

**AZOT OKSİT (NO_x) TUTUCU ADSORBENT GELİŞTİRME VE
KARAKTERİZASYONU**

Emine KAYA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2007

ANKARA

Emine KAYA tarafından hazırlanan AZOT OKSİT (NO_x) TUTUCU ADSORBENT GELİŞTİRME VE KARAKTERİZASYONU adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd.Doç.Dr. Nuray OKTAR

.....

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Gülşen DOĞU

.....

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Yrd.Doç.Dr. Nuray OKTAR

.....

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Prof.Dr. Nurdan SARAÇOĞLU

.....

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Prof.Dr. Gürkan KARAKAŞ

.....

Kimya Mühendisliği, Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Prof.Dr. Kırallı MÜRTEZAOĞLU

.....

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Tarih: 26/12/2007

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

Prof.Dr. Nermin ERTAN

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Emine KAYA

**AZOT OKSİT (NO_x) TUTUCU ADSORBENT GELİŞTİRME VE
KARAKTERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)**

Emine KAYA

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Aralık 2007**

ÖZET

Bu çalışmanın amacı; biyodizel kullanan motorlardan açığa çıkan yüksek seviyelerdeki NO_x gazlarından biri olan azot dioksit (NO₂) emisyonlarını gidermek için yüksek NO₂ adsorplama kapasitesine sahip baryum içerikli MCM-41 destekli adsorbent geliştirmektir. Mezogözenekli M41S ailesi içerisinde yer alan MCM-41 düzgün gözenek yapısı, yüksek yüzey alanı ile önem taşımaktadır. MCM-41 bu üstün özellikleri nedeniyle destek malzemesi olarak kullanılmaya adaydır. MCM-41 destek malzemesine değişik hazırlama teknikleri kullanılarak metal bileşikleri ilave edilebilir ve adsorbent/katalizörler sentezlenebilir. Bilindiği gibi moleküler elek özelliğine sahip nano yapıli malzemeler seçici katalitik reaksiyonlarda önemli bir kullanıma sahiptirler. Bu nedenle Ba içerikli adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitesinin MCM-41 ile geliştirilebileceği düşünülmüştür.

Çalışmada belirtilen amaca uygun olarak geliştirilen baryum bazlı MCM-41 destekli adsorbentler doğrudan hidrotermal sentez ve ıslak emdirmeye yöntemleriyle hazırlanmıştır. Hazırlanan adsorbentlerin bazı fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenmesinde XRD, azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri (BET-BJH), TGA-DSC, FTIR, XPS ve SEM-EDS analizleri kullanılmıştır. Yapılan karakterizasyon testleri sonucunda, X ışını kırınım desenleriyle MCM-

41'e ait kristal yapısının elde edildiği görülmüş, yüksek yüzey alanlarına (1150-1278 m²/g) ulaşılmıştır. Destek malzemesine Ba yüklemesiyle yüzey alanlarında düşme gözlenmiştir. Yapılan XRD analizleri sonucuna göre; Ba içerikli adsorbentlerde baryum oksit ve baryum nitrat yapılarının olduğu bunun yanında Ba'un MCM-41 ile etkileşime girerek baryum silikat yapılarını oluşturduğu anlaşılmıştır.

Emdirme yöntemiyle hazırlanan adsorbentlerin yüzey alanlarını artırmak amacıyla emdirme çözeltisine farklı miktarlarda sitrik asit ilave edilmiştir. Yapılan karakterizasyon testleri sonucunda sitrik asitle hazırlanan katalizörlerde daha yüksek yüzey alanı elde edilmiş ve homojen gözenek boyut dağılımı gözlenmiştir. Aynı zamanda baryum emdirilmesinden dolayı daralan gözenek hacimleri sitrik asit ilavesi ile açılarak daha yüksek gözenek hacmi elde edilmiştir. Böylece baryumun yapı içine girmesi sağlanmış emdirme ile hazırlanan adsorbentlerde destek malzemesinin yüzeyinde görülen baryum kümeleşmesi engellenmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.080
Anahtar Kelimeler : NO_x tutucu adsorbent, MCM-41, Ba/MCM-41
Sayfa Adedi : 71
Tez Yöneticisi : Yrd.Doç.Dr. Nuray OKTAR

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NO_x ADSORBENTS
(M.Sc. Thesis)

Emine KAYA

GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

December 2007

ABSTRACT

The aim of this study is to develop the Ba-based, MCM41 supported adsorbent that has a high adsorption capacity for removing the NO₂ emission which is one of the NO_x gases. MCM-41 is a member of mesoporous M41S family, noticed with having high surface areas and narrow pore-size distributions. Due to superior properties, MCM-41 become a candidate as a support material. By using different preparation methods metals incorporated MCM-41 adsorbent/catalysts can be synthesized. It's known that having a molecular sieve property, nano structural materials have an important application in selective reactions. So that, absorption capacity of Ba-based adsorbents can be improved by using MCM-41 as a support material.

In this study, Ba-based MCM-41 supported adsorbents were prepared by using both direct hidrothermal synthesis method and wet imregnation method. XRD, nitrogen asorption-desorption analysis (BET-BJH), TGA-DSC, FTIR and SEM-EDS analysis were used for determining the structural and physical properties of synthesized materials. As a result of characterization test, XRD patterns show that cystal structure of MCM-41 was achieved and high surface areas (1150-1278 m²/g) were obtained. With an increasing amount of Ba incorporation, surface areas of adsorbents decreases. XRD analysis shows that

in Ba-based adsorbents, there are barium oxide and barium species, besides silicate formation.

In impregnation method in order to increase the surface area of the Ba-based adsorbents, citric acid was added to the impregnation solution in different amounts. Characterization analysis shows that adsorbents that were prepared by addition of citric acid have higher surface areas and more homogeneous pore size distribution were obtained. And also with addition the citric acid higher pore volume was achieved, so that the barium clusters that are seen in the impregnation method were hindered.

Science Code :912.1.080

Key Words : NO_x adsorbents (traps), MCM-41, Ba/MCM-41

Page Number: 71

Adviser : Asst.Prof.Dr. Nuray OKTAR

TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tez çalışması olarak öneren, deneyimleri ile çalışmama ışık tutan, teorik ve deneysel çalışmalarım boyunca değerli bilgi, deneyim ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Nuray OKTAR'a,

Tez çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen çalışmalarımı destekleyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Kırallı MÜRTEZAOĞLU'na,

Oldukça yoğun çalışma ortamına rağmen değerli zamanını ayırarak bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr. Gürkan KARAKAŞ'a,

SEM ve yüzey analizleri deneylerinin yapılması aşamasında yardımlarını esirgemeyen sayın hocalarım Prof. Dr. Metin GÜRÜ ve Yrd. Doç. Dr. Meltem DOĞAN'a ve analizlerin yapımında emeği geçen arkadaşlarım Arş. Gör. Osman AFYON ve Arş. Gör. Çetin ÇAKANYILDIRIM'a,

Hayatım boyunca her zaman yanımda olan, beni seven, aldığım kararlara saygı duyan ve destek olan en değerli varlığım olan aileme,

Çalışmalarımda bana destek olan sevgili arkadaşlarım Nalan ÖZBAY ve Levent DEĞİRMENCİ' ye, iyi ve kötü birlikte çok şey paylaştığımız araştırma görevlisi arkadaşlarıma,

Bu çalışmayı 06/2007-20 ve 06/2007-54 nolu projelerle maddi olarak destekleyen Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne, Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü hocalarıma, teknisyenlerine ve çalışanlarına teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. MCM-41 Sentezi ve Karakterizasyonu	4
2.2. NO _x Adsorpsiyonu	12
3. MATERYAL VE METOT	19
3.1. Katalizör Sentezi	19
3.1.1. MCM-41 sentezi	19
3.1.2. Ba-bazlı adsorbentlerin Hazırlanması	22
3.2. Karakterizasyon Çalışmaları	24
3.2.1. XRD analizleri	24
3.2.2. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	25
3.2.3. TGA-DSC analizleri	26
3.2.4. FTIR analizleri	26

Sayfa

3.2.5. SEM-EDS analizleri	27
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	28
4.1. XRD Sonuçları	29
4.2. Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon Analizi Sonuçları	40
4.3. TGA-DSC Sonuçları	50
4.4. FTIR Sonuçları	52
4.5. SEM-EDS Sonuçları	54
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	60
KAYNAKLAR	64
EKLER	67
EK-1 Gözenek duvar kalınlığı, örgü parametresi, kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe değerlerinin hesaplanması	68
EK-2 Baryum nitrat ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) tuzuna ait TGA-DSC analizleri	69
EK-3 BaO FTIR Spektrumları	70
ÖZGEÇMİŞ	71

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Yapılan karakterizasyon testleri.....	28
Çizelge 4.2. Sentezlenen MCM-41 destek materyallerine ait yüzey alanları.....	44
Çizelge 4.3. Hazırlanan adsorbentlerin yüzey alanları.....	44
Çizelge 4.4. Hazırlanan adsorbentlerin fiziksel özellikleri.....	49
Çizelge 4.5. XPS analizi sonucu belirlenen elementel yüzdeleri.....	59

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. MCM-41 malzemesine ait TEM görüntüsü.....	5
Şekil 2.2. M41S oluşum mekanizması.....	7
Şekil 2.3. MCM-41'e ait karakteristik XRD desenleri.....	8
Şekil 2.4. MCM-41'e ait adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi.....	9
Şekil 2.5. MCM-41'e ait gözenek boyut dağılımı.....	10
Şekil 2.6. MCM-41 destekli Ba ₂ SiO ₄ katalizörüne ait düşük açı (a) ve geniş açı XRD desenleri.....	12
Şekil 2.7. Ba-Al ₂ O ₃ üzerinde NO _x adsorpsiyonu moleküler şeması.....	14
Şekil 2.8. NO ve NO ₂ TPD ölçümleri.....	17
Şekil 3.1. MCM-41 Sentezinin Şematik Gösterilişi.....	22
Şekil 3.2. Emdirme Yöntemi ile Ba@MCM-41 Adsorbentlerinin hazırlanması.....	24
Şekil 4.1. Sentezlenen MCM-41 destek materyallerine ait XRD kırınım desenleri...	30
Şekil 4.2. Doğrudan Hidrotermal Sentez Yöntemi ile sentezlenen MCM-41 ve Ba-MCM-41 adsorbentlerine ait XRD desenleri.....	31
Şekil 4.3. Emdirme yöntemiyle hazırlanan adsorbentlere ait XRD desenleri.....	32
Şekil 4.4. Doğrudan Hidrotermal Sentez Yöntemi ile sentezlenen Ba-MCM-41 adsorbentlerine ait geniş açı XRD desenleri.....	33
Şekil 4.5. Emdirme yöntemiyle hazırlanan adsorbentlere ait geniş açı XRD desenleri.....	34
Şekil 4.6. Emdirme yöntemiyle hazırlanan ve farklı sıcaklıklarda kalsine esilen %20 Ba @MCM-41 adsorbentlerine ait XRD desenleri.....	35
Şekil 4.7. %20 Ba @MCM-41 adsorbentlerine ait XRD desenleri.....	37
Şekil 4.8. %20 Ba @MCM-41 adsorbentlerine ait XRD desenleri.....	38

