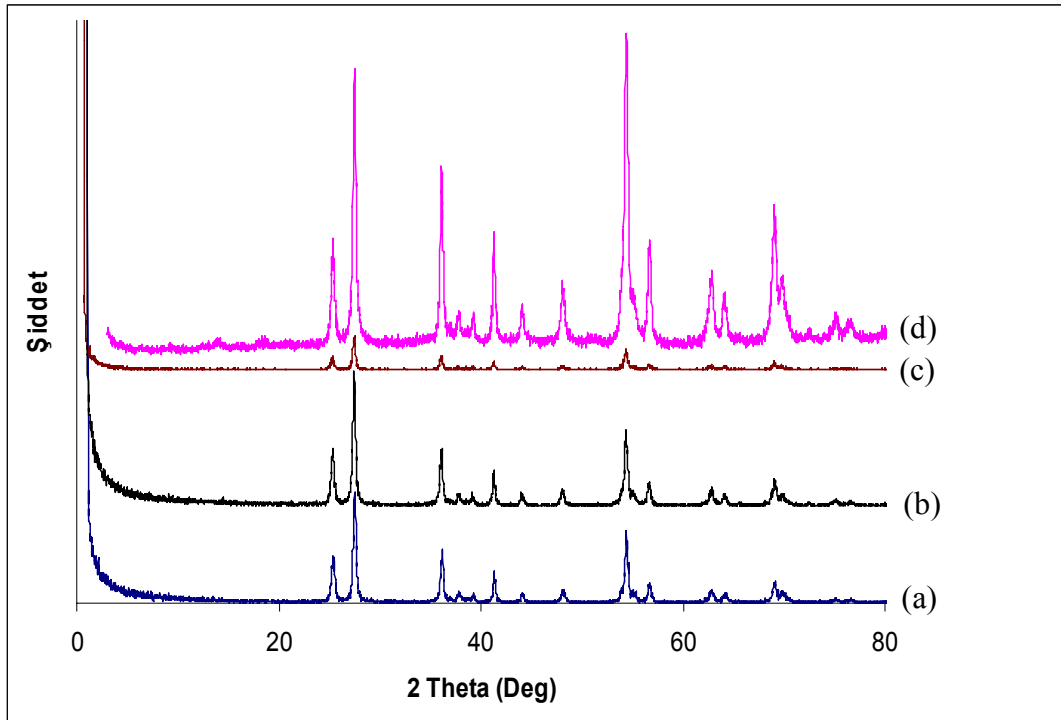
Şekil 4.39. TiO_2 katalizörünün $300^\circ C$ sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0,5$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

Çizelge 4.22'de TiO_2 katalizörüne ait farklı sıcaklık ve O_2/H_2S : 0,5 şartlarındaki dönüşüm ve seçicilik değerleri (150.dakika değerleri göz önünde bulundurulmuştur) bulunmaktadır.

Çizelge 4.22. TiO₂ katalizörünün farklı sıcaklık ve O₂/H₂S: 0,5 şartlarındaki dönüşüm ve seçicilik değerleri

Sıcaklık	O ₂ /H ₂ S: 0,5	
	H ₂ S Dönüşümü	Elementel Kükürt Seçiciliği
200°C	0,22	1
250°C	1	0,97
300°C	1	0,98

200°C sıcaklıkta H₂S dönüşümündeki azalmanın nedenini belirlemek amacıyla reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.40'ta TiO₂ katalizörünün reaksiyon öncesi ile farklı sıcaklık ve O₂/H₂S: 0,5 şartlarındaki numunelerinin XRD analizi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.40. TiO₂ katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası XRD grafiği
a) Reaksiyon öncesi b) 200°C ve O₂/H₂S: 0,5 c) 250°C ve O₂/H₂S: 0,5
d) 300°C ve O₂/H₂S: 0,5

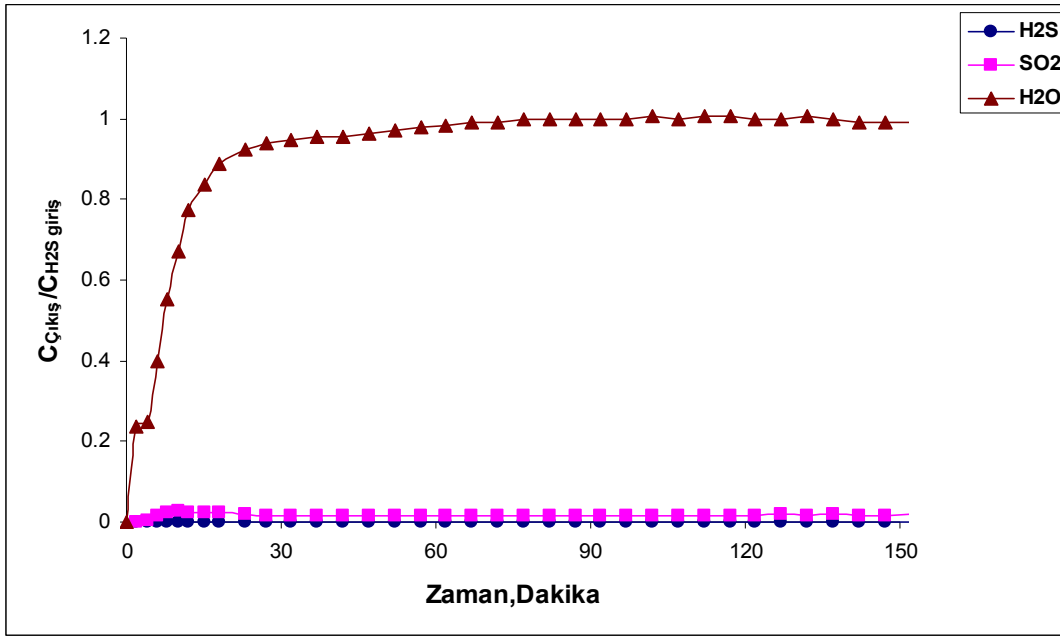
Şekil 4.40'dan da görüleceği üzere katalizörün reaksiyon öncesi ve sonrası numunelerinin kristal yapısında herhangi bir fark gözlenmemiştir. TiO₂ katalizörünün gerçekleştirilen XPS analiz sonucu çizelge 4.23'te verilmiştir.

Çizelge 4.23. TiO₂ katalizörünün farklı sıcaklık ve O₂/H₂S: 0,5 şartlarındaki numunelerinin XPS analiz sonuçları

Sıcaklık	S/Ti (Atomik oran)
200°C	0,073
250°C	0,053
300°C	0,052

Çizelge 4.23 incelendiğinde, TiO₂ katalizöründe % 100 H₂S dönüşümüne ulaşamayan sıcaklık olan 200°C’da katalizör yüzeyinde diğer iki sıcaklığa göre çok daha fazla kükürt birikiminin meydana geldiği XPS analiziyle görülmüştür. Chun ve ark. TiO₂ katalizörünü H₂S’ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda kullanmışlar ve özellikle düşük sıcaklıklarda katalizörün, yüzeyindeki kükürt birikiminden dolayı deaktive olabileceğini ifade etmişlerdir [18]. 200°C sıcaklıkta katalizör yüzeyinde kükürt birikiminin diğer sıcaklıklara göre fazla olmasının, çalışılan sıcaklığın kükürdün çığlenme noktasına ($160 < T_{\text{çığ}} < 180^{\circ}\text{C}$) çok yakın olması, dolayısıyla reaksiyon sonucu oluşan kükürdün katalizör yüzeyinde kalmasıyla açıklanabilir.

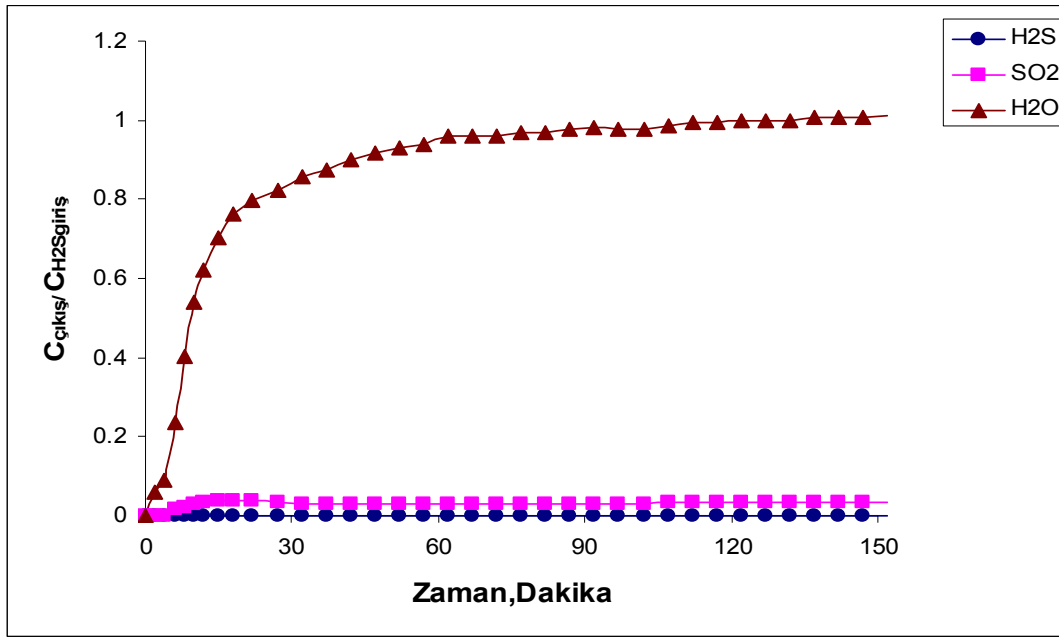
Çalışmanın devamında eşmolar oranda Ti-Fe, Ti-Cr ve Ti-Zr katalizörleri sentezlenmiş ve H₂S’ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda aktiviteleri incelenmiştir. İkili metal oksit katalizörler ilk olarak 250°C sıcaklık O₂/H₂S = 0,5 oranındaki deneysel şartlarda test edilmişlerdir. Şekil 4.41’de Ti-Fe katalizörünün H₂S, H₂O ve SO₂ çıkış konsantrasyonları verilmiştir.



Şekil 4.41. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 250°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0,5$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

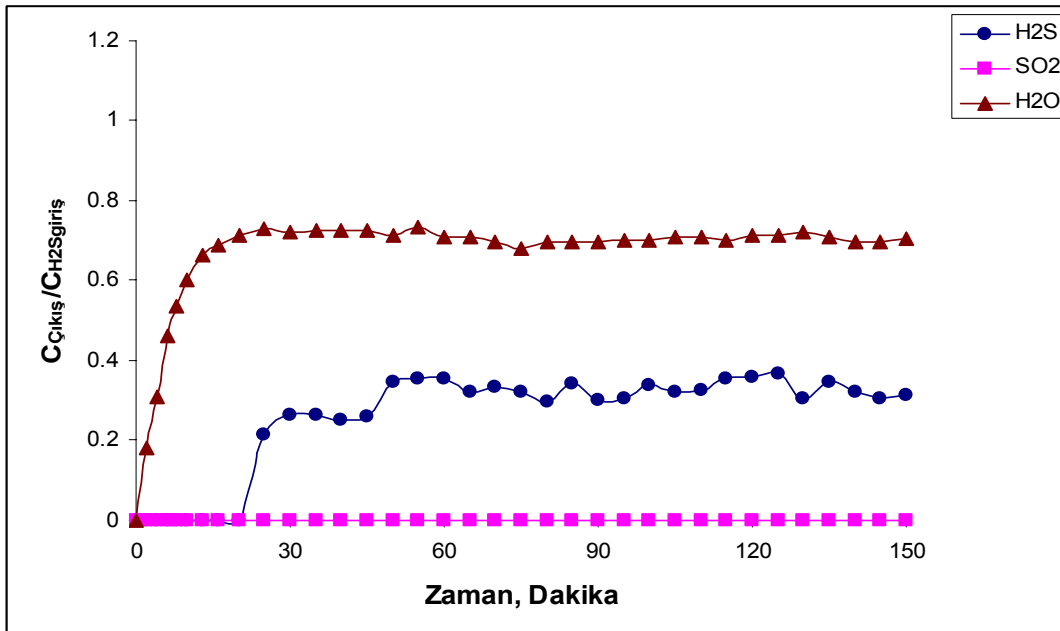
Şekil 4.41'den de görüleceği üzere reaksiyon süresi boyunca reaktör çıkışında H_2S gazı tespit edilmemiş, % 100 dönüşüm elde edilmiştir. Bunun yanı sıra SO_2 çıkışı deney sonuna kadar az da olsa gözlenmiştir. Ti-Fe katalizöründe bu şartlarda elementel kükürt seçiciliği 0,98 olarak belirlenmiştir. Su buharı çıkış konsantrasyonu 30. dakikadan itibaren yaklaşık sabit bir değer almıştır. (Gaz karışımında sisteme gönderilen %1 H_2S konsantrasyonuna karşılık % 1 H_2O çıkışı elde edilmiştir).

Şekil 4.42'de Ti-Cr katalizörünün H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları verilmiştir.



Şekil 4.42. Eşmolar Ti-Cr katalizörünün 250°C sıcaklık ve $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S} = 0,5$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

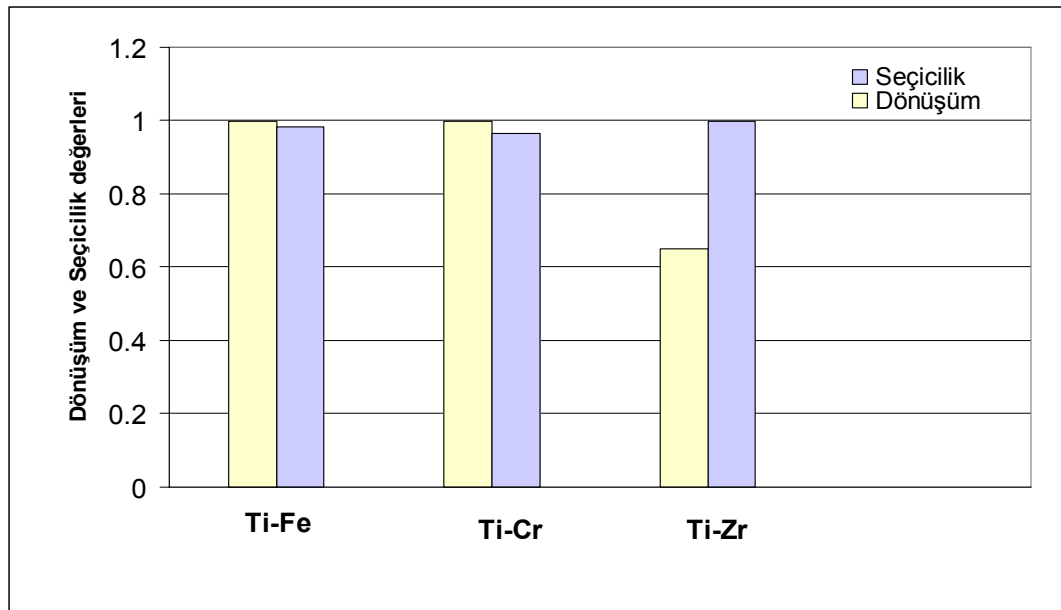
Ti-Fe katalizörüne benzer olarak Ti-Cr katalizöründe de 250°C % 100 H_2S dönüşümü elde edilirken, elementel kükürt seçiciliği yaklaşık 0,97 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.43'te Ti-Zr katalizörünün H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları verilmiştir.



Şekil 4.43. Eşmolar Ti-Zr katalizörünün 250°C sıcaklık ve $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S} = 0,5$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

Şekilden de görüleceği üzere reaktör çıkışında SO_2 gazı tespit edilmezken, 25. dakikadan itibaren H_2S piki gözlenmeye başlamış ve yaklaşık olarak reaktöre gönderilen gazın % 35'i dönüşmeden çıkmaya başlamıştır. Su buharı ise 20. dakikadan itibaren yaklaşık sabit bir değer almıştır (Gaz karışımında sisteme gönderilen %1 H_2S konsantrasyonuna karşılık % 0,70 H_2O çıkışı elde edilmiştir). Deney süresi boyunca herhangi bir şekilde SO_2 gazının gözlenmemiş olması kükürdün oksidasyonu (R 1.4) ya da H_2S 'ün aşırı oksidasyon (R 1.5) reaksiyonlarının gerçekleşmediğini göstermiştir. Seçici oksidasyon reaksiyonu (R 1.3) ise deney süresi boyunca kısmen de olsa gerçekleşmiştir.

Şekil 4.44'te Ti-Fe, Ti-Cr ve Ti-Zr katalizörlerinin 250 °C ve $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S} = 0,5$ oranındaki H_2S dönüşüm ve elementel kükürt seçicilikler değerleri verilmiştir.



Şekil 4.44. Eşmolar Ti-Fe, Ti-Cr ve Ti-Zr katalizörlerinin 250 °C ve $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S} = 0,5$ oranındaki H_2S dönüşüm ve elementel kükürt seçicilikleri (150. dakikadaki değerler göz önünde bulundurulmuştur.)

Ti-Zr katalizöründeki aktivite kaybının nedeninin belirlenmesi katalizörün reaksiyon sonrası numunesinin BET yüzey alanı değeri ölçülmüştür. Yapılan analiz sonucunda katalizörün yüzey alan değeri 77 m^2/g olarak belirlenmiştir. Katalizörün reaksiyon öncesi yüzey alan değeri göz önüne alındığında (169 m^2/g) reaksiyon sonrası yüzey alanında çok ciddi düşüş meydana geldiği görülmüştür. 250°C sıcaklık ve $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S} = 0,5$ oranında gerçekleştirilen deneysel çalışma sonucunda Ti-Fe, Ti-Cr ve Ti-Zr katalizörlerinin EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.24'te bu sonuçlar sunulmuştur.

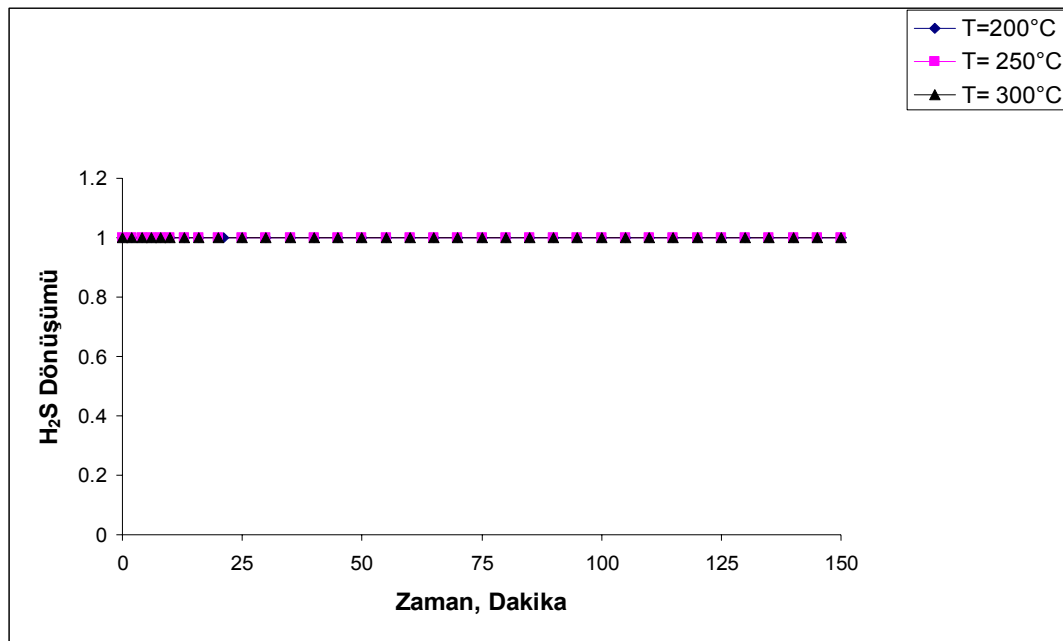
Çizelge 4.24. Katalizörlerin 250°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0,5$ oranında gerçekleştirilen deneysel çalışma sonucundaki numunelerinin EDS analiz sonuçları

Katalizör	S/($*Me+Ti$) (Atomik oran)
Ti-Fe	0,034
Ti-Cr	0,032
Ti-Zr	0,104

*: Fe, Cr ve Zr metallerini ifade etmektedir.

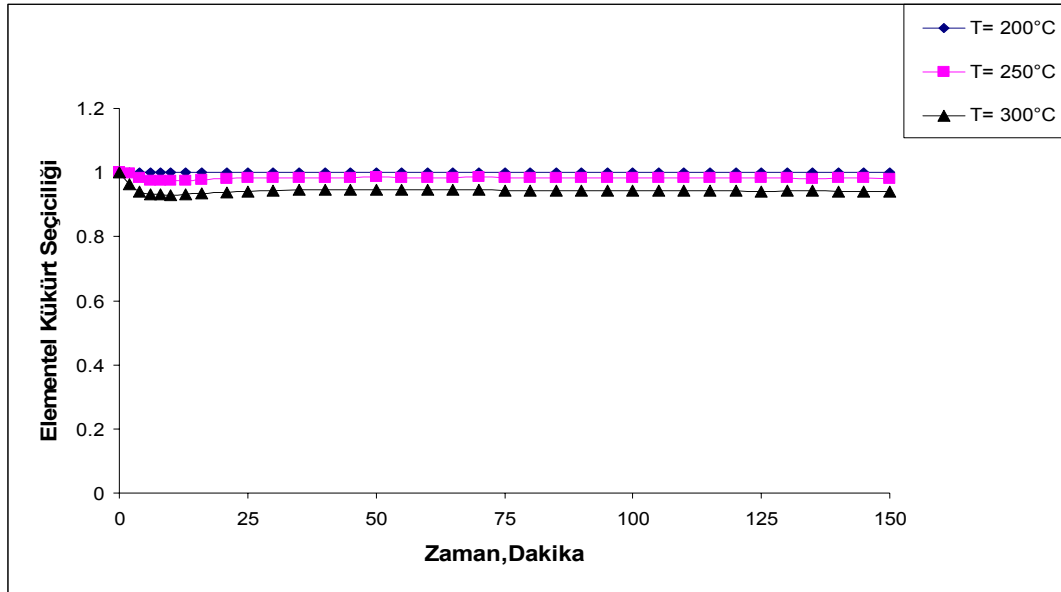
Yapılan EDS analizi sonucunda Ti-Zr katalizörünün yapısında diğer iki katalizörden yaklaşık 3 kat daha fazla kükürt birikiminin gerçekleştiği görülmüştür. Mikrogözenekler içeren Ti-Zr katalizörünün gözeneklerinde biriken kükürdün katalizör yüzey alanındaki önemli azalışa sebep olduğu düşünülmektedir. Katalizör yüzey alanlarındaki azalışlar katalizörün deaktivasyonuna sebep olabilmektedir.

250°C ve $O_2/H_2S = 0,5$ oranında % 100 H_2S dönüşümü veren Ti-Fe ve Ti-Cr katalizörlerinin 200 ve 300°C'da ve aynı O_2/H_2S oranındaki reaksiyon deneyleriyle çalışmaları devam edilmiştir. Şekil 4.45'te eşmolar Ti-Fe katalizörünün farklı sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0,5$ oranında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonrasında elde edilen H_2S dönüşümü verilmiştir.



Şekil 4.45. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün farklı sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0,5$ oranındaki H_2S dönüşümleri

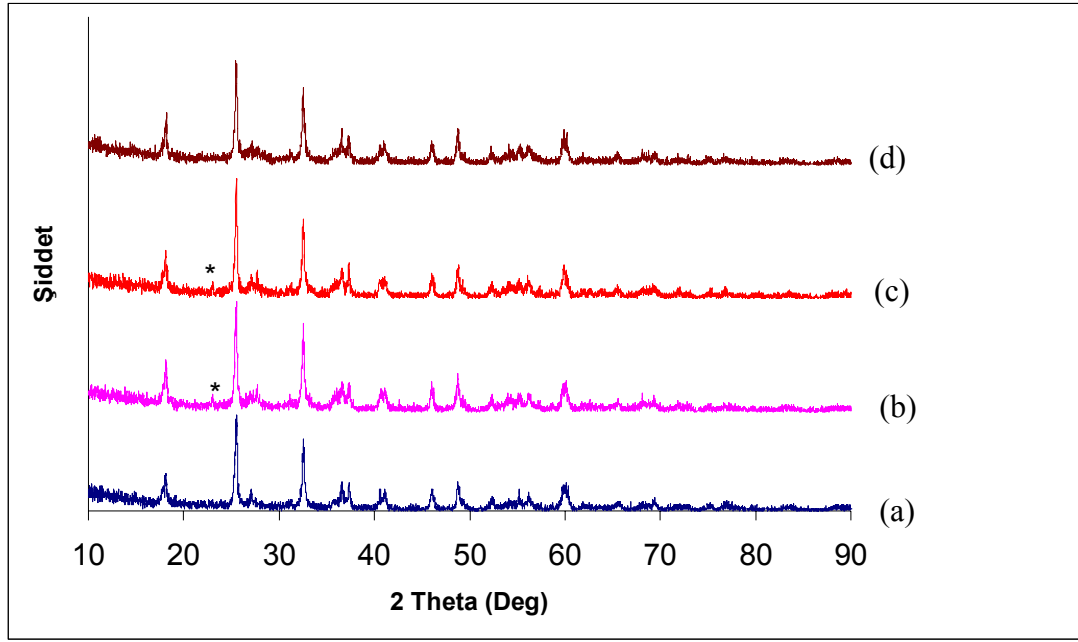
Şekilden de görüleceği üzere eşmolar Ti-Fe katalizöründe çalışılan 3 sıcaklıkta da reaktör çıkışında herhangi bir şekilde H_2S gazı tespit edilmemiş olup % 100 dönüşüm elde edilmiştir. Şekil 4.46’da ise eşmolar Ti-Fe katalizörünün farklı sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0,5$ oranında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonrasında elde edilen elementel kükürt seçicilikleri verilmiştir.



Şekil 4.46. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün farklı sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0,5$ oranındaki elementel kükürt seçiciliği

200 °C sıcaklıkta deney süresi boyunca herhangi bir SO_2 gazı oluşumu gözlenmemiş ve % 100 kükürt seçiciliği elde edilmiştir. Sıcaklığın 300 °C’a çıkmasıyla az miktarda SO_2 oluşumu tespit edilmiş olup, seçicilik yaklaşık % 95 olarak belirlenmiştir. Daha önce de ifade edildiği gibi 250°C sıcaklıkta bu değer yaklaşık % 98 olarak tespit edilmişti. H_2S ’ün elementel kükürde seçici oksidasyon reaksiyonundaki stokiyometrik O_2/H_2S oranında gerçekleştirilen çalışmalarda eşmolar Ti-Fe katalizörünün mükemmel dönüşüm ve seçicilik sonuçları sergilediği söylenebilir. Ti-Fe katalizörünün 200–300°C sıcaklığındaki ve farklı O_2/H_2S oranlarındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları EK-10’da verilmiştir.

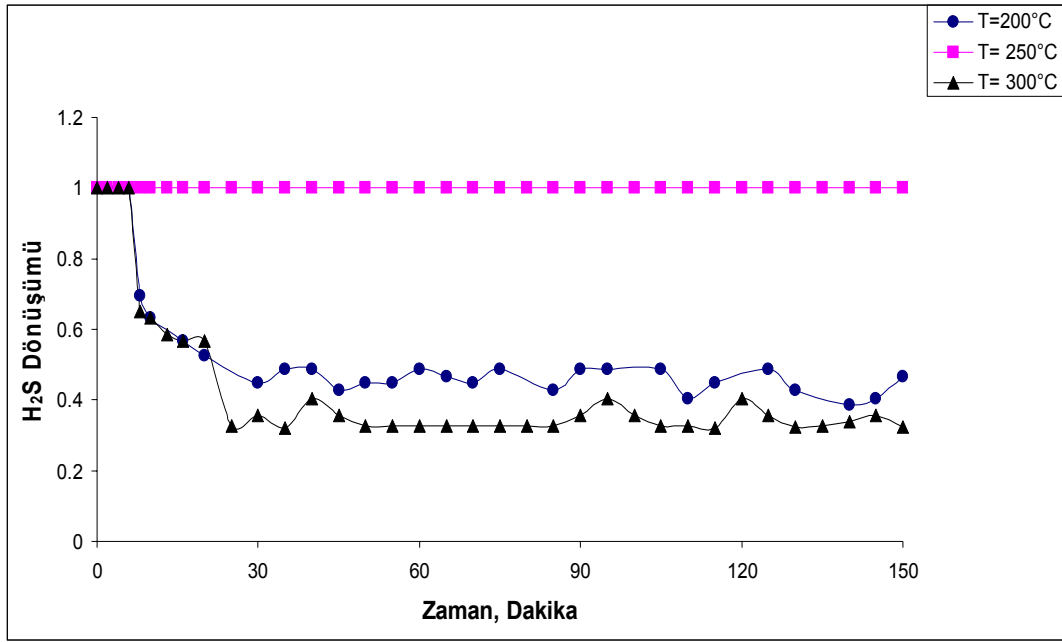
Ti-Fe katalizörünün reaksiyon sonrası XRD analizi gerçekleştirilerek katalizörün kristal yapısında meydana gelebilecek olası değişiklikler tespit edilmeye çalışılmıştır. Şekil 4.47’de Ti-Fe katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası XRD sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.47. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası XRD grafiği
 a) Reaksiyon öncesi b) 200°C ve O₂/H₂S: 0,5 c) 250°C ve O₂/H₂S: 0,5
 d) 300°C ve O₂/H₂S: 0,5 (*: S)

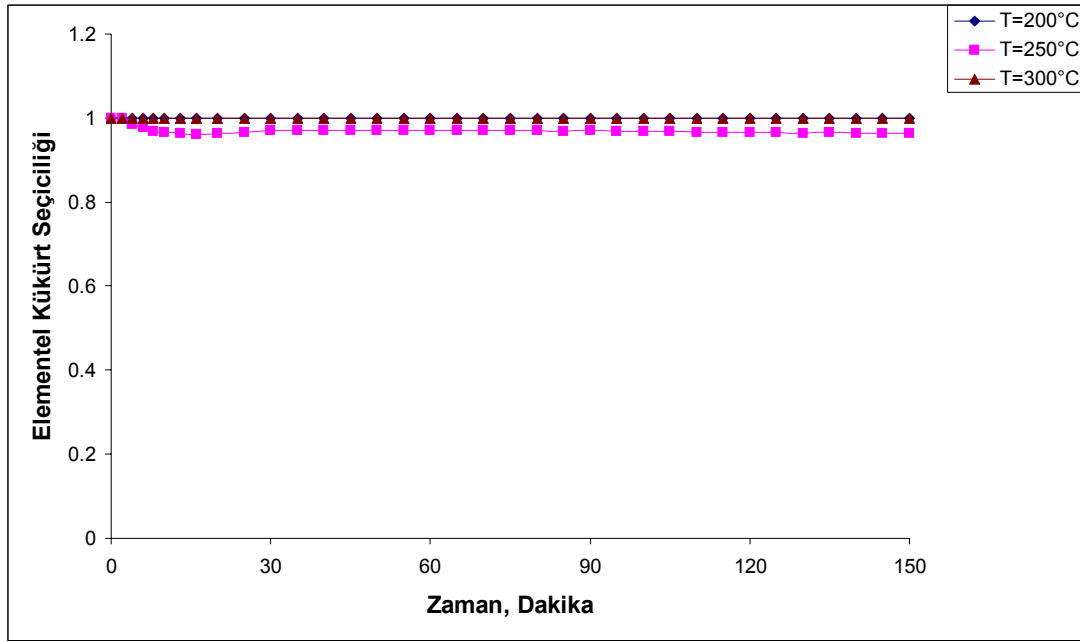
Katalizörün XRD sonuçları incelendiğinde Fe₂TiO₅ bileşiğine ait kristal yapının reaksiyon sonrasında da korunduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra 200 ve 250°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler sonrasında elde edilen numunelerin kristal yapısında şekil 4.47’de “*” sembolüyle verilen elementel kükürde ait pik gözlenmiştir.

Ti-Fe katalizöründen sonra Ti-Cr katalizörü de aynı deneysel şartlara tabi tutulmuştur. Şekil 4.48’de Ti-Cr katalizörünün 200, 250 ve 300°C’deki H₂S dönüşümleri verilmiştir. Grafik incelendiğinde 250°C’deki dönüşümün aksine 200 ve 300°C’da % 100 dönüşüme ulaşılammıştır. H₂S dönüşümü 200°C’da ortalama olarak % 45 değerinde tespit edilirken, 300°C’da bu değer % 33 olarak tespit edilmiştir. 250°C, bu katalizör için O₂/H₂S oranı 0,5 iken aktivitesinin en yüksek olduğu sıcaklık olarak belirlenmiştir.



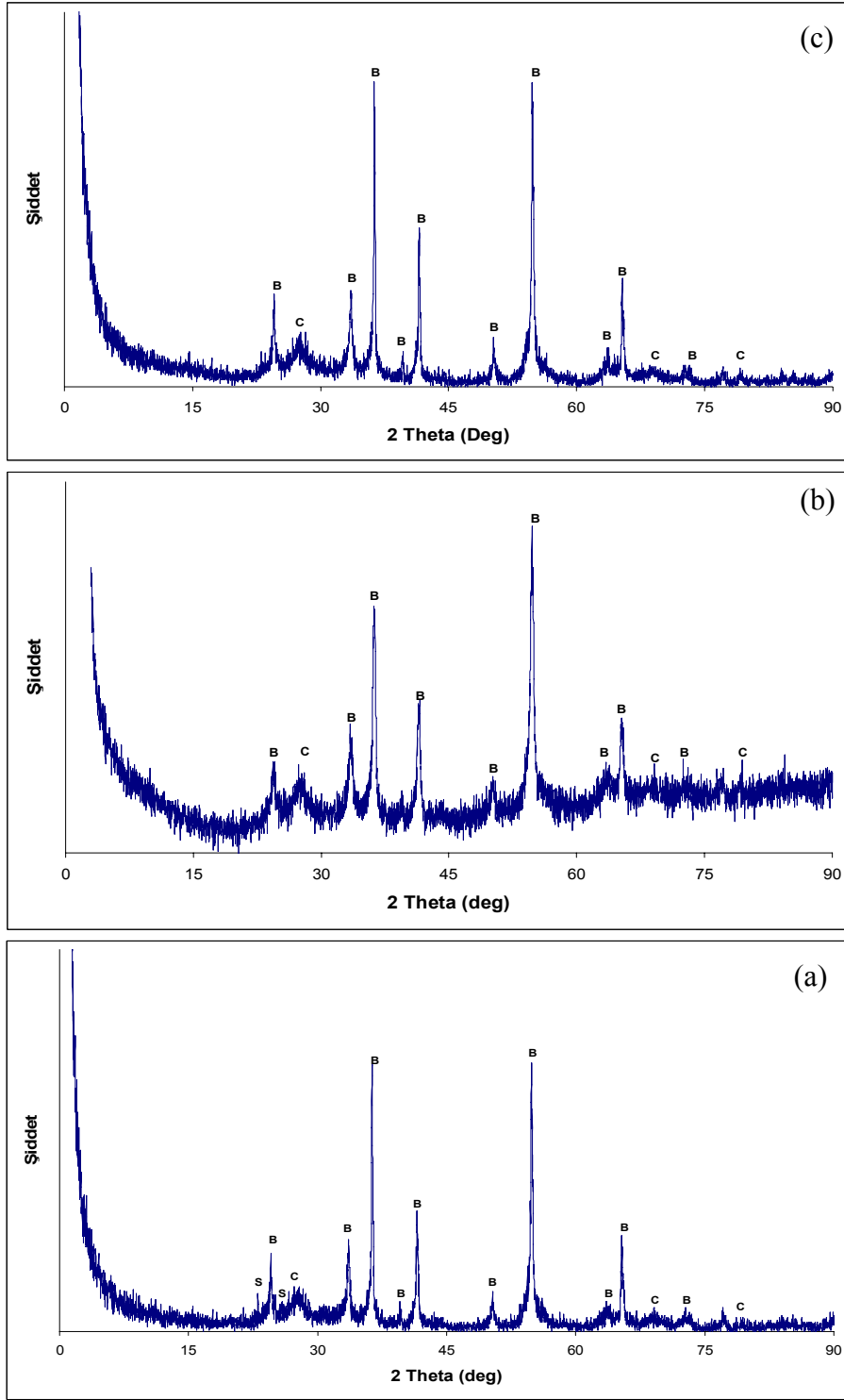
Şekil 4.48. Eşmolar Ti-Cr katalizörünün farklı sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0,5$ oranındaki H_2S dönüşümleri

Şekil 4.49, Ti-Cr katalizörünün 200, 250 ve 300°C’da elementel kükürt seçiciliğini göstermektedir. 200 ve 300°C sıcaklıklarda % 100 H_2S dönüşümüne ulaşamamış olsa da reaktör çıkışında deneysel çalışma süresince herhangi bir SO_2 gazı tespit edilememiştir. Dolayısıyla Ti-Cr katalizörünün bu sıcaklıklarda kükürt seçiciliği % 100 olarak belirlenmiştir. % 100 H_2S dönüşümüne ulaşılan 250°C sıcaklıkta elementel kükürt seçiciliği 0,97 olarak belirlenmişti. Ti-Cr katalizörünün 200, 250 ve 300°C sıcaklığındaki ve farklı O_2/H_2S oranlarındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları EK-11’de verilmiştir.



Şekil 4.49. Eşmolar Ti-Cr katalizörünün farklı sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0,5$ oranındaki elementel kükürt seçiciliği

Ti-Cr katalizörüyle gerçekleştirilen aktivite deneyleri sonucunda 200 ve $300^\circ C$ sıcaklıklardaki % 100 H_2S dönüşümü elde edilememesinin sebepleri araştırılmış ve reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.50’de Ti-Cr katalizörünün reaksiyon sonrası XRD sonuçları verilmiştir. Şekil 4.50 incelendiğinde Ti-Cr katalizörünün reaksiyon sonrası numunelerinde de esas kristal yapının korunduğu gözlenmiştir. Aktivite kaybının gözlemlendiği sıcaklık olan $200^\circ C$ sıcaklıktaki numuneye ait reaksiyon sonrası XRD grafiğinde $2\theta = 23,1$ ve $26,3$ açılarında elementel kükürde ait ana pikler tespit edilmiştir.