Şekil	Sayfa
Şekil 4.9. Farklı miktarlarda sitrik asit ilave edilerek hazırlanan %20 Ba@MCM-41 adsorbentlerine ait düşük açı XRD desenleri.....	39
Şekil 4.10. Farklı miktarlarda sitrik asit ilave edilerek hazırlanan %20 Ba@MCM-41 adsorbentlerine ait yüksek açı XRD desenleri.....	39
Şekil 4.11. (a) MCM-41 ve (b) Ba-MCM-41 (Ba/Si=0,1) adsorbentlerine ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	41
Şekil 4.12. Ba@MCM-41 (%20 Ba) adsorbentlerine ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	42
Şekil 4.13. Farklı miktarlarda sitrik asit ilave edilerek hazırlanan %20 Ba@MCM-41 adsorbentlerine ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	43
Şekil 4.14. (1) MCM-41 ve (2) Ba-MCM-41 (Ba/Si=0,1) adsorbentlerine ait gözenek boyut dağılımlarına göre boyut dağılımları.....	47
Şekil 4.16. Farklı miktarlarda sitrik asit ilave edilerek hazırlanan %20 Ba@MCM-41 adsorbentlerine ait gözenek boyut dağılımları.....	48
Şekil 4.17. Emdirme yöntemiyle hazırlanan adsorbentlerin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması.....	50
Şekil 4.18. Saf MCM-41 adsorbentine ait TGA-DSC grafiği.....	51
Şekil 4.19. Ba-MCM-41 (Ba/Si=0,1) adsorbentine ait TGA grafiği.....	52
Şekil 4.20. MCM-41 destekli adsorbentlere ait FTIR spektrumları.....	53
Şekil 4.21. Ba-MCM-41 (Ba/Si=0,1)'e ait EDS sonuçları.	57
Şekil 4.22. %20 Ba@MCM-41'e ait EDS sonuçları.....	58
Şekil 4.23. Emdirme çözeltisine sitrik asit ilave edilen %20 Ba@MCM-41'e ait EDS sonuçları.....	58

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Katalizör yıkama sistemi.....	21
Resim 3.2 Kalsinasyon sistemi.....	21
Resim 3.3 Kalsinasyon sonrası numune.....	21
Resim 4.1. MCM-41'e ait 10000 büyütmede çekilen SEM fotoğrafı.....	55
Resim 4.2. Ba-MCM-41 (Ba/Si=0.1)'e ait 10000 büyütmede çekilen SEM fotoğrafı	55
Resim 4.3. %20 Ba@MCM-41'e ait 10000 büyütmede çekilen SEM fotoğrafı....	56
Resim 4.4. Emdirme çözeltisine sitrik asit ilave edilen %20 Ba@MCM-41'e ait 10000 büyütmede çekilen SEM fotoğrafı.....	56

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
a	Örgü parametresi
d	Gözenek çapı
d₁₀₀	Kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe
Ba	Baryum
Ba-MCM-41	Baryum içerikli adsorbent
Ba@MCM-41	Baryumemdirilen asorbent
NO_x	Azot oksitler
NO	Azot monoksit ya da nitrik oksit
NO₂	Azot dioksit
N₂O	Nitröz oksit
p/p₀	Kısmi basınç
Si	Silisyum
δ	Gözenek duvar kalınlığı
λ	Kullanılan x-ışınının dalga boyu, nm
θ	Yansıma açısı

Kısaltmalar	Açıklama
BDDT	Brunauer, Deming, Deming, Teller sınıflandırması
BET	Brunauer, Emmett ve Teller teorisi
BJH	Barrett-Joyner-Halenda metodu
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EDS	Elektron dağılm X-ışını spektroskopisi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopi

Kısaltmalar**Açıklama****TEM**

Geçirmeli (transition) elektron mikroskobu

SEM

Taramalı Elektron Mikroskop

TGA

Termal Gravimetrik Analiz

XPS

X-ışını fotoelektron spektroskopisi

XRD

X-ışını kırınım desenleri

1. GİRİŞ

Azot oksitler (NO_x) atmosfere topraktaki organik çürümeler, orman yangınları, yıldırım ve topraktaki mikrobiyolojik işlemlerle atılmakla birlikte, NO_x 'ın ana kaynağı motorlu araçlar ve enerji üretim istasyonlarıdır. NO_x 'in çoğu azot monoksit (NO) olarak yanma sonucu ortaya çıkar. Hava kirliliği bakımından önemli olan azot oksitler NO ile NO_2 (azot dioksit)'dir. NO ve NO_2 şeklindeki atmosferik konsantrasyonların birleşik değeri NO_x ile temsil edilmektedir. Atmosferde kalıcılık süresi yaklaşık bir gündür ve malzemeler üzerinde korozif, insan sağlığı için de toksik özellik taşıması nedeniyle doğrudan ya da dolaylı olarak atmosfere atılması oldukça zararlıdır. NO_x 'in yol açtığı sorunlar şu şekilde sıralanabilir:

- Azot oksitler kandaki hemoglobinle birleşirler. Aynı zamanda akciğerdeki nemle birleşerek nitrik asit oluştururlar ve solunum yolu hastalıklarına sebep olurlar.
- Asit yağmurlarının oluşumuna neden olurlar.
- Hava ve su kirliliğine sebep olurlar.
- Gökyüzünde görsel zarara (görüntü kirliliği) yol açan atmosferik (kahverengi) zerrelere oluşumuna neden olurlar.
- Zehirli kimyasalların oluşmasına neden olurlar.
- Küresel ısınmaya katkıları vardır.

Bilindiği üzere günümüzdeki motorlu araçların hemen hemen tamamının temel yakıtı benzin ya da dizeldir. Bu yakıtlara son yıllarda alternatif olarak biyodizel de eklenmiştir. Biyodizel değişik esterifikasyon prosesleri ile tri-gliserid yağların esterlere dönüştürülmesiyle bitkisel veya hayvansal yağlardan elde edilen oksijenli dizel yakıtlardır. Her ne kadar biyodizel çevre dostu bir yakıt olarak kabul edilse de son yıllarda yapılan araştırmalara bakıldığında biyodizeller ve biyodizellerden harmanlanmış petrol dizellerinin kullanımıyla açığa çıkan eksoz emisyonlarında partikül madde miktarı daha az fakat azot oksit (NO_x) miktarının fazla olduğu rapor edilmektedir. Bununla birlikte biyodizel kükürt içermez. Bu yüzden NO_x kontrol teknolojileri biyodizel yakıtı kullanan sistemlere uygulanabilir. Konvansiyonel dizel yakıtı kükürt içerdiği için NO_x kontrol teknolojilerine uygun değildir [1].

Biyodizellerin kimyasal yapısı, özellikle doymuş yağ asitlerinin zincir uzunluğu ve çift bağların sayısının NO_x emisyonlarını attırdığı bilinmektedir. Yanısıra, NO_x emisyonları yakıtın yoğunluğunun artması ya da yakıtın setan sayısının azalmasıyla artmaktadır. Biyodizellerin kullanımının artmasıyla birlikte son yıllarda NO_x emisyonlarının azaltılması üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Literatüre bakıldığında bu konu üzerinde yapılan çalışmaları iki ayrı grupta incelemek mümkündür. Bir kısım çalışma doymuş yağ asitlerinin kimyasal olarak modifikasyonu ile NO_x ve partikül madde emisyonunun azaltılması yönündedir. Diğer çalışmalar ise eksoz emisyonlarını azaltıcı NO_x tutucu/indirgeyici adsorbentlerin/katalizörlerin sentezi üzerinedir.

MCM-41, 1992 yılında Mobil Araştırma Grubu tarafından sentezlenen M41S olarak bilinen mezogözenekli malzeme ailesindendir. Tek boyutlu altıgen sıralanmış gözenek düzenine sahiptir [2]. Adsorbent hazırlamada kullanılan metallerin öneminin yanısıra, kullanılan destek materyallerinin de önemi büyüktür. Genelde Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, CeO₂, aktif karbon ve bu malzemelerin belirli oranlarda karıştırılması ile yüksek yüzey alanlı malzemeler destek materyali olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda yüksek yüzey alanı, homojen gözenek boyutu ve dağılımına sahip MCM- 41 destek materyali olarak tercih edilmektedir. Bu nedenle iyi bir NO_x tutucu olduğu bilinen baryumun adsorpsiyon kapasitesinin destek MCM-41 ile geliştirilebileceği düşünülmüştür.

Çalışmada adsorbent desteği olarak kullanılacak MCM-41 in sentezi doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle yapılmıştır. Ba-MCM-41 katalizörleri ise iki ayrı yöntemle hazırlanmıştır. Birinci yöntemde Ba yapıya MCM-41 sentezi sırasında karışıma doğrudan ilave edilmiştir (doğrudan hidrotermal sentez yöntemi). Burada farklı Metal/Si (0,025-0,2) molar oranlarında sentezler yapılmıştır. Diğer yöntemde ise önceden hazırlanan destek malzemesi MCM-41 üzerine değişik miktarlarda Ba emdirilmiştir (ıslak emdirme yöntemi) ve farklı baryum yüzdelerinde (%5-20) adsorbentler elde edilmiştir. Aynı zamanda üç farklı şekilde hazırlanan (baryum nitrat tuzundan hazırlanan, baryum asetat tuzundan hazırlanan, baryum nitrat tuzundan hazırlanan çözelti + sitrik asit) baryum çözeltisinden yola çıkılarak kütlece

%20 baryum içeren adsorbentler test edilerek farklı tuz kaynaklarının hazırlanan adsorbentlerin özelliklerine etkisi incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

Kaynak araştırması iki genel başlık halinde yapılmış olup, birinci bölümde mezogözenekli malzeme ailesinden MCM-41'in özellikleri, sentezi ve karakterizasyonu, ikinci bölümde ise NO_x tutulmasıyla ilgili çalışmalar incelenmiştir.