Şekil 4.50. Eşmolar Ti-Cr katalizörünün reaksiyon sonrası XRD grafiği
a) 200°C ve O₂/H₂S: 0,5 b) 250°C ve O₂/H₂S: 0,5 c) 300°C ve O₂/H₂S:
0,5 (B: Cr₂O₃, C: Rutile TiO₂, S:Kükürt)

Ti-Cr katalizörünün reaksiyon sonrası numunelerinde EDS ve XPS analizleri gerçekleştirilmiş ve katalizörün yığın fazında ve yüzeyindeki kükürt birikimi belirlenmeye çalışılmıştır. Çizelge 4.25'te XPS ve EDS analiz sonuçları verilmektedir.

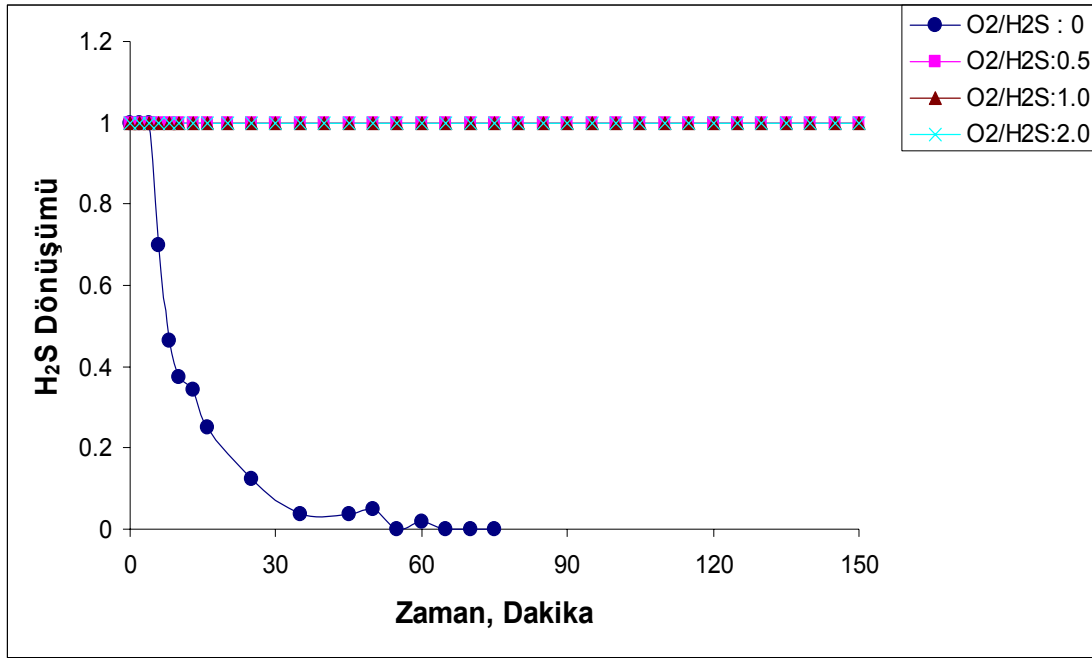
Çizelge 4.25. Ti-Cr katalizörünün reaksiyon sonrası numunelerinin EDS ve XPS analiz sonuçları

Sıcaklık, °C	EDS	XPS
	S/(Ti+Cr)(Atomik oran)	S/(Ti+Cr)(Atomik oran)
200	0,23	0,083
250	0,032	0,041
300	0,033	0,073

Yapılan EDS analizi sonucunda 200°C sıcaklıkta katalizörün yığın fazında elde edilen kükürt oranının diğer iki sıcaklığa göre çok fazla olduğu tespit edilmiştir. XPS analizi ise katalizörün deaktive olduğu sıcaklıklar olan 200 ve 300°C sıcaklıklarda yüzeydeki kükürt birikiminin tam dönüşümün elde edildiği 250°C sıcaklığa göre oldukça fazla olduğunu göstermiştir. Özellikle 200°C sıcaklıkta XRD, EDS ve XPS analizleri sonucunda gözlenen yapıdaki kükürdün, çalışılan sıcaklığın kükürdün çığlenme noktasına yakın bir sıcaklık olmasından dolayı, reaksiyon sonucu oluşan kükürdün katalizör yüzeyinde birikmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

İkili metal oksit katalizörlerden eşmolar Ti-Fe katalizörü O_2/H_2S : 0,5 oranında ve 200–300°C sıcaklık aralığında H_2S 'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda oldukça yüksek aktivite sergilemiştir. Çalışmanın devamında eşmolar Ti-Fe katalizörünün aktivitesi farklı O_2/H_2S oranlarında incelenmeye devam edilmiştir.

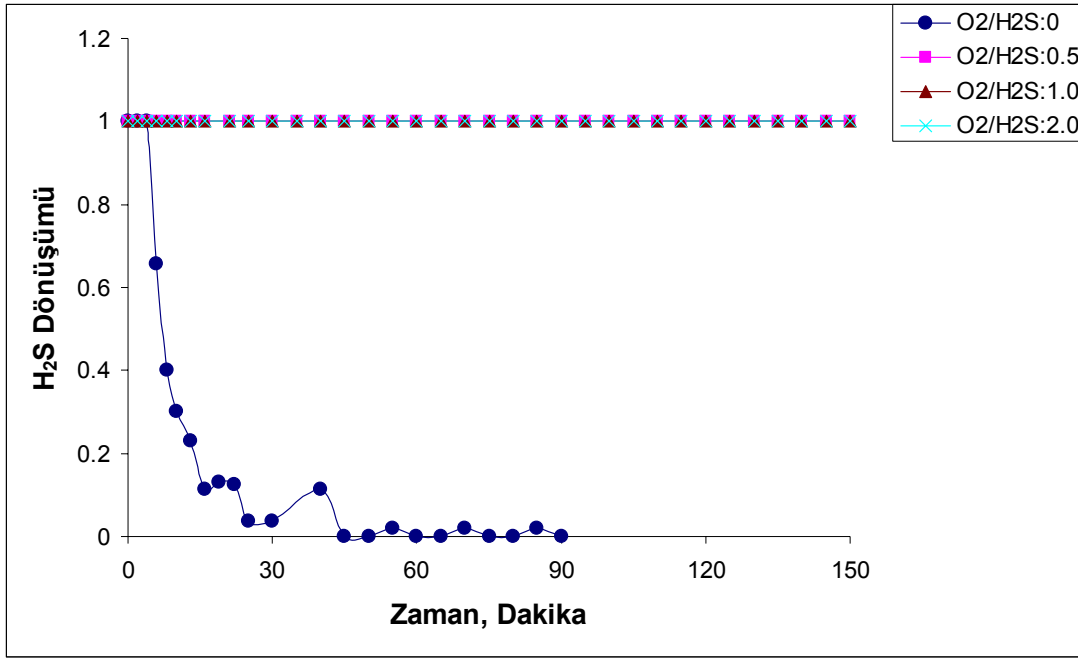
Şekil 4.51'de eşmolar Ti-Fe katalizörünün 200°C sıcaklık ve farklı O_2/H_2S oranlarında H_2S dönüşüm grafiği verilmiştir. Grafik incelendiğinde 200°C sıcaklıkta sadece sisteme oksijen gönderilmediği durumda dönüşüm tamamlanamamış, onun dışındaki O_2/H_2S oranlarında ise sisteme gönderilen H_2S tamamen dönüştürülmüştür.



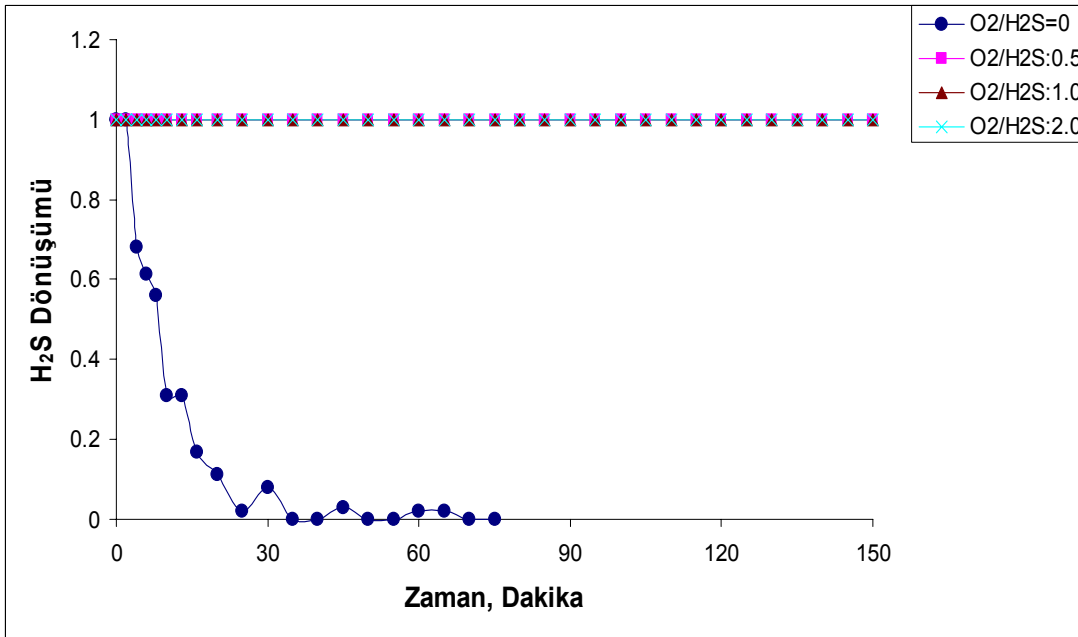
Şekil 4.51. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 200°C sıcaklık ve farklı O_2/H_2S oranlarındaki H_2S dönüşümleri

200°C sıcaklıkta H_2S gazı ilk olarak yaklaşık 6. dakikada sistemi terk etmeye başlamış ve 45. dakikadan itibaren sisteme gönderildiği konsantrasyonda reaktör çıkışında gözlenmiştir.

Şekil 4.52 ve şekil 4.53'te eşmolar Ti-Fe katalizörünün 250 ve 300°C sıcaklık ve farklı O_2/H_2S oranlarında H_2S dönüşüm grafikleri verilmiştir. Elde edilen dönüşüm sonuçları 200°C sıcaklıkta elde edilen sonuçlarla aynı olmuştur. 250 ve 300°C sıcaklıklarda da sisteme oksijen gönderilmediği durumda bir süre sonra (250°C sıcaklıkta 6. dakikadan ve 300°C sıcaklıkta 4. dakikadan itibaren) H_2S çıkışı gözlenmiş ve belirli bir zaman sonunda da sisteme gönderildiği gibi (250°C sıcaklıkta 40. dakikadan ve 300°C sıcaklıkta 35. dakikadan itibaren) çıkmaya başlamıştır. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün farklı sıcaklıklarda sisteme oksijen gönderilmediği durumlarda herhangi bir SO_2 oluşumu gözlenmemiş, bunun yanı sıra su oluşumu tespit edilmiştir (EK-10). Bu durum, katalizör yapısında bulunan oksijenin sisteme gönderilen H_2S gazıyla reaksiyona girerek seçici oksidasyon reaksiyonunun (R 1.3) sınırlı da olsa gerçekleştiğini göstermiştir. SO_2 oluşumunun gözlenmemesi ise yan reaksiyonların meydana gelmediğini ifade etmiştir.



Şekil 4.52. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 250°C sıcaklık ve farklı O₂/H₂S oranlarındaki H₂S dönüşümleri



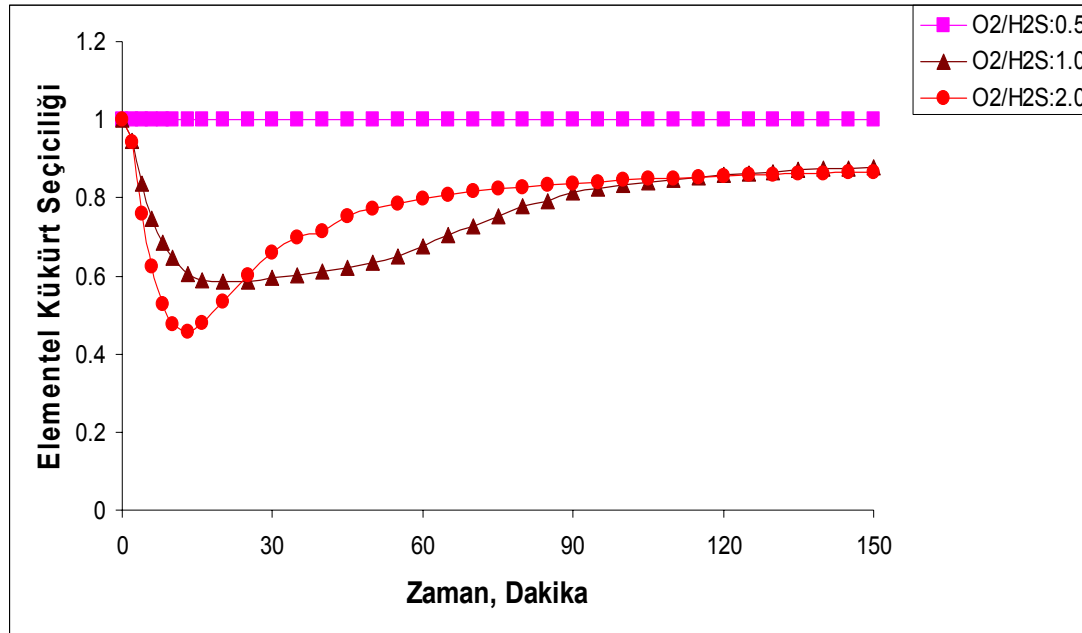
Şekil 4.53. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 300°C sıcaklık ve farklı O₂/H₂S oranlarındaki H₂S dönüşümleri

Çizelge 4.26’da eşmolar Ti-Fe katalizörünün çalışılan bütün sıcaklık ve gaz karışımı oranlarındaki H₂S dönüşüm değerleri verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği üzere reaksiyon gaz karışımında oksijenin bulunduğu her şartta katalizörde % 100 H₂S dönüşümüne ulaşılmıştır.

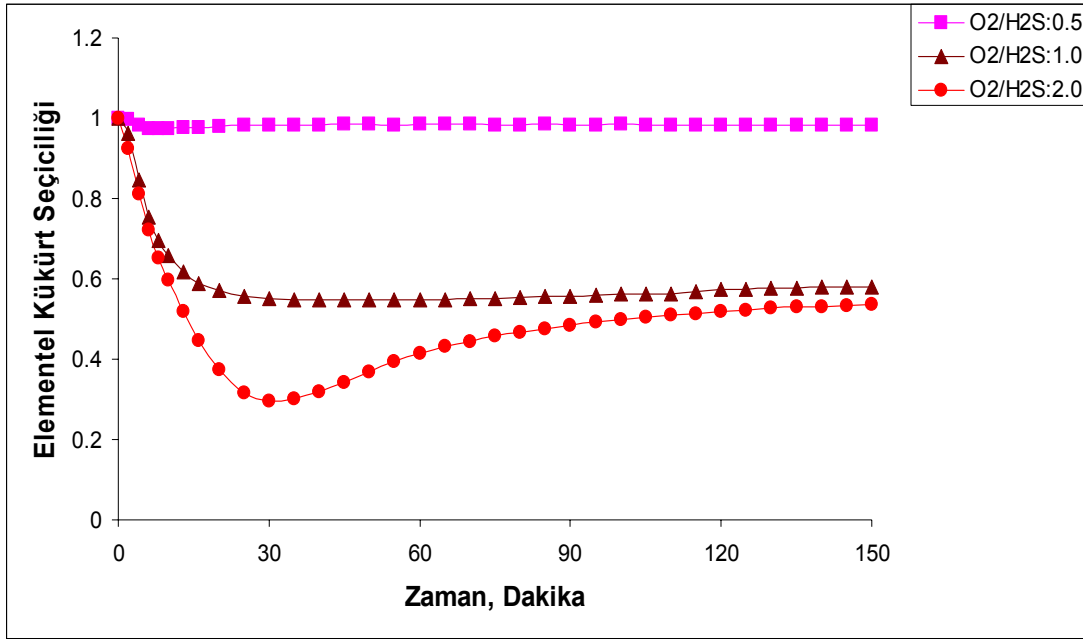
Çizelge 4.26. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün farklı sıcaklık ve O₂/H₂S oranında H₂S dönüşüm değerleri

Sıcaklık	H ₂ S Dönüşüm Değerleri			
	O ₂ /H ₂ S :0	O ₂ /H ₂ S :0,5	O ₂ /H ₂ S :1,0	O ₂ /H ₂ S :2,0
200°C	0	1	1	1
250°C	0	1	1	1
300°C	0	1	1	1

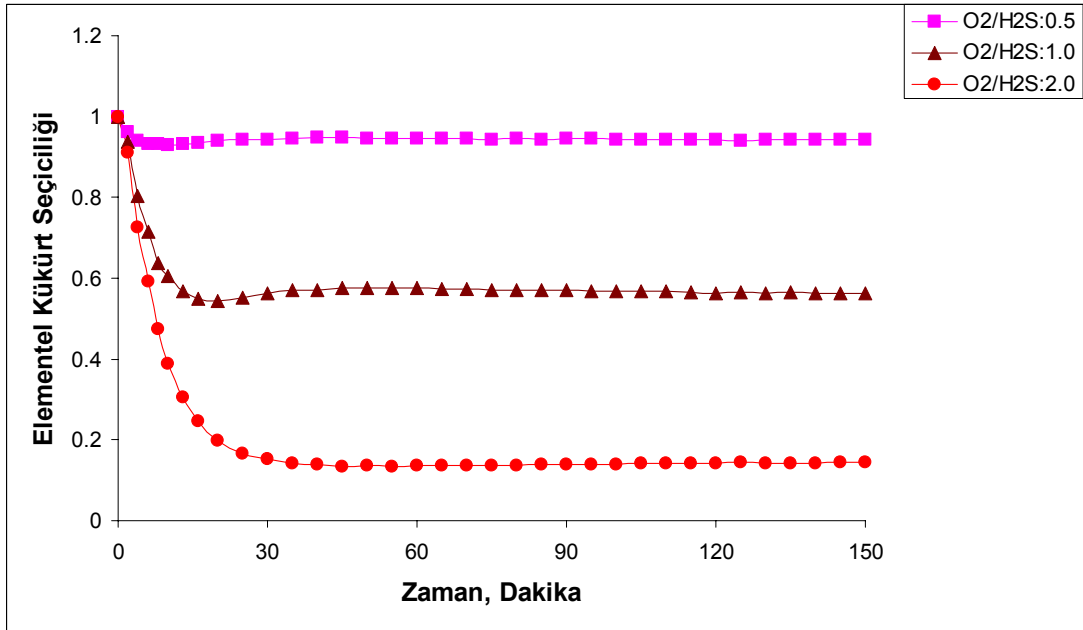
Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 200–300°C sıcaklık ve farklı O₂/H₂S oranlarındaki elementel kükürt seçicilikleri Şekil 4.54, şekil 4.55 ve şekil 4.56’da verilmiştir.



Şekil 4.54. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 200°C sıcaklıklarda ve farklı O₂/H₂S oranlarındaki elementel kükürt seçicilikleri



Şekil 4.55. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 250°C sıcaklıklarda ve farklı O₂/H₂S oranlarındaki elementel kükürt seçicilikleri



Şekil 4.56. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 300°C sıcaklıklarda ve farklı O₂/H₂S oranlarındaki elementel kükürt seçicilikleri

Özellikle şekil 4.54'te O₂/H₂S: 1 ve 2 şartlarında reaksiyonun başlangıç anlarında SO₂ gazının belirli bir artışı, ardından azalma ve belirli bir süreden sonra da sabit kaldığı görülmüştür. Bu durumun, katalizörün yapısında bulunan oksijenin de reaksiyonun

başlangıç anlarında reaksiyona girerek SO₂ oluşumuna katkı yapmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çizelge 4.27’de eşmolar Ti-Fe katalizörünün çalışılan bütün sıcaklık ve gaz karışımı oranlarındaki elementel kükürt seçiciliği değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.27. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün farklı sıcaklık ve O₂/H₂S oranında elementel kükürt seçiciliği değerleri

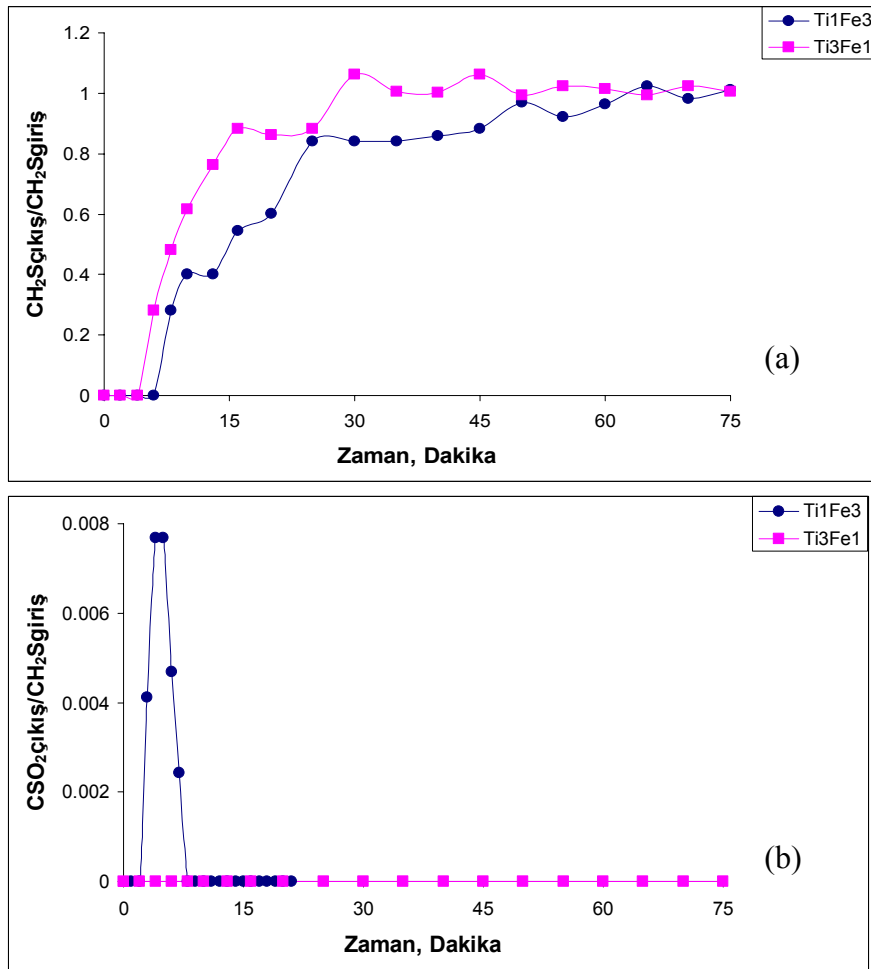
Sıcaklık	Elementel Kükürt Seçiciliği			
	O ₂ /H ₂ S :0	O ₂ /H ₂ S :0,5	O ₂ /H ₂ S :1,0	O ₂ /H ₂ S :2,0
200°C	-	1	0,88	0,87
250°C	-	0,98	0,58	0,53
300°C	-	0,94	0,56	0,14

Hem şekil 4.54-4.56 hem de çizelge 4.27 dikkate alındığında gaz karışımındaki oksijen oranının artışı SO₂ oluşumunu artırmış, bu durum da elementel kükürt seçiciliğinin azalmasına sebep olmuştur. H₂S’ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyonu (R 1.3, O₂/H₂S :0,5) ve H₂S’ün aşırı oksidasyonu (R 1.5, O₂/H₂S :1,5) göz önüne alındığında, gaz karışımındaki oksijen artışı H₂S’ün aşırı oksidasyon reaksiyonunu artırıcı davranmıştır. Bunun yanı sıra sıcaklıktaki artış da elementel kükürt seçiciliğinde azalmaya sebep olmuştur. Literatürde, 260°C sıcaklığın üzerinde seçici oksidasyon reaksiyonu ile (R 1.3, Aktivasyon Enerjisi=40 kJ/mol) kükürdün oksidasyonu reaksiyonunun (R 1.4, Aktivasyon Enerjisi=125 kJ/mol) reaksiyon hızlarının aynı seviyelere geldiği belirtilmiştir [66]. Dolayısıyla, 250 ve 300°C sıcaklıklarda H₂S’ün aşırı oksidasyonunun (R 1.5) yanı sıra, seçici oksidasyon reaksiyonuyla (R.1.3) oluşan elementel kükürdün O₂ ile reaksiyona girerek SO₂ (R 1.4) oluşturduğu ve buna bağlı olarak da seçiciliğin önemli ölçüde azaldığı düşünülmektedir.

Yapılan çalışmalarda H₂S’ün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda kullanılan katalizörlerde redoks özelliğinin bulunmasının oldukça önemli olduğu vurgulanmıştır [9,40]. Eşmolar Ti-Fe, Ti-Cr ve Ti-Zr katalizörlerinin seçici oksidasyon reaksiyonundaki aktiviteleri göz önüne alındığında en iyi katalitik aktiviteyi Ti-Fe katalizörünün sergilediği tespit edilmiştir. Hem TiO₂ (620°C) hem de Fe₂O₃ katalizörlerinin (350°C) indirgenmeye başladıkları sıcaklıklar göz önüne alındığında Ti-Fe katalizörünün daha düşük (yaklaşık 250°C) sıcaklıkta indirgendiği tespit edilmişti. Ti-Fe katalizörünün, katalitik testlerin gerçekleştirildiği sıcaklıklarda (200-300°C) redoks özelliği sergilemesi, seçici katalitik

oksidasyon reaksiyonunda gösterdiği yüksek aktivitenin nedenlerinden olduğu düşünülmektedir. Literatürde, H_2S 'ün katalizör yüzeyindeki asidik sitelerde adsorplandığı ve bu adsorpsiyonun oksidasyon reaksiyonlarını olumlu şekilde etkilediği ifade edilmiştir [11]. Eşmolar oranda sentezlenen ikili katalizörlerin FTIR sonuçları göz önüne alındığında Ti-Fe katalizörünün diğer katalizörlere göre daha asidik bir karakter sergilediği belirlenmişti. Bu durumun da eşmolar Ti-Fe katalizörünün yüksek aktivite göstermesinde etkili olduğu düşünülmektedir.

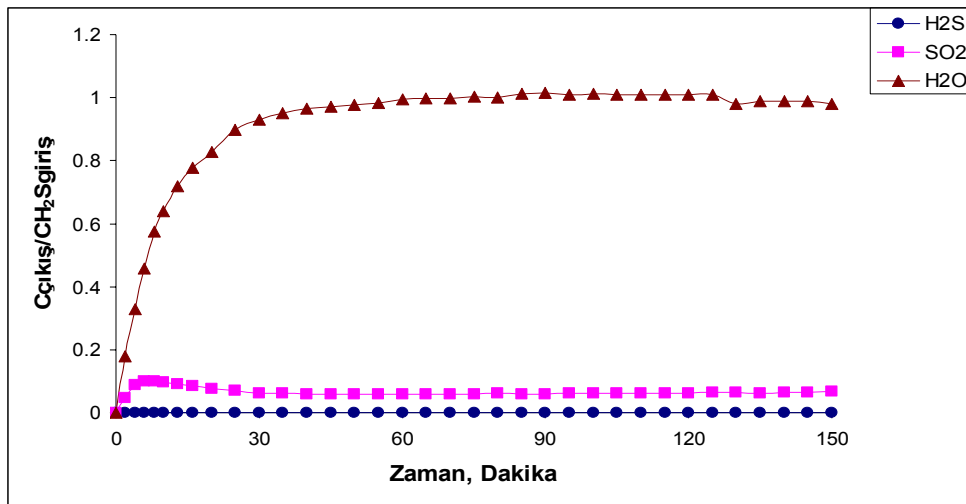
Çalışmanın devamında farklı molar oranlarda (1/3 ve 3/1) Ti-Fe katalizörleri sentezlenmiş ve H_2S 'ün elementel kükürde seçici oksidasyonunda aktivitesi belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 4.57'de Ti(1)-Fe(3) ve Ti(3)-Fe(1) katalizörlerinin $250^\circ C$ ve sisteme oksijen gönderilmediği durumdaki H_2S ve SO_2 çıkışları verilmektedir.



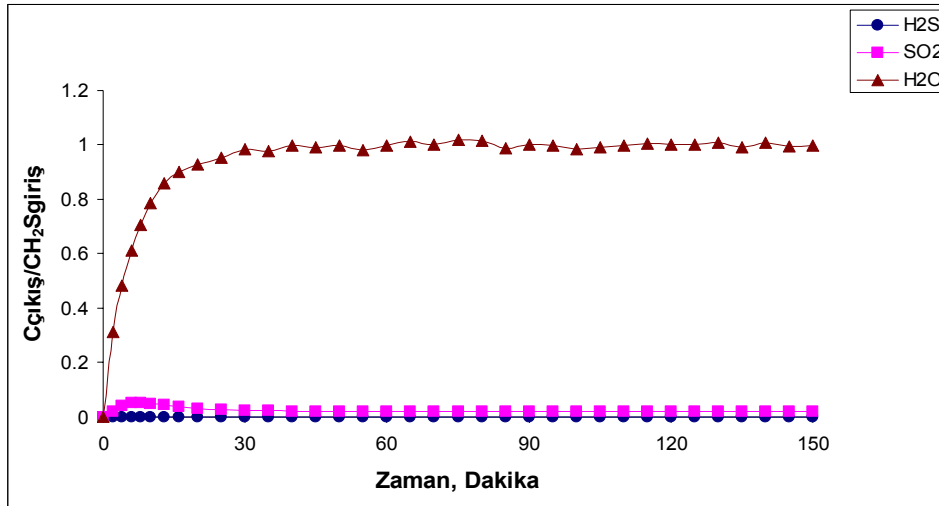
Şekil 4.57. Ti(1)-Fe(3) ve Ti(3)-Fe(1) katalizörlerinin $250^\circ C$ sıcaklık ve oksijensiz şartlarda a) H_2S çıkışı b) SO_2 çıkışı

Şekil 4.57.a dikkate alındığında Ti(1)-Fe(3) katalizöründe Ti(3)-Fe(1) katalizörüne göre sisteme gönderilen H_2S gazının daha geç çıktığı görülmüştür. Aynı şekilde sisteme gönderilen H_2S , Ti(3)-Fe(1) katalizöründe herhangi bir tutunmaya uğramadan 30. dakikadan itibaren sistemi terk ederken, bu zaman Ti(1)-Fe(3) katalizöründe 50 dakika olarak belirlenmiştir. Şekil 4.57.b’de görüldüğü üzere Ti(3)-Fe(1) katalizöründe SO_2 oluşumu tespit edilmemiştir. Ancak H_2S ’ün sisteme gönderildiği gibi çıkmaya başladığı ana kadar (yaklaşık 30.dakika) reaktör çıkışında su buharı tespit edilmiştir (EK-12). Bu da Ti(3)-Fe(1) katalizöründe H_2S ’ün aşırı oksidasyon reaksiyonunun (R.1.5) hiç gerçekleşmediğini, 30.dakikaya kadar sadece seçici oksidasyon reaksiyonunun (R.1.3) gerçekleştiğini göstermiştir. Diğer taraftan Ti(1)-Fe(3) katalizöründe ise deneyin başlangıç anlarında az miktarda olsa da bir SO_2 oluşumu gözlenmiş ve 10 dakika boyunca SO_2 gazı varlığını sürdürmüştür. H_2S ’ün sistemi, gönderildiği konsantrasyonda terk ettiği ana kadar su buharı gözlenmiştir. Bu durum, ilk 10 dakika boyunca R 1.3 ve R 1.5’in aynı anda gerçekleştiğini, 10. dakikadan 50.dakikaya kadar kısmen de olsa R 1.3’ün gerçekleştiğini düşündürmüştür. Elde edilen sonuçlara göre katalizör yapısındaki demir bileşiğinin sahip olduğu oksijenin reaksiyonda kullanılarak SO_2 oluşumunun gerçekleştiği düşünülmektedir. Ti-Fe katalizörlerinin yapısına ilave edilen demirin katalizörün redoks özelliğini geliştirdiği TPR analizi sonucunda gözlenmişti.

Şekil 4.58’de Ti(1)-Fe(3) ve şekil 4.59’da Ti(3)-Fe(1) katalizörlerinin $250^\circ C$ sıcaklık ve O_2/H_2S : 0,5 şartlarındaki H_2S , SO_2 ve H_2O çıkışları verilmiştir.



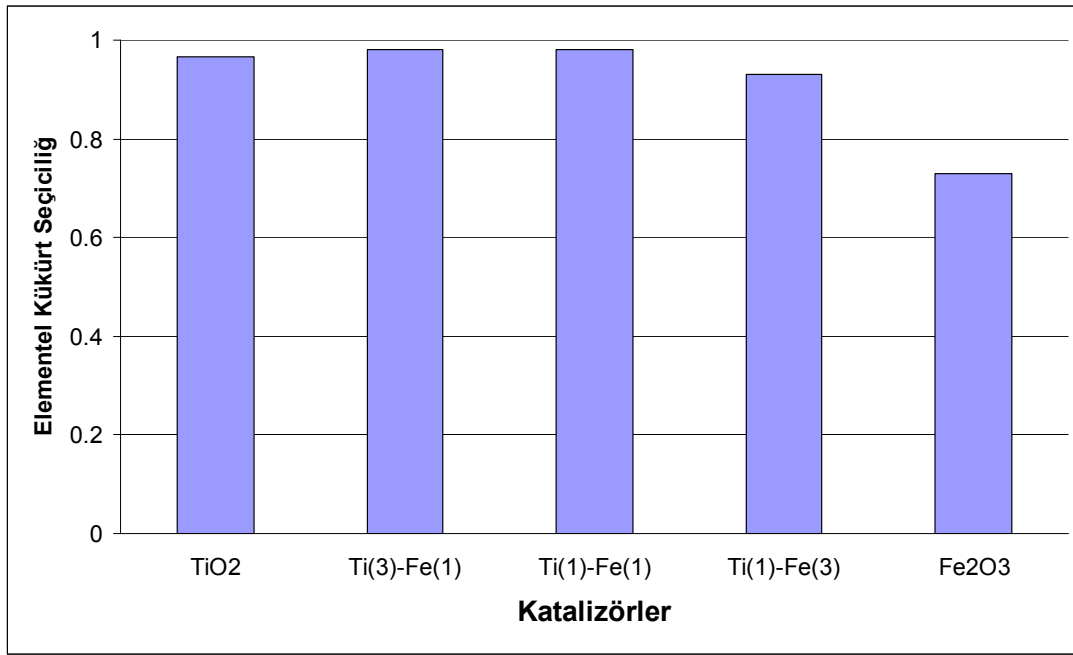
Şekil 4.58. Ti (1)-Fe(3) katalizörünün $250^\circ C$ sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0,5$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları



Şekil 4.59. Ti (3)-Fe(1) katalizörünün 250°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0,5$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

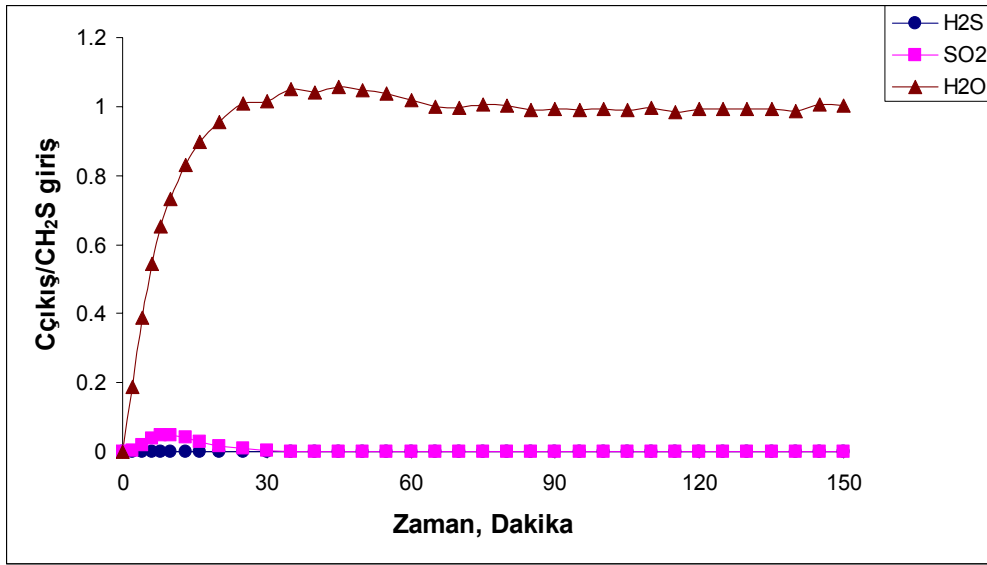
Şekil 4.58 ve şekil 4.59 incelendiğinde her iki katalizörde de reaksiyon süresi boyunca reaktör çıkışında H_2S çıkışı gözlenmemiş olup % 100 H_2S dönüşümüne ulaşılmıştır. Bunun yanı sıra katalizörlerde deneyin başlangıç anından itibaren gözlenen SO_2 gazı deney süresi boyunca varlığını korumuştur. Deney sonu zamanı (150.dakika) göz önüne alındığında Ti(1)-Fe(3) katalizörü için elementel kükürt seçiciliği 0,93 ve Ti(3)-Fe(1) katalizörü için 0,98 olarak belirlenmiştir.

Kompleksleştirme yöntemiyle sentezlenen TiO_2 , Fe_2O_3 ve farklı molar oranlardaki (1/3, 1/1, 3/1) Ti-Fe katalizörleri 250°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0,5$ şartlarında % 100 H_2S dönüşümü sergilerken, Fe_2O_3 katalizörü haricindeki katalizörler aynı zamanda yüksek elementel kükürt seçiciliği de sergilemişlerdir. Şekil 4.60'da bu katalizörlere ait elementel kükürt seçiciliği değerleri verilmiştir. Şekil incelendiğinde katalizör yapısındaki demir oranının artışıyla elementel kükürt seçiciliğinin azaldığı gözlenmiştir. Literatürde Fe_2O_3 katalizörünün önemli dezavantajlarından birisinin düşük elementel kükürt seçiciliği olduğu ifade edilmiştir [9].



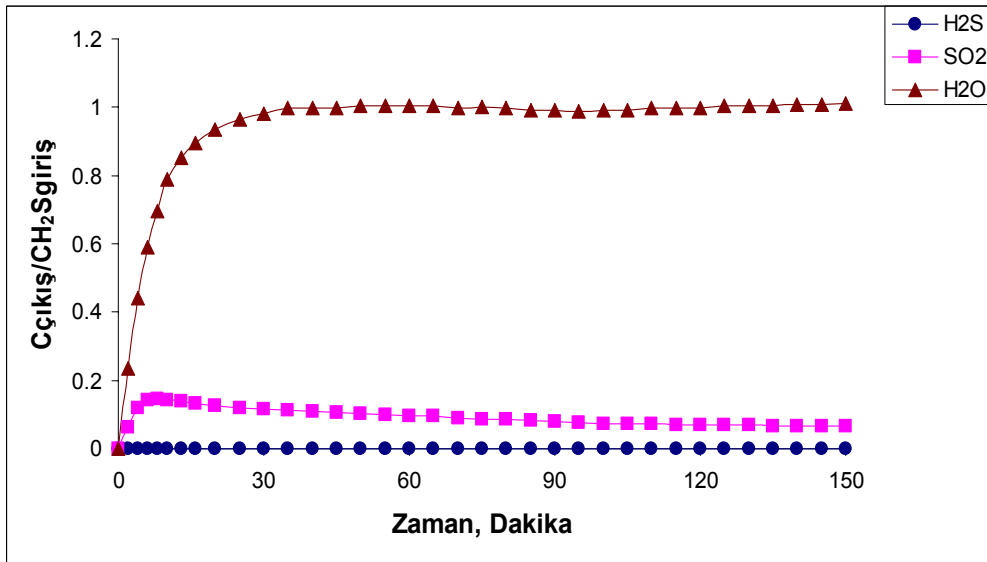
Şekil 4.60. Demir ve titanyum içeren katalizörlerin 250°C sıcaklık ve O₂/H₂S:0,5 reaksiyon şartlarında seçicilik değerleri

250°C sıcaklık ve O₂/H₂S:0,5 şartlarında yüksek dönüşüm ve seçicilik sergileyen Ti(1)-Fe(3) katalizöründe sıcaklık değişiminin dönüşüm ve seçicilik üzerine etkisini belirlemek için 200 ve 300°C sıcaklık ve O₂/H₂S:0,5 şartlarında test edilmiştir. Şekil 4.61’de 200 °C sıcaklık ve O₂/H₂S:0,5 şartlarında test edilen katalizörün H₂S, SO₂ ve H₂O çıkış konsantrasyonları verilmiştir. Reaksiyon süresi boyunca sisteme gönderilen H₂S gazının tamamı dönüştürülmüş ve deney sonu zamanı dikkate alındığında % 100 H₂S dönüşümü elde edilmiştir. Reaksiyon test çalışmasının başlangıç anlarında SO₂ gazı oluşumu gözlenmiş ama 30.dakikadan itibaren reaktör çıkışında herhangi bir şekilde SO₂ gazı tespit edilmemiştir. Ti(1)-Fe(3) katalizörü için bu şartlarda elementel kükürt seçiciliği % 100 olarak belirlenmiştir. Su buharı çıkış konsantrasyonu 30. dakikadan itibaren yaklaşık sabit bir değer almıştır. (Gaz karışımında sisteme gönderilen %1 H₂S konsantrasyonuna karşılık % 1 H₂O çıkışı elde edilmiştir). Deneysel çalışma esnasında muhtemel reaksiyonlar göz önüne alındığında SO₂ gazının sistem çıkışında tespit edilmediği ana kadar H₂S’ün seçici oksidasyon reaksiyonu (R 1.3) H₂S’ün aşırı oksidasyon reaksiyonlarının (R 1.5) beraber gerçekleştiği, 30. dakikadan itibaren ise sadece seçici oksidasyon reaksiyonunun gerçekleştiği düşünülmektedir.



Şekil 4.61. Ti (1)-Fe(3) katalizörünün 200°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0,5$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

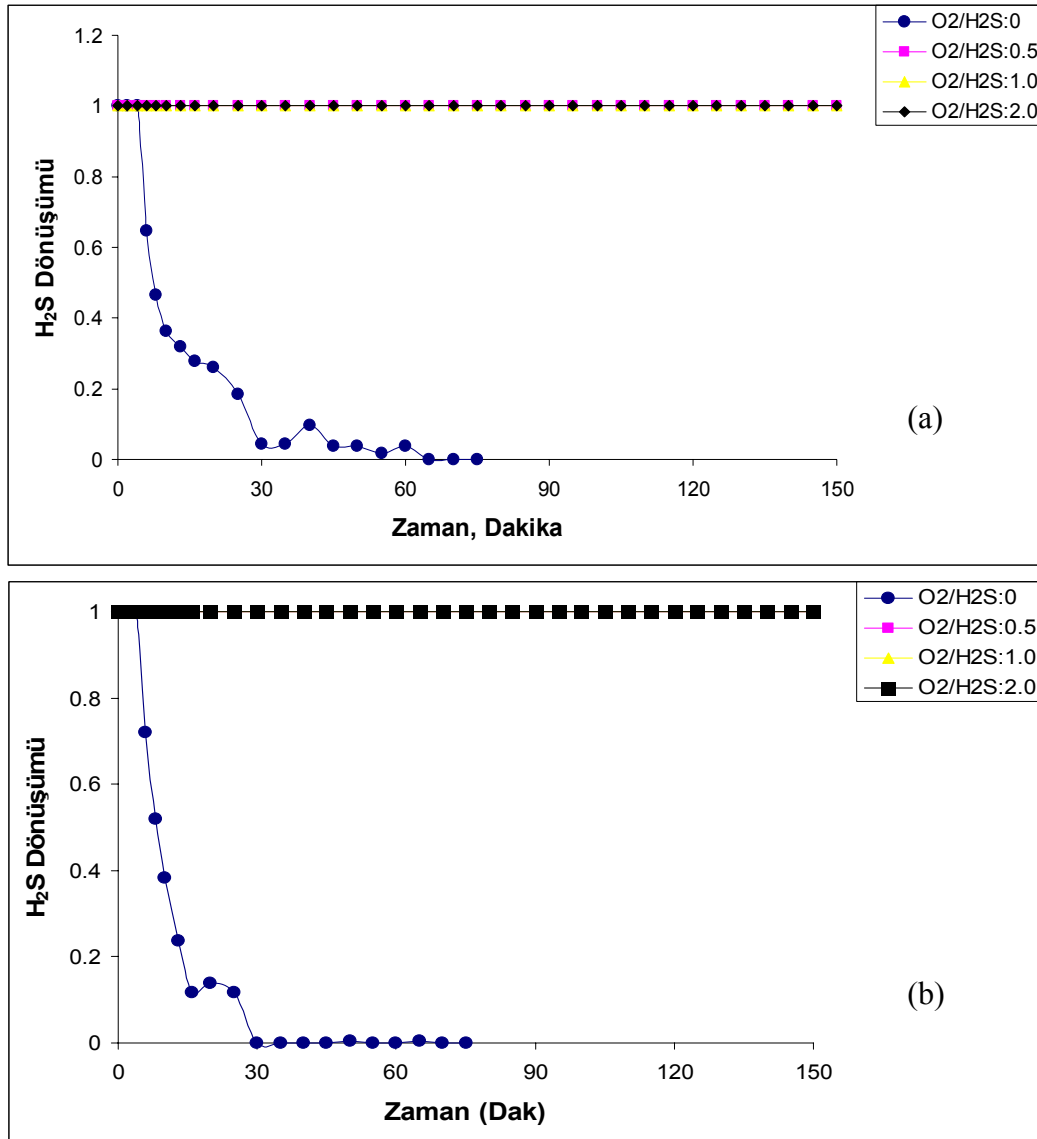
Şekil 4.62'de 300 °C sıcaklık ve $O_2/H_2S:0,5$ şartlarında test edilen katalizörün H_2S , SO_2 ve H_2O çıkış konsantrasyonları verilmiştir.



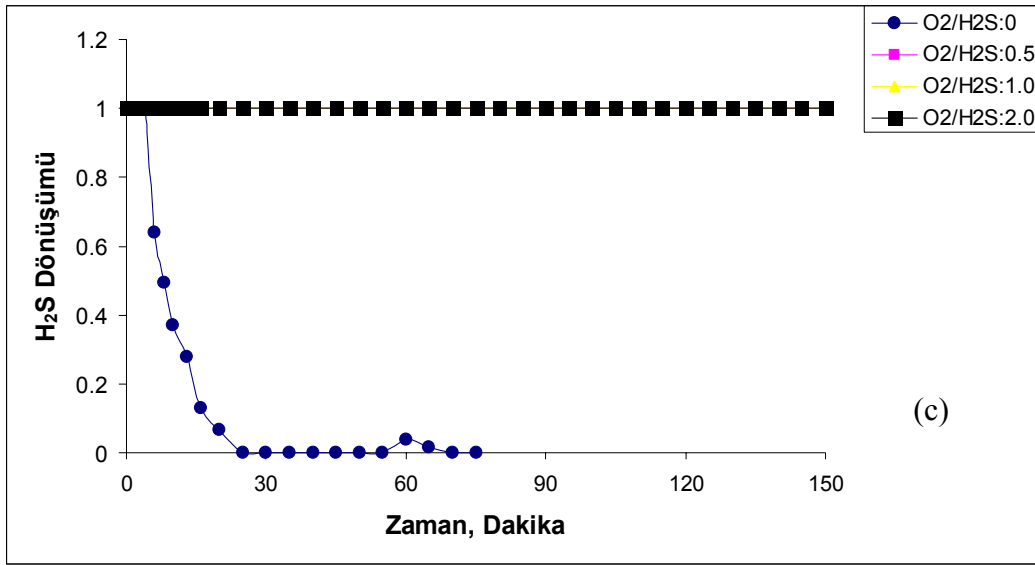
Şekil 4.62. Ti (1)-Fe(3) katalizörünün 300°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0,5$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

250°C sıcaklıkta elde edilen sonuçlara çok benzer olarak 300°C sıcaklıkta da % 100 H_2S dönüşümü ve % 93 elementel kükürt seçiciliği elde edilmiştir.

250°C sıcaklık ve $O_2/H_2S:0,5$ şartlarında $Ti(1)-Fe(3)$ katalizörüne göre daha yüksek seçicilik sergileyen $Ti(3)-Fe(1)$ katalizörünün H_2S 'ün elementel kükürde seçici oksidasyon reaksiyonundaki aktivitesi farklı sıcaklık ve O_2/H_2S oranlarında belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 4.63'te farklı sıcaklık ve O_2/H_2S oranlarında test edilen $Ti(3)-Fe(1)$ katalizörünün H_2S dönüşüm grafikleri verilmiştir.



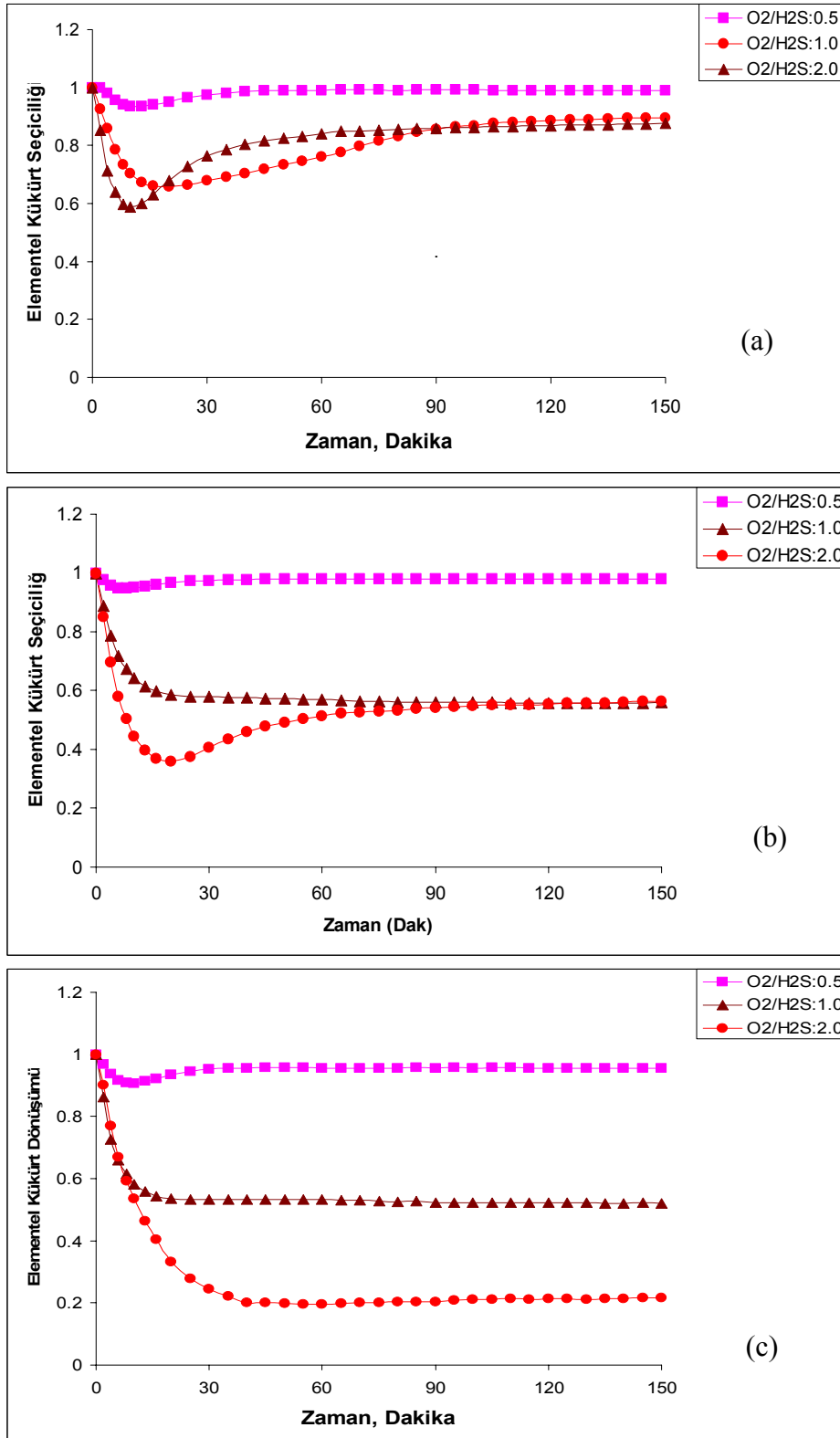
Şekil 4.63. $Ti(3)-Fe(1)$ katalizörünün farklı sıcaklık ve O_2/H_2S oranlarındaki H_2S dönüşümleri a) 200°C b) 250°C c) 300°C



Şekil 4.63. (Devam) Ti(3)-Fe(1) katalizörünün farklı sıcaklık ve O₂/H₂S oranlarındaki H₂S dönüşümleri a) 200°C b) 250°C c) 300°C

Eşmolar Ti-Fe katalizörüne benzer şekilde Ti(3)-Fe(1) katalizöründe de gaz karışımında oksijenin olmadığı durum dışındaki diğer bütün O₂/H₂S oranlarında % 100 H₂S dönüşümü elde edilmiştir. Gaz karışımında oksijen olmadığı durumlarda bütün sıcaklıklarda reaktör çıkışında H₂S gazı ilk olarak 6. dakikadan itibaren gözlenmeye başlamış ve 30.dakikadan itibaren sistemi girdiği konsantrasyonda terk etmiştir.

Ti(3)-Fe(1) katalizörünün farklı sıcaklık ve O₂/H₂S oranlarındaki elementel kükürt seçicilikleri şekil 4.64'te verilmiştir. O₂/H₂S oranlarındaki artışla birlikte H₂S'ün aşırı oksidasyon reaksiyonu önemli hale geldiği için SO₂ oluşumunda artma, dolayısıyla elementel kükürt seçiciliğinde azalma gözlenmiştir. Bunun yanı sıra, sıcaklık artışıyla birlikte kükürdün oksidasyon reaksiyonu (seçici oksidasyon reaksiyonunun aktivasyon enerjisiyle kıyaslandığında) daha aktif hale geldiği için elementel kükürt seçiciliğindeki azalma daha hissedilir olmuştur.



Şekil 4.64. Ti(3)-Fe(1) katalizörünün farklı sıcaklıklarda ve farklı O_2/H_2S oranlarındaki elementel kükürt seçicilikleri a) 200°C b) 250°C c) 300°C

Çizelge 4.28’de Ti(3)-Fe(1) katalizörünün farklı sıcaklık ve O₂/H₂S oranlarındaki elementel kükürt seçicilik değerleri verilmiştir. Ti (3)-Fe(1) katalizörünün 200, 250 ve 300°C sıcaklığındaki ve farklı O₂/H₂S oranlarındaki H₂S, H₂O ve SO₂ çıkış konsantrasyonları EK-12’de verilmiştir.

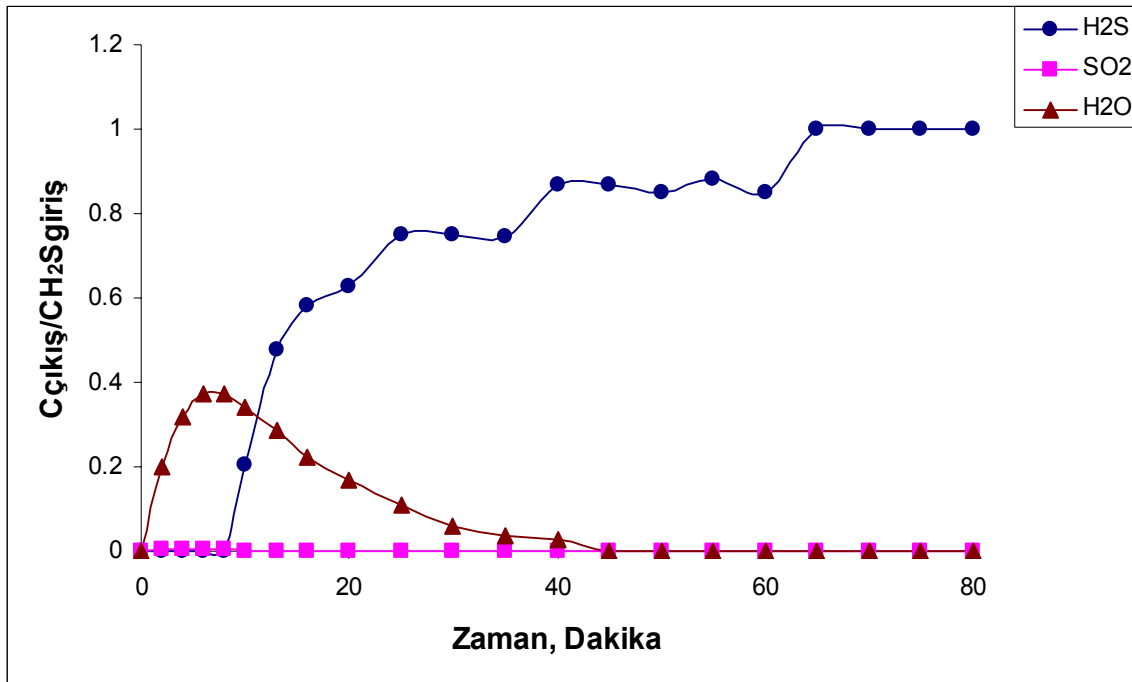
Çizelge 4.28. Ti(3)-Fe(1) katalizörünün farklı sıcaklık ve O₂/H₂S oranlarındaki elementel kükürt seçicilik değerleri

Sıcaklık	Elementel Kükürt Seçiciliği			
	O ₂ /H ₂ S :0	O ₂ /H ₂ S :0,5	O ₂ /H ₂ S :1,0	O ₂ /H ₂ S :2,0
200°C	-	0,99	0,90	0,88
250°C	-	0,98	0,56	0,56
300°C	-	0,96	0,52	0,22

Hem Ti(1)-Fe(3) hem de Ti(3)-Fe(1) katalizörleri H₂S’ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda yüksek aktivite sergilemişlerdir. Katalizörlerin asidik karakterde olması ve indirgenmeye başladığı sıcaklıkların (yaklaşık 250°C) katalitik çalışmaların gerçekleştirildiği sıcaklık aralığında (200–300°C) olması sergiledikleri yüksek aktivitelere önemli katkılar yaptığı düşünülmektedir.

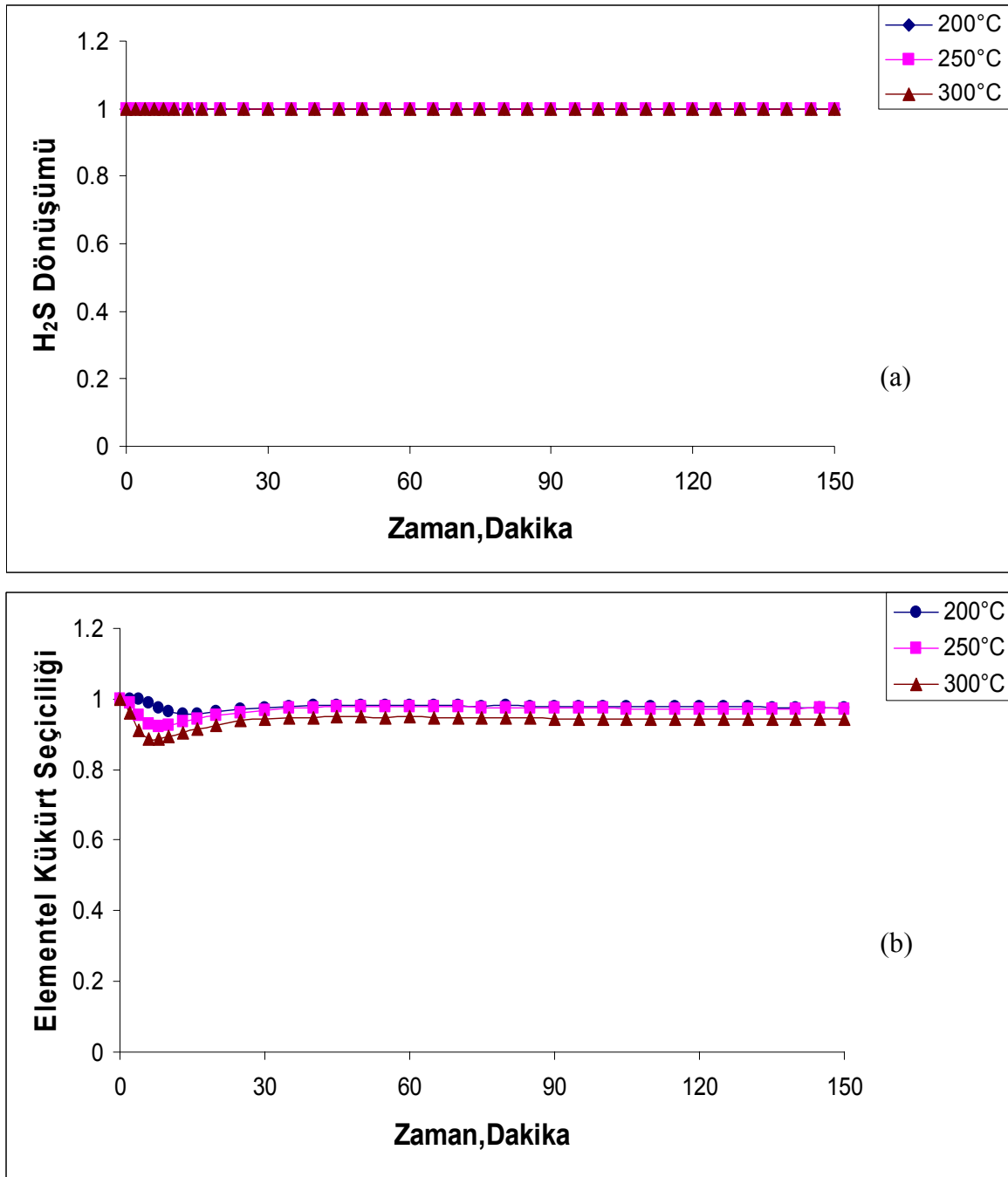
Çalışmanın devamında 3 metalli bir katalizör olan eşmolar Ti-Fe-Zr katalizörü sentezlenmiş ve H₂S’ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonundaki aktivitesi belirlenmeye çalışılmıştır.

Eşmolar Ti-Fe-Zr katalizörünün 250°C sıcaklık ve oksijensiz şartlarda gerçekleştirilen deneysel çalışma sonucu şekil 4.65’te verilmiştir. H₂S gazı reaktör çıkışında ilk olarak 13. dakikada gözlenirken, 60. dakika itibariyle sistemi gönderildiği gibi terk etmeye başlamıştır. Deneyin başlangıç anlarında az da olsa gözlenmeye başlayan SO₂ gazının varlığı H₂S gazının gözlenmeye başladığı dakikada son bulmuştur. H₂S gazının reaktör çıkışında gözlenmeye başladığı ilk ana kadar seçici katalitik oksidasyon reaksiyonu (R 1.3) ve aşırı oksidasyon reaksiyonun (R 1.5) beraber gerçekleştiği, bu dakikadan 60. dakikaya kadar sadece seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunun (R 1.3) gerçekleştiği düşünülmüştür.



Şekil 4.65. Eşmolar Ti-Fe-Zr katalizörünün 250°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

Eşmolar Ti-Fe-Zr katalizörünün aktivite çalışmalarına H_2S 'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyonundaki stokiyometrik oran olan $O_2/H_2S = 0,5$ ve farklı sıcaklıklarda (200 ve 300°C) devam edilmiştir. Şekil 4.66'da eşmolar Ti-Fe-Zr katalizörünün farklı sıcaklıklardaki H_2S dönüşüm ve elementel kükürt seçiciliği grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.66. Eşmolar Ti-Fe-Zr katalizörünün farklı sıcaklık ve O_2/H_2S : 0,5 oranındaki a) H_2S dönüşümü b) Elementel kükürt seçiciliği

Şekil 4.66 incelendiğinde eşmolar Ti-Fe-Zr katalizöründe çalışılan 3 sıcaklıkta da % 100 H_2S dönüşümünün elde edildiği görülmüştür. Elementel kükürt seçiciliği değerleri göz önüne alındığında oldukça yüksek seçicilik değerlerine ulaşıldığı söylenebilir. 200 ve 250°C sıcaklıklarda yaklaşık 0,97 olan kükürt seçiciliği, 300°C sıcaklıkta biraz azalma göstermiş ve yaklaşık 0,94 olarak belirlenmiştir. Sıcaklık artışıyla elementel kükürt

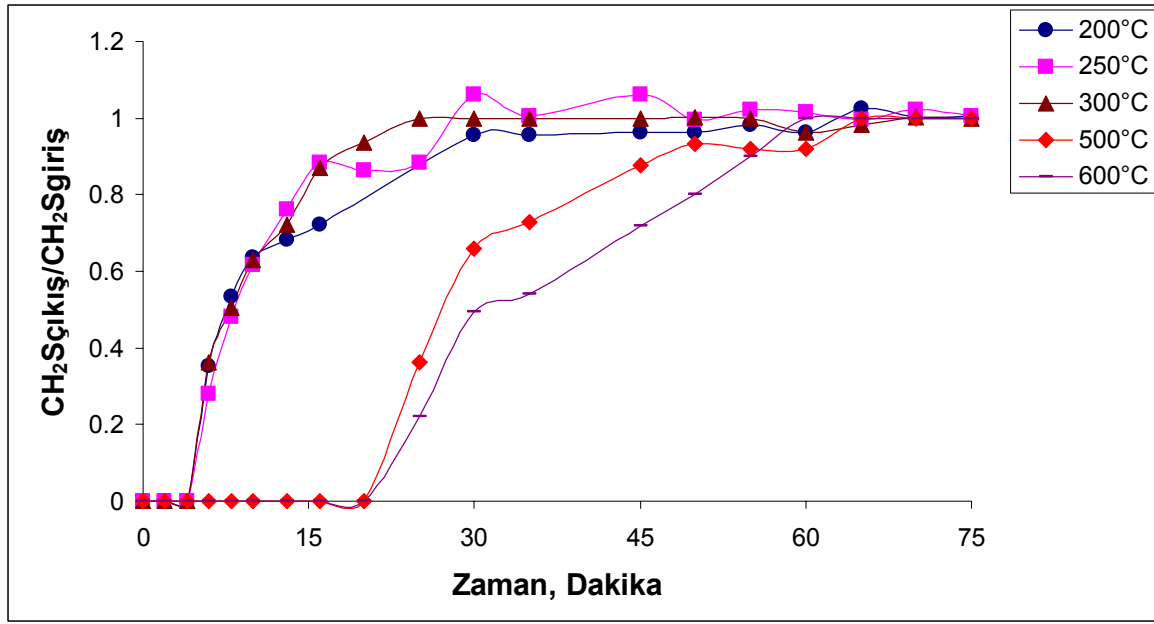
seçiciliğinde meydana gelen azalmanın yüksek sıcaklıkta kükürdün oksidasyon reaksiyonunun daha aktif hale gelmesiyle açıklanabilir.

İkili metal oksit katalizör olan Ti-Zr katalizörü göz önüne alındığında, katalizör yapısına ilave edilen demir metalinin aktiviteyi olumlu yönde etkilediği net bir biçimde görülmüştür. Eşmolar Ti-Fe-Zr katalizörünün TPR ve piridin adsorplanmış FTIR sonuçları Ti-Zr katalizörüyle kıyaslandığında yapıya ilave edilen demirin Ti-Fe-Zr katalizörünün redoks ve asidik özelliğini geliştirdiği görülecektir. Eşmolar Ti-Fe-Zr katalizörünün farklı sıcaklık ve O_2/H_2S : 0-0,5 oranındaki H_2S , SO_2 ve H_2O çıkışlarını gösteren grafikler EK-13'te verilmiştir.

4.4. Katalizörlerin Sorbent Özelliklerinin İncelenmesi

H_2S 'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda yüksek aktivite sergileyen eşmolar ve farklı molar oranlarda kompleksleştirme yöntemiyle sentezlenen Ti-Fe katalizörlerinin farklı sıcaklıklarda sorbent özellikleri incelenmiştir. Toplam 100 cm^3 /dakika akış hızında (ortam şartlarında) ve 0,2 gr katalizör kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde % 1 H_2S +% 99 He gaz karışımı kullanılmıştır. Deneyler 200-600°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. 0,2 gr cam tozu (inert madde) kullanılarak hazırlanan dolgulu kolonda % 1 H_2S +% 99 He gaz karışımı şartlarında da reaksiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin kükürt tutma kapasitesi, inert maddenin kükürt tutma kapasitesinden fark alınarak belirlenmiştir.

Şekil 4.67'de Ti(3)-Fe(1) katalizörünün farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sülfidasyon deneylerindeki H_2S “breakthrough” eğrileri verilmiştir. Şekil 4.67 incelendiğinde 200, 250 ve 300°C sıcaklıklardaki H_2S çıkış eğrileri benzerlikler gösterirken, sıcaklığın artışı katalizördeki kükürt tutunmasını gözle görülür bir biçimde artırmıştır. Düşük sıcaklıklarda (200-300°C) 6. dakikadan itibaren reaktör çıkışında tespit edilen H_2S gazı, yüksek sıcaklıklarda (500-600°C) 25. dakikadan itibaren gözlenmeye başlamıştır. Katalizörün 500 ve 600°C sıcaklıktaki H_2S , SO_2 ve H_2O gaz çıkışlarına ait şekiller EK-14'te verilmiştir.



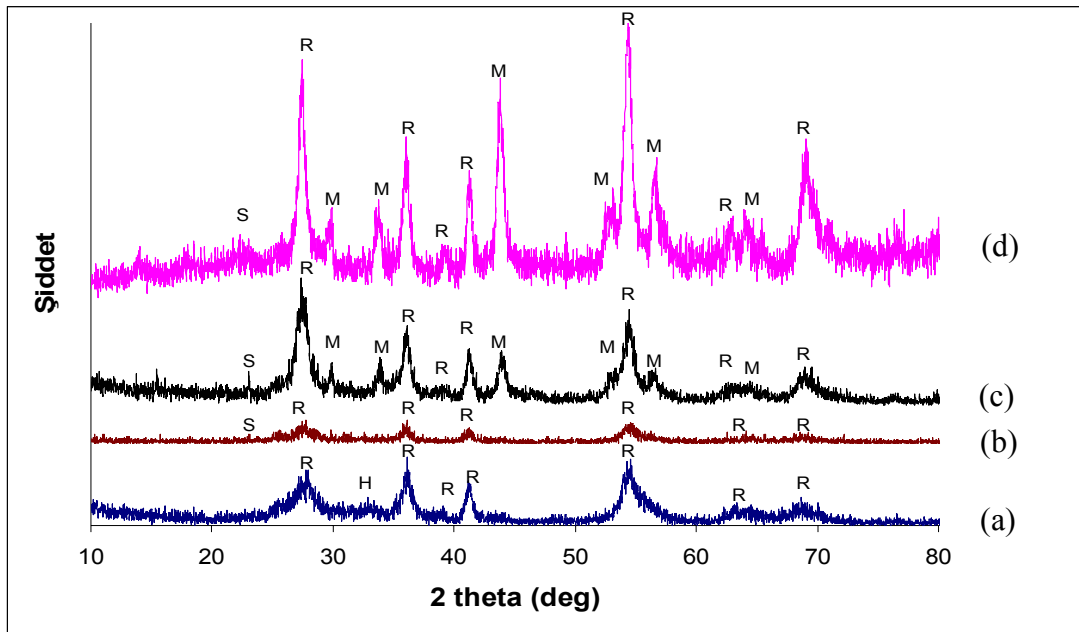
Şekil 4.67. Ti(3)-Fe(1) katalizörünün farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sülfidasyon deneylerindeki H₂S “breakthrough” eğrileri

Ti(3)-Fe(1) katalizörünün kükürt tutma kapasiteleri “ Microsoft Office Excel” programı yardımıyla “Simpson Sayısal İntegrasyon Kuralı” uygulanarak belirlenmiştir. Çizelge 4.29’da farklı sıcaklıklarda Ti(3)-Fe(1) katalizörünün kükürt tutma kapasiteleri verilmiştir. Kükürt tutma kapasitesinin belirlenmesiyle ilgili örnek bir hesaplama EK-15’te verilmiştir. Çizelge 4.29 incelendiğinde, katalizörün düşük sıcaklıklarda (200–300°C) benzer kükürt tutma kapasitesi sergilediği görülmüştür. Sıcaklık artışıyla (500–600°C) katalizörün kükürt tutma kapasitesinin arttığı ve düşük sıcaklıklara göre yaklaşık 3 kat daha fazla kükürt tuttuğu görülmüştür.

Çizelge 4.29. Ti(3)-Fe(1) katalizörünün farklı sıcaklıklardaki kükürt tutma kapasiteleri

Sıcaklık, °C	Kükürt Tutma Kapasitesi, g S/ g Sorbent
200	0,035
250	0,019
300	0,019
500	0,143
600	0,175

Ti(3)-Fe(1) katalizöründeki sıcaklık artışıyla meydana gelen kükürt tutma kapasitesindeki artışın sebeplerinin belirlenmesi amacıyla reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.68’de Ti(3)-Fe(1) katalizörüne ait reaksiyon öncesi ve sonrası XRD grafikleri verilmiştir. 250°C sıcaklıktaki reaksiyon işlemi gerçekleştirilen numunenin kristal yapısında çok fazla bir değişiklik gözlenmemiştir. Kristal yapıda sadece kükürde ait pik gözlenmiştir. 500 ve 600°C sıcaklıklara çıkıldığında katalizörün kristal yapısında ciddi değişikliklerin meydana geldiği görülmüştür. 500 ve 600°C sıcaklıklarda reaksiyon işlemi gerçekleştirilmiş numunelerinin kristal yapısında $Fe_{1-x}S$ bileşiği tespit edilmiştir. Sıcaklık artışıyla birlikte bu bileşiğe ait piklerin şiddetinde de artış gözlenmiştir. Literatürde, demir oksitle H_2S arasındaki reaksiyonun kükürt tutulmasının esas sebebi olduğu belirtilmiştir [9]. Ti(3)-Fe(1) katalizörünün sıcaklıklara göre kükürt tutma kapasiteleri ve XRD sonuçları göz önüne alındığında yüksek sıcaklıklarda oluşan $Fe_{1-x}S$ bileşiğinin tutulma kapasitesini artıran önemli bir etken olduğu söylenebilir.



Şekil 4.68. Ti(3)-Fe(1) katalizörünün sülfidasyon deneyleri sonucunda elde edilen XRD grafikleri a) Reaksiyon öncesi b) 250°C c) 500°C d) 600°C (R:Rutile TiO₂, H: α-Fe₂O₃, M:Fe_{1-x}S, S:Kükürt)

Ti(3)-Fe(1) katalizörünün XRD grafiği incelendiğinde reaksiyon öncesi katalizör yapısında bulunan α -Fe₂O₃ bileşiğine ait pikin kaybolduğu, bunu yerine Fe_{1-x}S bileşiğinin oluştuğu gözlenmiştir. Hem katalizörün XRD grafikleri sonucunda hem de TiO₂ katalizörünün daha önce gerçekleştirilen reaksiyon sonrası analizlerinde kükürde karşı bir direncinin olduğu tespit edilmişti. Bu sonuçtan yola çıkılarak kükürt tutma işleminde demir metalinin aktif olduğu düşünülmüştür. Buna bağlı olarak katalizörün teorik kükürt tutma kapasitesi belirlenirken sadece Fe₂O₃ bileşiğiyle H₂S gazının reaksiyonu göz önüne alınmıştır. Teorik kükürt tutma kapasitesi aşağıdaki reaksiyon temel alınarak belirlenmiştir.