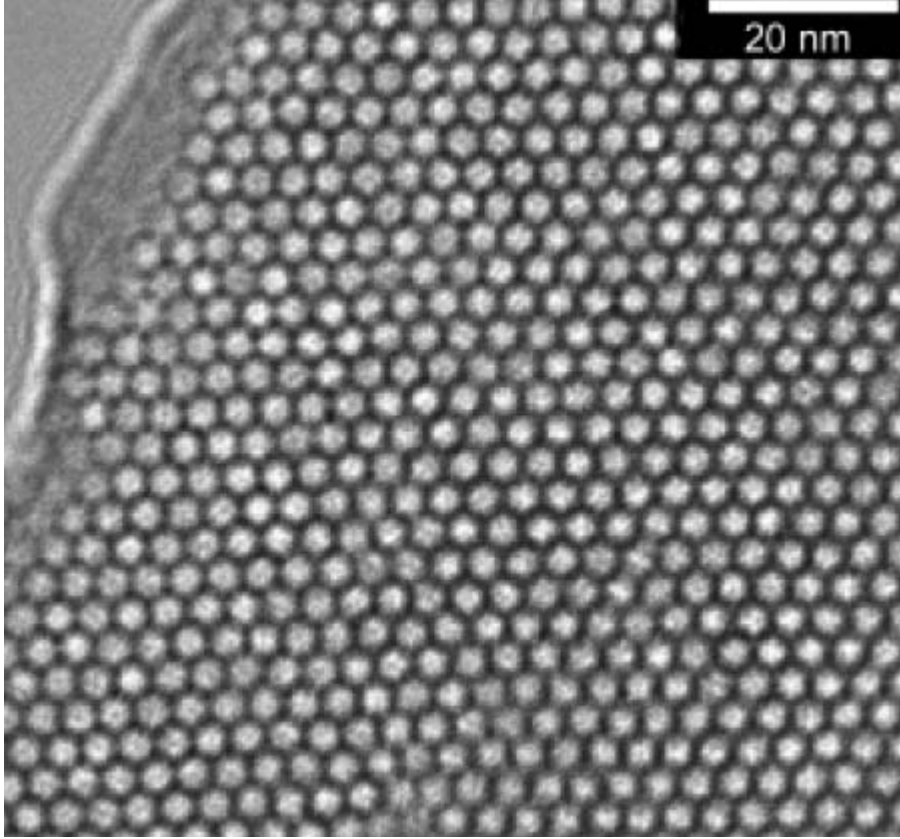
2.1. MCM-41 Sentezi ve Karakterizasyonu

Gözenekli katılar teknik olarak yüksek yüzey alanlarından dolayı adsorbent ve katalizör desteği olarak kullanılırlar. IUPAC tanımlamasına göre gözenekli malzemeler üç sınıfa ayrılır. Mikrogözenekli (<2nm), mezogözenekli (2-50nm) ve makrogözenekli (>50nm) [3]. Kristal aluminosilikat yapısından dolayı üstün özellikler gösteren zeolitlerin çeşitli katalitik proseslerde, büyük önemi vardır. Zeolitlerin avantajlarını sıralayacak olursak;

- Geniş yüzey alanı ve adsorplama kapasitesine sahip olmaları,
- Malzemelerin hidrofobik ve hidrofilik özelliklerinin ayarlanarak adsorpsiyon özelliklerini kontrol etmeye olanak vermeleri,
- Kanal boşlukları ve kavimleri birçok molekülün ilgisinin olduğu aralıkta olması ve elektriksel alanları birçok reaktant ile aktive edilebilmesi,
- Eşsiz gözenek yapısı bu malzemeleri, molekülleri fark edebilir yapıyor. Sonuç olarak; reaktantlar, geçiş halleri ve ürünler için keskin seçicilik sağlanabilir. Bu istenen ürünler doğrultusunda doğrudan proseslerde kullanılabilirler. Ancak nispeten küçük gözenek açıklığı nedeniyle uygulamaları sınırlıdır [4].

Geniş gözenekler M41S ailesinin bulunmasıyla elde edilmiştir. 1992 yılında Mobil Araştırma ve Geliştirme Ortaklığı (Mobil Research and Development Corporation) araştırmacıları tarafından M41S olarak adlandırılan bu mezogözenekli malzemelerin karakteristiği geniş yüzey alanları ve 15 den 100 Å' a ayarlanabilen gözenek çapları ile çok dar bir gözenek büyüklüğü dağılımına sahip olmalarıdır. M41S ailesi; kübik gözenek yapısına sahip MCM-48, hekzagonal gözenek yapısına sahip MCM-41 ve kararsız yapraklı yapıya sahip MCM-50' den oluşmaktadır [4].

Biçimsiz silikadan oluşmasına rağmen MCM-41, altıgen bal peteği gibi dizilmiş mezogözenekler halinde düzenli bir yapı sergiler ve Şekil 2.1 bu yapıyı göstermektedir. MCM-41'e ait bir TEM görüntüsü olan bu şekilde birbirinden ortalama 1-1,5 nm kalınlığında, ince biçimsiz silika duvarları ile ayrılan ortalama 3 nm çapında olan gözeneklerin içleri doğrudan görülebilmektedir [5].



Şekil 2.1. MCM-41 malzemesine ait TEM görüntüsü [5]

Düzenli gözenek yapısının yanında geniş gözenek hacmi ve yüksek yüzey alanına (yaklaşık $1000 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip olması özellikleri ile heterojen katalizörler için destek malzemesi olarak kullanılması MCM-41'i ilgi çekici hale getirmektedir. MCM-41 büyük moleküllerin bile yapıya girişini sağlamakta ve zeolitler gibi mikrogözenekli malzemelerde sıklıkla karşılaşılan difüzyon problemlerini hafifletmektedir [5].

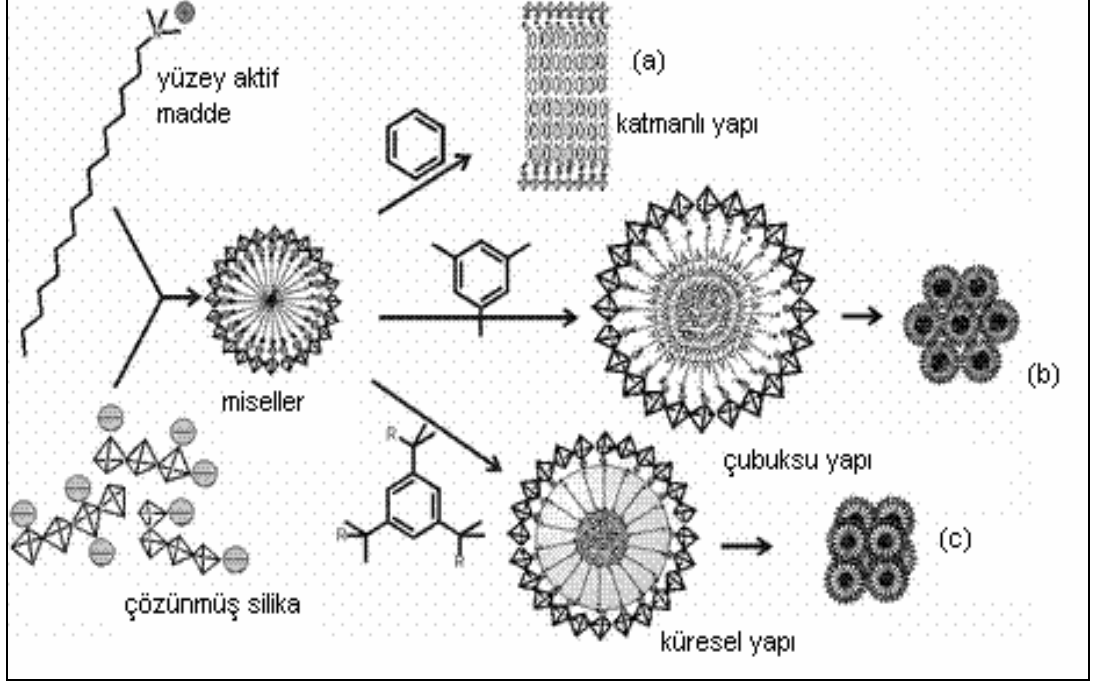
M41S malzemelerinin sentezinde 4 ana bileşen; yapı belirleyici yüzey aktif madde, silika kaynağı, çözücü ve katalizör (asit ya da baz) kullanılır. Mobil araştırma grubu,

M41S malzemeleri üzerine kendi öncü çalışmalarında, yüzey aktif madde olarak alkil trimetil amonyum halojenlerini ve silika kaynağı olarak sodyum silikat kombinasyonlarını kullanmışlardır. Sodyum hidroksit veya tetraetil amonyum hidroksit, sulu sentez çözeltisine bazik katkılar olarak kullanılırlar. Sentez çözeltileri 100-150 °C aralığında 24-44 saatliğine muhafaza edilir. Sonrasında elde edilen katı ürün filtre edilir, yıkanır ve kurutulur. Son olarak malzemeler hava gaz akımı altında 540 °C de kalsine edilir ve gözenekli yapı elde edilir [4].

MCM-41 farklı hazırlık prosedürleri ile sentezlenebilir. Bununla beraber silika kaynağının yanında tüm bu hazırlık işlemlerinin ortak bir yanı daha vardır, bu da malzemenin yapısına yön veren yüzey aktif maddedir [5]. Mobil araştırmacıları, sentez çözeltisinde bulunan türlerin bağıl konsantrasyonlarının son gözenek yapısı üzerinde büyük önemi olduğunu, aynı zamanda MCM-41 için gözenek çapının, yüzey aktif maddenin halka uzunluğunun artmasıyla arttığını bulmuşlardır [4]. En yaygın yüzey aktif maddeler kısa alkil zincirleriyle dördü amonyum iyonlarıdır ki, çoğunlukla zeolit sentezinde kullanılırlar. MCM-41 sentezinde de benzer dördü amonyum iyonları önemli bir değişiklikle de olsa kullanılırlar. En azından kısa alkil zincirlerinden biri genellikle hegzadesil grup, uzun alkil grubuyla yer değiştirir. Bu küçük değişikliğin yüzey aktif madde sulu çözelti davranışı üzerinde çok büyük etkisi vardır. Buna rağmen, büyük hidrofobik alkil zincir nedeniyle yüzey aktif madde iyonları polar çözücü molekülleri ile apolar alkil zincirlerinin elverişsiz etkileşimini en aza indirmek için bir araya toplanır. Toplanan bu iyonlar kümesi miseller olarak adlandırılır. Baş amonyum grubunun iyonik karakteri nedeniyle, bu misellerin geniş alkil zincirleri ve hidrofilik yüzey içeren hidrofobik damarları vardır[5].