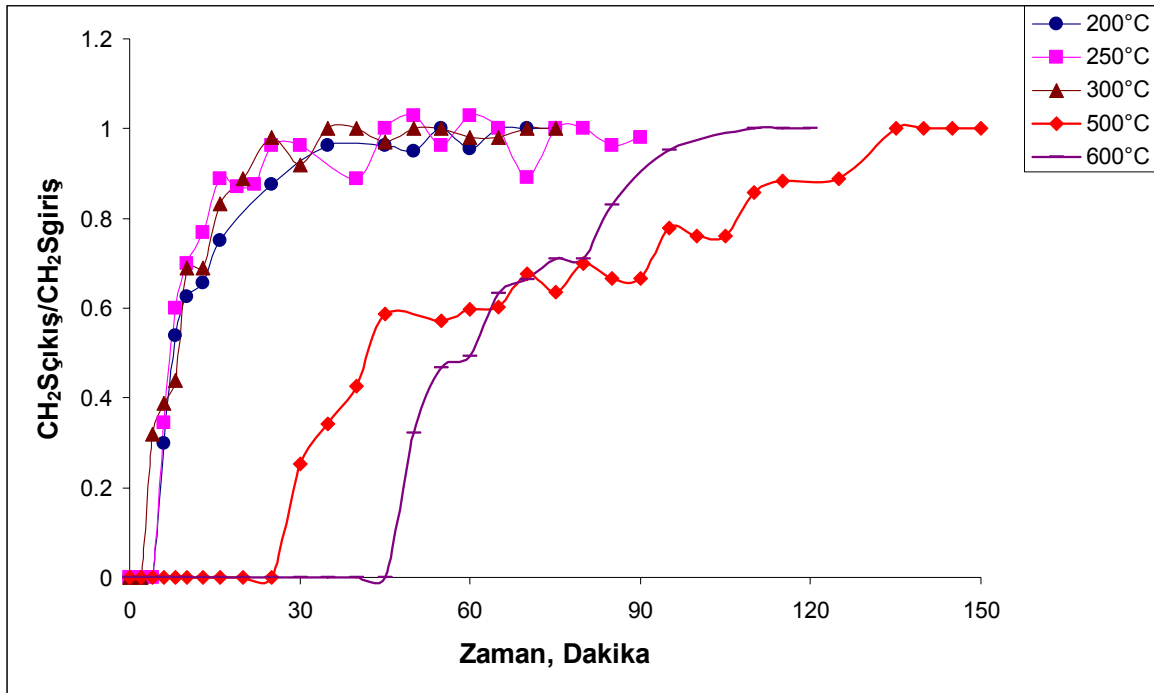
Reaksiyon 4.4'e göre Ti(3)-Fe(1) katalizörünün teorik kükürt tutma kapasitesi 0,19 g kükürt/ g sorbent olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.29'daki sonuçlar incelendiğinde teorik kükürt tutma kapasitesinin özellikle Fe_{1-x}S bileşiğinin oluştuğu sıcaklıklar olan 500 ve 600°C sıcaklıklardaki deneysel kükürt tutma kapasitesine oldukça yakın olduğu tespit edilmiştir. Çizelge 4.30'da Ti(3)-Fe(1) katalizörünün reaksiyon sonrası EDS analiz sonuçları verilmektedir.

Çizelge 4.30. Ti(3)-Fe(1) katalizörünün sülfidasyon deneyleri sonrası EDS analiz sonuçları

Sıcaklık, °C	S/ (Fe+Ti+O) (Kütlesel oran)
200	0,022
250	0,038
300	0,037
500	0,114
600	0,166

Ti(3)-Fe(1) katalizörünün EDS analiz sonuçlarıyla kükürt tutma kapasiteleri incelendiğinde oldukça tutarlı sonuçların elde edildiği görülmüştür. Sıcaklık artışıyla birlikte katalizörün EDS analizi sonucunda kükürdün de kütlesel oranda artışı görülmüştür. Ayrıca yaklaşık aynı kükürt tutma kapasiteleri sergileyen 250 ve 300°C sıcaklıklardaki katalizör numunelerinin EDS analizinde de neredeyse aynı kükürt oranı verdiği görülmüştür.

Şekil 4.69'da eşmolar Ti-Fe katalizörünün farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sülfidasyon deneylerindeki H₂S "breakthrough" eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.69. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sülfidasyon deneylerindeki H₂S “breakthrough” eğrileri

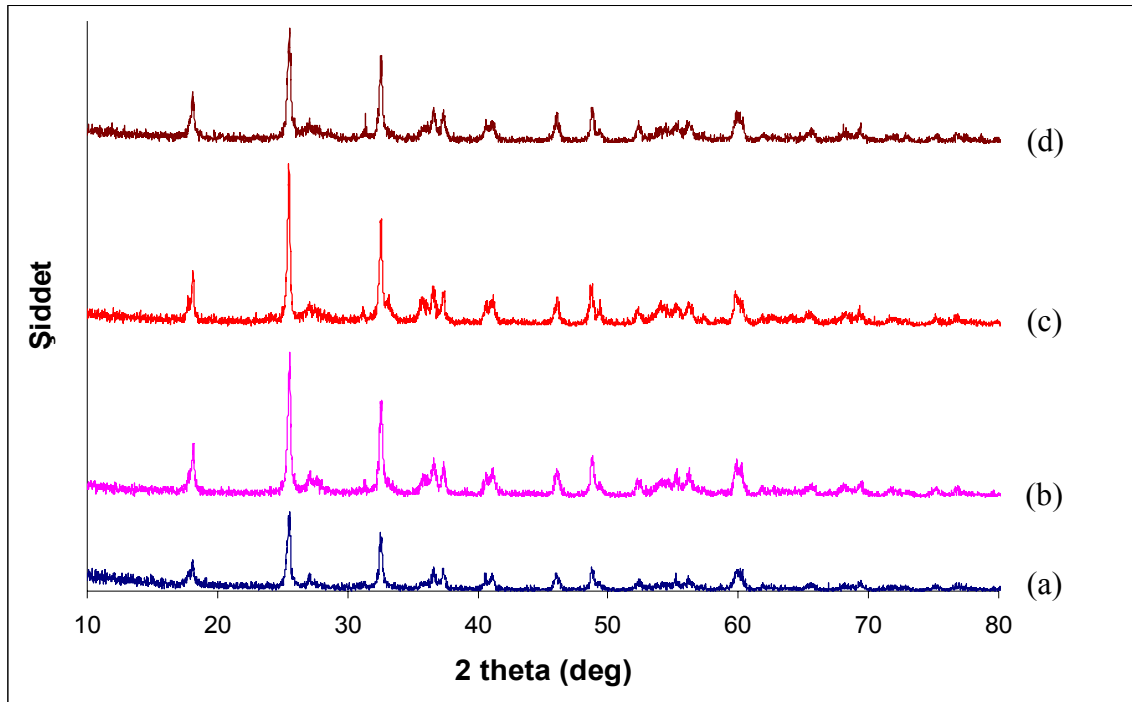
Eşmolar Ti-Fe katalizöründe düşük sıcaklıklarda (200-300°C) H₂S gazı yaklaşık 4. dakikadan itibaren reaktör çıkışında gözlenmeye başlamış ve yaklaşık 30.dakikadan itibaren sistemi gönderildiği konsantrasyonda terk etmeye başlamıştır. Sıcaklık artışıyla birlikte H₂S tutunması artmıştır. 500°C sıcaklıkta ilk H₂S çıkışı 30.dakika, 600°C sıcaklıkta ise 45. dakika itibariyle gözlenmiştir. 500°C sıcaklıkta, sorbent 140. dakika itibariyle doymun hale gelmiş ve H₂S gazı giriş konsantrasyonuyla çıkmıştır. Katalizörün 500 ve 600°C sıcaklıktaki H₂S, SO₂ ve H₂O gaz çıkışlarına ait şekiller EK-14’te verilmiştir.

Eşmolar Ti-Fe katalizörünün farklı sıcaklıklardaki kükürt tutma kapasiteleri çizelge 4.31’de verilmiştir.

Çizelge 4.31. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün farklı sıcaklıklardaki kükürt tutma kapasiteleri

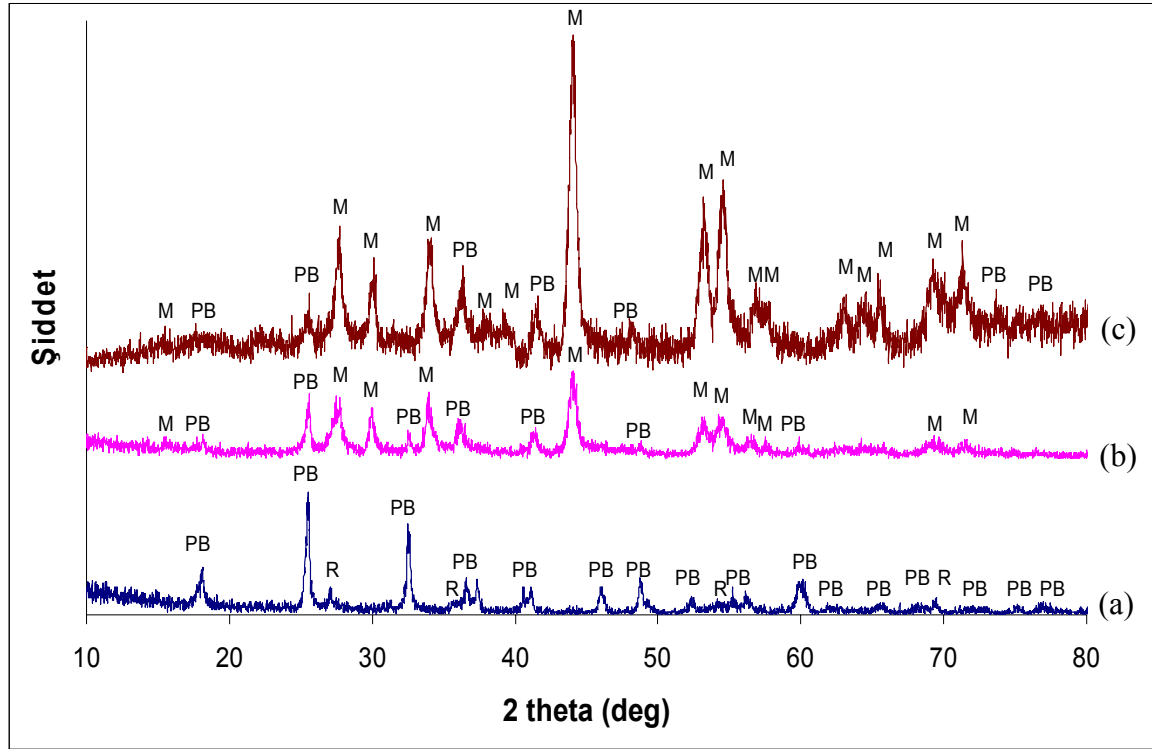
Sıcaklık, °C	Kükürt Tutma Kapasitesi, g S/ g Sorbent
200	0,037
250	0,032
300	0,018
500	0,300
600	0,288

Şekil 4.69'a paralel olarak sıcaklık artışıyla sorbentin kükürt tutma kapasitesinin arttığı çizelge 4.31'den de görülebilmektedir. Şekil 4.70'de eşmolar Ti-Fe katalizörünün reaksiyon öncesi ve düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen numunelerinin reaksiyon sonrası XRD analizleri verilmiştir.



Şekil 4.70. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün sülfidasyon deneyleri sonucunda elde edilen XRD grafikleri a) Reaksiyon öncesi b) 200°C c) 250°C d) 300°C

Katalizörün 200–300°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen sülfidasyon deneyleri sonucunda kristal yapısında herhangi bir değişiklik meydana gelmediği, yapının korunduğu gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneysel çalışma sonucu numunelerin alınan XRD grafiğinde ise yapıda Fe_{1-x}S bileşiğinin oluştuğu tespit edilmiştir. Bu durumun neticesi olarak katalizörün kükürt tutma kapasitesinin arttığı görülmüştür.



Şekil 4.71. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün sülfidasyon deneyleri sonucunda elde edilen XRD grafikleri a) Reaksiyon öncesi b) 500°C c) 600°C
(R:Rutile TiO_2 , PB: Fe_2TiO_5 , M: Fe_{1-x}S , S:Kükürt)

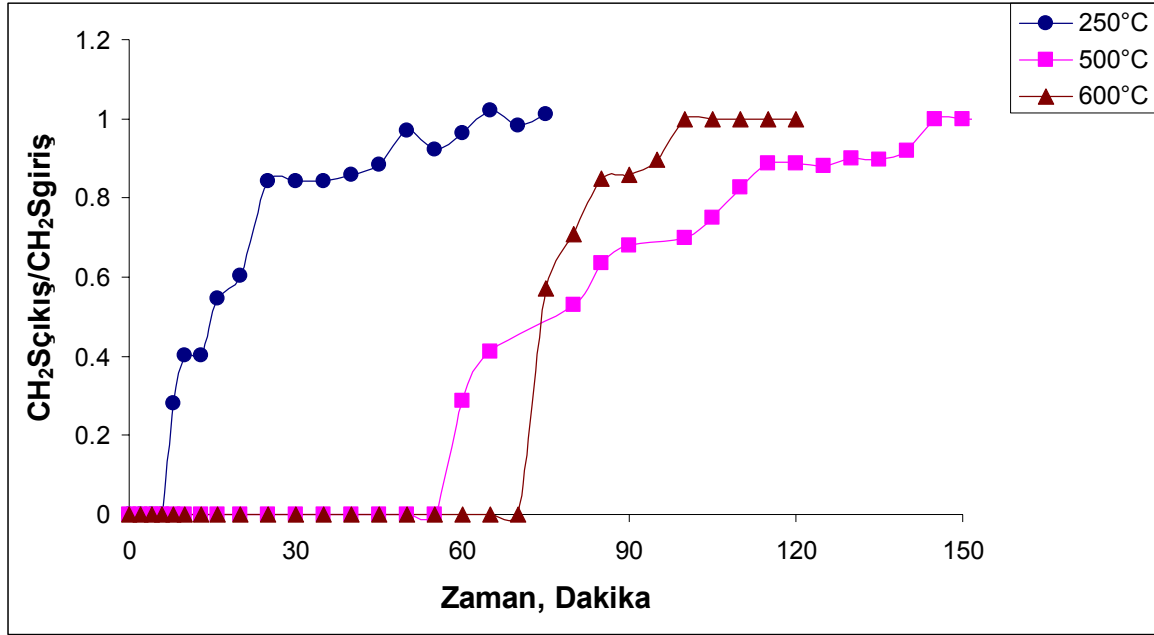
Reaksiyon 4.4'e göre eşmolar Ti-Fe katalizörünün teorik kükürt tutma kapasitesi 0,31 g kükürt/ g sorbent olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.32'de eşmolar Ti-Fe katalizörünün reaksiyon sonrası EDS analiz sonuçları verilmektedir.

Çizelge 4.32. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün sülfidasyon sonrası EDS analiz sonuçları

Sıcaklık, °C	S/ (Fe+Ti+O) (Kütlesel oran)
200	0,012
300	0,013
500	0,270
600	0,300

Eşmolar Ti-Fe katalizörünün deneysel kükürt tutma kapasiteleri EDS analizi sonucunda elde edilen kütleli kükürt oranına oldukça yakın sonuçlar sergilemiştir.

Şekil 4.72’de Ti(1)-Fe(3) katalizörünün farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sülfidasyon deneylerindeki H₂S “breakthrough” eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.72. Ti(1)-Fe(3) katalizörünün farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sülfidasyon deneylerindeki H₂S “breakthrough” eğrileri

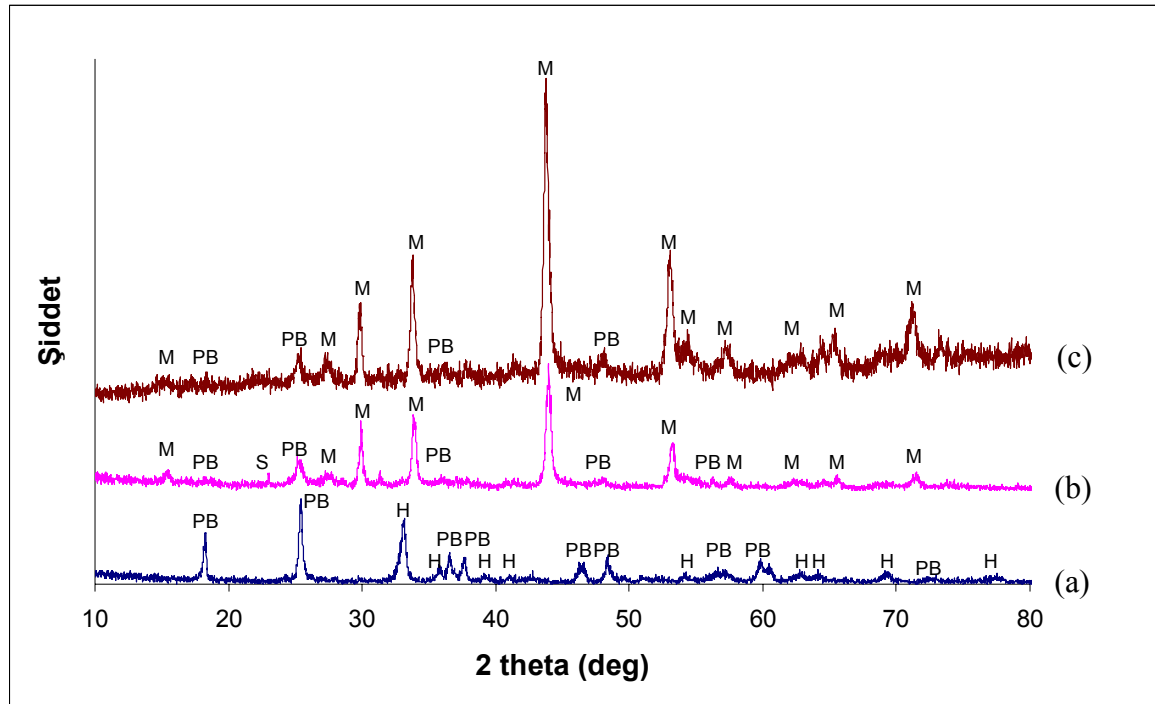
Ti(3)-Fe(1) ve eşmolar Ti-Fe katalizörüne benzer olarak Ti(1)-Fe(3) katalizöründe de sıcaklık artışıyla birlikte H₂S gazı sorbent üzerinde daha uzun süre tutunmuştur. 500°C sıcaklıkta H₂S gazı ilk olarak 60. dakikada gözlenirken, 600°C sıcaklıkta bu değer 75 dakika olmuştur. Ti(1)-Fe(3) katalizörüne ait 500 ve 600°C sıcaklıktaki H₂S, SO₂ ve H₂O gaz çıkışlarına ait şekiller EK-14’te verilmiştir.

Ti(1)-Fe(3) katalizörünün farklı sıcaklıklardaki kükürt tutma kapasiteleri çizelge 4.33’de verilmiştir. Diğer iki katalizörde olduğu gibi Ti(1)-Fe(3) katalizöründe de sıcaklık artışıyla kükürt tutma kapasitesi önemli bir artış göstermiştir.

Çizelge 4.33. Ti(1)-Fe(3) katalizörünün farklı sıcaklıklardaki kükürt tutma kapasiteleri

Sıcaklık, °C	Kükürt Tutma Kapasitesi, g S/ g Sorbent
250	0,075
500	0,451
600	0,420

Şekil 4.73'te Ti(1)-Fe(3) katalizörünün reaksiyon sonrası XRD grafiği verilmiştir. Sorbentin yüksek sıcaklıklardaki XRD analizi yapıda $Fe_{1-x}S$ bileşiğinin oluştuğunu, reaksiyon öncesi yapıda bulunan ve α - Fe_2O_3 bileşiğine ait bütün piklerin ise tamamen kaybolduğunu göstermiştir.



Şekil 4.73. Ti(1)-Fe(3) katalizörünün sülfidasyon deneyleri sonucunda elde edilen XRD grafikleri a) Reaksiyon öncesi b) 500°C c) 600°C
(H: α - Fe_2O_3 , PB: Fe_2TiO_5 , M: $Fe_{1-x}S$, S: Kükürt)

Reaksiyon 4.4'e göre Ti(1)-Fe(3) katalizörünün teorik kükürt tutma kapasitesi 0,53 g kükürt/g sorbent olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.34'te Ti(1)-Fe(3) katalizörünün reaksiyon sonrası EDS analiz sonuçları verilmektedir.

Çizelge 4.34. Ti(1)-Fe(3) katalizörünün sülfidasyon sonrası EDS analiz sonuçları

Sıcaklık, °C	S/ (Fe+Ti+O) (Kütlesel oran)
250	0,104
500	0,38
600	0,22

Ti(1)-Fe(3) katalizöründe de diğer iki katalizörde olduğu gibi deneysel kükürt tutma kapasiteleri EDS analiz sonuçlarıyla oldukça tutarlı sonuçlar sergilemiştir.

H₂S'ün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda yüksek aktivite sergileyen Ti-Fe katalizörlerinin sülfidasyon deneyleri gerçekleştirilerek sorbent özellikleri incelenmiştir. Bunun sonucunda 200-300°C sıcaklıklarda benzer kükürt tutma kapasitesi sergileyen sorbentlerin sıcaklık artışıyla birlikte kükürt tutma kapasitelerinde önemli artışlar sergiledikleri tespit edilmiştir. Bu artışın sorbent yapısındaki demir oksit ile H₂S'ün reaksiyona girerek oluşturdukları Fe_{1-x}S bileşiğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu düşünce XRD analiz sonuçlarıyla da desteklenmiştir. Ti-Fe sorbentlerindeki demir metali oranının artışı, katalizörlerin kükürt tutma kapasitelerini önemli ölçüde artırdığı görülmüştür. Ayrıca hesaplanan teorik kükürt tutma kapasiteleri özellikle yüksek sıcaklıkta elde edilen deneysel kükürt tutma kapasiteleriyle oldukça yaklaşık sonuçlar sergilemiştir. Reaksiyon sonrası gerçekleştirilen EDS analizleri de deneysel sonuçlarla tutarlılık göstermiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada H_2S 'ün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda kullanılmak üzere kompleksleştirme yöntemiyle TiO_2 , Fe_2O_3 , eşmolar Ti-Fe, Ti-Cr ve Ti-Zr, farklı molar oranlarda (1/3 ve 3/1) Ti-Fe katalizörleriyle üç metalli Ti-Fe-Zr katalizörü sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla azot adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, XPS, SEM, EDS, TPR ve piridin adsorplanmış numunelerin FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Sentez ve karakterizasyon işlemi gerçekleştirilen katalizörlerin H_2S 'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonundaki aktiviteleri dolgu 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, XPS, EDS analizleriyle katalitik aktivite sonuçları yorumlanmaya çalışılmıştır. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Katalizörlerin gerçekleştirilen azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonucunda genel anlamda yapısında mezogözenekler içeren katılara ait bir izoterm olan IV. Tip izoterm davranışı sergiledikleri gözlenmiştir. Katalizörlerin ortalama gözenek çapları dikkate alındığında, sonuçların mezogözenek bölgesinde olduğu tespit edilmiştir.
- Sentezlenen katalizörlerin yüzey alanları dikkate alındığında en yüksek yüzey alanına sahip katalizörlerin Ti-Zr ($169 \text{ m}^2/\text{g}$) ve Ti-Fe-Zr ($102 \text{ m}^2/\text{g}$) olduğu belirlenmiştir. Bu durumun sentez sırasında kullanılan zirkonyumun klorür tuzundan kaynaklandığı düşünülmektedir.
- TiO_2 katalizörünün XRD analizi sonucunda yapıda ağırlıklı olarak rutile fazı gözlenirken anatase fazının da olduğu görülmüştür. Fe_2O_3 katalizörünün kristal yapısını ise α - Fe_2O_3 (Hematite) bileşiği oluşturmuştur.
- Eşmolar Ti-Fe katalizörünün kristal yapısının ağırlıklı olarak kompleks bir bileşik olan Fe_2TiO_5 bileşiğinden olduğu belirlenmiştir. Katalizör yapısındaki demir metalinin artışı kristal yapıda α - Fe_2O_3 (Hematite) bileşiğinin de artışı, titanyum metalinin artışı ise rutile TiO_2 fazının artışına sebep olmuştur.
- Zirkonyum metali kullanılarak hazırlanan Ti-Zr ve Ti-Fe-Zr katalizörlerinde amorf yapı gözlenmiştir.

- EDS analizi, katalizör yapısındaki metallerin yapıya istenilen oranlarda yerleştirildiğini göstermiştir.
- TiO_2 katalizörünün TPR analizi katalizörün zayıf redoks özelliğine sahip olduğunu göstermiştir. Ti-Fe katalizörlerinin TPR analiz sonuçları göz önüne alındığında katalizör yapısına ilave edilen demirin, katalizörlerin redoks özelliğini geliştirdiği görülmüştür.
- Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin piridin adsorplanmış FTIR analizleri sonucunda sentezlenen katalizörlerin asidik karaktere sahip oldukları belirlenmiştir. Fe_2O_3 katalizörünün sadece Lewis asit bölgelerine sahip olduğu görülürken, TiO_2 katalizöründe Bronsted asit bölgesine ait pik tespit edilmiştir. Ti-Fe katalizörlerinin hepsinde hem Lewis hem de Bronsted asit bölgeleri olduğu belirlenmiştir. Sadece TiO_2 ve sadece Fe_2O_3 katalizörlerine ait FTIR sonuçları dikkate alındığında Ti-Fe katalizörlerinde Bronsted asiditesinin ise TiO_2 'den kaynaklandığı düşünülmüştür. Katalizör yapısındaki demir oranının artışı 1446 ve 1610 cm^{-1} dalga boyundaki Lewis asit bölgesine ait pikin şiddetinde artışa neden olmuştur.
- Hazırlanan katalizörlerin XPS analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçların XRD analizleriyle tutarlı olduğu gözlenmiştir. Ti-Fe katalizörünün XPS analizi sonucunda yüzeyde Ti^{+4} (TiO_2) ve Fe^{+3} (Fe_2O_3) değerlikli bileşiklerine ait pikler gözlenirken, Ti-Cr ve Ti-Zr katalizörlerinde Ti^{+4} 'ün (TiO_2) yanı sıra Cr^{+3} (Cr_2O_3) ve Zr^{+4} (ZrO_2) değerlikli yapılara ait pikler gözlenmiştir. XPS analiziyle metallerin katalizör yüzeyindeki atomik oranları da tespit edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, XPS sonucu elde edilen metal oranlarının sentez çözeltisinde kullanılan ve yapıya yüklenmek istenilen oranlarla tutarlı olduğu görülmüştür.
- Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin aktivite çalışmaları farklı sıcaklık ve $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ oranlarında gerçekleştirilmiştir. Bütün katalizörlerin 250°C sıcaklık ve $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$: 0,5 şartlarında % 100 H_2S dönüşümü sergiledikleri gözlenmiştir.
- Sentezlenen katalizörlerden Ti-Fe katalizörleri çalışma şartları göz önüne alındığında en yüksek aktiviteyi sergileyen katalizörler olarak ön plana çıkmışlardır. Eşmolar Ti-Fe ve Ti(1)-Fe(3) katalizörleri 200°C sıcaklıkta % 100 H_2S dönüşümü ve elementel kükürt seçiciliği sergileyerek oldukça iyi katalitik aktivite göstermişlerdir.

- Gaz karışımındaki oksijen gazının artışı katalizörlerin elementel kükürt seçiciliğini azaltmıştır. Elementel kükürt seçiciliğindeki azalma, sıcaklık artışıyla daha keskin bir hal almıştır. Bu durumun, sıcaklık artışıyla birlikte kükürdün oksidasyon reaksiyonunun daha aktif hale gelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.
- En yüksek katalitik aktiviteyi sergileyen Ti-Fe katalizörlerinin redoks özelliği sergilediği ve asidik karakterde katalizörler olduğu tespit edilmiştir.
- Eşmolar Ti-Fe katalizörüyle 250°C sıcaklık ve O₂/H₂S:1 şartlarında uzun ömürlülük testi gerçekleştirilmiştir. 1250 dakika boyunca katalizör % 100 H₂S dönüşümü sergilemiştir. Deney sonu zamanı dikkate alındığında elementel kükürt seçiciliği yaklaşık % 68 olarak elde edilmiştir.
- 3 metalli katalizörlerden Ti-Fe-Zr katalizörü çalışılan bütün sıcaklıklarda % 100 H₂S dönüşümü sergilemiştir. Eşmolar Ti-Fe-Zr katalizörü iki metalli katalizör olan eşmolar Ti-Zr katalizörüyle kıyaslandığında seçici oksidasyon reaksiyonunda daha yüksek aktivite sergilemiştir. Bu duruma, yapıya eklendiğinde katalizörün redoks özelliğini ve asiditesini geliştirdiği görülen demir metalinin etkisinin olduğu düşünülmektedir.
- H₂S'ün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda yüksek aktivite sergileyen Ti-Fe katalizörlerinin yüksek sıcaklıkta (500-600°C) sorbent özellikleri incelenmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışma sonucunda sorbentlerin sıcaklık artışıyla birlikte kükürt tutma kapasitelerinde önemli artışlar sergiledikleri tespit edilmiştir. Ti-Fe sorbentlerindeki demir metalinin artışının katalizörlerin kükürt tutma kapasitelerini önemli ölçüde artırdığı görülmüştür.

Özellikle petrol rafinerileri ve kömür gazlaştırma proseslerinden yan ürün olarak ortaya çıkan H₂S gazı Claus proseslerinde tam olarak giderilememektedir. Seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunun gerçekleştiği seçici oksidasyon reaktörleriyle H₂S dönüşümü artırılmaktadır. Buradaki en önemli unsur seçici oksidasyon reaksiyonunda yüksek aktivite ve karalılık gösteren katalizörlerin geliştirilmesidir. Gerçekleştirilen çalışmada özellikle Ti-Fe katalizörlerinin oldukça umut vadeden katalizörler olduğu ortaya konmuştur.

H₂S'ün seçici katalitik oksidasyonu ile ilgili gerçekleştirilecek çalışmalara bazı öneriler getirilebilir.

- Petrol rafinerilerinden ayrılan gaz karışımının içerisinde H_2S gazının yanı sıra CO , CO_2 , su buharı, NH_3 vb. bileşikler bulunmaktadır. Dolayısıyla, laboratuvar ortamında bu gazları içeren bir gaz karışımı hazırlanarak katalizör aktivitesi gerçek şartlar altında test edilebilir.
- Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda H_2S gazının toplam gaz akış hızına oranı % 1 olarak belirlenmiştir. Claus proseslerinde katalitik reaktörleri dönüşmeden terk eden H_2S gazının % 3–4 olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla deneysel çalışmalar daha yüksek konsantrasyonda H_2S gazı kullanılarak gerçekleştirilebilir.
- Çalışma kapsamında hazırlanan katalizörlerden yüksek aktivite sağlanamayanlar bir destek maddesi üzerine yüklenerek hazırlanabilir ve reaksiyon sisteminde test edilebilirler.

KAYNAKLAR

1. Kirk-Otmer. (1992). *Encyclopedia of Chemical Technology* (4.Basım). New York: John Wiley & Sons Inc., 115-213.
2. Gamson, B.W., Elkins R.H. (1953). Sulfur from hydrogen sulfide. *Chemical Engineering Progress*, 4, 203–215.
3. Opekar, P.C., Goar, B.G. (1966). This computer program optimizes sulfur plant design and operation. *Hydrocarbon Processing*, 181–185.
4. Mokhatab, S., Poe, W.A. (2012). *Handbook of natural gas transmission and processing* (2.Basım). Oxford: Gulf Professional Publishing, 295.
5. Kohl, A.L., Nielsen, R.B. (1997). *Gas Purification* (5.Basım). Texas: Gulf Publishing Company, 708–711.
6. Shin, M.Y., Park, D.W., Chung, J.S. (2000). Vanadium-containing catalysts for the selective oxidation of H₂S to elemental sulfur in the presence of excess water. *Catalysis Today*, 63, 405–411.
7. Shin, M.Y., Nam, C.M, Park, D.W., Chung, J.S. (2001). Selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over VO_x/SiO₂ and V₂O₅ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 211, 213–225.
8. Shin, M.Y., Park, D.W., Chung, J.S. (2001). Development of vanadium-based mixed oxide catalysts for selective oxidation of H₂S to sulfur. *Applied Catalysis B: Environmental*, 30, 409–419.
9. Eslek, D.D., Yasyerli, S. (2009). Selectivity and stability enhancement of iron oxide catalyst by ceria incorporation for selective oxidation of H₂S to sulfur. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 5223–5229.
10. Li, K.T., Yen, C.S., Shyu N.S. (1997). Mixed-metal oxide catalysts containing iron for selective oxidation of hydrogen sulfide to sulfur. *Applied Catalysis A: General*, 156, 117–130.
11. Zhang, X., Dou, G., Wang, Z., Li, L., Wang, Y., Wang, H., Hao, Z. (2013). Selective catalytic oxidation of H₂S over iron oxide supported on alumina-intercalated laponite clay catalysts. *Journal of Hazardous Materials*, 260, 104–111.
12. Zhao, H., Bennici, S., Shen, J., Auroux, A. (2009). The influence of the preparation method on the structural, acidic and redox properties of V₂O₅-TiO₂/SO₄⁻² catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 356, 121–128.
13. Zhu, H., Qin, Z., Shan, W., Shen, W., Wang, J. (2004). Pd/CeO₂-TiO₂ catalyst for CO oxidation at low temperature: A TPR study with H₂ and CO as reducing agents. *Journal of Catalysis*, 225, 267–277.

14. Neri, G., Rizzo, G., Galvagno, S., Loiacono, G., Donato, A., Mussolini, M.G., Pietropaolo, R., Rombi, E. (2004). Sol-gel synthesis, characterization and catalytic properties of Fe-Ti mixed oxides. *Applied Catalysis A: General*, 274, 243–251.
15. Imagawa, H., Tanaka, T., Takahashi, N., Matsunaga, S., Suda, A., Shinjoh, H. (2007). Synthesis and characterization of Al_2O_3 and $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ nano-composite as a support for NO_x storage-reduction catalyst. *Journal of Catalysis*, 251, 315–320.
16. Xu, B.Q., Yamaguchi, T., Tanabe, K. (1990). Characteristic action of zirconium dioxide in the decomposition of alkylamines, *Applied Catalysis*, 64, 41–54.
17. Zhang, Y., Zhu, X., Shen, K., Xu, H., Sun, K., Zhou, C. (2012). Influence of ceria modification on the properties of $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ supported V_2O_5 catalysts for selective catalytic reduction of NO by NH_3 . *Journal of Colloid and Interface Science*, 376, 233–238.
18. 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 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 16, 235–243.
19. Kim, M., Ju, W.D., Kim, K.H., Park, D.W., Hong, S.S. (2006). Selective oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur and ammonium thiosulfate using VO_x/TiO_2 catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 159, 225–228.
20. 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.
21. 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.
22. Bineesh, K.V., Kim, S.Y., Cho, H.J., Park, D.W. (2010). Synthesis of metal-oxide pillared montmorillonite clay for the selective catalytic oxidation of H_2S . *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16, 593–597.
23. 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.
24. 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.
25. Laperdrix, E., Costentin, A., Saur, O., Lavalley, J.C., Nedez, C., Poncet, S.S., Nougayrede, J. (2000). Selective Oxidation of H_2S over $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$: Identification and role of the sulfurated species formed on the catalyst during the reaction. *Journal of Catalysis*, 189, 63–69.

26. Nguyen , P., Edouard , D., Nhut, J.M., Ledoux , M.J., Pham , C., Huu, C.P. (2007). High thermal conductive β -SiC for selective oxidation of H_2S : A new support for exothermal reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 76, 300–310.
27. Jung, S.J., Kim, M.H., Chung, J. K., Moon, M. J., Chung, J.S., Park, D.W., Woo, H.C. (2003). Catalytic oxidation of H_2S to elemental sulfur over mesoporous Nb/Fe mixed oxides. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 146, 621–624.
28. Keller, N., Huu, C.P, Crouzet , C., Ledoux, M.J, Poncet, S.S., Nougayrede, J.B, Bousquet, J. (1999). Direct oxidation of H_2S into S. New catalysts and processes based on SiC support. *Catalysis Today*, 53, 535–542.
29. Keller, N., Huu, C.P, Ledoux, M.J,” Continuous process for selective oxidation of H_2S over SiC-supported iron catalysts into elemental sulfur above its dewpoint”, *Applied Catalysis A: General*, 217: 205–217, 2001.
30. 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.
31. 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-gas over SiC supported NiS_2 catalyst. *Catalysis Today*, 61, 157–163.
32. Ledoux, M.J, Huua, C.P., Keller, N., Nougayrède, J.B., Poncet, S.S., Bousquet, J. (2000). Silicon carbide supported NiS_2 catalyst for the selective oxidation of H_2S in Claus tail-gas. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 130, 2891–2896.
33. Laperdrix, E., Costentin, A., Nguyen, N., Studer, F.,Lavalley, J.C. (2000). Study of H_2S selective oxidation on new model catalysts influence of composition. *Catalysis Today*, 61, 149–155.
34. Nhut , J.M.,Vieira, R., Keller, N.,Huu, C.P.,Boll, W., Ledoux, M.J. (2002). Carbon composite-based catalysts: new perspectives for low-temperature H_2S removal. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 143, 983–991.
35. Davydov, A.A., Marshneva, V.I., Shepotko, M.L. (2003). Metal oxides in hydrogen sulfide oxidation by oxygen and sulfur dioxide I. The comparison study of the catalytic activity. Mechanism of the interactions between H_2S and SO_2 on some oxides. *Applied Catalysis A: General*, 244, 93–100.
36. Ledoux, M.J., Huu, C.P. (2005). Carbon nanostructures with macroscopic shaping for catalytic applications. *Catalysis Today*, 102–103, 2–14.
37. Yasyerli, S., Dogu, G., Ar, İ., Dogu, T. (2004). Dynamic analysis of removal and selective oxidation of H_2S to elemental sulfur over Cu–V and Cu–V–Mo mixed oxides in a fixed bed reactor. *Chemical Engineering Science*, 59, 4001 – 4009.
38. Lee, J.D., Park, N.K., Han, K.B.,Ryu, S.O., Lee, T.J. (2006). Influence of reducing power on selective oxidation of H_2S over V_2O_5 catalyst in IGCC system. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 159, 25–28.