Misellerin en tercih edilir formu küredir, bu geometride yüzey enerjisi en aza indirilebilmektedir. Su içerisinde artan yüzey aktif madde miktarlarının farklı geometriler geliştirdiği gözlemlenmiştir. Şekil 2.2’de M41S oluşum mekanizması özetlenmiştir. Burada da görüldüğü gibi miseller küresel yapı dışında uzun tüplere dönüşebilir, genellikle çubuksu miseller olarak adlandırılır. Yüzey aktif madde konsantrasyonu arttırılması bir araya toplanan bu misel kümelerinin MCM-41

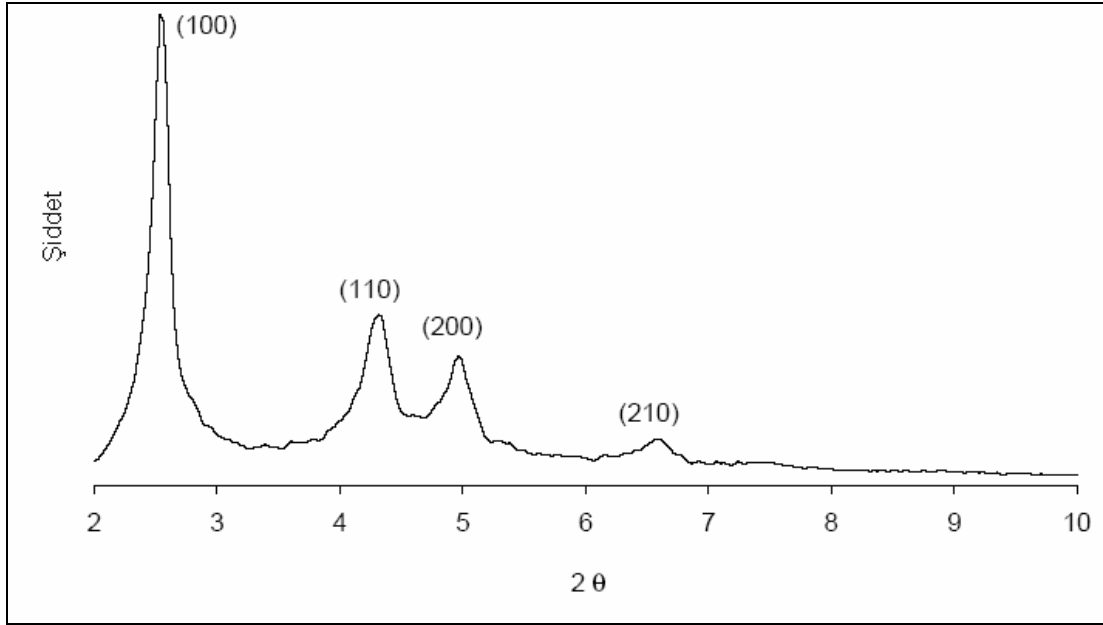
yapısına benzer altıgen sıvı kristal yapıya dönüşmesiyle sonuçlanır (Şekil 2.2-b). Konsantrasyonun daha da artırılmasıyla öncelikle MCM-48 yapısına benzer kübik sıvı kristal yapıya (Şekil 2.2-c) dönüşür. En yüksek konsantrasyonda ise MCM-50 yapısına benzer yapraksı sıvı kristal yapıya dönüşür (Şekil 2.2-a) [5].



Şekil 2.2. M41S oluşum mekanizması

MCM-41 tek boyutlu silindirik gözeneklerin hekzagonal paket şeklinde dizilişinin bir sonucu olarak bal peteği yapısına sahiptir. Hekzagonal yapılı gözeneklerin güvenilir karakterizasyonu üç bağımsız analiz tekniğini; X-ışınları kırınım desenleri (XRD), geçirmeli elektron mikroskobu (TEM), adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm analizlerini gerektirir [6].

Mezogözenekli malzemeler için kırınım modelleri sadece düşük bir açı aralığında yansıma piklerine dayanmaktadır. MCM-41 için XRD deseni Şekil 2.3’de verilmiştir. MCM-41’in XRD modeli $2\theta=2^\circ$ ve 7° arasında 3-5 yansıma gösterir. Yansımalar paralel silika tüplerinin düzenli hekzagonal olarak dizilmesinden dolayı hekzagonal olarak kabul edilerek, birim hücre (100), (110), (200), (210) ve (300) olarak indekslenebilir. Yüksek açılarda pik görülmez [5].

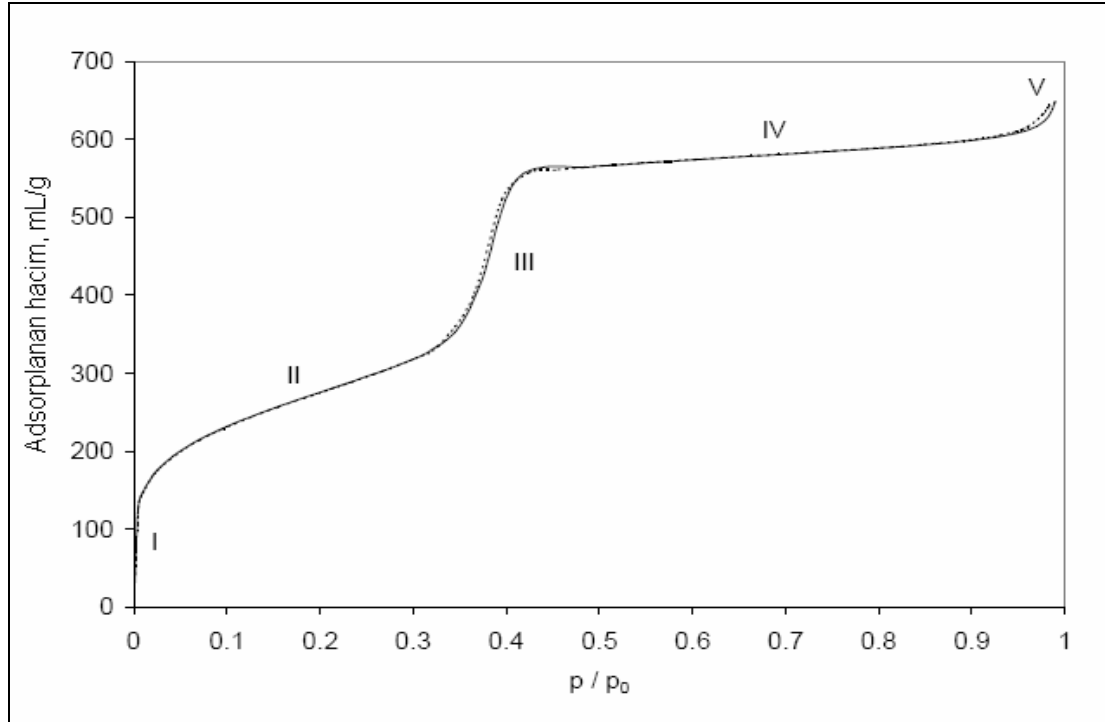


Şekil 2.3. MCM-41'e ait karakteristik XRD desenleri [5]

Azot adsorpsiyonu deneyleri malzemenin yüzey alanı, gözenek boyutu, gözenek hacmi ve gözenek dağılımı(makro, mezo, mikro) gibi fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde kullanılır. Azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi Brunauer, Emmett ve Teller (BET) tarafından geliştirilen metot ile malzeme yüzey alanının hesaplanmasında kullanılır. Ayrıca gözenek boyut dağılımı, Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) metoduyla hesaplanabilir[5].

MCM-41 için tipik BET izotermi Şekil 2.4'de görülmektedir. Burada adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri gösterilmiştir. Grafikte beş farklı bölge ayırt edilir. Göreceli düşük basınçlarda (p/p_0), çok yüksek miktarda azot tutunması (bölge 1) görülür. Bu düşük basınçtaki azot tutunması genellikle malzemenin mikrogözenekleri içerisindeki azot yoğunlaşması olarak tayin edilir. Bununla birlikte, daha önce belirtildiği gibi, MCM-41 tamamıyla mezogözenekli bir malzemedir ve mikro gözenek içermez. O nedenle, birinci bölgede yer alan işlem, azotun MCM-41 yüzeyindeki tek tabakalı adsorpsiyonudur (dış yüzeyde ve mezogözenek içersinde). Yüzey alanının çok büyük olması nedeniyle, birarada bulunan tek tabakalı adsorpsiyon yüksek miktarda azota ihtiyaç duyar. Azotun bağıl yüksek basıncında tek tabakalı adsorbsiyon üzerine çok tabakalı azot gelişmesi başlar (bölge 2). Hatta

bu durumda dış yüzey ve mezogözenekler tutunma işlemine katkıda bulunur. Bu yüzden, izotermin bu bölümde toplanan dataları Brunauer, Emmett and Teller (BET-method) tarafından geliştirilen metot ile malzeme yüzey alanının hesaplanmasında kullanılır [5].