39. Brazhnyk, D.V., Zaitsev, Y.P., Bacherikova, I.V., Zazhigalov, V.A., Stoch, J., Kowal, A. (2007). Oxidation of H₂S on activated carbon KAU and influence of the surface state. *Applied Catalysis B: Environmental*, 70, 557–566.
40. Yasyerli, S., Dogu, G., Dogu, T. (2006). Selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over Ce–V mixed oxide and CeO₂ catalysts prepared by the complexation technique. *Catalysis Today*, 117, 271–278.
41. Kersen, Ü., Keiski, R.L. (2009). Preliminary study on the selective oxidation of H₂S over LaVO₄ and Fe₂(MoO₄)₃ oxides, produced by a solvothermal method”, *Catalysis Communications*, 10, 1039–1042.
42. Bineesh, K.V., Kim, S.Y., Jermy, B.R., Park, D.W. (2009). Synthesis, characterization and catalytic performance of vanadia-doped delaminated zirconia-pillared montmorillonite clay for the selective catalytic oxidation of hydrogen sulfide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 308, 150–158.
43. Soriano, M.D., Jimenez, J.J., Concepcion, P., Lopez, A.J., Castellon, E.R., Nieto, J.M.L. (2009). Selective oxidation of H₂S to sulfur over vanadia supported on mesoporous zirconium phosphate heterostructure. *Applied Catalysis B: Environmental*, 92, 271–279.
44. Bineesh, K.V., Kim, M., Lee, G.H., Selvaraj, M., Park, D.W. (2013). Catalytic performance of vanadia-doped alumina-pillared clay for selective oxidation of H₂S. *Applied Clay Science*, 74, 127–134.
45. Marcilly, C., Courty, P., Delmon, B. (1970). Preparation of highly dispersed mixed oxides and oxide solid solutions by pyrolysis of amorphous precursors. *Journal of the American Ceramic Society*, 53, 56–57.
46. Yasyerli, S., Dogu, G., Ar, I. (2001). Activities of copper oxide and Cu–V and Cu–Mo mixed oxides for H₂S removal in the presence and absence of hydrogen and predictions of a deactivation model. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40, 5206–5214.
47. 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.
48. Lowell, S., Shield, J. (1984). *Powder surface area and porosity* (2. Basım), New York: Chapman and Hall, 11–14.
49. Sing, K.S.W., Haul, R.A.W., Pierotti, R.A., Siemieniewska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57, 603–619.
50. Güçbilmez, Y. (2010). MCM–41 ve MCM–48 türü katalizörlerin üretimi ve karakterizasyonu. *Journal of Engineering and Architecture Faculty of Eskişehir Osmangazi University*, 23, 63–81.

51. Gopinath, R., Lingaiah, N., Babu, N.S., Suryanarayana, I., Prasad, P.S.S., Obuchi, A. (2004). A highly active low Pd content catalyst synthesized by deposition-precipitation method for hydrodechlorination of chlorobenzene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 223, 289–293.
52. Smith, D.K., Mrose, M.E., Berry, L.G., Bayliss, P. (1974). *Selected Powder Diffraction Data for Minerals* (1.Basım) , Pennsylvania: Joint committee on powder diffraction standards.
53. Xiaoyuan, J., Guanghui ,D., Liping, L., Yingxu, C., Xiaoming, Z. (2004). Catalytic activities of CuO/TiO₂ and CuO-ZrO₂/TiO₂ in NO + CO reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 218, 187–195.
54. Liao, S.J., Chen, T., Miao, C.X., Yang, W.M., Xie, Z.K., Chen, Q.L. (2008). Effect of TiO₂ on the structure and catalytic behavior of iron-potassium oxide catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. *Catalysis Communications*, 9, 1817–1821.
55. Carmona, A.R., Soriano, M.D., Nieto, J.M.L, Jones, D.J., Jiménez, J.J., López, A.J., Castellón, E.R. (2013). Iron-containing SBA-15 as catalyst for partial oxidation of hydrogen sulfide. *Catalysis Today*, 210, 117– 123.
56. Pereira, C.A.S., Gonzales, E.A.U. (2014). Reduction of NO with CO on CuO or Fe₂O₃ catalysts supported on TiO₂ in the presence of O₂, SO₂ and water steam. *Fuel*, 118, 137-147.
57. Corbella, B.M., Palacios, J.M. (2007). Titania-supported iron oxide as oxygen carrier for chemical-looping combustion of methane. *Fuel*, 86, 113–122.
58. Ilieva, L.I., Andreeva, D.H. (1195). Investigation of the chromium oxide system by means of temperature-programmed reduction. *Thermochimica Acta*, 265, 223-231.
59. Ayari, F., Mhamdi, M., Rodriguez, J.A., Ruiz, A.R.G., Delahay, G., Ghorbel, A. (2012). Ammoxidation ethylene over low and over-exchanged Cr-ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 415-416, 132-140.
60. Zhang, Y., Zhu, X., Shen, K., Xu, H., Sun, K., Zhou, C. (2012). Influence of ceria modification on the properties of TiO₂-ZrO₂ supported V₂O₅ catalysts for selective catalytic reduction of NO by NH₃. *Journal of Colloid and Interface Science*, 376, 233–238.
61. Yaşyerli, S., Aktaş, Ö. (2012). Propanın oksidatif dehidrojenasyonu için doğrudan sentez ve emdirme yöntemleriyle hazırlanmış MCF destekli V-Mo-Nb katalizörleri”, *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 27, 49–58.
62. İnternet:URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fsrdata.nist.gov%2Fxp%2FselEnergyType.aspx&date=2014-04-19>. Son Erişim Tarihi: 19.04.2014.
63. Meyer, B. (1976). The structures of elemental sulfur. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 18, 287–317.

64. Barin, I., Sauert, F., Rhonhof, E.S., Sheng, W.S. (1995). *Thermochemical data of pure substances* (3.Basım), New York: VCH publishers, 640-643, 1403-1427.
65. Perry, R.H., Green, D.W., Maloney, J.O. (1999). *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (7. Basım), New York: McGraw-Hill.
66. Steijns, M., Kopman, P., Nieuwenhuijse, B., Mars, P. (1976). The mechanism of the catalytic oxidation of hydrogen sulfide: III. An electron spin resonance study of the sulfur catalyzed oxidation of hydrogen sulfide. *Journal of Catalysis*, 42, 96–106.
67. Erdik, E. (1993). *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler* (3.Basım), Ankara: Gazi Kitabevi, 82–94, 166.

EKLER

EK-1. Scherrer yasası kullanılarak eşmolar Ti-Fe katalizöründeki Fe_2TiO_5 bileşiğinin kristal boyutunun hesaplanması

Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan eşmolar Ti-Fe katalizörünün yapısında bulunan Fe_2TiO_5 bileşiğinin kristal boyutu Scherrer eşitliğiyle belirlenmiştir.

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

Burada,

L: Kristal boyutu (nm)

$\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ (Dalga boyu)

$n = 0,89$ (Analizde kullanılan cihazlara ve çalışılan numuneye bağlı olan bir sabittir.)

$2\theta = 25,52^\circ$ (XRD deseninde metalin en şiddetli pikine ait kırınım açısıdır.)

$B_{\text{gerçek}} = 0,32^\circ$ (XRD desenindeki metale ait en yüksek pikin yarısının genişliği, “Full width at half maximum”, FWHM)

$$L = \frac{0,89 * \left(\frac{1,5406}{10} \right)}{\left(0,32 * \frac{3,14}{180} \right) * \cos \left(\frac{25,52}{2} * \frac{3,14}{180} \right)}$$

$L = 25,17 \text{ nm}$ (Hesap makinesi radyan modundayken işlemler gerçekleştirilmelidir.)

EK-2. Tek nokta BET yöntemi ile katalizörlerin yüzey alanlarının belirlenmesi

İlk olarak cihazın kalibrasyon işlemi yapılır. Bu işlem için cihaz 1 ml havanın yüzey alan değeri olan $2,84 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine kalibre edilmeye çalışılır. Kalibrasyon işlemi gerçekleştirildikten sonra belirli miktarda alınan numune etüvde kurutulur. Kurutma işlemi gerçekleştirildikten sonra numune kabına yerleştirilir. Numune cihazın "outgas" kısmına ısıtıcı ceket içerisine gözeneklerinin boşalması amacıyla yerleştirilir ve istenilen sıcaklık cihazın üzerinden ayarlanır. Sıvı azot kabı doldurularak cihaza takılır. Numune "outgas" kısmından çıkarılarak ölçümün yapılacağı "sample" kısmına takılır. "sample" haznesine takma- çıkarma işlemi sırasında bir miktar hava girişi olacağından alet ölçüm yapar. Bu işlem bittikten sonra "threshold" düğmesi söner ve "signal" 0.002'ye eşit olur. Tekrar "reset" düğmesine basılır "surface area" değeri sıfıra ayarlanır. "bath" düğmesi "up" a getirilir ve bırakılır. Sıvı azot kabı asansör yardımıyla tekrar yukarıya çıkar ve numune kabın içerisine daldırılır. Bu esnada sistemden geçen $\%30\text{N}_2 + \%70\text{He}$ içeren gaz karışımı numune üzerine adsorbe olur. Bu esnada gaz akış hızının sıfır olduğu rotametreden gözlemlenir. İşlem tamamlandığında sıvı azot kabı kendiliğinden aşağıya iner. Bu esnada, adsorplanan gaz desorplandığından dolayı gaz akış hızı artar. "Surface area" hanesinden numunenin yüzey alanı değeri m^2 olarak okunur. Alınan bu değer numune ağırlığına bölünerek m^2/g olarak yüzey alanı bulunur.

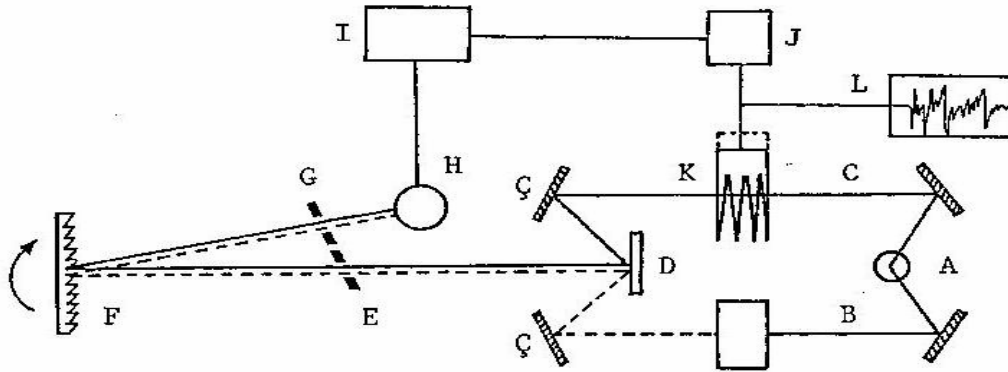


Resim 2.1. Tek nokta BET yüzey alanının belirlendiği Quantachrome Monosorb sorptometre cihazı

EK-3. Çift ışıma demetli ve optik sıfırlayarak kaydedici kırmızı ötesi spektrometresinin (FTIR) elemanları ve çalışma prensibi

Işıma kaynağı (A) dan çıkan ışıma, aynalar tarafından yansıtılarak iki demete ayrılır. Demetlerden biri örnek (B) den geçirilir, diğeri referans (C) olarak kullanılır (veya biri örnek çözeltisi hücresinden, diğeri çözücü hücresinden geçirilir) ve sırasıyla örneğe gelen ışıma demeti ve referans ışıma demeti olarak adlandırılır. Bu tür çift ışıma demetli bir spektrometrede her dalga boyunda iki ışıma demetinin şiddeti arasındaki fark ölçülür. İki ışıma demeti, yansıtıcı aynalar (Ç) yardımıyla demet bir döner (saniyede 10–25 kere) ayna (D) üzerine düşürülür; ayna, örneğe gelen ışıma demetini ve referans ışıma demetini bir yarık (E) yardımıyla monokromatör kırınım ızgarası (F) üzerine alternatif olarak düşürür ve tekrar bir yarık yardımıyla, ışıma demeti, detektör (H) üzerine yansıtılır. Detektöre gelen ışıma frekansı, kırınım ızgarası döndürülerek seçilir ve ekstra frekanslı ışınlar süzülerek atılır. Örnek belli bir frekansta soğurma yaptığı zaman, detektöre alternatif olarak şiddetli bir (referans) ışıma demeti ve zayıf bir (örnekten gelen) ışıma demeti gelir; ışıma demetlerinin şiddetleri arasındaki fark, genliği bu farkla orantılı olan bir alternatif sinyal oluşturur ve böylece detektörden amplifikatöre (I) doğru akan alternatif bir akım elde edilir. Örnek soğurma yapmazsa ışıma demetlerinin şiddetleri aynı olacağından detektörün alacağı bir sinyal de olmayacaktır. Yani bir doğru akım elde edilecek ve amplifikatörde yükseltilemeyecektir. Örnek soğurma yaparsa yükseltilmiş denge dışı sinyali alan amplifikatör, bir servomotor (J) yardımıyla referans ışıma demetinin yolu üzerinde bulunan bir optik attenüatör ü (K) yukarı-aşağı harekete geçirir, böylece iki ışıma demeti arasındaki fark ve dolayısıyla denge dışı sinyal de sıfıra indirilir. Attenüatör, kaydedicinin (L) kalemine bağlanarak, attenüatörün referans ışıma demetinin üzerindeki hareketine bağlı olarak spektrumda soğurma pikleri (bantları) kaydedilir. Soğurma sonucu, yani örneğe gelen ışıma demetinin şiddetinin azaltılmasını sağlar ve kalemde aşağıya inerek soğurmayı kaydeder.

EK-3. (Devam) Çift ışına demetli ve optik sıfırlayarak kaydedici kırmızı ötesi spektrometresinin (FTIR) elemanları ve çalışma prensibi

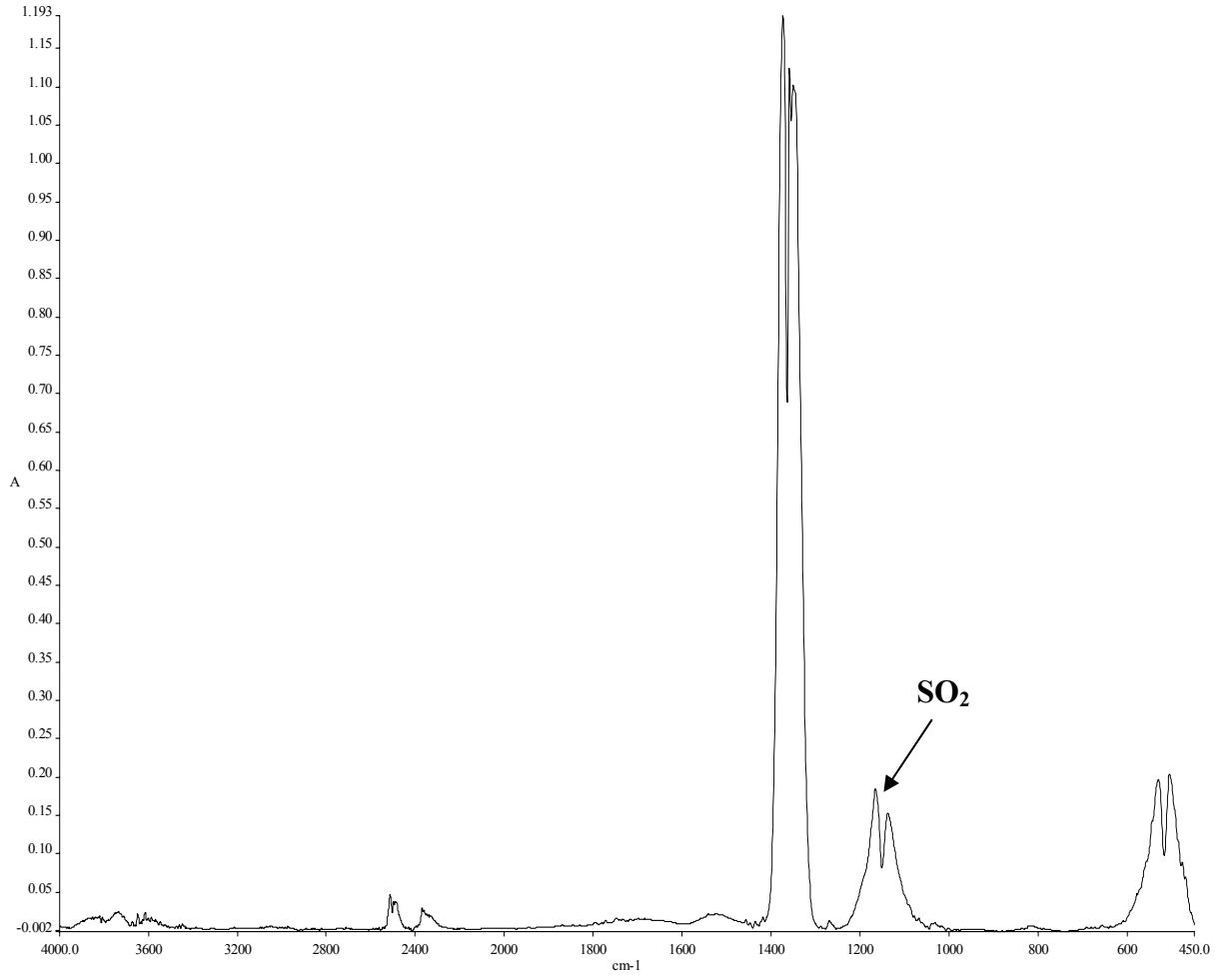


Şekil 3.1.Çift ışına demetli ve optik sıfırlayarak kaydedici kırmızı ötesi spektrometresi.

A: Işıma kaynağı, B: Örnek, C: Referans, Ç: Yansıtıcı aynalar, D: Döner ayna
E: Yarıklık, F: Kırınım Izgarası, G: Yarıklık, H: Detektör, I: Amplifikatör
J: Servomotor, K: Attenüatör, L: Kaydedici

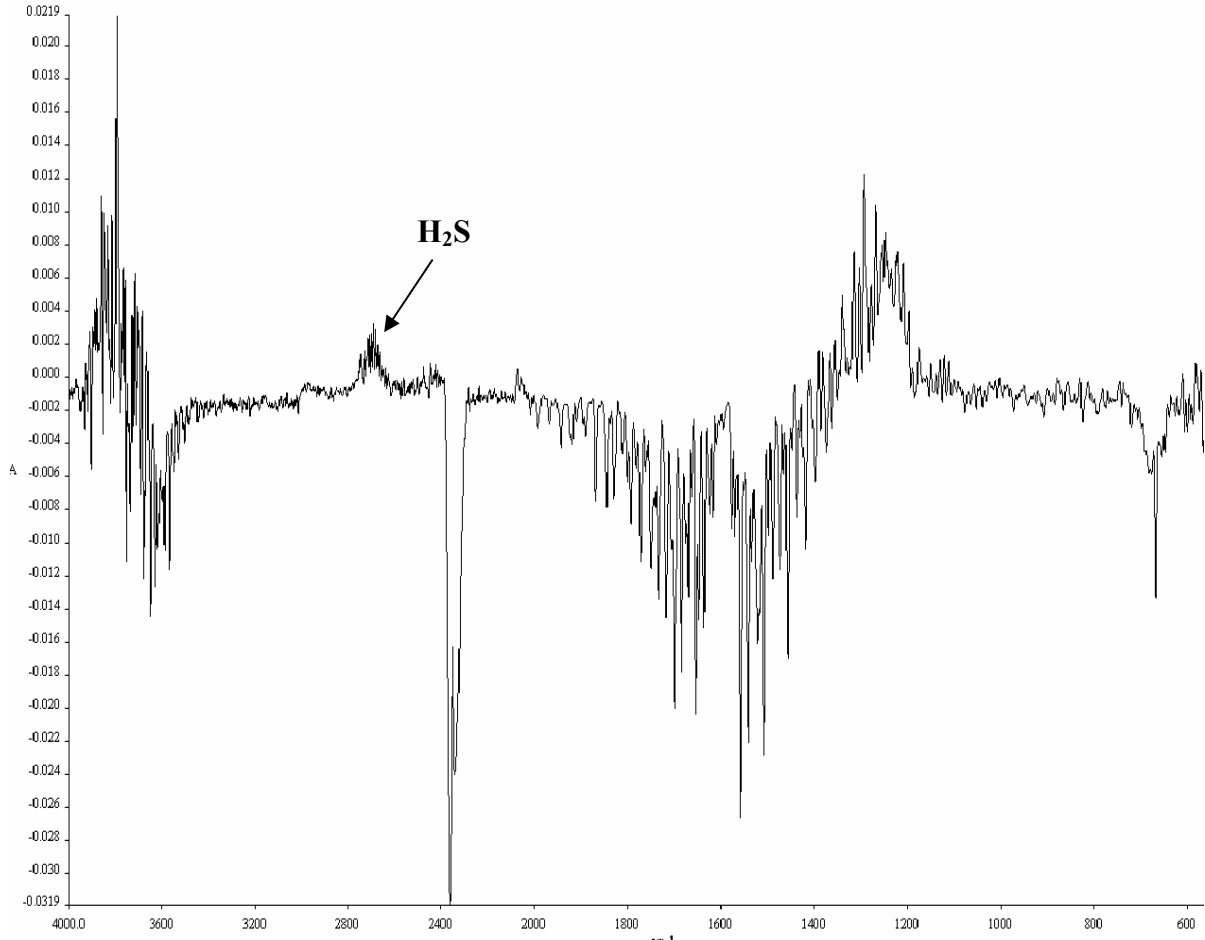
Kırmızı ötesi ışınmasında ise, ışın iki demete ayrılmakta ve demetin biri veya ikisi örnekten geçirilmekte, fakat bir demetin diğerinden daha uzun bir yol izlemesi sağlanmaktadır. İki demetin birleştirilmesi, demetteki her dalga boyu tarafından oluşturulan girişim ağlarının toplamı olan bir girişim ağı verir. İki demet arasındaki fark sistematik olarak değiştirilirse, girişim ağları da değişerek ışın yolları farkına bağlı olarak değişen ve detektörde kaydedilen bir sinyal oluştururlar. Bu amaçla “Michelson Interferometresi” kullanılır ve elde edilen sinyallerin kaydı interferogram olarak adlandırılır; bu nedenle yöntem interferometrik kırmızı ötesi spektrometresi olarak da bilinir. Interferogramın Fourier transformasyonu dönüşümü spektrometreye bağlanmış bir bilgisayarda yapılır ve kırmızı ötesi spektruma benzer şekilde dalga boyuna karşı soğurma kaydedilir. FT kırmızı ötesinin eski yöntemle göre pek çok üstünlüğü vardır. Her dalga boyunu tek tek taramak gerekmediği için spektrum birkaç saniyede kaydedilir. Yarıklık ve prizma kullanılmadığı için duyarlılık değişmeden yüksek ayırmalı bir spektrum elde edilir. Özetle hız ve duyarlılık açısından FT kırmızı ötesinin belirgin bir üstünlüğü olduğunu belirtmek gerekir. Birkaç gram örneğin analizi yapılabilir. Spektrum dijital bir şekilde de kaydedildiğinden bir karışımın analizinde bileşenlerden birinin spektrum verileri karışımın spektrum verilerinden çıkarılarak diğer bileşenlerin spektrum verileri elde edilebilir [67].

EK-4. Reaksiyon sonrası FTIR analizinde gözlenen H_2S , SO_2 ve H_2O bileşiklerine ait örnek FTIR pikleri



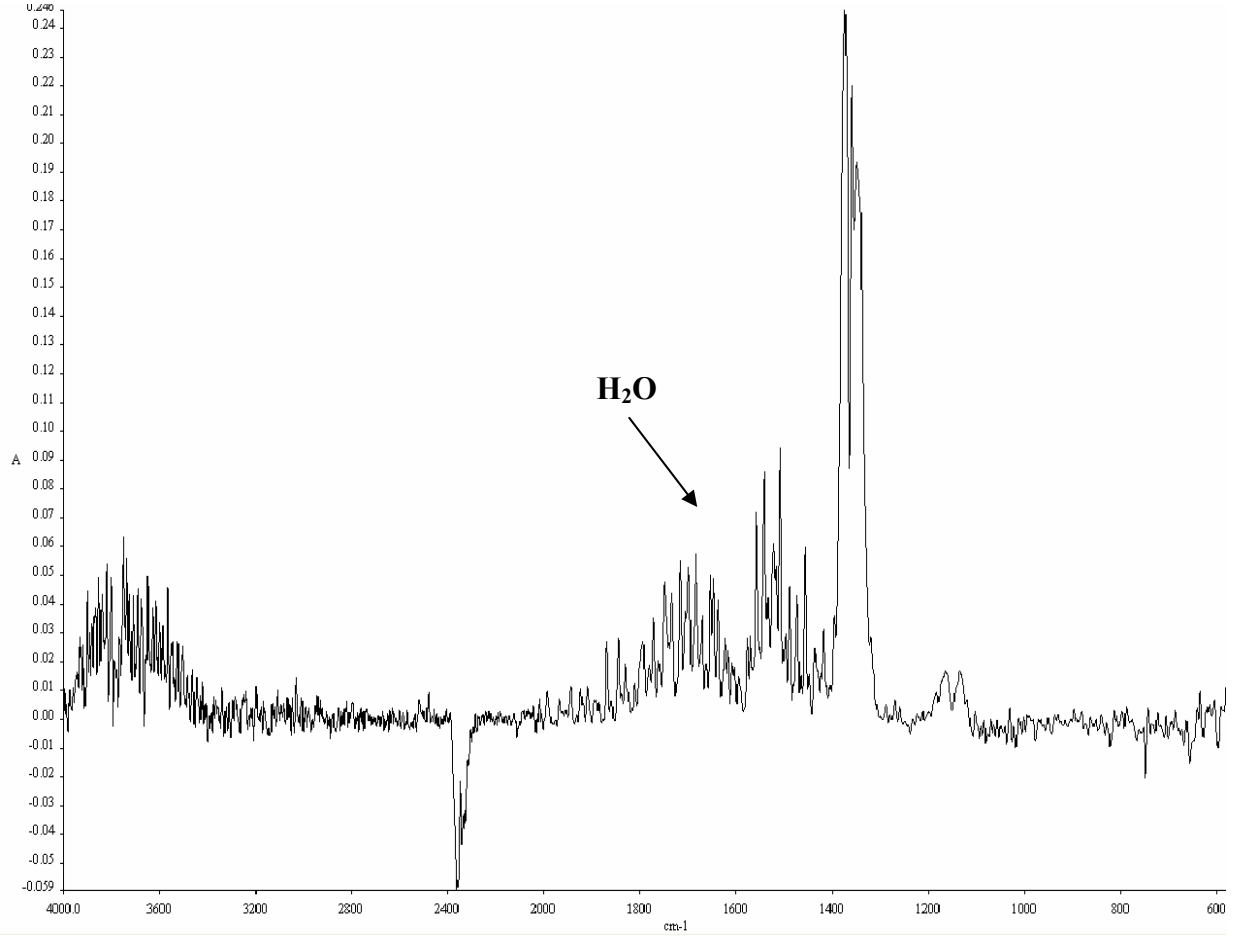
Şekil 4.1. SO_2 bileşiğine ait örnek FTIR piki.

EK-4. (Devam) Reaksiyon sonrası FTIR analizinde gözlenen H_2S , SO_2 ve H_2O bileşiklerine ait örnek FTIR pikleri



Şekil 4.2. H_2S bileşiğine ait örnek FTIR piki.

EK-4. (Devam) Reaksiyon sonrası FTIR analizinde gözlenen H_2S , SO_2 ve H_2O bileşiklerine ait örnek FTIR pikleri



Şekil 4.3. H_2O bileşiğine ait örnek FTIR piki.

EK-5. TiO_2 bileşiğinin rutile ve anatase yapılarına ait XRD kartları [52]

21-1276

d	3.25	1.69	2.49	3.25	TiO_2						
I/I ₁	100	60	50	100	Titanium Oxide	(Rutile)					
Rad. $\text{CuK}\alpha_1$ λ 1.54056 Filter Mono. Dia. Cut off I/I ₁ Diffractometer Ref. National Bureau of Standards, Mono. 25, Sec. 7 (1969)						d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Sys. Tetragonal S.G. $P4_2/\text{mm}$ (136)						3.25	100	110	1.0425	6	411
a_0 4.5933 b_0 c_0 2.9592 α β γ Z 2 D_x 4.250						2.487	50	101	1.0364	6	312
Ref. Ibid.						2.297	8	200	1.0271	4	420
$\epsilon\alpha$ $2V$ D $n\omega\beta$ mp $\epsilon\gamma$ Color Sign						2.188	25	111	0.9703	2	421
No impurity over 0.001%						2.054	10	210	.9644	2	103
						1.6874	60	211	.9438	2	113
						1.6237	20	220	.9072	4	402
						1.4797	10	002	.9009	4	510
						1.4528	10	310	.8892	8	213
						1.4243	2	221	.8774	8	431
						1.3598	20	301	.8738	8	332
						1.3465	12	112	.8437	6	422
						1.3041	2	311	.8292	8	303
						1.2441	4	202	.8196	12	521
						1.2006	2	212	.8120	2	440
						1.1702	6	321	.7877	2	530
						1.1483	4	400			
						1.1143	2	410			
						1.0936	8	222			
						1.0827	4	330			

Resim 5.1. TiO_2 bileşiğinin rutile yapısına ait XRD kartı

21-1272

d	3.52	1.89	2.38	3.52	TiO_2						
I/I ₁	100	35	20	100	Titanium Oxide	(Anatase)					
Rad. $\text{CuK}\alpha_1$ λ 1.54056 Filter Mono. Dia. Cut off I/I ₁ Diffractometer Ref. National Bureau of Standards, Mono. 25, Sec. 7 (1969)						d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Sys. Tetragonal S.G. $I4_1/\text{amd}$ (141)						3.52	100	101	1.0436	4	321
a_0 3.7852 b_0 c_0 9.5139 α β γ Z 4 D_x 3.893						2.431	10	103	1.0182	2	109
Ref. Ibid.						2.378	20	004	1.0070	2	208
$\epsilon\alpha$ $2V$ D $n\omega\beta$ mp $\epsilon\gamma$ Color Colorless						2.332	10	112	0.9967	2	323
Pattern at 25°C						1.892	35	200	.9555	4	316
						1.6999	20	105	.9464	4	400
						1.6665	20	211	.9246	<2	307
						1.4930	4	213	.9192	2	325
						1.4808	14	204	.9138	2	411
						1.3641	6	116	.8966	4	219,1110
						1.3378	6	220	.8890	2	228
						1.2795	<2	107	.8819	<2	413
						1.2649	10	215	.8793	2	404
						1.2509	4	301	.8464	2	420
						1.1894	<2	008	.8308	<2	327
						1.1725	2	303	.8268	4	415
						1.1664	6	224	.8102	2	309
						1.1608	4	312	.7974	4	424
						1.0600	2	217	.7928	2	0012
						1.0517	4	305			

Resim 5.2. TiO_2 bileşiğinin anatase yapısına ait XRD kartı

EK-6. α -Fe₂O₃ (Hematite) ve Fe₂TiO₅ (Pseudobrookite) bileşiklerine ait XRD kartları [52]

13-534 MAJOR CORRECTION											
d	2.69	1.69	2.51	3.66	α -Fe ₂ O ₃						
I/I ₁	100	60	50	25	IRON OXIDE	(HEMATITE)					
Rad. CoK α λ 1.7902 Filter - Dia. 114.6MM						d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Cut off I/I ₁ MOLL RECORDING MICROPHOTOMETER						3.66	25	012	1.102	14	226
Ref. ARAVINDAKSHAN AND ALI, COUNCIL OF SCI. AND INDUST. RES., CENTRAL FUEL RESEARCH INSTITUTE, BHAT, INDIA.						2.69	100	104	1.076	2	042
Sys. RHOMBOHEDRAL S.G. R3c (167)						2.51	50	110	1.055	18	2110
a ₀ 5.0340 b ₀ 13.752 A C						2.285	2	006	1.042	2	1112
a B y Z 6 Dx 5.271						2.201	30	113	1.038	2	404
Ref. KASTALSKY ET AL., AUST. J. CHEM., 21 1061 (1968)						2.070	2	202	0.9890	10	232,318
ξ a 2.94 nωβ 3.22 ξ γ Sign -						1.838	40	024	.9715	2	229
2V 5.26 D 5.26 mp 1350-1360 Color DEEP-BROWN						1.690	60	116	.9601	18	324
Ref. IBID., DANA'S SYSTEM OF MINERALOGY, 7TH ED.						1.634	4	211	.9578	6	0114
						1.596	16	018	.9512	12	140,0213
						1.484	35	214	.9314	6	413
						1.452	35	300	.9204	6	048
						1.349	4	208	.9080	25	1310
						1.310	20	1010,119			
						1.258	8	220			
						1.226	2	036			
						1.213	4	223			
						1.189	8	128			
						1.162	10	0210			
						1.141	12	134			

Resim 6.1. α -Fe₂O₃ (Hematite) bileşiğine ait XRD kartı

9-182 MINOR CORRECTION											
d	3.48	2.75	4.90	4.90	Fe ₂ TiO ₅	Fe ₂ O ₃ ·TiO ₂					
I/I ₁	100	80	45	45	IRON TITANIUM OXIDE	(PSEUDOBROOKITE)					
Rad. CR,CU λ Filter YES Dia.						d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Cut off I/I ₁						4.902	45	200			
Ref. M.D. KARKHANAVALA, ATOMIC ENERGY ESTABLISHMENT, BOMBAY, INDIA (1958)						3.483	100	220,101			
Sys. ORTHORHOMBIC S.G. Bbmm (63)						2.748	80	230			
a ₀ 9.81 b ₀ 9.95 c ₀ 3.73 A 0.986 C 0.375						2.454	20	301			
a B y Z 4 Dx 4.39						2.402	25	131			
Ref. PAULING, Z. KRIST. 73 97-112 (1930)						2.221	11	240			
ξ a 2.38 nωβ 2.39 ξ γ 2.42 Sign +						2.198	15	321			
2V 50 D 4.39 mp Color DARK BROWN						1.971	25	331			
Ref. DANA'S SYSTEM OF MINERALOGY, 7TH ED. VOL. 1.						1.862	30	002			
SAMPLE PREPARED BY REACTING EQUI-MOLAR QUANTITIES OF Fe ₂ O ₃ AND TiO ₂ AT 1000° FOR 24 HOURS.						1.744	15	022			
						1.663	15	060			
						1.632	20	600			
						1.54	35	232			
						1.49	11	042,402			
						1.42	15	242			
						1.37	9	270			
						1.31	5	701			
						1.30	5	711			
						1.26	7	650			
						1.24	5	062,103			

Resim 6.2. Fe₂TiO₅ (Pseudobrookite) bileşiğine ait XRD kartı

EK-7. Cr_2O_3 (Eskolaite) bileşğine ait XRD kartları [52]

6-0504 MAJOR CORRECTION

d	2.67	2.48	1.67	3.63	(Cr ₂ O ₃) _{10B}	★
I/I ₁	100	95	90	75	CHROMIUM OXIDE (ESKOLAITE)	

Rad. CuKα	λ 1.5405	Filter Ni	d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Dia.	Cut off	Coll.	3.633	75	012	0.9370	12	410
I/I ₁ DIFFRACTOMETER		d corr. abs.?	2.666	100	104	.8957	14	1.3.10
Ref. SWANSON ET AL., NBS CIRCULAR 539 VOL. V (1955)			2.480	95	110	.8883	8	3.0.12
			2.264	12	006	.8658	25	416
			2.176	40	113	.8425	8	4.0.10
Syn. HEXAGONAL (RHOMB.)	S.G. R $\bar{3}c$ (167)		2.048	10	202	.8331	12	1.0.16
a ₀ 4.954 b ₀	c ₀ 13.584 Å	C 2.742	1.8156	40	024	.8263	10	330
a β	γ	Z 6	1.672	90	116	.7977	16	3.2.10
Ref. B.D.			1.579	14	122			
			1.465	25	214			
ε α	n ω β	ξ γ	Sign	1.4314	40	300		
2V	Dx5.23 mp	Color		1.2961	20	1.0.10		
Ref.				1.2398	18	220		
				1.2101	8	306		
SAMPLE FROM JOHNSON, MATTHEY AND CO. LTD.				1.1731	14	128, 312		
SPECT. ANAL.: <0.001 % Ca, Mg; <0.0001 % Si, Cu.				1.1488	10	0.2.10		
X-RAY PATTERN AT 26°C. Fe ₂ O ₃ STRUCTURE TYPE.				1.1239	10	134		
				1.0874	18	226		
				1.0422	16	2.1.10		
				0.9462	14	324		

Resim 7.1. . Cr_2O_3 (Eskolaite) bileşğine ait XRD kartı

EK-8. Ti(1)-Fe(3), Ti(3)-Fe(1) ve Ti-Fe-Zr katalizörlerinin XPS analiz sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması

Çizelge 8.1. Ti(1)-Fe(3) katalizörünün Ti bölgesi XPS analizi sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması

Katalizör	Değerlik	Bağlanma Enerjisi, eV			
		Ti 2p ^{1/2}	Ti 2p ^{3/2}	Ti 3p	Ti 3s
Ti bölgesi numune	+4	465	459	38	---
	+3	----	----	----	63
Ti bölgesi Literatür [62]	+4	464,7	459	37,5	---
	+3	----	----	---	61

Çizelge 8.2. Ti(1)-Fe(3) katalizörünün Fe bölgesi XPS analizi sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması

Katalizör	Değerlik	Bağlanma Enerjisi, eV				
		Fe 2p ^{1/2}	Fe 2p ^{3/2}	Fe 3p	Fe 2s	Fe 3s
Fe bölgesi numune	+3	725	712	56	847	94
Fe bölgesi Literatür [62]	+3	724	711,6	55,8	849	94

Çizelge 8.3. Ti(3)-Fe(1) katalizörünün Ti bölgesi XPS analizi sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması

Katalizör	Değerlik	Bağlanma Enerjisi, eV			
		Ti 2p ^{1/2}	Ti 2p ^{3/2}	Ti 3p	Ti 3s
Ti bölgesi numune	+4	464	459	37	---
	+3	----	----	----	63
Ti bölgesi Literatür [62]	+4	464,19	459	37,5	---
	+3	----	----	---	61

EK-8. (Devam) Ti(1)-Fe(3), Ti(3)-Fe(1) ve Ti-Fe-Zr katalizörlerinin XPS analiz sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması

Çizelge 8.4. Ti(3)-Fe(1) katalizörünün Fe bölgesi XPS analizi sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması

Katalizör	Değerlik	Bağlanma Enerjisi, eV				
		Fe 2p ^{1/2}	Fe 2p ^{3/2}	Fe 3p	Fe 2s	Fe 3s
Fe bölgesi numune	+3	725	712	57	847	95
Fe bölgesi Literatür [62]	+3	724	711,6	56,6	849	94

Çizelge 8.5. Ti-Fe-Zr katalizörünün Ti bölgesi XPS analizi sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması

Katalizör	Değerlik	Bağlanma Enerjisi, eV			
		Ti 2p ^{1/2}	Ti 2p ^{3/2}	Ti 3p	Ti 3s
Ti bölgesi numune	+4	464	459	37	---
	+3	----	----	----	---
Ti bölgesi Literatür [62]	+4	464,19	459	37,5	---
	+3	----	----	---	---

Çizelge 8.6. Ti-Fe-Zr katalizörünün Fe bölgesi XPS analizi sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması

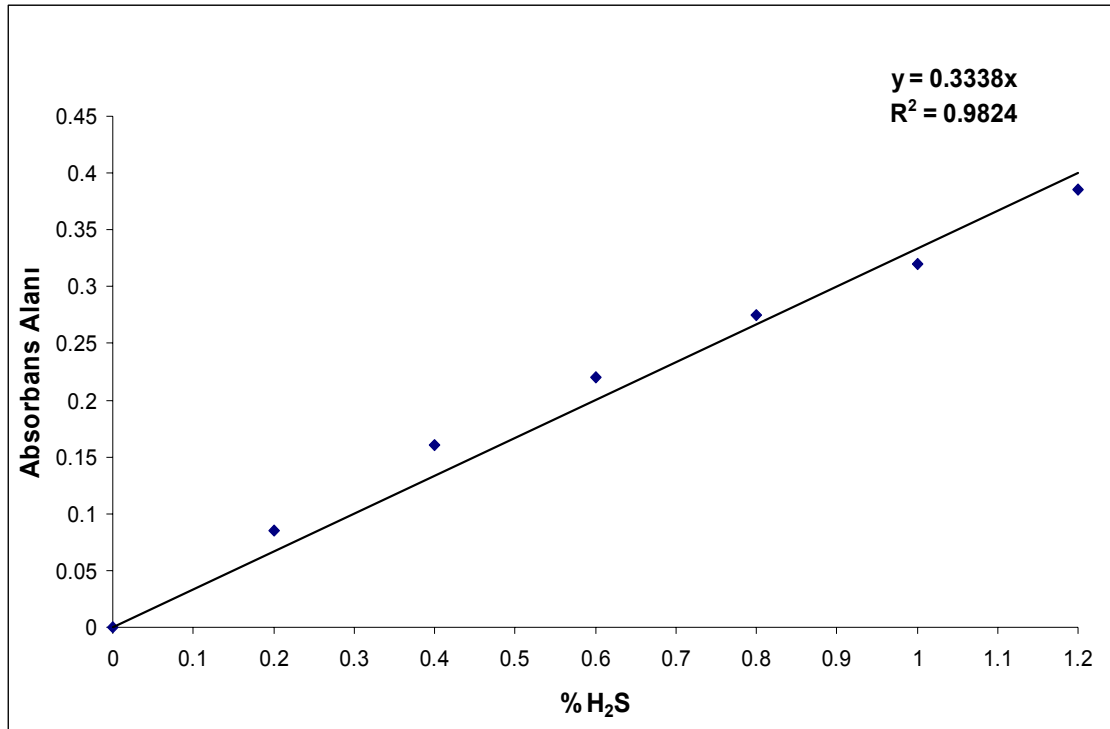
Katalizör	Değerlik	Bağlanma Enerjisi, eV				
		Fe 2p ^{1/2}	Fe 2p ^{3/2}	Fe 3p	Fe 2s	Fe 3s
Fe bölgesi numune	+3	725	712	57	847	96
Fe bölgesi Literatür [62]	+3	724	711,6	56,6	849	94

EK-8. (Devam) Ti(1)-Fe(3), Ti(3)-Fe(1) ve Ti-Fe-Zr katalizörlerinin XPS analiz sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması

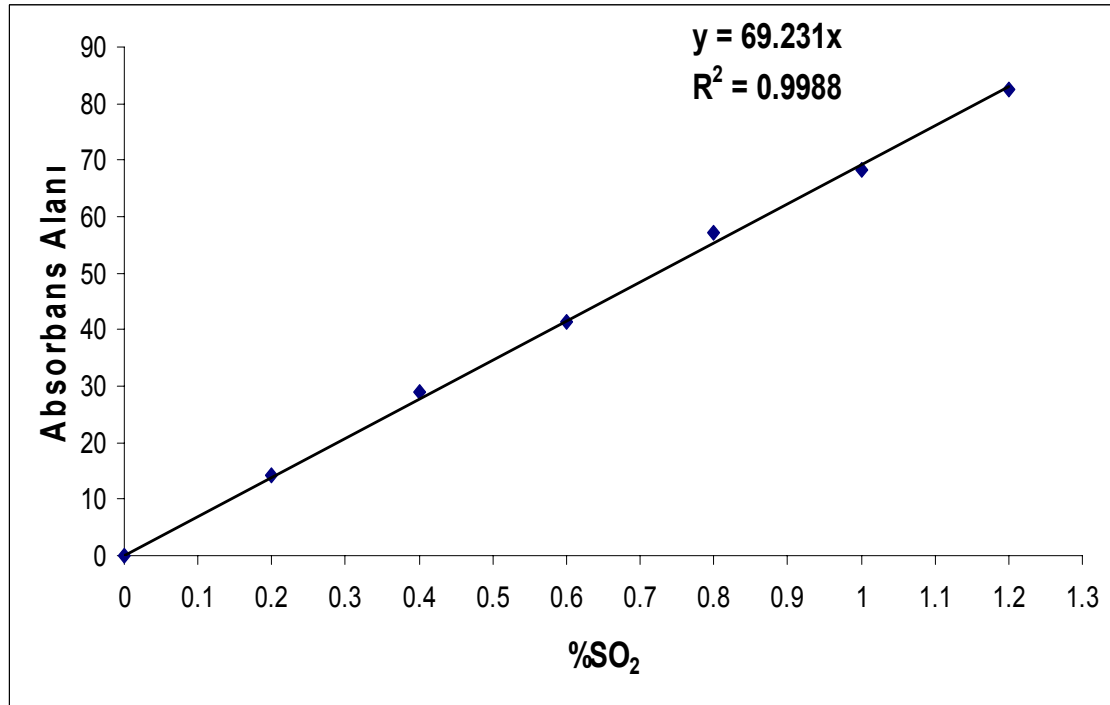
Çizelge 8.7. Ti-Fe-Zr katalizörünün Zr bölgesi XPS analizi sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması

Katalizör	Değerlik	Bağlanma Enerjisi, eV				
		Zr 3s	Zr 3p ^{1/2}	Zr 3p ^{3/2}	Zr 3d ^{5/2}	Zr 4p ^{3/2}
Zr bölgesi numune	+4	433	347	333	183	31
Zr bölgesi Literatür [62]	+4	432,7	347	332,5	183	30,3

EK-9. H₂S ve SO₂ gazlarının kalibrasyon grafikleri

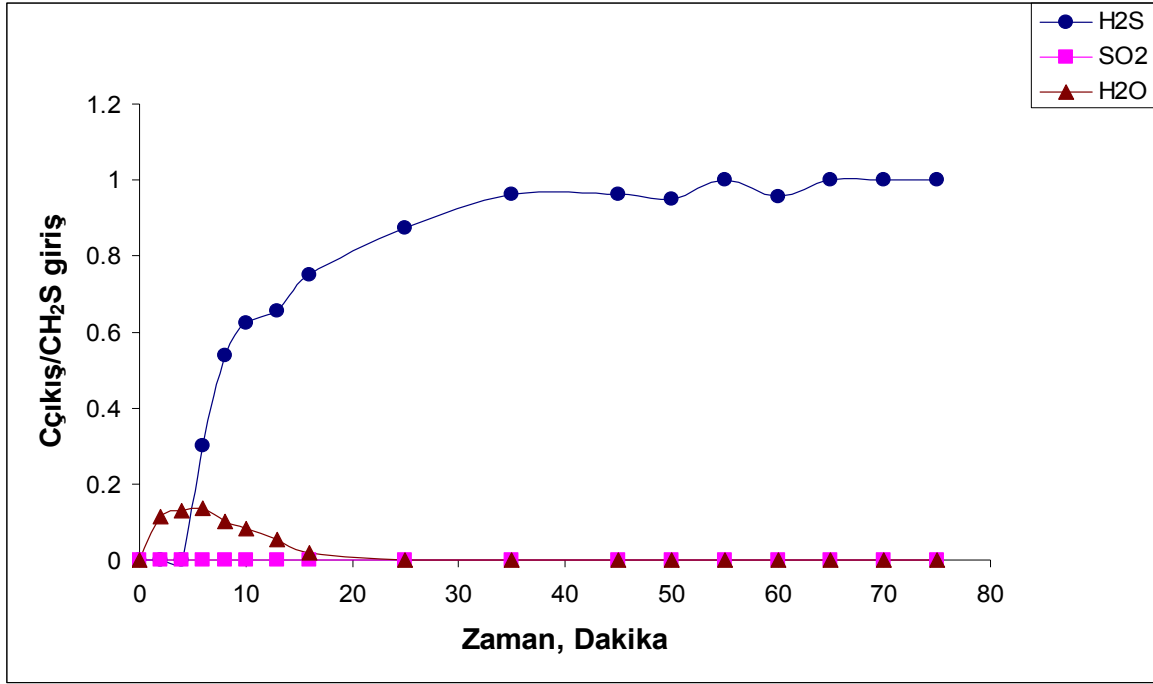


Şekil 9.1. H₂S gazının kalibrasyon grafiği

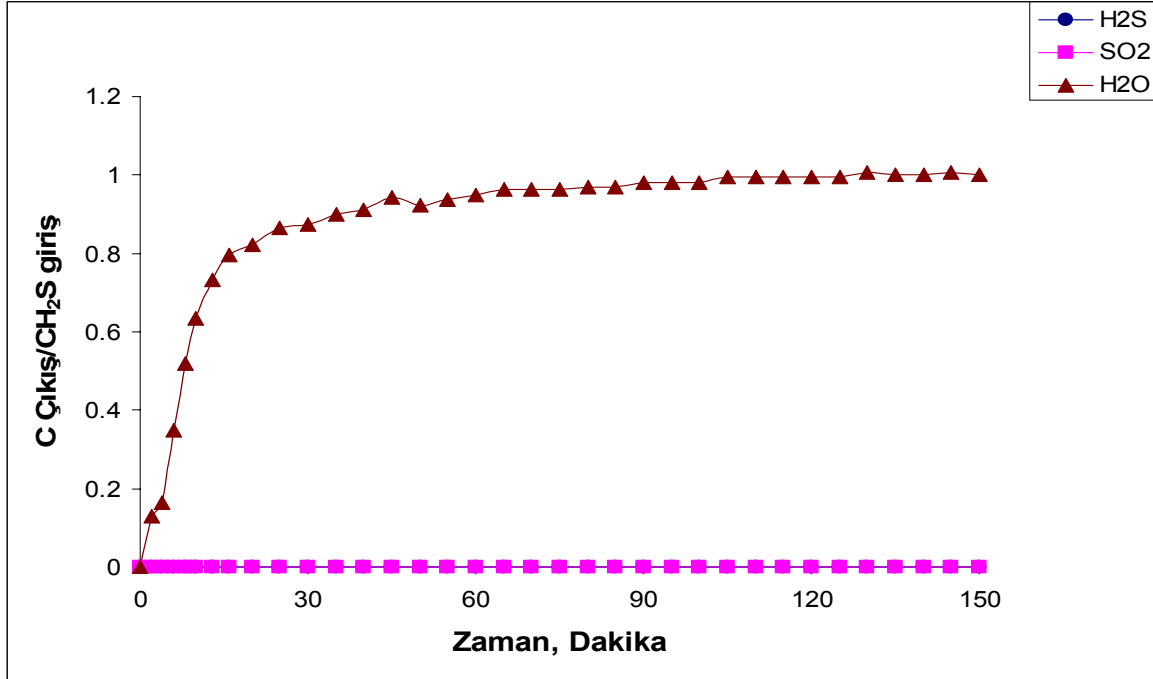


Şekil 9.2. SO₂ gazının kalibrasyon grafiği

EK-10. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 200-300°C sıcaklığındaki ve farklı O_2/H_2S oranlarındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

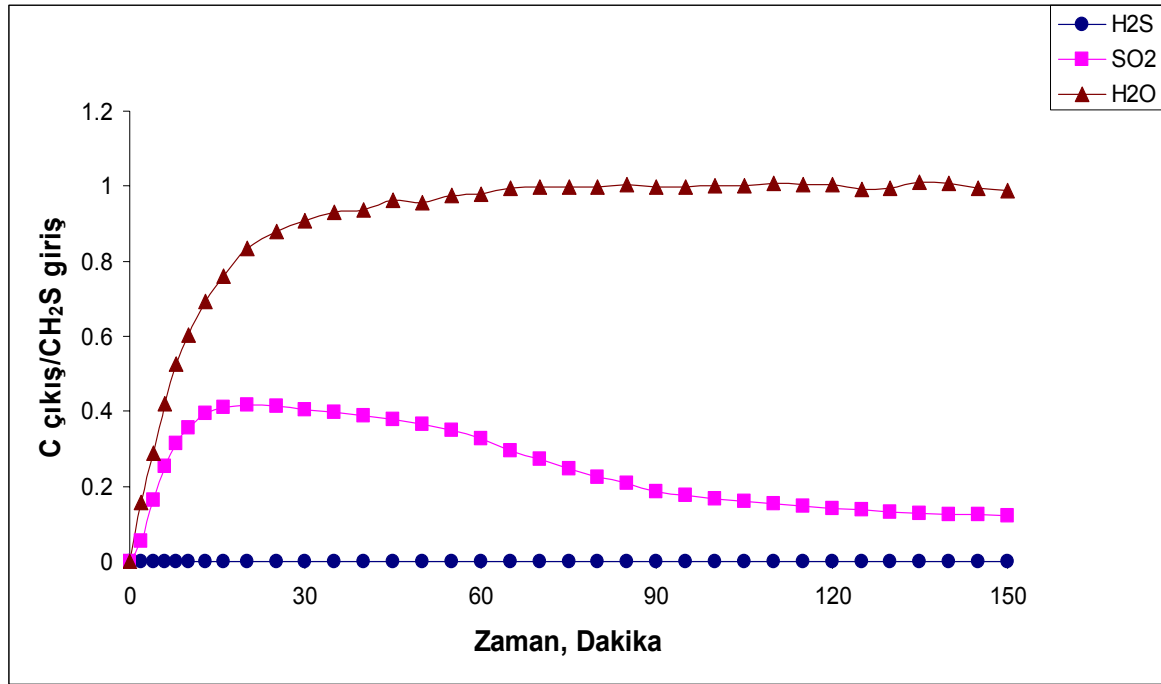


Şekil 10.1. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 200°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

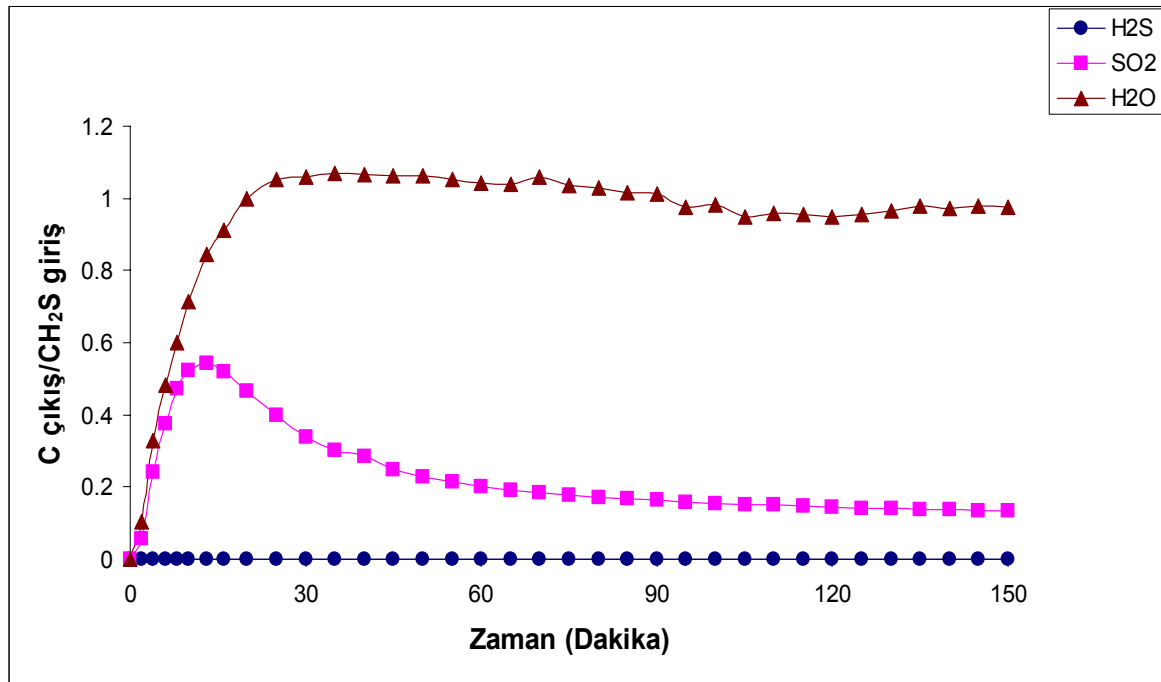


Şekil 10.2. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 200°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0,5$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

EK-10. (Devam) Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 200-300°C sıcaklığındaki ve farklı O_2/H_2S oranlarındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

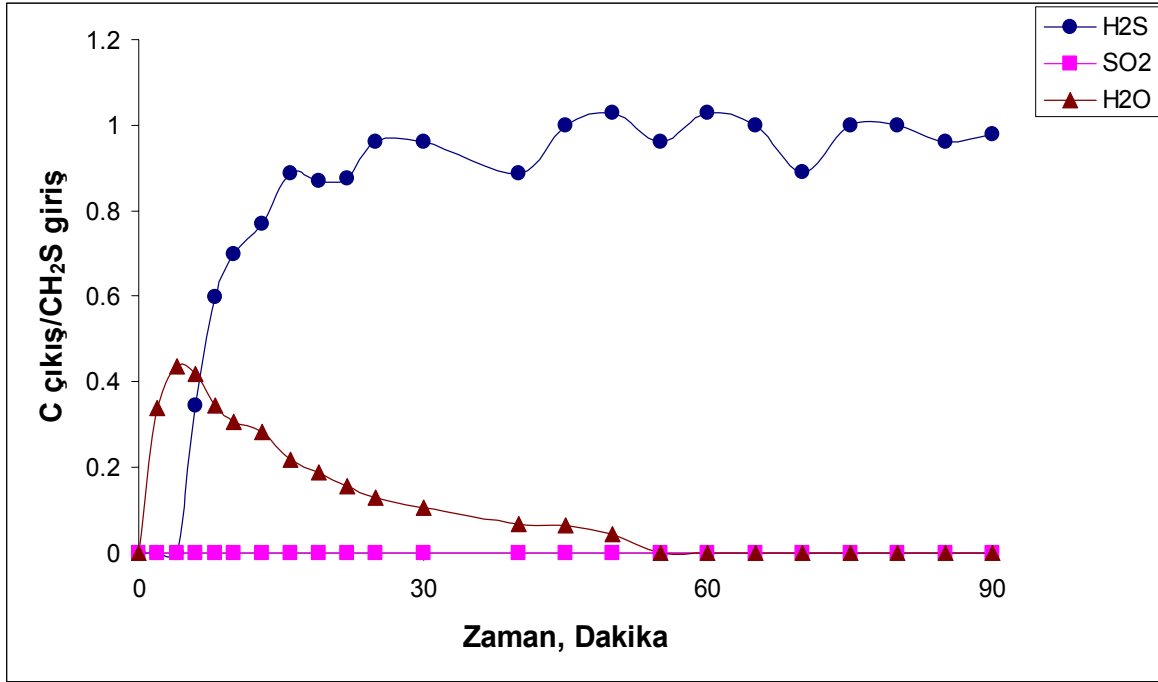


Şekil 10.3. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 200°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 1,0$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

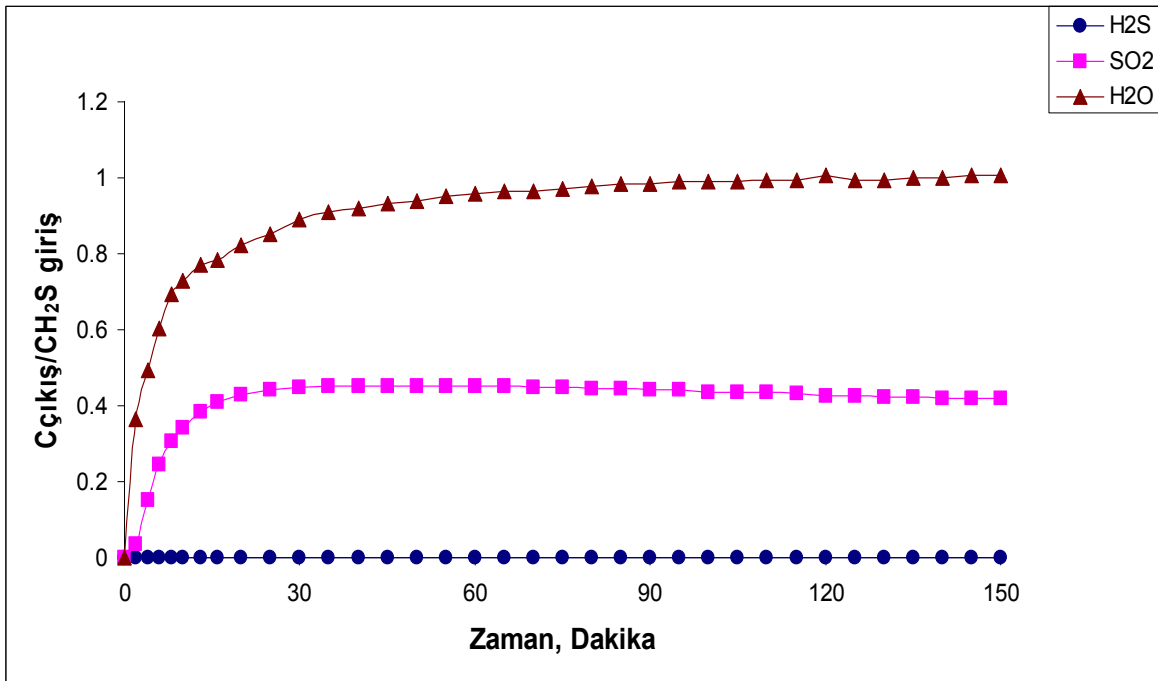


Şekil 10.4. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 200°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 2,0$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

EK-10. (Devam) Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 200-300°C sıcaklığındaki ve farklı O_2/H_2S oranlarındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

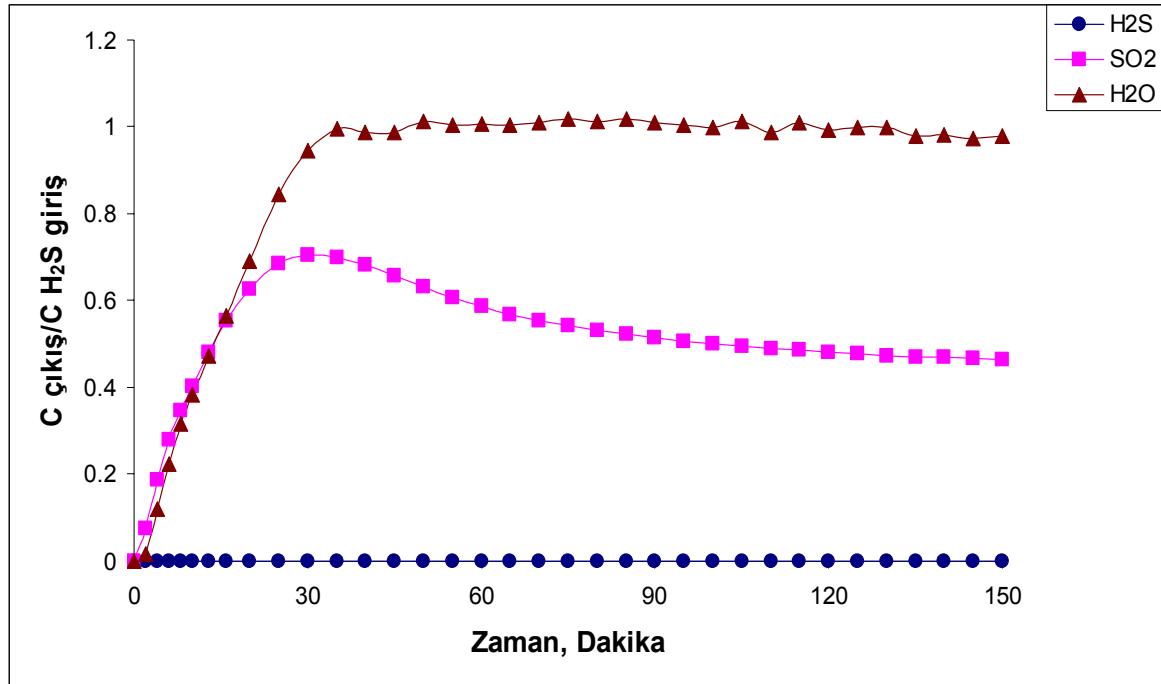


Şekil 10.5. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 250°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

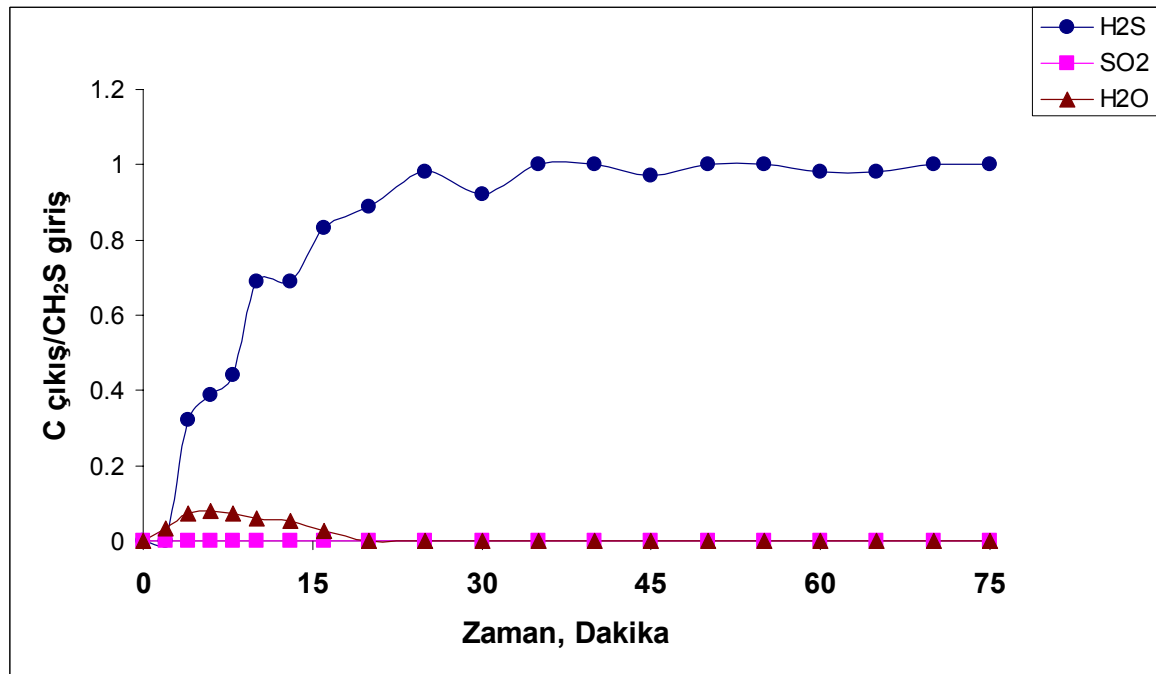


Şekil 10.6. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 250°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 1,0$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

EK-10. (Devam) Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 200-300°C sıcaklığındaki ve farklı O_2/H_2S oranlarındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

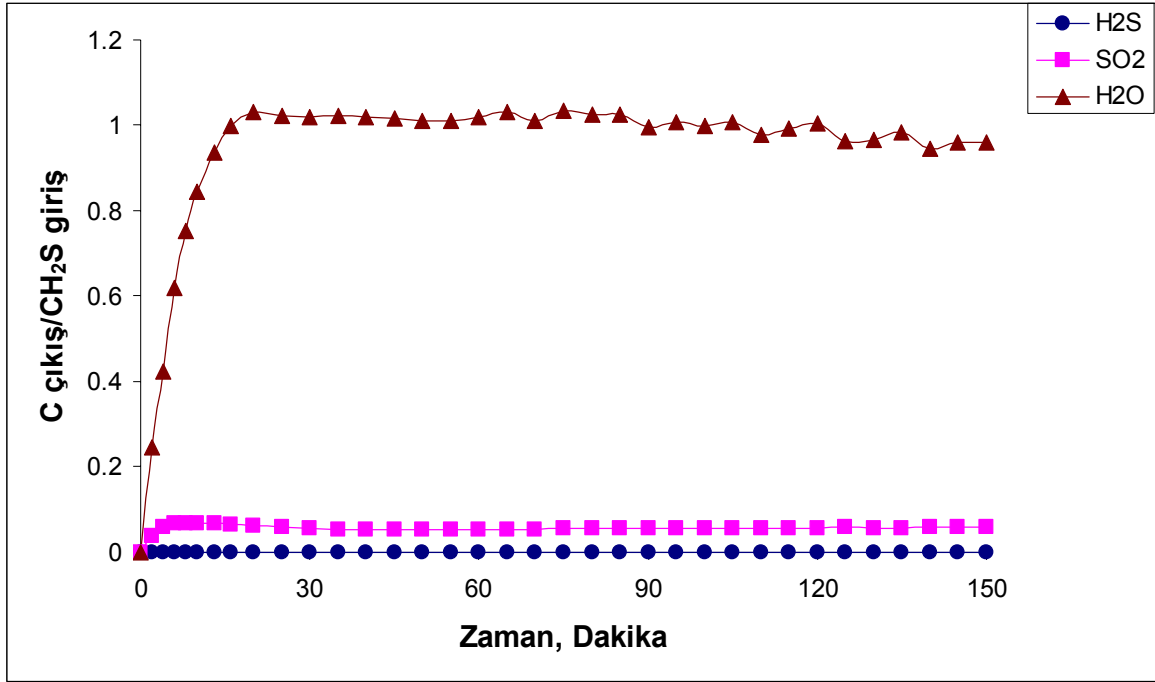


Şekil 10.7. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 250°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 2,0$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

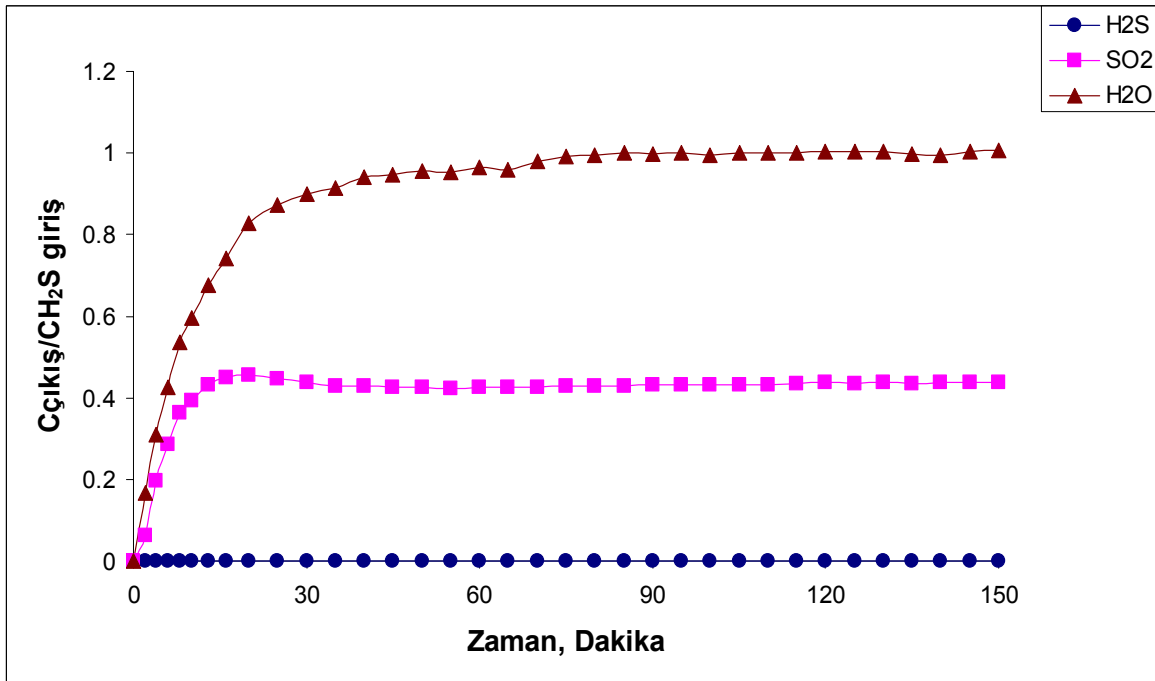


Şekil 10.8. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 300°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

EK-10. (Devam) Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 200-300°C sıcaklığındaki ve farklı O_2/H_2S oranlarındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

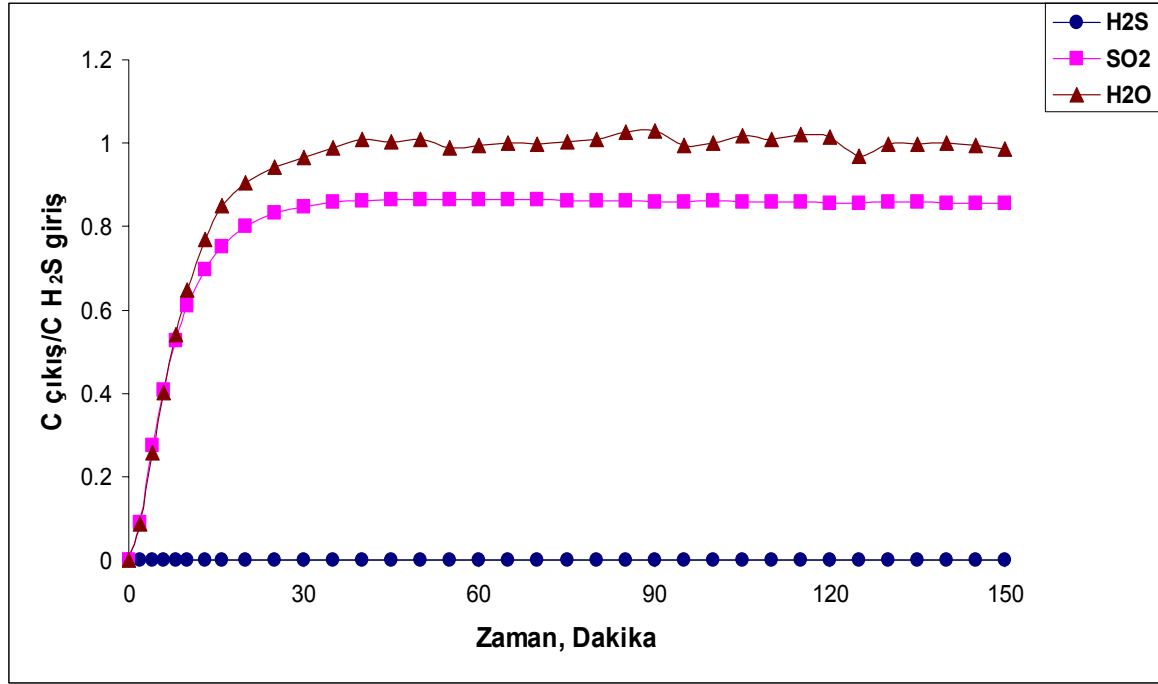


Şekil 10.9. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 300°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0,5$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları



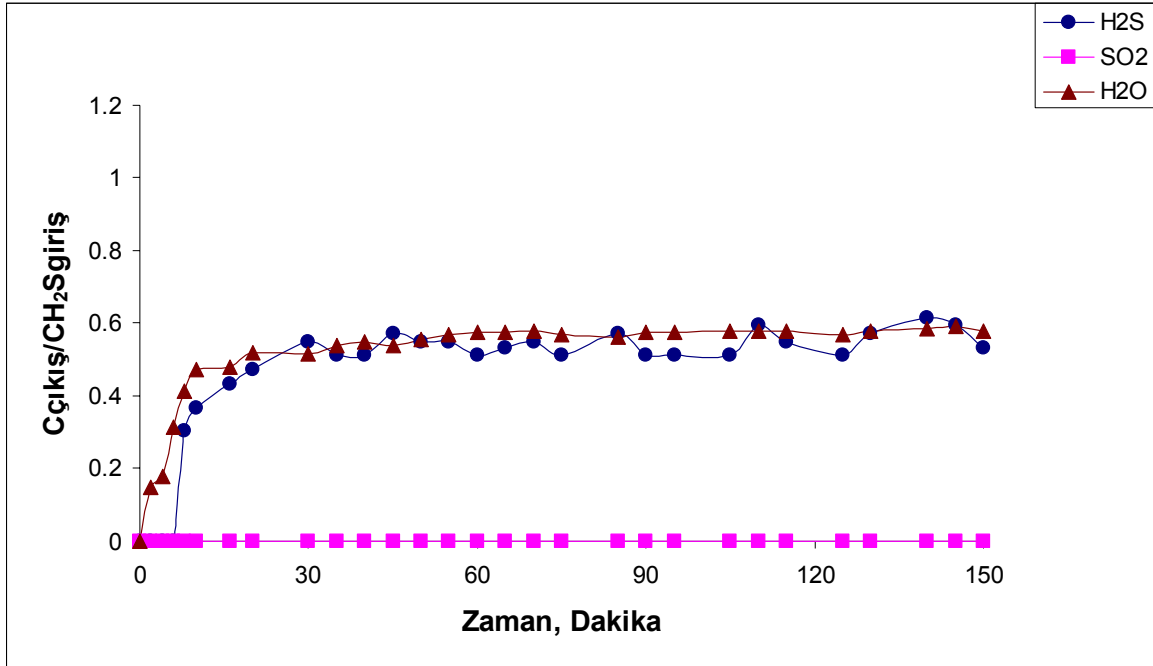
Şekil 10.10. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 300°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 1,0$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

EK-10. (Devam) Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 200-300°C sıcaklığındaki ve farklı O_2/H_2S oranlarındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