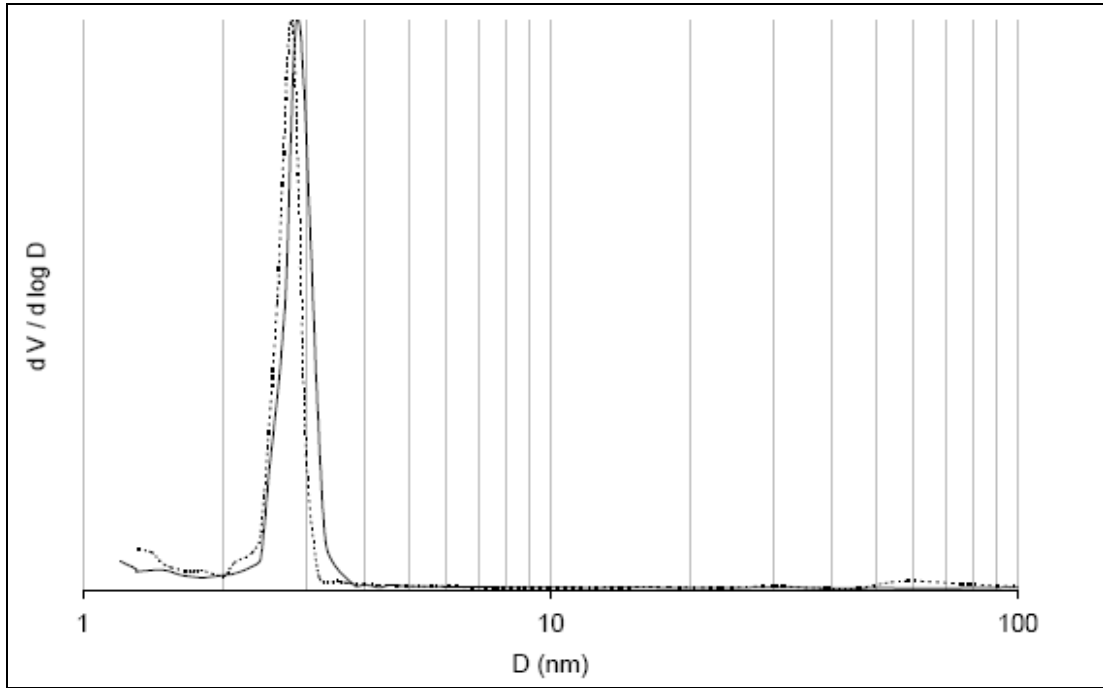
Şekil 2.4. MCM-41'e ait adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi [5]

Dördüncü bölge, MCM-41'in dış yüzeyindeki çok tabakalı azot adsorpsiyonunu gösterir. Bu bölgedeki yüzeysel eğim; MCM-41'in dış yüzey alanının küçük olduğunu gösterir.

Sonuç olarak, bire yakın olan bağıl basınçlarda, küçük bir histeresis döngü, azotun takip eden desorpsiyonunun üstünde yavaş yavaş oluşmaya başlar (bölge 5). Bu özellikler, MCM-41 partiküllerinin arasındaki boşluklarda azot yoğunlaşması hakkında bilgi verir [5].

Adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerine bakarak gözenek boyut dağılımı, Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) metoduyla hesaplanabilir. Bu metot; katalizör hazırlanması

sırasındaki gözenek değişimlerinin belirlenmesi açısından uygundur. Şekil 2.4’de verilen izoterme bağı olarak ortaya çıkan gözenek boyut dağılımı Şekil 2.5’de görülmektedir. Gözenek çapını belirten yatay eksen logaritmiktir. MCM-41’in dar gözenek boyut dağılımı; 2.7 nm merkezinde yoğunlaşmaktadır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerinden de benzer sonuçlar elde edilebilir [5].



Şekil 2.5. MCM-41’e ait gözenek boyut dağılımı [5]

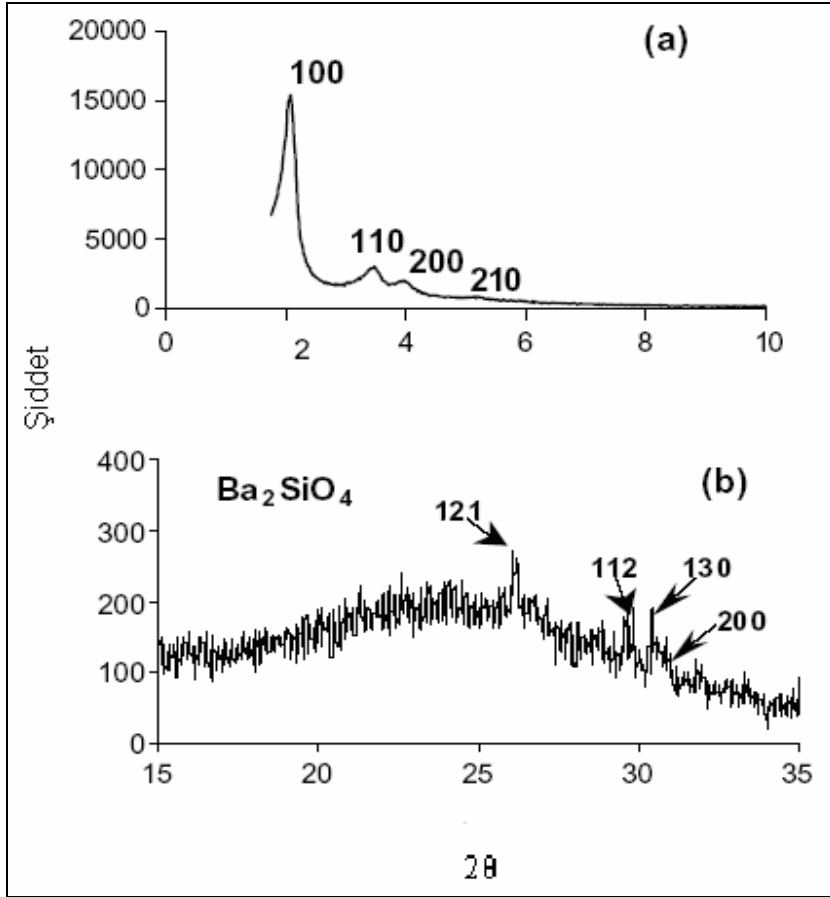
MCM-41 katalizör ve katalizör desteği olarak kullanımının dışında film, membran ve diğer uygulamalarda kullanılır [4]. Bu çalışmalara göz atacak olursak, MCM-41 destek materyalinin; petrol ürünlerinin damıtılması sırasında hidro-muamelede (hidrodesülfürizasyon ve hidrodeazotasyon), SO₂ oksidasyonunda, CO’nin hidrojenasyonunda, H₂S tutunmasında vb. alanlarda kullanıldığı belirtilmektedir [3]. Kullanıldığı uygulamaya göre de uygun sentez yöntemi ile yapıya metal katılır. Bu uygulamalar ve sentez yöntemleri aşağıda özetlenmiştir.

Hao ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, CuO yüklü MCM-41 destek materyalli katalizörünü, organofonksiyonel yöntem ve iyon değiştirme yöntemi olmak üzere iki farklı metotla hazırlamışlar ve katalizör karakterizasyonundan sonra hazırlama

yöntemleri arasında karşılaştırma yapmışlardır. Sonuç olarak organofonksiyonel yöntemde CuO dağılımının daha iyi ve CuO içeriğinin daha yüksek olduğunu görmüşlerdir [7]. Gomas ve arkadaşları ise hidrotermal yöntemle hazırladıkları farklı geçiş metalleriyle (Cr, Cu ve V) yüklü MCM-41 katalizörlerini, anilinin katalitik ıslak hava oksidasyonunda yeterliliğini test etmişlerdir. Cu yüklü katalizörün istenilen reaksiyondaki aktivitesinin ve seçiciliğinin daha iyi olduğu görülmüştür [8].

Güçbilmez ve arkadaşları, doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile MCM-41 destekli vanadyum katalizörü elde etmişlerdir. Çalışmalarında, farklı vanadyum kaynaklarının (VOSO_4 ve NH_4VO_3) ve farklı metal/silisyum oranlarının katalizör özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonunda XRD, azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, SEM, AFM, EDS, XPS gibi yöntemler kullanılmıştır. Hazırlanan katalizörlerin XPS ve EDS analiz sonuçlarından VOSO_4 kaynaklı katalizörde vanadyumun yapıya daha iyi katıldığını görmüşler ve BET analizlerinde ise en yüksek yüzey alanına ise 0,01 metal/silisyum yüklemesinde ulaşmışlardır [9].

Li ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, emdirme yöntemiyle MCM-41 destekli baryum içerikli katalizör sentezi yapılmış, ve elde edilen katının karakterizasyonu yapılmıştır. Baryum kaynağı olarak baryum nitrat tuzu kullanılmıştır. Hazırlanan katalizörün XRD yöntemiyle kristal yapısı araştırılmıştır. Şekil 2.6'da bu çalışmaya ait kütlece %25,2 Ba içeren katalizörün düşük açılarda ($2\theta=1,74-10^\circ$) ve geniş açılarda ($2\theta=15-35^\circ$) çekilen XRD grafiği verilmiştir. Sonuç olarak MCM-41 hekzagonal yapısının korunduğu ve $2\theta=26,1^\circ$, $29,7^\circ$, $30,4^\circ$ ve $30,9^\circ$ yansımalarıyla baryumun yapıda Ba_2SiO_4 şeklinde olduğu sonucuna varılmıştır [10].



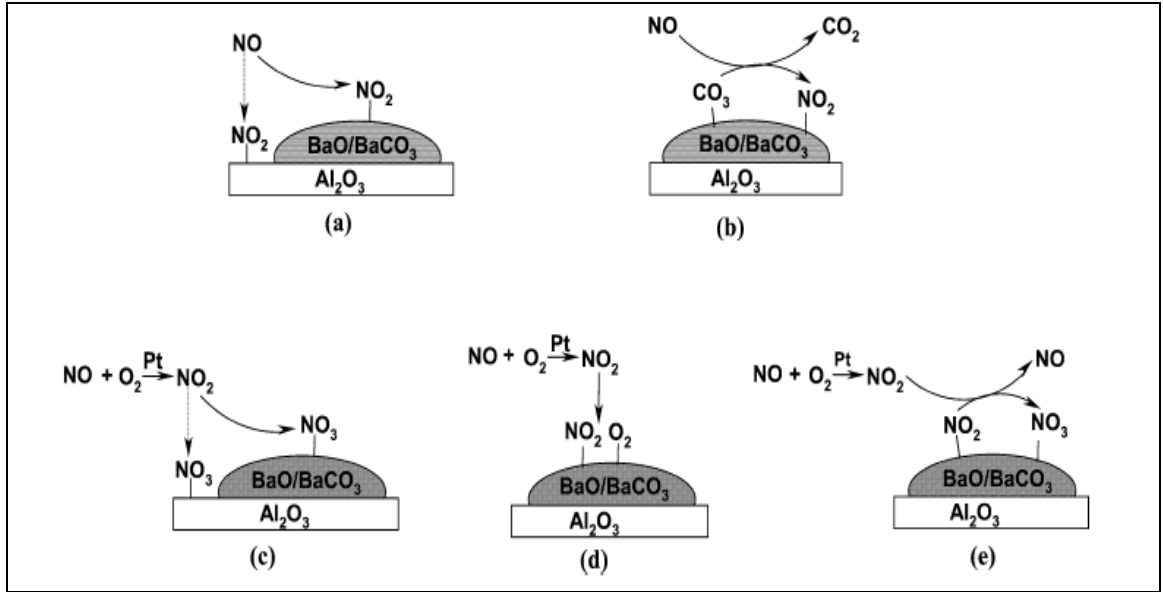
Şekil 2.6. MCM-41 destekli Ba_2SiO_4 katalizörüne ait düşük açı (a) ve geniş açı XRD desenleri [10]

2.2. NO_x Adsorpsiyonu

Benzin ve dizel içten yanmalı motorlu taşıt yakıtlarındandır. Son yıllarda biyodizel yakıtlar, dizel yakıt yerine doğrudan kullanılabilmesi, dizele yakın bir yakıt verimi olması, hayvansal ve bitkisel yağlardan elde edilebilir olması, enerji tarımı için işgücü ve ekonomik sektör oluşturması, çevreci olması gibi özelliklerinden dolayı dizel yakıtına alternatif olarak önerilmektedir. Benzin veya dizel/biodizel kullanan motorlu araçlarda en önemli kirleticilerden biri NO_x (azot dioksit (NO₂), azot monoksit (NO), nitroz oksit (N₂O)) emisyonlarıdır. Biyodizel, çevre dostu bir yakıt olarak kabul edilmesine rağmen, araştırmalara bakıldığında biyodizeller ve biyodizellerden harmanlanmış petrol dizellerinin kullanımıyla açığa çıkan eksoz emisyonlarında partikül madde miktarı daha az fakat azot oksit (NO_x) miktarının fazla olduğu rapor edilmektedir [11].

Çevresel katalizör ve adsorbentler kullanılarak NO_x indirgenmesi ve tutulması sağlanabilir. NO_x'in N₂'ye sürekli dönüşümünü sağlayan katalizörlerden farklı olarak; NO_x yüzey tutucuları oksijence zengin şartlarda NO_x'i depolar ve katalitik olarak, depolanan NO_x'i yakıtca zengin şartlar altında indirger. NO ve NO₂ asidik oksitlerdir ve bazik oksitlerin üzerinde tutunabilirler [12].

Seldmair ve arkadaşları baryum oksit ve alumina içeren ticari katalizör üzerinde NO_x adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmayla yüzeyde oluşan nitrat türlerinin kararlılığını tayin etmeyi amaçlamışlardır. Katalizör üzerinde oluşan NO_x yüzey türlerini 50-550 °C arasında In situ FTIR spektroskopisi ile tayin etmişlerdir. 500 ppm NO, 500 ppm NO/ 5% O₂, and 500 ppm NO₂ içeren karışım gazı ile çalışmışlardır. Şekil 2.7'de adsorpsiyon basamakları özetlenmiştir. Şekil 2.7-a'da NO moleküler adsorpsiyonu ile nitritlerin oluşumu Şekil 2.7-b'de Ba karbonatların Ba nitritlerin oluşumu ile yer değiştirmesi, Şekil 2.7-c'de NO nun oksidasyonu ile NO₂ adsorpsiyonu, Şekil 2.7-d Baryum nitrit ve baryumperoksit oluşumu, Şekil 2.7-e' de ise NO₂'nin oksitleme ajanı olarak kullanıldığı yüzey nitritlerinden yüzey nitratlarına dönüşüm mekanizması verilmiştir. Tüm bu yüzey türlerinin şematik yapısı gösteriyor ki NO_x tutulmasında bir oksijenin, ya alüminyum oksit ya da baryum oksit yüzeyinden ayrılması gerekmektedir [13].



Şekil 2.7. Ba- Al_2O_3 üzerinde NO_x adsorpsiyonu moleküler şeması [13]

Ayrıca Seldmair ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmada, FTIR analizleri sonucunda katalizör üzerine adsorplanan NO_x türlerinin termal kararlılığının oluşan nitrat türlerinin yapısıyla ilgili olarak değiştiğini ve kararlılığın şu sıralamada; alüminyum nitritler (linear, N coordinated) < baryum nitritler (linear, monodentate) < alüminyum nitratlar (bridging bidentate, chelating bidentate) < baryum hiponitritler < baryum nitratlar (monodentate) arttığını gözlemlemişlerdir [13].

Milt ve arkadaşları NO_x emisyonlarını gidermek için NO_x tutucu adsorbent geliştirmek üzere çalışmışlar, NO_2 'nin Ba, K/ CeO_2 adsorbentleri yüzeyinde Ba ve K ile nitrat oluşturarak kuvvetli olarak adsorplandığını görmüşlerdir. Ayrıca oluşan baryum ve potasyum nitrat bileşiklerinin He ortamında 490°C 'ye kadar kararlı halde kaldığını tesbit etmişlerdir [14].

Milt ve arkadaşlarının yaptığı bir diğer çalışmada ise; değişik oranlarda potasyum emdirilmiş La_2O_3 katalizör geliştirerek bu katalizörün adsorplayıcı özelliğini test etmişlerdir. NO_2 'nin hem La_2O_3 'le hem de K/ La_2O_3 'le iyi etkileşim verdiğini görmüşlerdir. Esasen bu tip katalizörler pervoksit katalizörlerdir. Pervoksitler oksit

karışımlardır ve genel formülleri ABO_3 şeklindedir, burada A; genel olarak toprak alkali metal, B ise bir geçiş elementidir (3d, 4d veya 5d) [15].

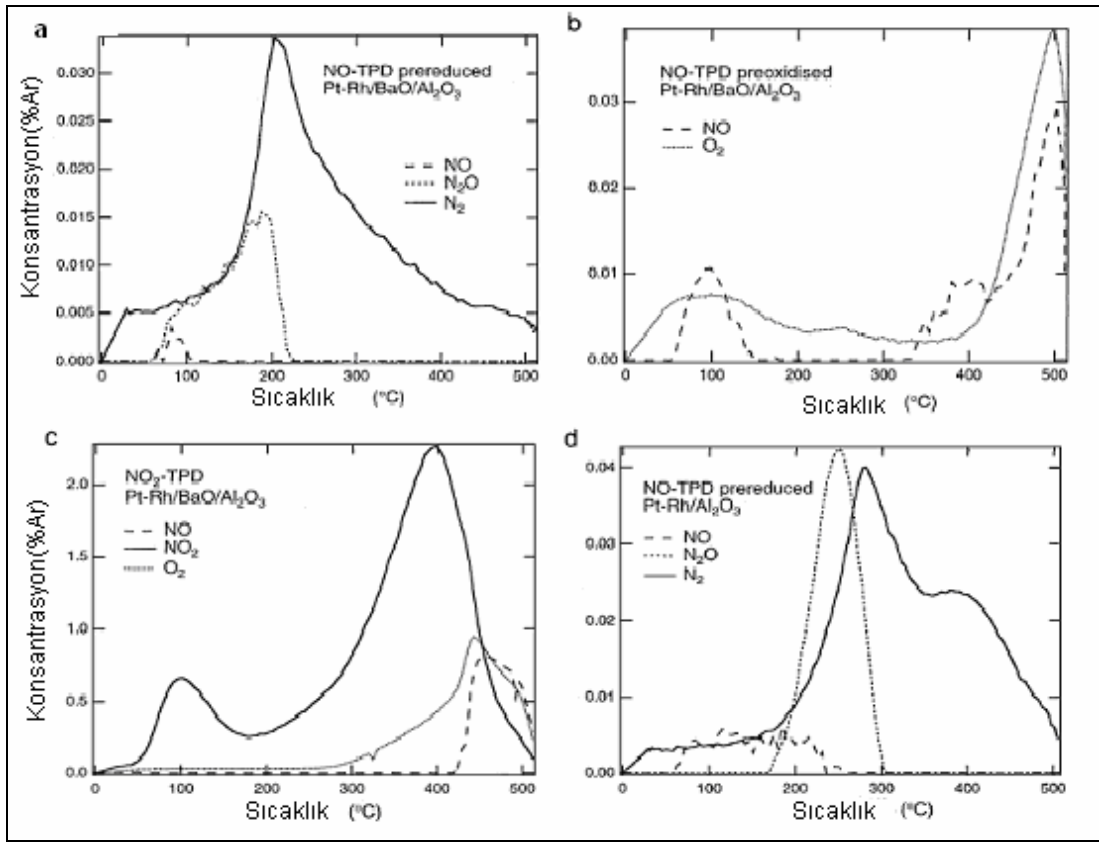
Bilindiği üzere NO_x tutucu adsorbentler, geniş sıcaklık aralıklarında karbondioksit (CO_2) ve su (H_2O) içeren yüksek akış hızlarına sahip gaz akımlarından NO_x 'ı seçici olarak adsorblamalı ya da absorlamalıdır. Hodjati ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada baryumun çok iyi bir NO_x tutucu olduğu rapor edilmektedir [16]. Benzer şekilde; Hodjati ve arkadaşları Ba içeren SnO_3 destekli pervoksit katalizör hazırlamışlar, geliştirdikleri adsorbentlerin tutuculuğunun yüksek olduğunu ve absorplama sonucu $Ba(NO_2)_3$ ve SnO_2 oluştuğunu gözlemlemişlerdir [17]. Castoldi ve arkadaşları ise; değişik Ba yüklemelerinde (kütlece % 0–30) $Pt-Ba/Al_2O_3$ katalizör hazırlamışlar ve Ba'nın NO_x tutuculuğunu incelemişlerdir. Adsorbent içeriğindeki Ba artışıyla NO_x adsorpsiyonunda kuvvetli bir artış gözlemlemişlerdir [18].