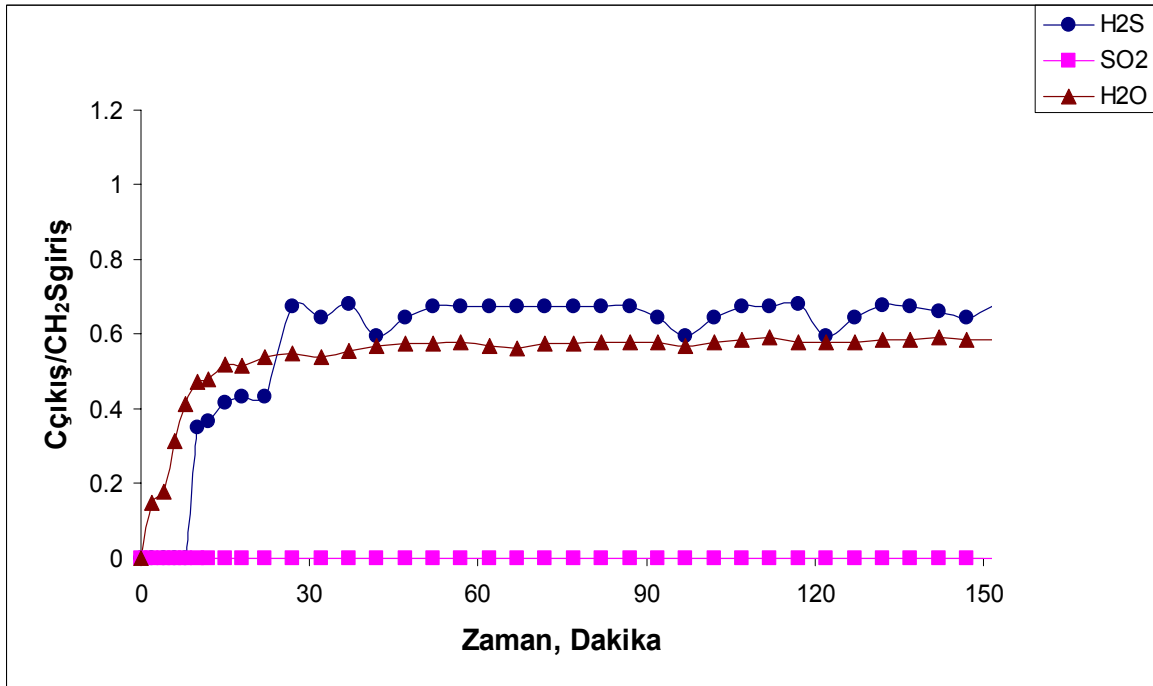


Şekil 10.11. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 300°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 2,0$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

EK-11. Eşmolar Ti-Cr katalizörünün 200-300°C sıcaklığındaki ve farklı O_2/H_2S oranlarındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

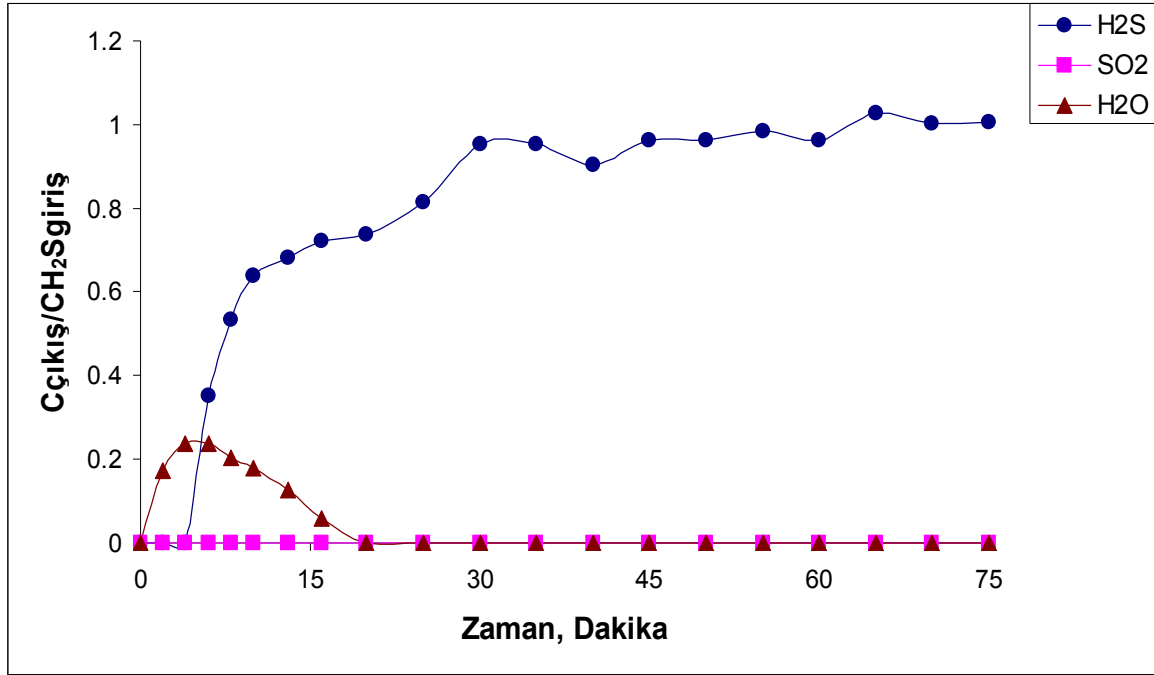


Şekil 11.1. Eşmolar Ti-Cr katalizörünün 200°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0,5$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

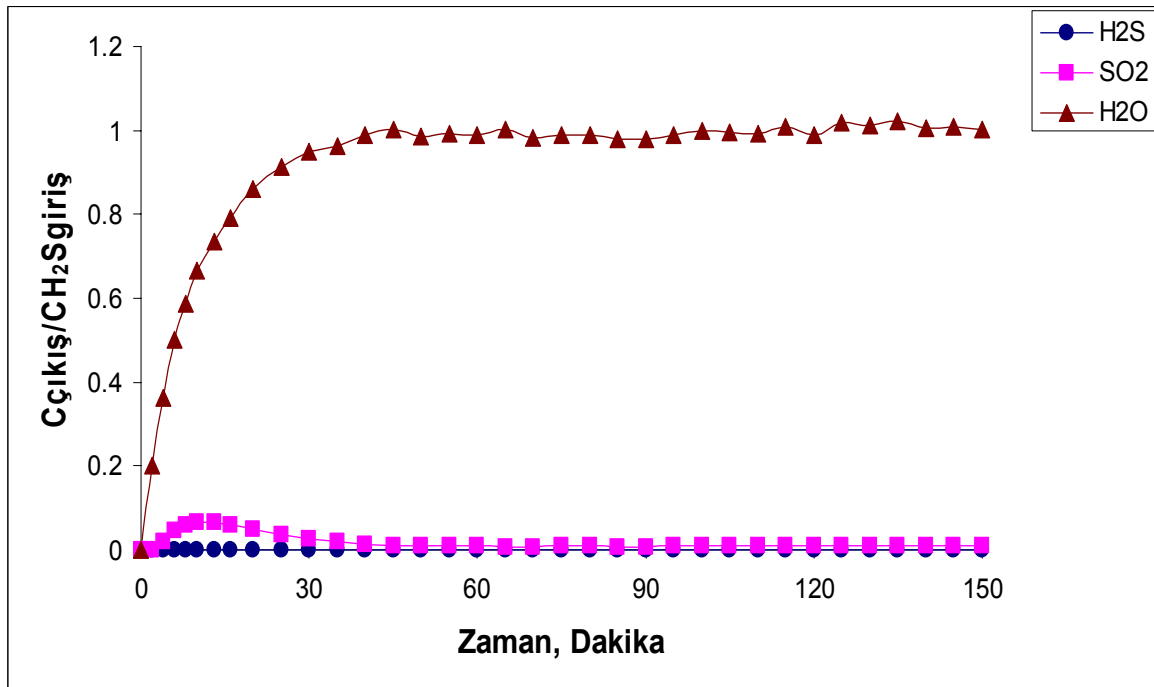


Şekil 11.2. Eşmolar Ti-Cr katalizörünün 300°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0,5$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

EK-12. Ti (3)-Fe(1) katalizörünün 200-300°C sıcaklığındaki ve farklı O_2/H_2S oranlarındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

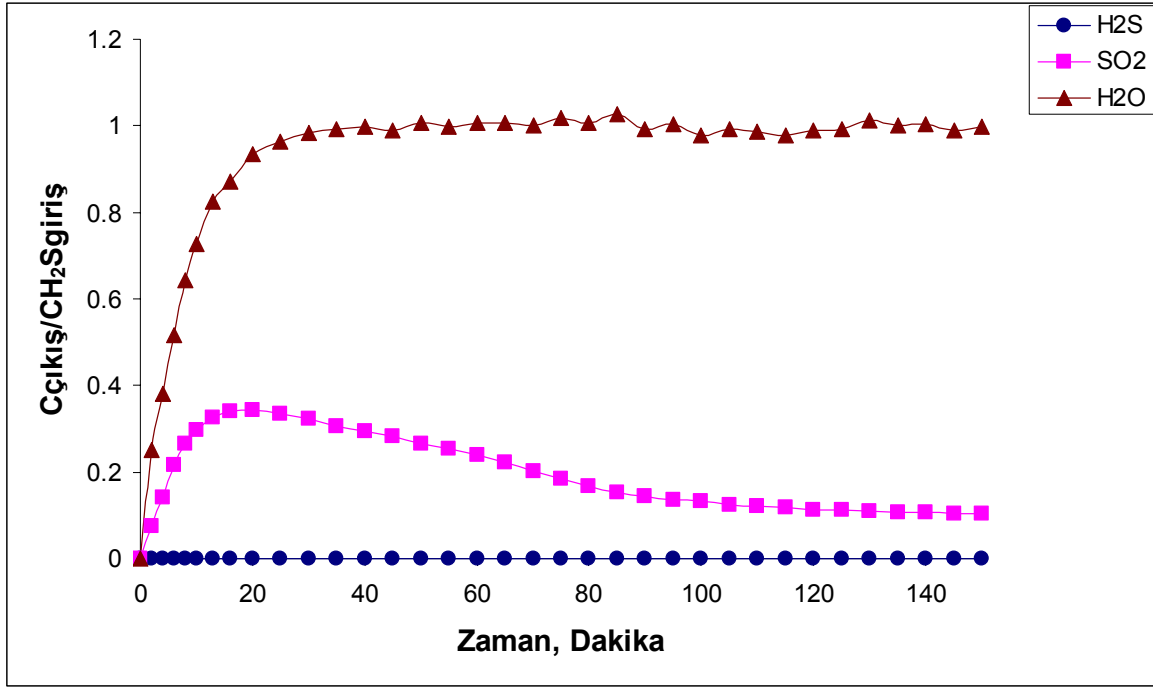


Şekil 12.1. Ti(3)-Fe(1) katalizörünün 200°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

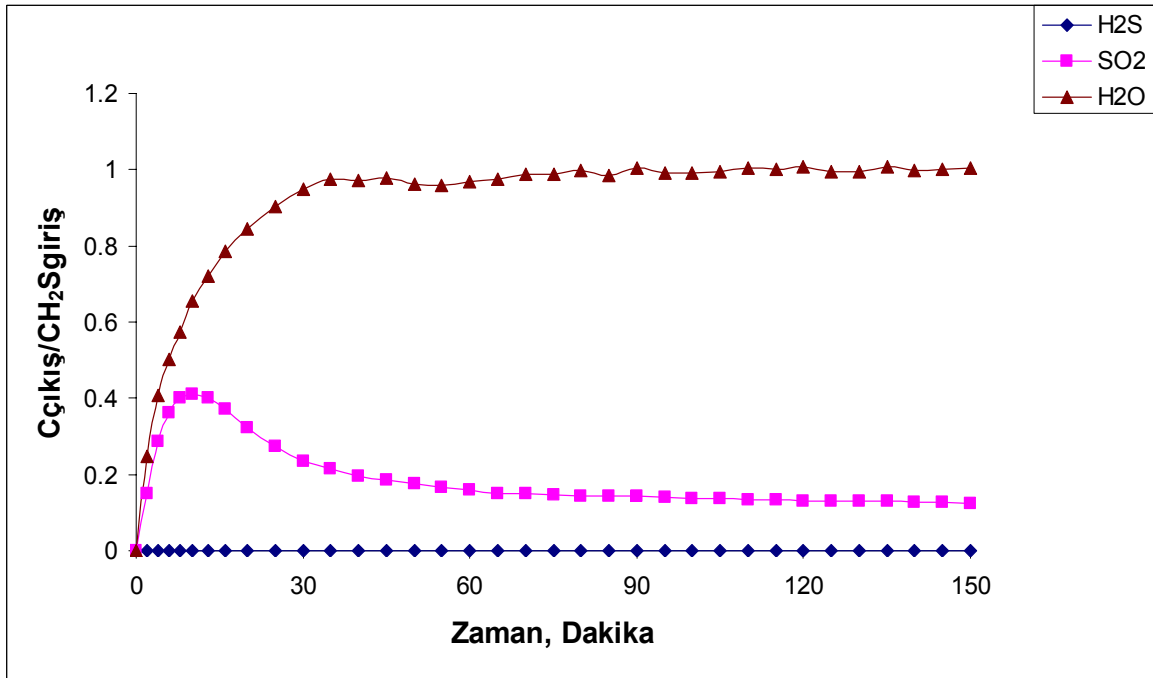


Şekil 12.2. Ti(3)-Fe(1) katalizörünün 200°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0,5$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

EK-12. (Devam) Ti (3)-Fe(1) katalizörünün 200-300°C sıcaklığındaki ve farklı O_2/H_2S oranlarındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

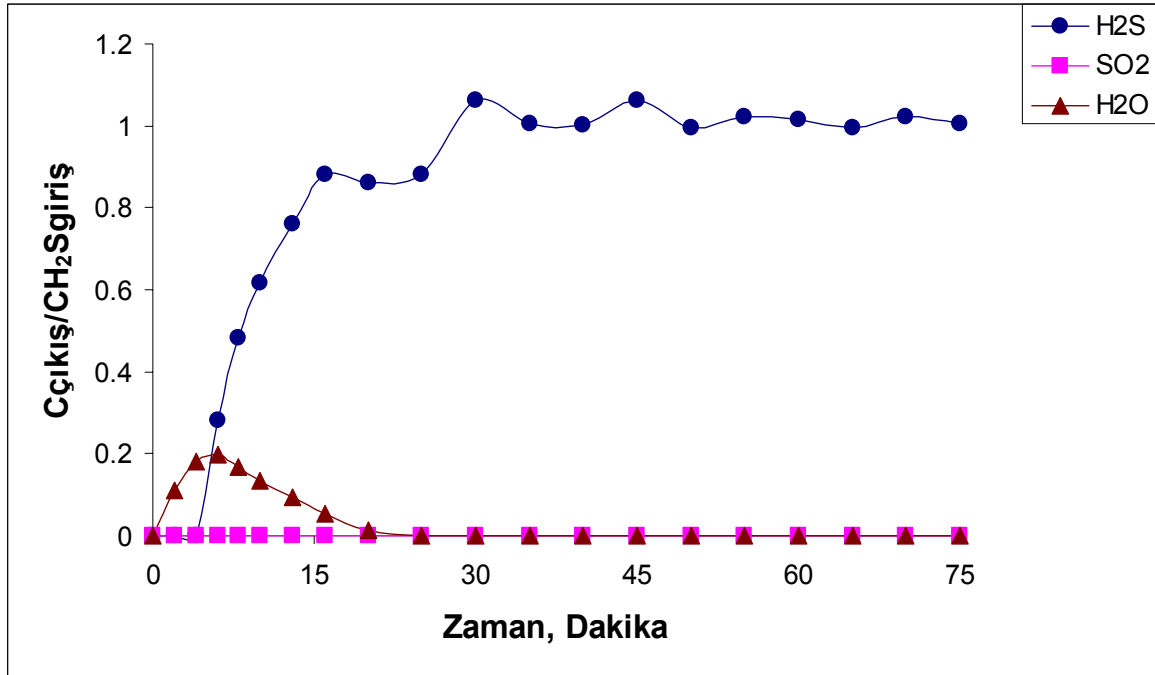


Şekil 12.3. Ti(3)-Fe(1) katalizörünün 200°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 1,0$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

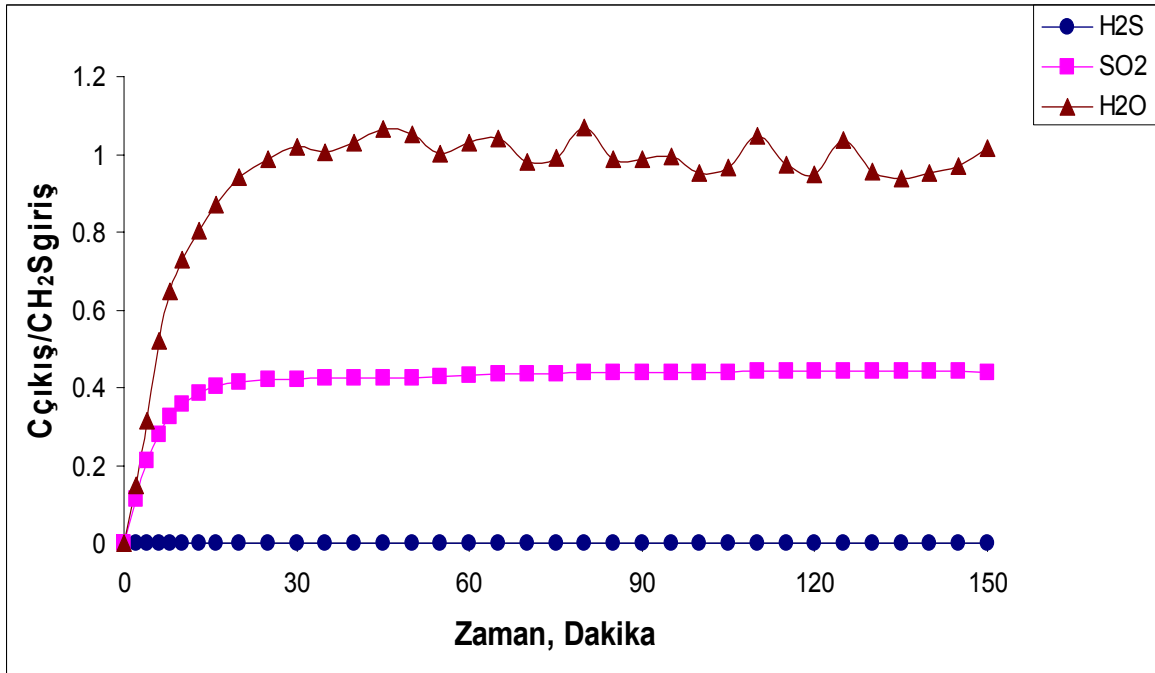


Şekil 12.4. Ti(3)-Fe(1) katalizörünün 200°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 2,0$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

EK-12. (Devam) Ti (3)-Fe(1) katalizörünün 200-300°C sıcaklığındaki ve farklı O_2/H_2S oranlarındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

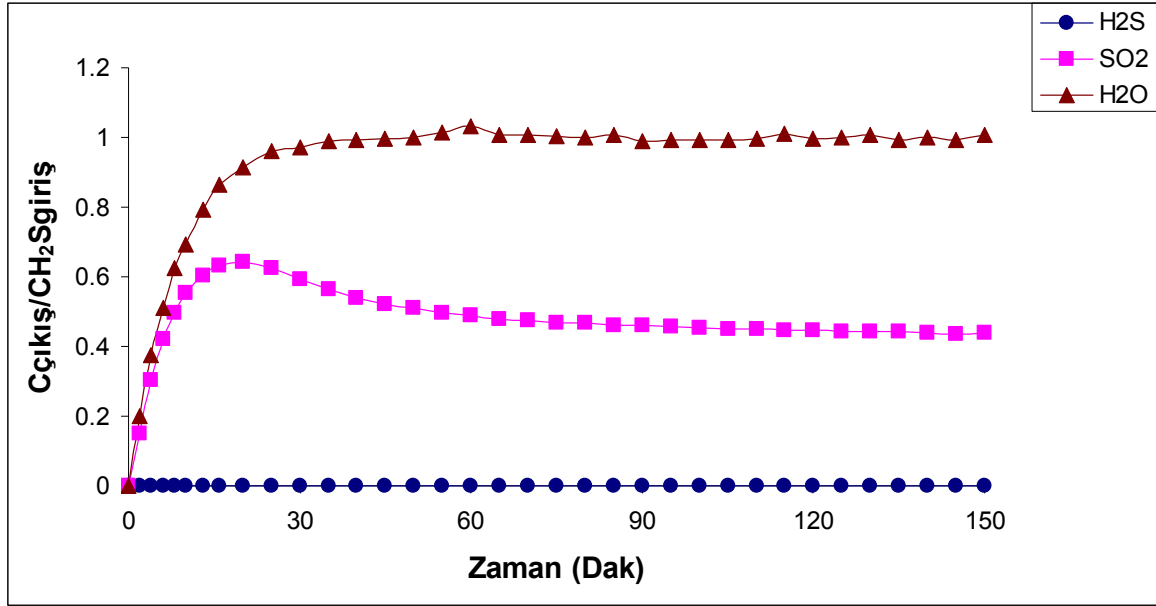


Şekil 12.5. Ti(3)-Fe(1) katalizörünün 250°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

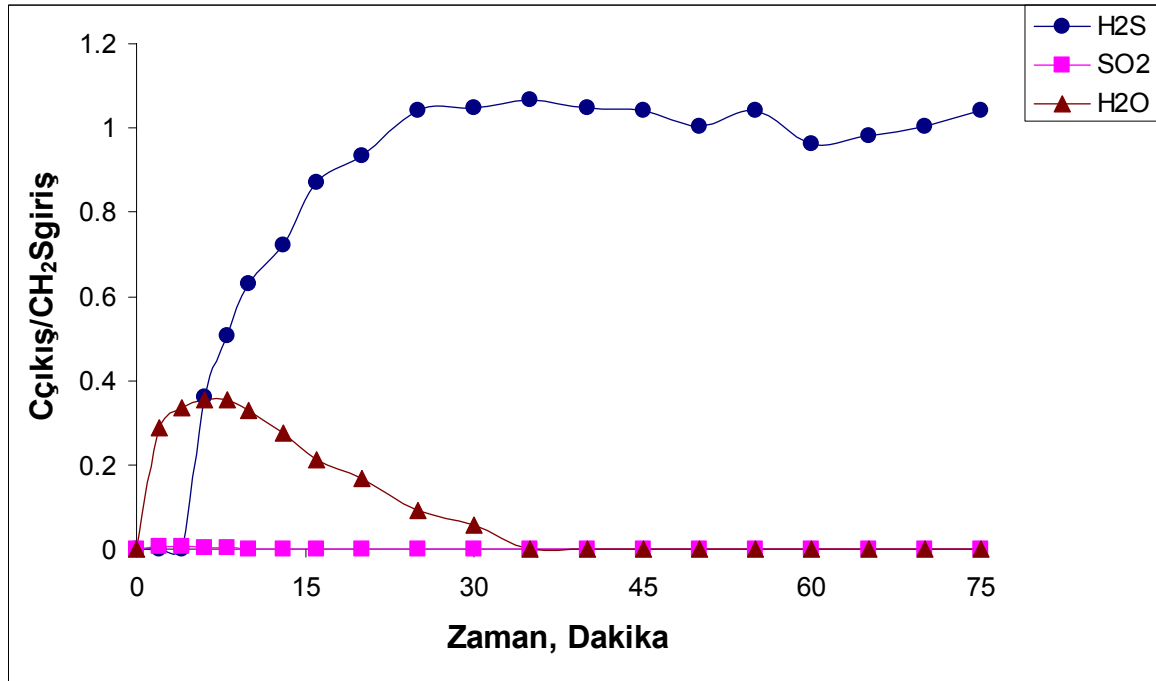


Şekil 12.6. Ti(3)-Fe(1) katalizörünün 250°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 1,0$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

EK-12. (Devam) Ti (3)-Fe(1) katalizörünün 200-300°C sıcaklığındaki ve farklı O_2/H_2S oranlarındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

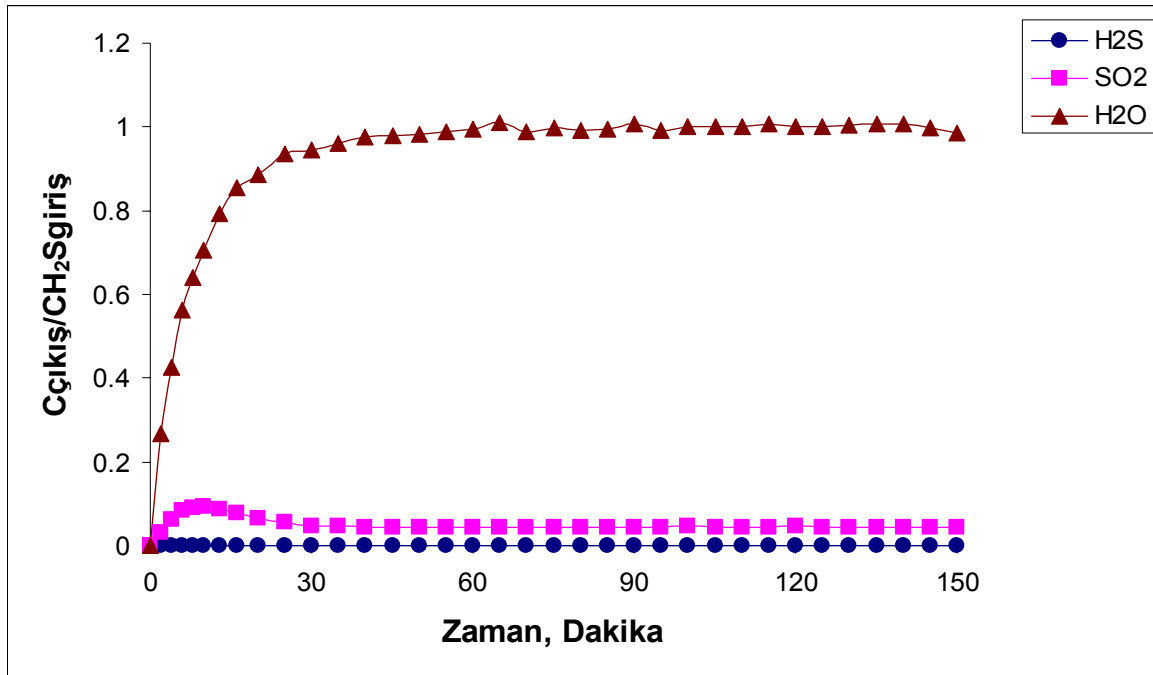


Şekil 12.7. Ti(3)-Fe(1) katalizörünün 250°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 2,0$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

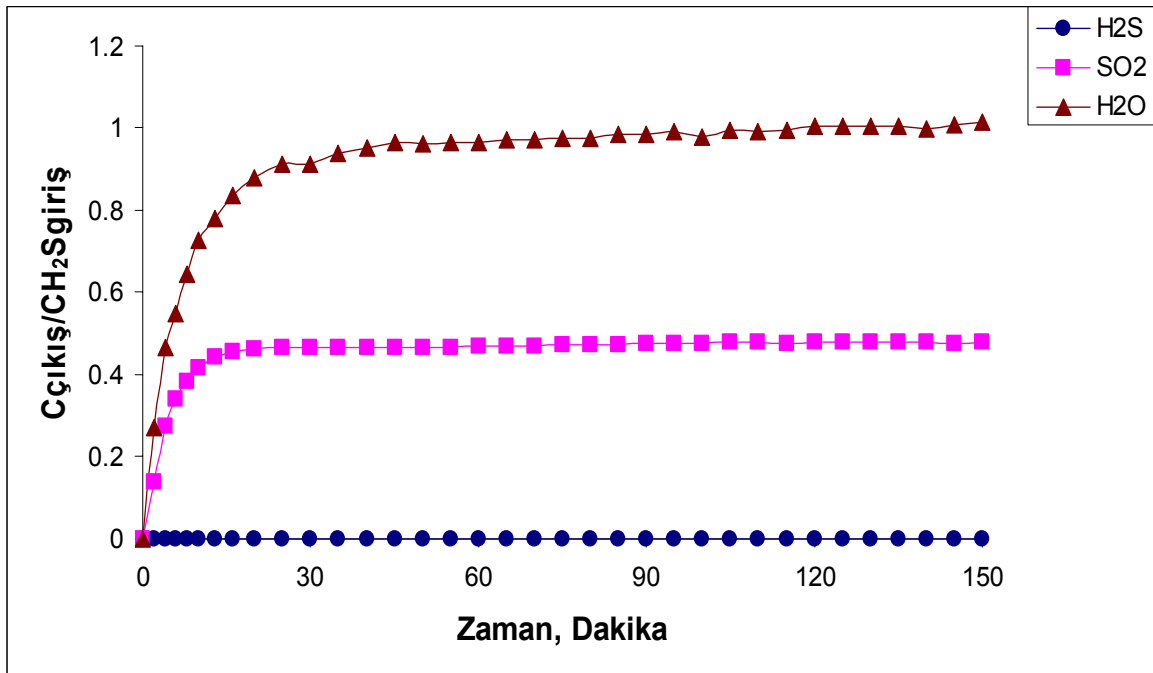


Şekil 12.8. Ti(3)-Fe(1) katalizörünün 300°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

EK-12. (Devam) Ti (3)-Fe(1) katalizörünün 200-300°C sıcaklığındaki ve farklı O_2/H_2S oranlarındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

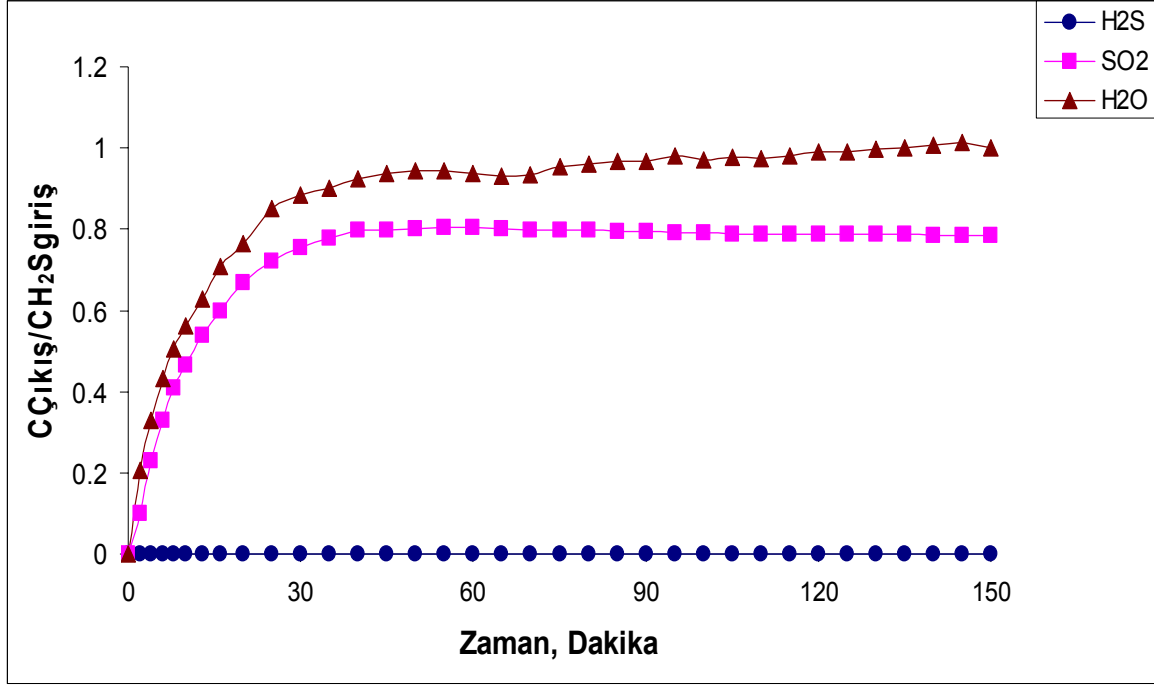


Şekil 12.9. Ti(3)-Fe(1) katalizörünün 300°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0,5$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları



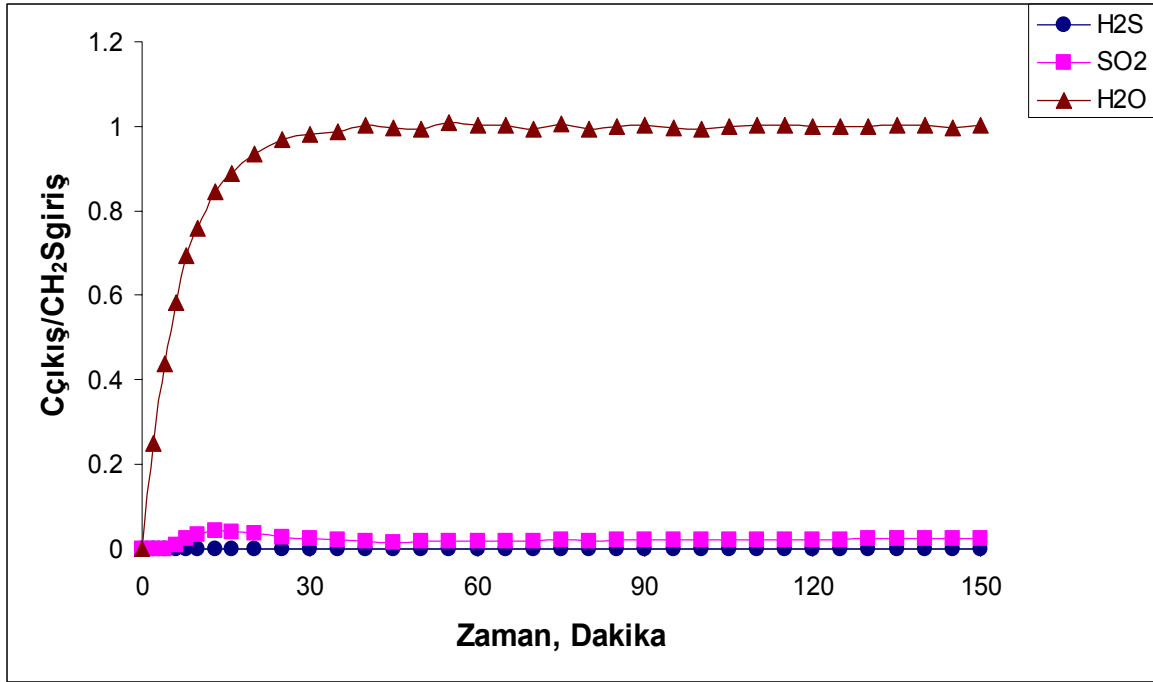
Şekil 12.10. Ti(3)-Fe(1) katalizörünün 300°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 1,0$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

EK-12. (Devam) Ti (3)-Fe(1) katalizörünün 200-300°C sıcaklığındaki ve farklı O_2/H_2S oranlarındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

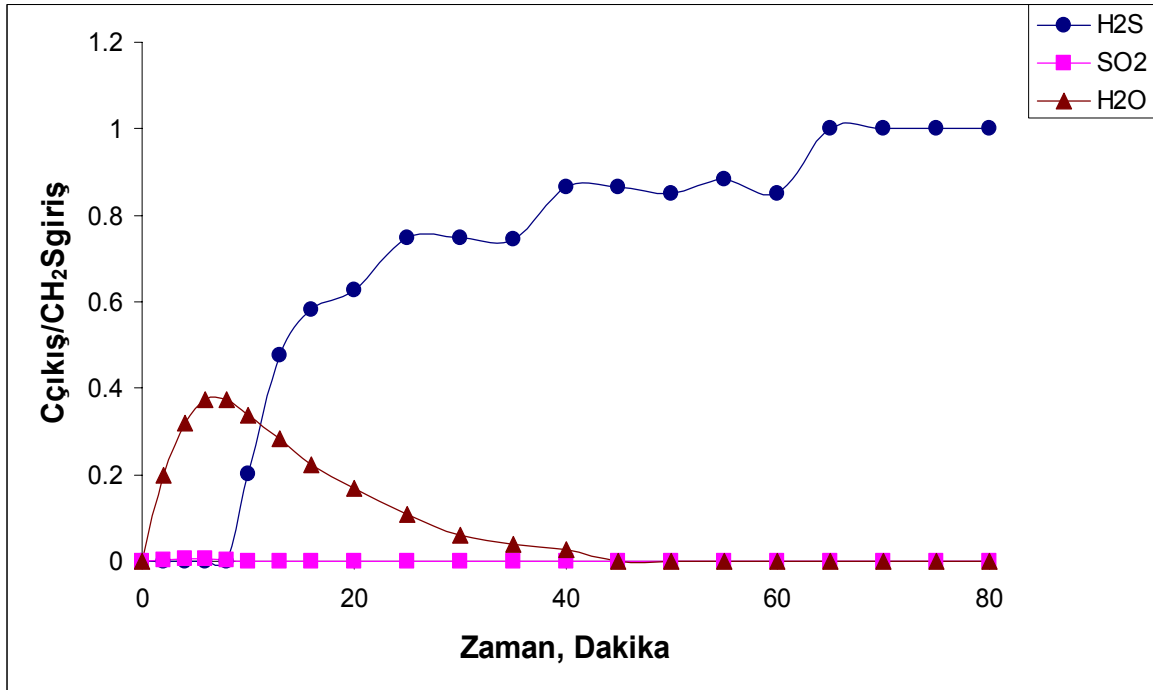


Şekil 12.11. Ti(3)-Fe(1) katalizörünün 300°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 2,0$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

EK-13. Eşmolar Ti-Fe-Zr katalizörünün farklı sıcaklık ve O_2/H_2S : 0-0,5 oranlarındaki H_2S , SO_2 ve H_2O çıkış konsantrasyonları