Gerçek uygulamalarda yakıtta bulunan kükürt dioksit (SO_2), NO_x tutucu metallerle etkileşmektedir. Bir başka deyişle adsorbentlerin NO_x adsorplama kapasiteleri SO_2 zehirlenmesinden olumsuz yönde etkilenmektedir. Özellikle baryum içeren adsorbentlerde bu durum daha fazladır. SO_2 baryumla etkileşerek $BaSO_4$ oluşturur [19]. Bunun için katalizörün belirli aralıklarla rejenerasyonu gereklidir. Poulston ve Rajaram bu konuda çalışmışlar ve nitrat veya sülfat halinde bulunan azot oksit tutucu katalizörlerin ($Pt/Ba-Al_2O_3$) değişik indirgeyiciler varlığında rejenerasyonunu araştırmışlardır. Çalışmalarda adsorbentlerin yaklaşık $650^\circ C$ 'de deaktive olduğunu bulmuşlar ve hidrojen gazının kuvvetli bir indirgen olduğunu tesbit etmişlerdir [20].

Piserallo ve arkadaşları ise; Co, K ve Ba içerikli MgO , La_2O_3 ve CeO_2 destekli katalizörlerle çalışmışlar, potasyumun partikül emisyonlarını tutmadaki başarısı gözlenirken baryumunda çok iyi bir NO_x adsorbenti olduğu görülmüştür [21]. Bir başka araştırmada ise; Laurent ve ark.'ları farklı Ba ve Pt yüklemelerinde Al_2O_3 destekli adsorbentlerde NO_x adsorpsiyonunu inceleyip modellemesini yapmışlardır. Sonuç olarak stoklanan baryum nitrat miktarını (NO ve NO_2 emisyon miktarlarına bağlı) zaman ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak türetmişlerdir. Ayrıca O_2 gazının

NO_x adsorpsiyonuna etkisini incelemişler ve O₂ yokken NO'nun adsorbentlere tutulmadığını, O₂ varlığında ise NO'nun NO₂' oksidasyonu ile NO₂ olarak adsorplandığı görülmüştür [22].

Fridell ve arkadaşları Pt-Rh/Ba/Al₂O₃ katalizörlerinde TPD çalışmışlardır. Oda sıcaklığında katalizör üzerinden NO ya da NO₂ geçirdikten sonra TPD deneylerini gerçekleştirmişlerdir. TPD grafikleri Şekil 2.8' de verilmiştir. İlk önce indirgenmiş katalizör üzerinden oda sıcaklığında NO geçirilmiştir. 200 °C'de NO' nun yüzeyde N₂ ve N₂O'ya indirgendiğini NO'nun 90°C'de küçük bir pik verdiğini gözlemlemişlerdir (Şekil 2.8-a). Benzer şekilde aynı deneyi önceden oksitlenmiş katalizör üzerinde yapmışlar, bu sefer indirgenme görmemişlerdir. 500°C'de daha geniş olarak ikinci bir NO piki gözlemlemişlerdir (Şekil 2.8-b). Oda sıcaklığında NO₂ gönderdiklerinde daha fazla miktarda adsorpsiyon gerçekleşmiş, 100°C'de, 400°C' de NO₂ piki gözlemlemişlerdir(Şekil 2.8-c) Ba içermeyen katalizörde ise Pt yüzeyinde indirgenme olduğu gözlemlenmiştir. Sonuç olarak da en yüksek NO_x tutulmasının 380°C civarında olduğu görülmüş ve bu sıcaklıkta NO_x tutulma kapasitelerinde NO ve NO₂ arasında belirgin bir fark görülmemiş, oksijen miktarı arttıkça NO_x tutulma kapasitesinde artış gözlemlenmiştir [23].



Şekil 2.8. NO ve NO₂ TPD ölçümleri [23]

Literatürde NO_x tutucu adsorbentlerde MCM-41 destek malzemesinin kullanımı çok yaygın olmamakla birlikte, indirgeyici katalizörlerde kullanımına rastlanmıştır. Wan ve arkadaşları Cu-Al-MCM-41 üzerinden propilenle NO indirgenmesini çalışmışlardır [24]. Ayrıca Liu ve arkadaşları farklı Cu yükleme metodları deneyerek Cu-MCM-41 üzerinde NO indirgenmesini çalışmışlardır. Bu metal yükleme yöntemleri; iyon değişimi ile kaplama, hidroksil gruplarının iyon değişimi ve ıslak emdirme yöntemleridir. İyon değişimi ile kaplama yöntemi fiziksel olarak diğerlerinden avantajlıdır (en yüksek yüzey alanına bu yöntemle ulaşılmıştır). Fakat indirgenmede en iyi sonuca hidroksil grupların iyon değişimi ile hazırlanan düşük Cu içerikli adsorbentlerde ulaşılmıştır [25].

Bhargava ve arkadaşları geçiş metalleri katılmış mezo gözenekli katalitik malzemelerde (Co-Al-MCM-41, Fe-Al-MCM-41, Zn-Al-MCM-41, Ni-Al-MCM-41, Cr-Al-MCM-4, Cu-Al-MCM-41) NO ve CO adsorpsiyonunu çalışmışlardır.

Adsorbentler doğrudan sentez yöntemiyle hazırlanmıştır. Çalışmalar sonucunda nitrik oksit basıncının oluşan NO komplekslerini konsantrasyonunu ve dağılımı etkilediği ayrıca NO adsorpsiyonunun, geçiş metallerinin aktif sitelerinin oksidasyonu ile nitrosil türlerinin nitrit ve nitratlara dönüşümünün artmasıyla arttığı gözlemlenmiştir [26].

3. MATERYAL VE METOT

Yapılan bu çalışmada, biyodizel kullanan motorlardan açığa çıkan yüksek seviyelerdeki NO_x gazlarından biri olan NO₂ emisyonlarını gidermek için NO₂ tutucu ve yüksek adsorplama kapasitesine sahip adsorbent geliştirme amaçlanmıştır. Çalışmada öncelikle amaca uygun olarak geliştirilen baryum bazlı MCM-41 destekli adsorbentler hazırlanmış daha sonra bu adsorbentlerin karakterizasyonu yapılmıştır.

3.1. Katalizör Sentezi

Yapılan çalışmada öncelikle adsorbent desteği olarak kullanılmak üzere saf MCM-41 sentezlenmiştir. MCM-41 sentezinde; Güçbilmez tarafından belirlenen uygun üretim koşullarında doğrudan hidrotermal sentez yöntemi kullanılmıştır [27].

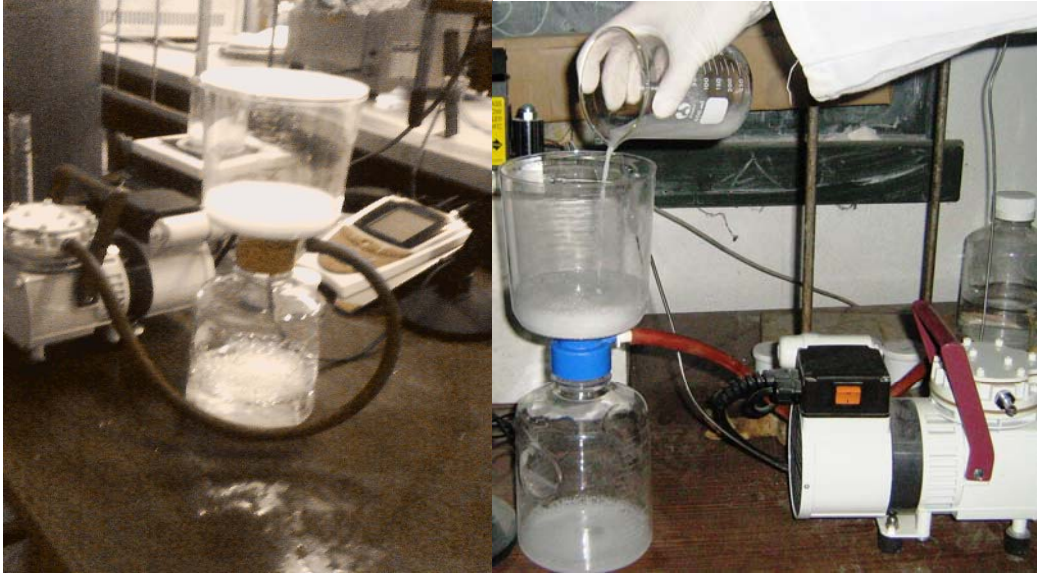
Baryum içerikli adsorbentler iki farklı yöntem kullanılarak hazırlanmıştır. Bunlardan ilki, önceden hazırlanan MCM-41 destek üzerine kütlece belirlenen yüzdelerde Ba emdirilmesiyle hazırlanan ıslak emdirme yöntemi, diğeri de MCM-41 hazırlanırken sentez çözeltisine belirlenen metal/Si molar oranlarında Ba katılmasıyla hazırlanan doğrudan hidrotermal sentez yöntemidir [11, 27, 28].

3.1.1. MCM-41 sentezi

M41S malzemelerinin sentezinde 4 ana bileşen; yapı belirleyici yüzey aktif madde, silika kaynağı, çözücü ve katalizör (asit ya da baz) kullanılır [4]. Yapılan çalışma doğrultusunda gerçekleştirilen MCM-41 sentezinde kullanılan bileşenler;

- Yüzey aktif madde olarak; setil trimetil amonyum bromür (CTMABr)
- Silika kaynağı olarak; sodyum silikat çözeltisi (Kütlece %27 SiO₂ içeren)
- Çözücü olarak deiyonize su
- Sentez çözeltisinin pH'ını uygun şartlara ayarlamak için kullanılmak üzere H₂SO₄

MCM-41 sentezinde Güçbilmez tarafından gerçekleştirilen çalışmada belirlenen oranlar kullanılmakla birlikte Şener ve arkadaşları tarafından sentez yöntemi üzerinde yapılan bir takım değişikliklerden yararlanılmıştır [27, 28]. Bu çalışmalara dayanarak yapılan sentez çalışmasında öncelikle yüzey aktif madde çözeltisi hazırlanır (13,2 g CTMBr, 87 ml deiyonize suda çözülür). Çözelti sıcaklığı 30°C’de sabit tutulurken çözelti sürekli olarak karıştırılmaya devam edilir. Berrak bir çözelti elde edilince çözeltiye damla damla silika kaynağı (sodyum silikat) eklenir ve karıştırma işlemine devam edilir. Daha sonra elde edilen çözeltinin pH değeri sentez için uygun pH değerine (≈ 11) ayarlanır. Çözelti yaklaşık 1 saat karıştırıldıktan sonra içerisinde teflon kap bulunan çelik otoklava aktarılarak 120°C sıcaklıktaki etüve 96 saat hidrotermal sentez için bekletilir. Belirtilen süre sonunda otoklavdan jel halinde çıkarılan karışım, içersindeki katı ürünü jelinden ayırmak için filtreden geçirilir ve elde edilen katı pH’ı 7 civarında sabitlenene kadar, vakumlu filtrasyon sistemi yardımıyla, üzerinden deiyonize su geçirilerek yıkanır (Resim 3.1). Sonunda elde edilen katı ürün oda koşullarında kurutulur. Kurutulan katı ürün, ortasında membran filtrenin bulunduğu kuvars cam reaktöre konulur (reaktör çapı 1,5 cm ve boyu 100 cm) ve yatay konumdaki tüp fırında kuru hava akışı altında oda sıcaklığından başlayarak 1°C/dakika ısıtma hızında belirlenen kalsinasyon sıcaklığına kadar (550-650°C) getirilir (Resim 3.2). 6 saat bu sıcaklıkta kalsinasyona tabi tutulur. Resim 3.3’de kalsinasyon sonrası elde edilen toz MCM-41 malzemesi görülmektedir. Sentez çalışmasında izlenen yol Şekil 3.1’ de şematik olarak verilmiştir.