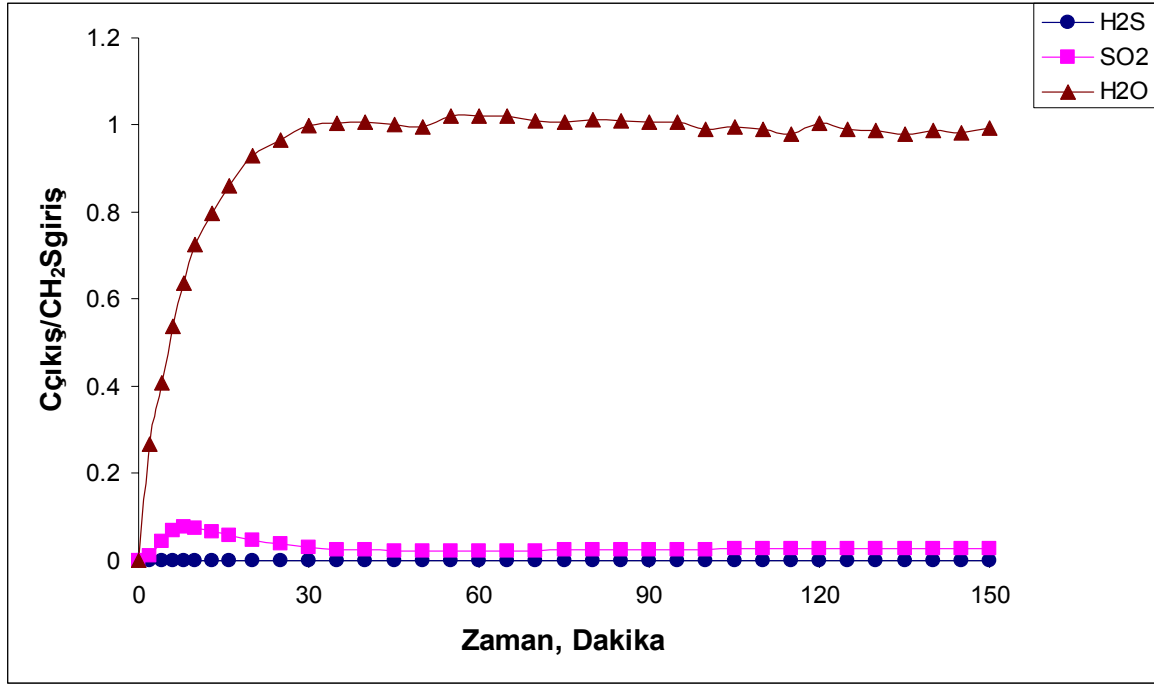


Şekil 13.1. Ti-Fe-Zr katalizörünün 200°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0,5$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

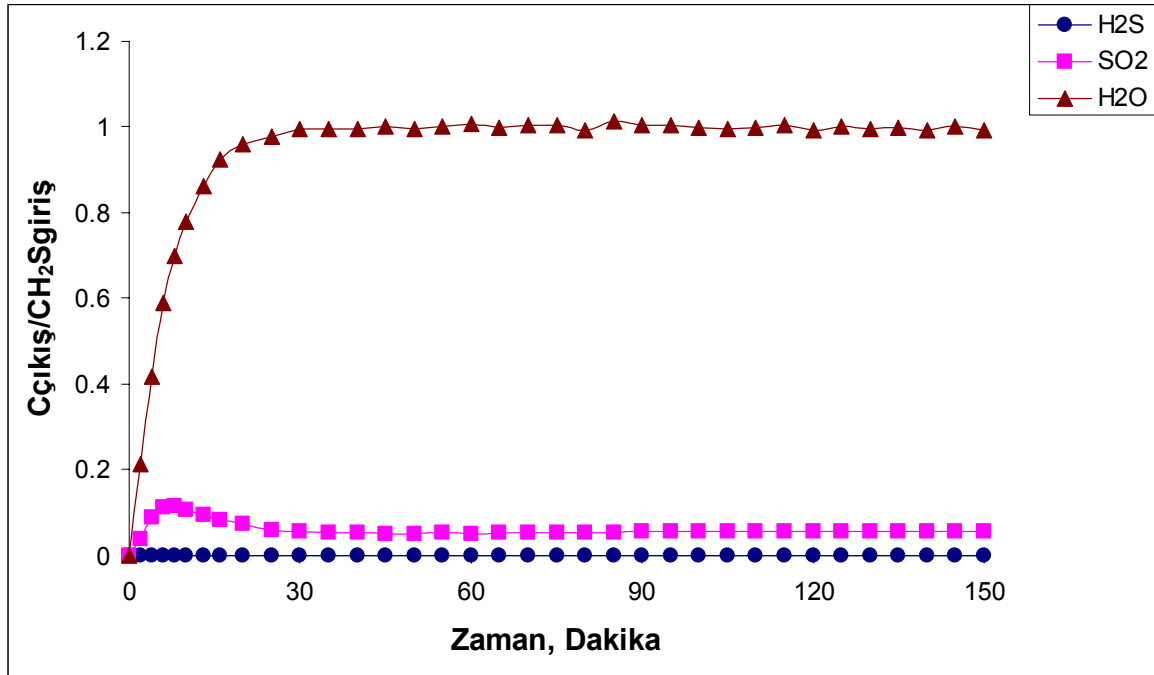


Şekil 13.2. Ti-Fe-Zr katalizörünün 250°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

EK-13. (Devam) Eşmolar Ti-Fe-Zr katalizörünün farklı sıcaklık ve O_2/H_2S : 0-0,5 oranlarındaki H_2S , SO_2 ve H_2O çıkış konsantrasyonları

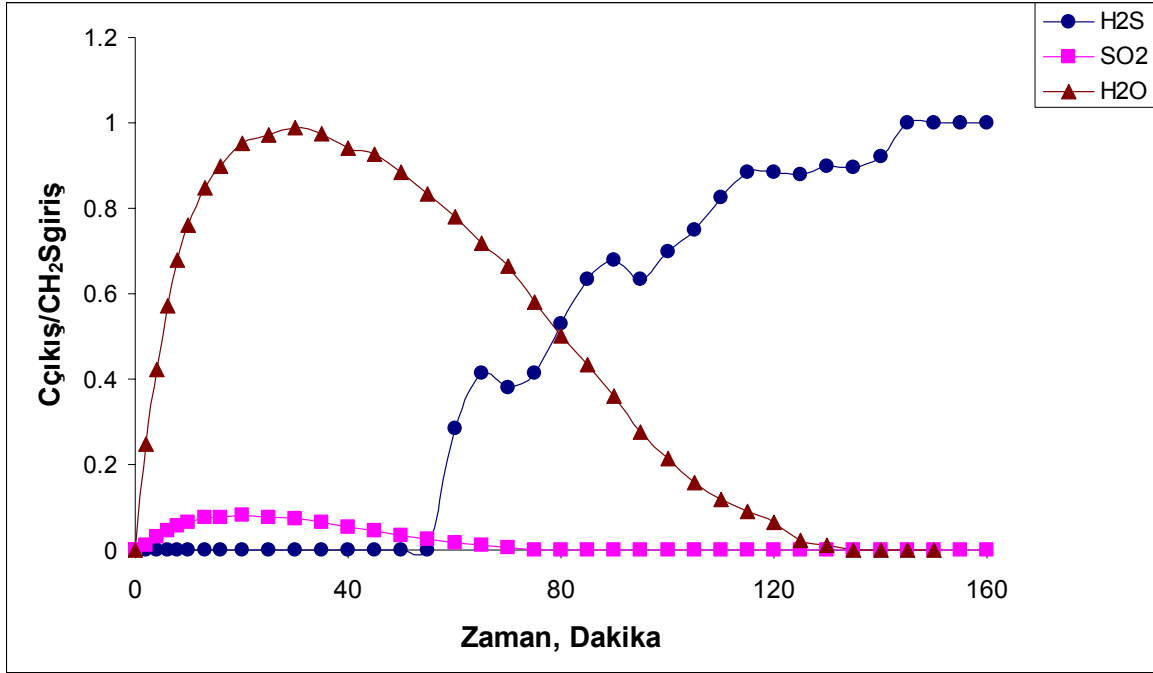


Şekil 13.3. Ti-Fe-Zr katalizörünün 250°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0,5$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

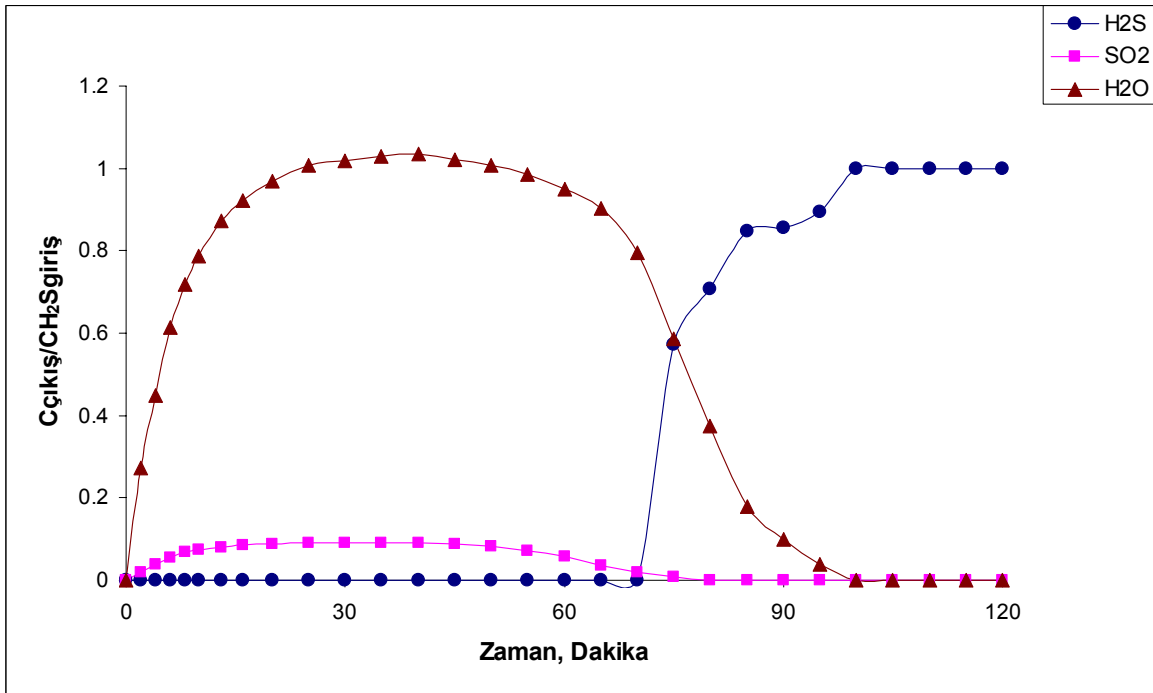


Şekil 13.4. Ti-Fe-Zr katalizörünün 300°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0,5$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

EK-14. Ti-Fe katalizörlerinin 500 ve 600°C sıcaklıktaki gerçekleştirilen sülfidasyon deneyleri sonucunda elde edilen H_2S , SO_2 ve H_2O gaz çıkış konsantrasyonları

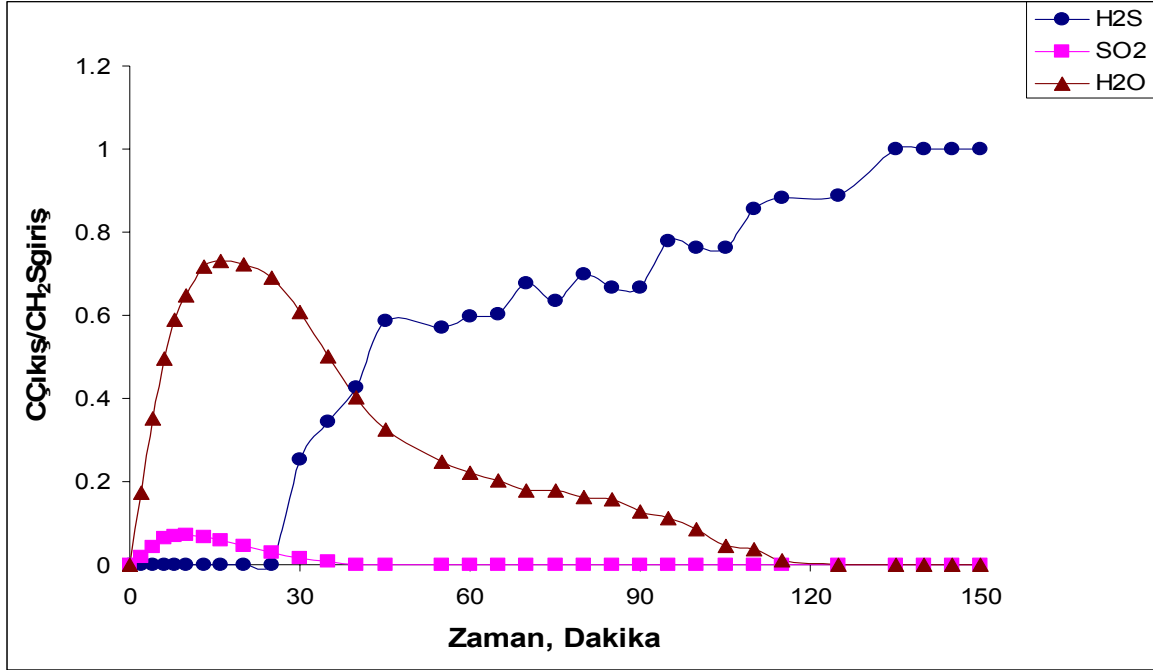


Şekil 14.1. Ti(1)-Fe(3) katalizörünün 500°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

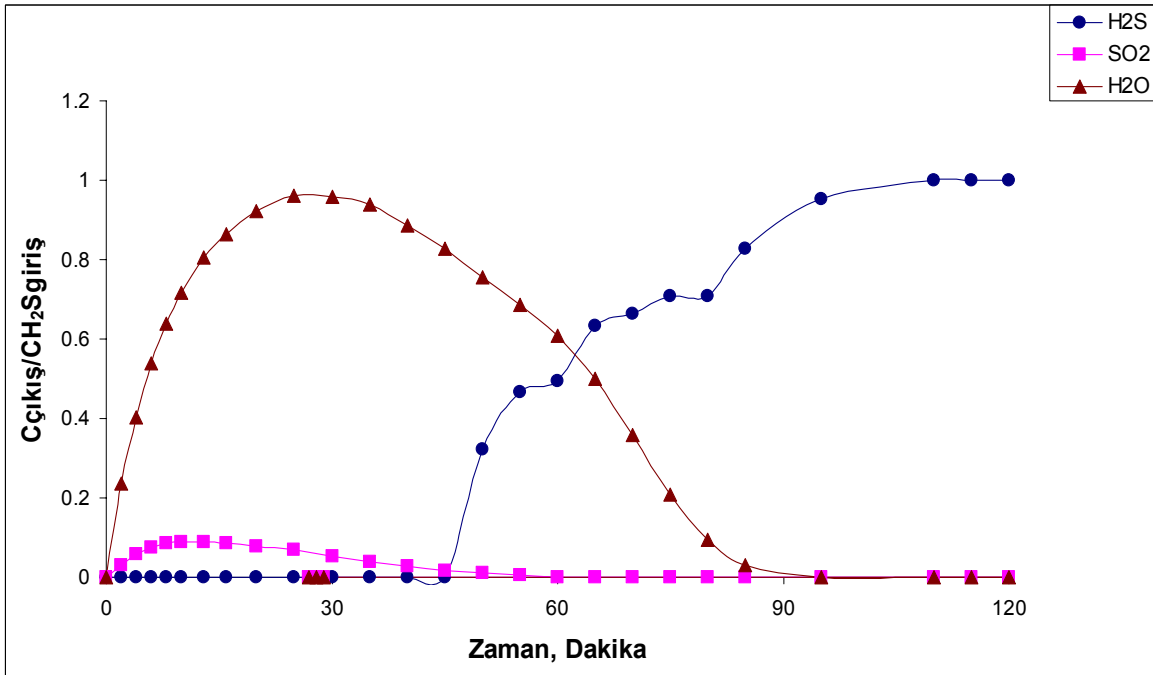


Şekil 14.2. Ti(1)-Fe(3) katalizörünün 600°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

EK-14. (Devam) Ti-Fe katalizörlerinin 500 ve 600°C sıcaklıktaki gerçekleştirilen sülfidasyon deneyleri sonucunda elde edilen H_2S , SO_2 ve H_2O gaz çıkış konsantrasyonları

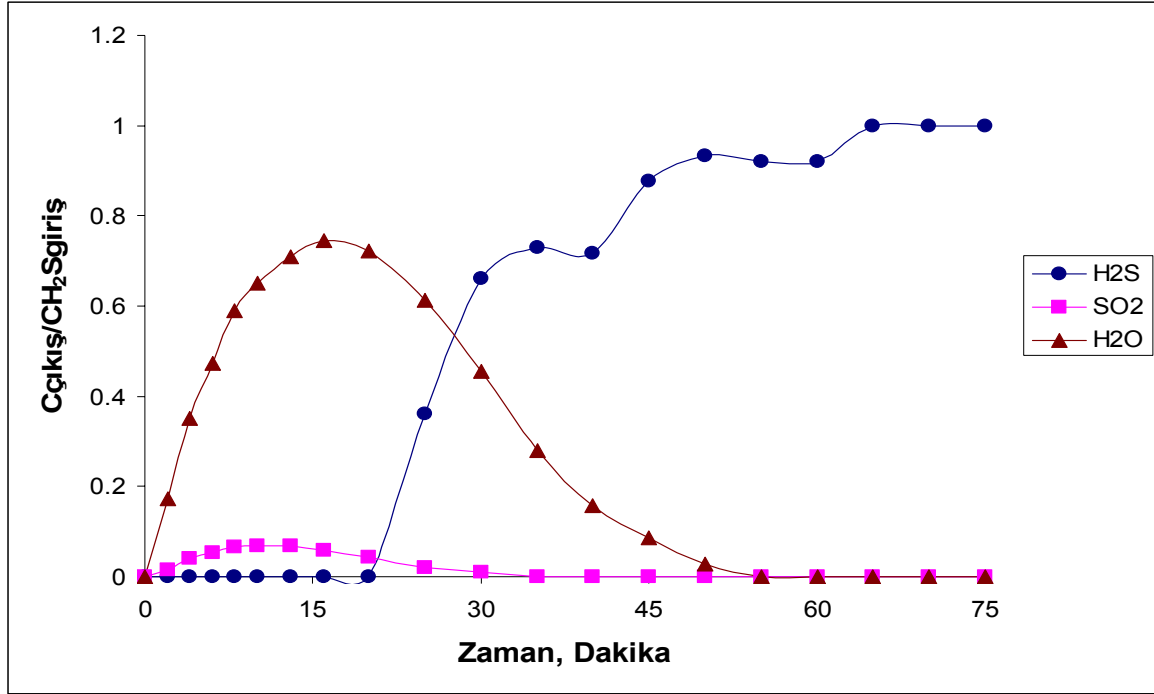


Şekil 14.3. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 500°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

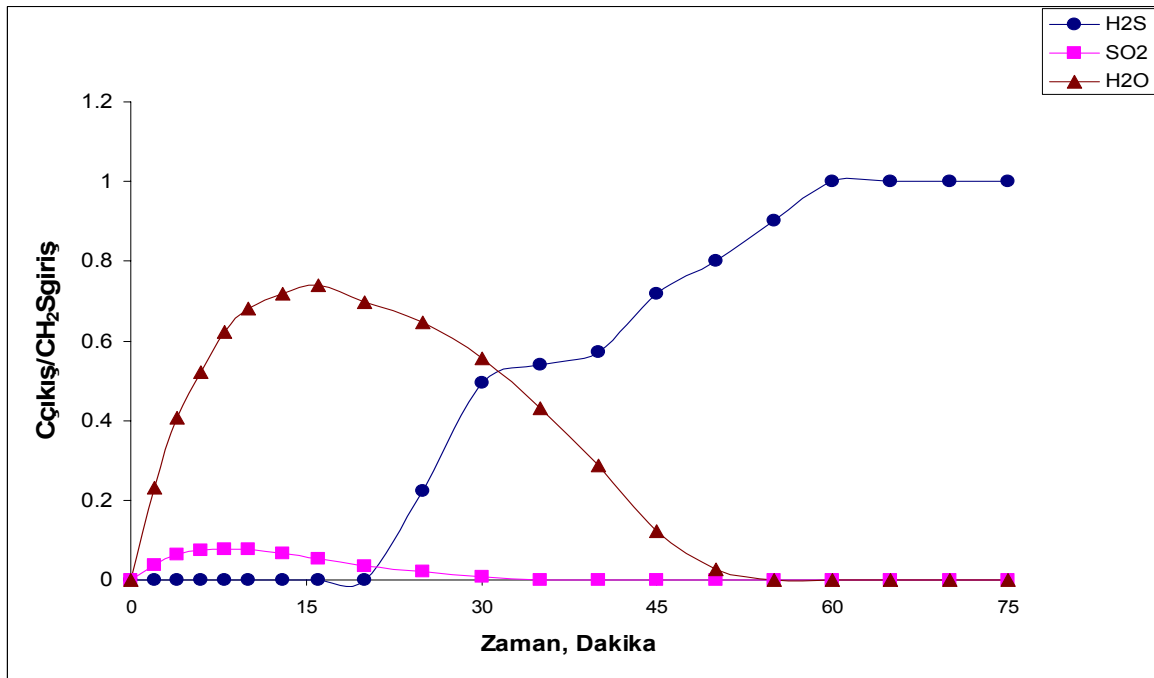


Şekil 14.4. Eşmolar Ti-Fe katalizörünün 600°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

EK-14. (Devam) Ti-Fe katalizörlerinin 500 ve 600°C sıcaklıktaki gerçekleştirilen sülfidasyon deneyleri sonucunda elde edilen H_2S , SO_2 ve H_2O gaz çıkış konsantrasyonları



Şekil 14.5. Ti(3)-Fe(1) katalizörünün 500°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları



Şekil 14.6. Ti(3)-Fe(1) katalizörünün 600°C sıcaklık ve $O_2/H_2S = 0$ oranındaki H_2S , H_2O ve SO_2 çıkış konsantrasyonları

EK-15. Ti-Fe katalizörlerinin deneysel kükürt tutma kapasitesinin belirlenmesiyle ilgili örnek bir hesaplama

Ti(1)-Fe(1) sorbenti için 500°C sıcaklıkta inert ortamda (% 1 H₂S-He) yapılan sülfidasyonda madde miktarının belirlenmesi için örnek hesaplama aşağıda verilmiştir.

$$C_T = \frac{P}{RT}$$

P: Atmosferik Basınç (Ankara için 690 mm Hg=0,9079 atm)

R: İdeal gaz sabiti (0,082 L.atm/mol.K)

T:Ortam sıcaklığı (25°C=298 K)

C₀: H₂S giriş konsantrasyonu (Toplam gaz akış hızının % 1'i H₂S gazı,(mol/L))

Deney süresi, t: 150 dakika

Akış Hızı, Q₀= 100cm³/dakika

H₂S'ün moleküler ağırlığı, M_AH₂S= 34 g/mol

Kükürt'ün moleküler ağırlığı, M_AS= 32 g/mol

Deneyde kullanılan sorbent miktarı: 0,2 g

$$C_T = \frac{0,9079}{(0,082)(298)} = 0,0372 \frac{mol}{L}$$

$$C_0 = C_T \cdot (\%H_2S_{giriş}) = (0,0372)(0,01) = 3,72 * 10^{-4} mol / L = 3,72 * 10^{-7} mol / cm^3$$

Besleme akımıyla reaktöre gönderilen H₂S miktarı;

$$MH_2S_{sistem} = C_0 * Q_0 * t = (3,72 * 10^{-7} * 100 * 150) = 5,58 * 10^{-3} mol$$

Breakthrough eğrisinde alan hesaplamaları “Microsoft Office Excel” programı kullanılarak “Simpson 1/3” yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Buradan okunan alan değeri 91,5 dakika değerindedir.

Sorbent tarafından tutulamayarak sistemi terk eden H₂S miktarı;

$$MH_2S_{çıka} = C_0 * Q_0 * t_{tutunmayan} = (3,72 * 10^{-7} * 100 * 86,69) = 3,404 * 10^{-3} mol$$

EK-15. (Devam) Ti-Fe katalizörlerinin deneysel kükürt tutma kapasitesinin belirlenmesiyle ilgili örnek bir hesaplama

Sorbent tarafından tutulan H_2S miktarı;

$$MH_2S_{tutulan} = (5,58 - 3,404) * 10^{-3} = 2,176 * 10^{-3} mol$$

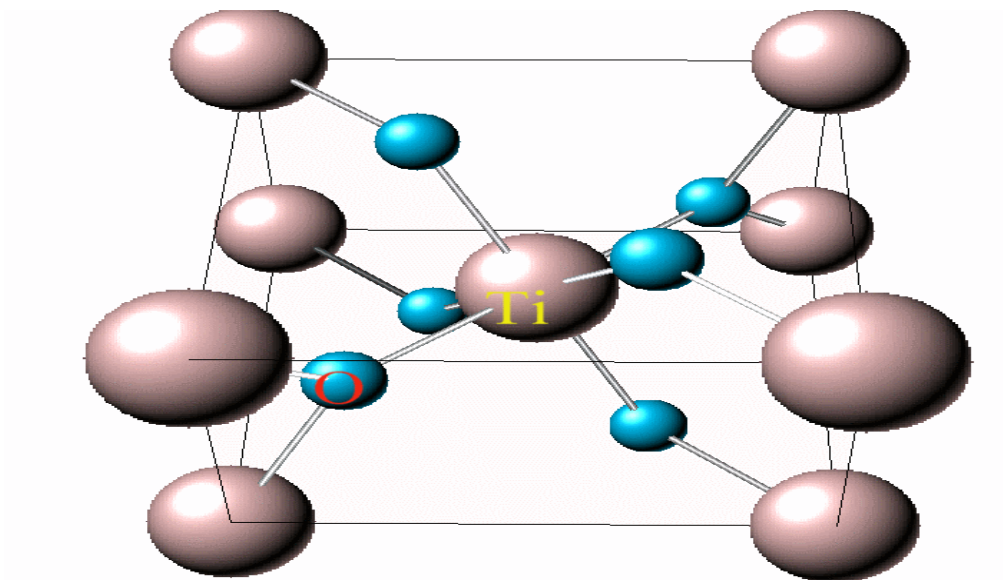
$$MH_2S_{tutulan} = 2,176 * 10^{-3} * 34 = 0,074 gH_2S$$

Deneyde 0,2 gr sorbent kullanılmıştır. 1 gr sorbent başına tutulan H_2S ;

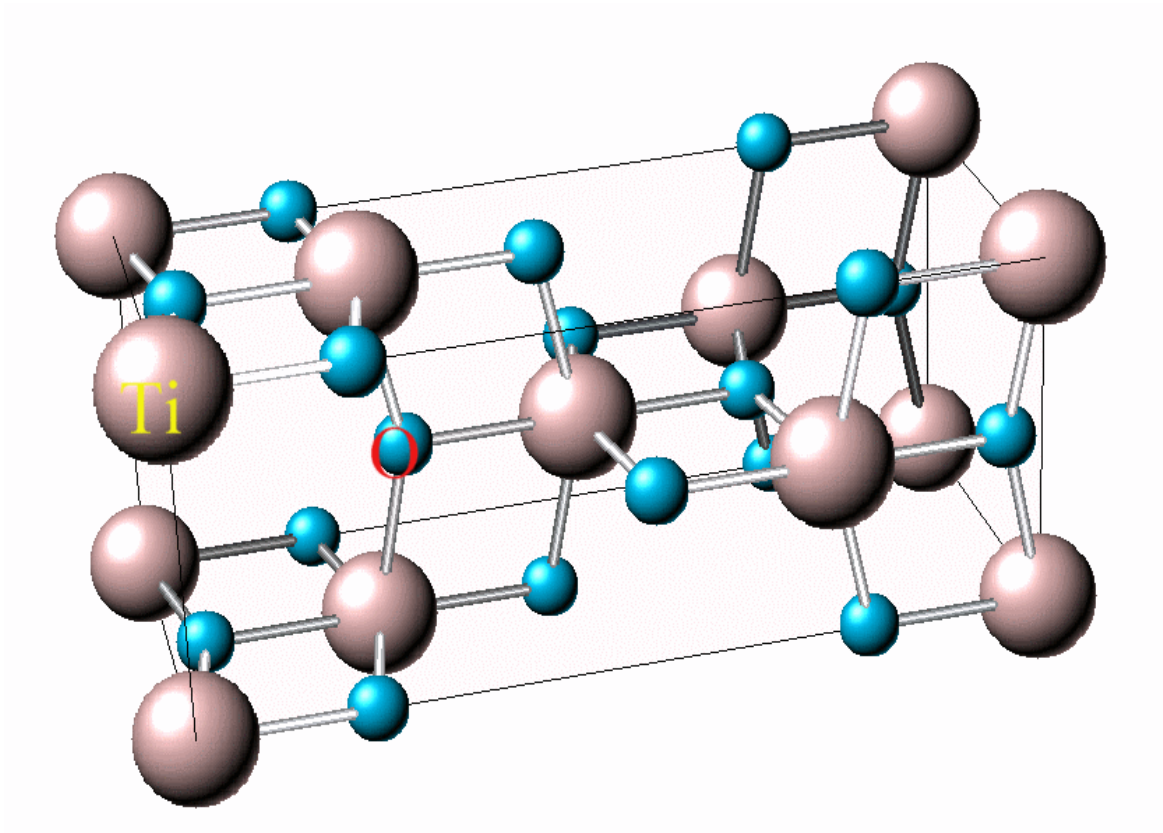
$0,08/0,2 = 0,37$ g H_2S / g sorbent. Buradan tutulan kükürt miktarına geçilerek;

$M_S = 0,345$ g S / g sorbent bulunur.

EK-16. TiO_2 'in rutile ve anatase yapısına ait resimler



Resim 16.1. Rutile TiO_2 bileşığının kafes yapısı



Resim 16.2. Anatase TiO_2 bileşığının kafes yapısı

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : TAŞDEMİR, Hacı Mehmet
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 20/07/1982 Kayseri
 Medeni Hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 582 3516
 Fax : 0 (312) 230 8434
 e-posta : mtasdemir@gazi.edu.tr

Eğitim Derecesi

Okul/Program

Mezuniyet Yılı

Doktora	Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği	2008
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği	2005
Lise	Bodrum Lisesi	2000

İş Deneyimi,Yıl

Çalıştığı Yer

Görev

2005-devam ediyor	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
-------------------	-------------------	---------------------

Yabancı Dil

İngilizce

Sci Tarafından Taranan Hakemli Dergilerdeki Makaleler

1. Yasyerli, N., **Taşdemir, H.M.**, "FTIR Studies of Urea Decomposition over Pt-Alumina and Cu-Alumina Catalysts", **Int.J.of Chemical Reactor Engineering**, 8, A162, 2010.
2. **Taşdemir, H.M.**, Yaşyerli, N., "The Investigation of Urea Decomposition over Ag/Alumina Catalysts", **J. Fac. Eng. Archit. Gazi Univ.**, 28, 523-532, 2013.

PROJELER
1. Yaşyerli, N., Taşdemir, M. , "Katalizör Yüzeyinde Ürenin Bozunmasının İncelenmesi", G.Ü. Bilim. Araşt. Projesi (BAP), Proje No: 06/2006-19, Yardımcı Araştırmacı , 2007.
2. Yaşyerli, N., Taşdemir, H.M. , "Farklı yüzdelerdeki Ag/Al ₂ O ₃ Katalizörlerinin Yüzeyinde Ürenin Bozunmasının İncelenmesi", G.Ü. Bilim. Araşt. Projesi (BAP), Proje No: 06/2007-53 Yardımcı Araştırmacı , 2009.
3. Yaşyerli, N., Taşdemir, H.M. , "Farklı Yüzdelerdeki Cu/Al ₂ O ₃ Katalizörlerinin Yüzeyinde Ürenin Bozunmasının İncelenmesi", G.Ü. Bilim. Araşt. Projesi (BAP), Proje No: 06/2009-26 Yardımcı Araştırmacı , 2010.
4. Yaşyerli, N., Taşdemir, H.M. , "H ₂ S'ün Elementel Kükürde Seçici Katalitik Oksidasyonu için Katalizör Geliştirilmesi", G.Ü. Bilim. Araşt. Projesi (BAP-06/2011-56), Yardımcı Araştırmacı , 2012.
5. Yaşyerli, N., Taşdemir, H.M. , "Ti-Cr katalizörünün Sentezi, Karakterizasyonu ve H ₂ S'ün Elementel Kükürde Seçici Katalitik Oksidasyon Reaksiyonunda Aktivitesinin İncelenmesi", G.Ü. Bilim. Araşt. Projesi (BAP-06/2012-44), Yardımcı Araştırmacı , 2013.

Katılınan Etkinlikler :

1. Bilim ve Teknoloji Stratejileri Çalıştayı, Gazi Üniversitesi Gölbaşı Sosyal Tesisleri, Ankara, 31 Mayıs- 1 Haziran 2006.
2. First Anatolian School on Catalysis (ASC-I), Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 25-29 Eylül 2006.
3. Somer Sempozyumu, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, ODTÜ Kültür Ve Kongre Merkezi, Ankara, 14-16 Mayıs 2007.
4. Türkiye Kazaların Çevresel ve Teknik Araştırması Ulusal Çalıştayı, Gazi Üniversitesi MMF Kongre Merkezi, Ankara, 13-15 Haziran 2007.
5. Strengthening Quality Infrastructure in Turkey Project-TR 0702.12.01/001 Laboratuvar Eğitimi, Gazi Üniversitesi, Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dekanlık Salonu, Ankara, 27 Şubat- 1 Mart 2012.

Ulusal Kongreler

1. **Taşdemir, H.M.**, Pekel, L.C., Yaşyerli, N., “Cu/Al₂O₃ ve Ag/Al₂O₃ Katalizörlerinde Kalsinasyon Sıcaklığının Yüzey Alanına Etkisinin İncelenmesi”, 21. Ulusal Kimya Kongresi , İnönü Üniversitesi Kongre ve Kültür Merkezi, Malatya, 23–27 Ağustos 2007 (Özeti basılmıştır).
2. **Taşdemir, H.M.**, Yaşyerli, N., “In situ FT-IR Studies Of Urea Decomposition Over Ag/Alumina”, 2.Ulusal Kataliz Kongresi (NCC–2), Palan Otel, Palandöken, Erzurum, 18–21 Haziran 2008 (Özeti basılmıştır) .
3. **Taşdemir, H.M.**, Yaşyerli, N., “FT-IR cihazında %1 Cu/Al₂O₃ ve %2 Cu/Al₂O₃ Katalizörleri Üzerinde Ürenin Bozunmasının İncelenmesi”, 8. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK–8) , İnönü Üniversitesi Kongre ve Kültür Merkezi, Malatya, 26–29 Ağustos 2008 (Tam metni basılmıştır).
4. **Taşdemir,M.**, Yaşyerli,N.,”Alümina Destekli Bakır Katalizörü Üzerinde Ürenin Bozunmasının İncelenmesi”, 23.Ulusal Kimya Kongresi Cumhuriyet Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü,Sivas,16-20 Haziran 2009 (Özeti basılmış)
5. **Taşdemir, H.M.** Yaşyerli, N.,”FTIR Studies of Urea Decompositon over Pt/Alumina and Cu/Alumina Catalysts”, Ulusal Kataliz Kongresi (NCC-3), Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak, 28 Nisan-1 Mayıs, 2010 (Özeti basılmıştır).
6. **Taşdemir, H.M.** Yaşyerli, N., “Cu-Alümina Katalizörlerinde Ürenin Bozunma Bileşiklerinin Belirlenmesi”, 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-9), Gazi Üniversitesi, Ankara, 22-25 Haziran, 2010 (Tam metni basılmıştır).
7. **Taşdemir,M.**, Yaşyerli, S., Yaşyerli, N., “Kompleksleştirme Metodu ile Sentezlenen Ti-Fe Katalizörü Üzerinde H₂S’ün Elementel Kükürde Seçici Oksidasyonu”, 10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Koç Üniversitesi, İstanbul, 3-6 Eylül 2012 (Özeti basılmıştır).
8. Yaşyerli,S., **Taşdemir,M.**, Koprman,E., Yıldız,S., “Fe-Zr ve Fe-Zr/MCM-41 Sorbentlerinin Yüksek Sıcaklık Desülfürizasyonundaki H₂S Uzaklaştırma Özelliklerinin İncelenmesi”, 10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Koç Üniversitesi, İstanbul, 3-6 Eylül 2012 (Özeti basılmıştır).

9. **Taşdemir, M.**, Koyuncu, D.D., Yaşyerli, N., Yaşyerli, S., “ Ni-Ce Katalizörünün Sentezi, Karakterizasyonu ve H₂S Oksidasyon Reaksiyonundaki Katalitik Aktivitesinin İncelenmesi” , 26. Ulusal Kimya Kongresi Muğla Üniversitesi, Muğla, 01-06 Ekim 2012 (Özeti basılmıştır).
10. **Taşdemir, H.M.**, Yaşyerli, S., Yaşyerli, N., “Selective Oxidation Reaction of H₂S to Elementel Sulfur Over Ti-Cr Catalyst”, Ulusal Kataliz Kongresi (NCC-5), Adana Çukurova Üniversitesi, Adana, 23-26 Nisan 2014 (Özeti basılmıştır).

Uluslararası Kongreler

1. **Taşdemir, H.M.**, Yaşyerli, N., “Urea Decomposition Products over 2% Cu/Al₂O₃ and 2 % Ag/Al₂O₃ Catalysts”, 6th Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries (EMCC-6), Atlantis Hotel, Belek, Antalya, 7 - 12 Mart, 2010 (Tam metni basılmıştır).
2. Şahin, A., Karabulut, A.F., **Taşdemir, H.M.**, Gürü, M., “Processing of phenol-formaldehyde-based particle board from the peachnutshell” 29-31 Mayıs 2013, Gazi Üniversitesi Ostim Meslek Yüksekokulu Üniversitesi, 1. Uluslararası Plastik&Kauçuk" Teknolojileri Sempozyumu ve Ürün Sergisi, Ankara, 29-31 Mayıs 2013 (Özeti basılmıştır).

Mesleki Sertifika Ve Eğitimler

1. Measurement Uncertainty for Testing Laboratories (Strenthening Quality Infrastructure in Turkey Project-TR 0702.12.01/001 kapsamında)
2. Internal Quality Control (Strenthening Quality Infrastructure in Turkey Project-TR 0702.12.01/001 kapsamında)
3. Accreditation Standart ISO 17025 (Strenthening Quality Infrastructure in Turkey Project-TR 0702.12.01/001 kapsamında)
4. Method validation on Testing Laboratories Accredited Under the Standart ISO 17025 (Strenthening Quality Infrastructure in Turkey Project-TR 0702.12.01/001 kapsamında)
5. Gazi Üniversitesi İş Fikri Yarışması Girişimcilik Eğitim Sertifikası.

Burslar

Tübitak Doktora Başarı Bursu

2008–2014



GAZİ GELECEKTİR..