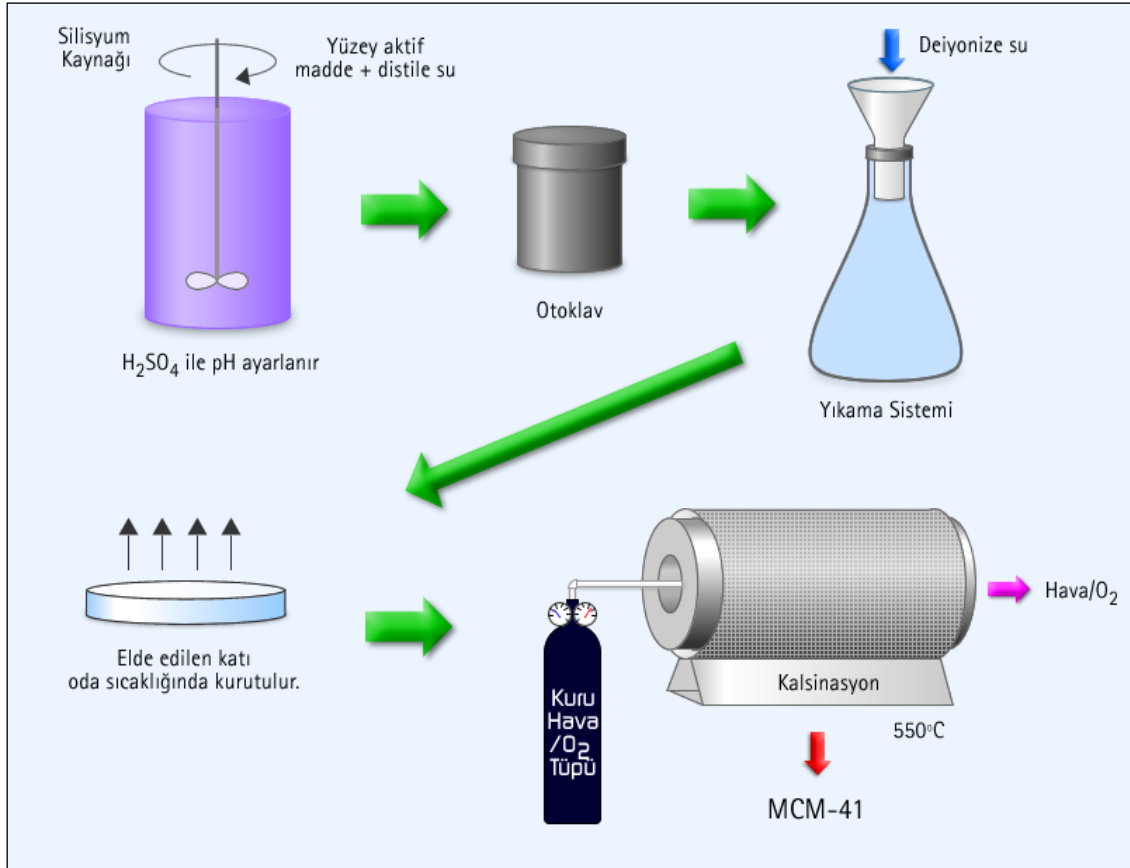
Resim 3.1 Yıkama sistemi



Resim 3.2 Kalsinasyon sistemi



Resim 3.3 Kalsinasyon sonrası numune



Şekil 3.1. MCM 41 Sentezinin Şematik Gösterilişi

3.1.2. Ba-bazlı adsorbentlerin hazırlanması

Yapılan çalışmada Ba-bazlı, MCM-41 destekli adsorbentler iki şekilde hazırlanmıştır. Birinci yöntemde Ba yapıya MCM-41 sentezi sırasında karışıma doğrudan ilave edilmiştir (doğrudan hidrotermal sentez yöntemi). Diğer yöntemde ise hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan destek MCM-41 üzerine Ba emdirilmiştir.

Doğrudan hidrotermal sentez yöntemi

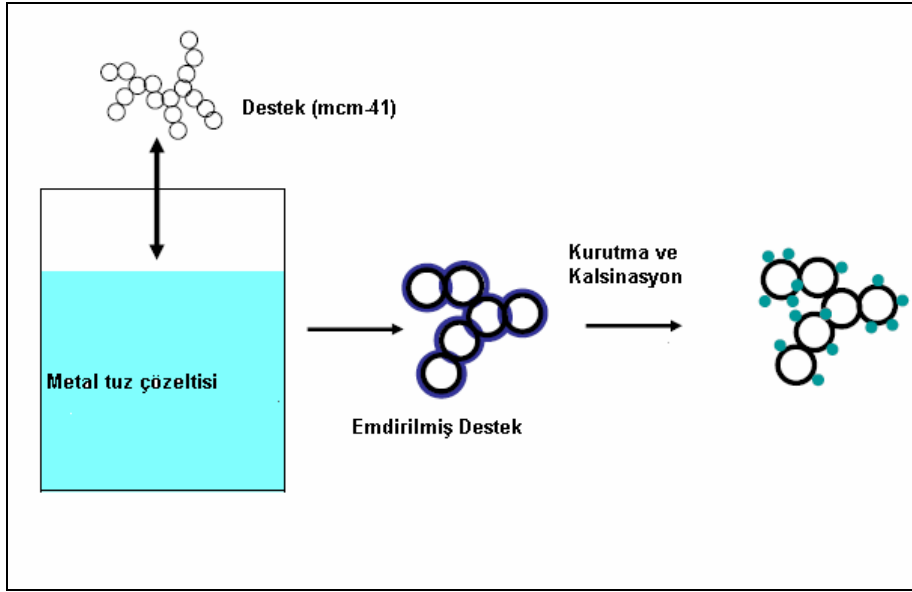
Yapılan çalışmada doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle farklı Ba/Si (0,025, 0,05, 0,1 ve 0,2) oranlarında Ba-MCM-41 adsorbentleri sentezlenmiştir. Doğrudan hidrotermal sentez yönteminde öncelikle istenen metal/Si molar oranında, belirlenen

Ba kaynağı (Baryum nitrat kullanılmıştır) kullanılarak çözelti (çözelti hazırlanırken baryum nitrat tuzunu çözebilecek en az miktarda deiyonize su kullanılmıştır) hazırlanır. Hazırlanan bu çözelti, MCM-41 sentezi esnasında yüzey aktif madde çözeltisine eklenir. Daha sonrasında bölüm 3.1.1’ de anlatılan ve Şekil 3.1’de şematik olarak verilen MCM-41 hazırlama prosedürüne devam edilir. Elde edilen adsorbentler, yapıda bulunabilecek karbonatlar, nitratlar ve diğer organik safsızlıkların uzaklaştırılması için, 1°C/dakika ısıtma hızında belirlenen kalsinasyon sıcaklığına kadar getirilerek 6 saat bu sıcaklıkta kuru hava gaz akışı altında kalsinasyona tabi tutulur.

Islak emdirme yöntemi

Bu yöntemde öncelikle MCM-41 destek materyali doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanmış ve karakterizasyonu yapılmıştır. Daha sonra hazırlanan bu destekler metal tuzu içeren çözelti ile muamele edilmiştir. Yapılan çalışma doğrultusunda kütlece % 5-20 oranlarında Ba içeren adsorbentler hazırlanmıştır. Bunun için Li ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada katalizör hazırlamada kullandıkları ıslak emdirme yöntemi değiştirilerek uygulanmıştır [10].

Hesaplanan miktar kalsine edilen destek materyali 0.1 M istenen miktarda baryum kaynağından hazırlanan çözeltiye emdirilir. Karışım 80 °C’ de 2 saat karıştırılır ve bir gece 110 °C’ de etüvde kurutulmaya bırakılır. Elde edilen adsorbentler MCM-41 kalsinasyon yöntemine uygun olarak 6 saat 550°C sıcaklıkta kuru hava gaz akışı altında kalsinasyona tabi tutulur (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Emdirme Yöntemi ile Ba@MCM-41 Adsorbentlerinin hazırlanması

Bu yöntemle hazırlanan adsorbentlere ek olarak 650 derecede kalsine edilen MCM-41 destek üzerine ıslak emdirme yöntemi ile üç farklı şekilde Ba emdirilmiştir;

- Baryum asetat çözeltisi,
- Baryum nitrat çözeltisi,
- Baryum nitrat + (kalsinasyon sırasında oksitlenmeyi kolaylaştırma amaçlı olarak) farklı miktarlarda (2,5, 5, 10 ml) 0,1 M sitrik asit ekleyerek hazırlanan çözeltiler kullanılarak ıslak emdirme yöntemine göre kütlece %20 baryum içeren Ba@MCM-41 katalizörleri hazırlanarak 650°C’de kalsine edilmiştir.

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

3.2.1. XRD analizleri

X-ışını kırınım spektroskopisi (XRD) malzemenin kristal yapısı hakkında doğrudan bilgi verir. XRD; MCM-41’in düzgün altıgen yapısının tayininde kullanılan önemli bir analiz yöntemidir. Mezogözenekli malzemeler için kırınım modelleri sadece düşük bir açı aralığında yansıma piklerine dayanır (MCM-41’in XRD modeli $2\theta=2^\circ$ ve 5° arasında 3-5 yansıma gösterir. Yansımalar paralel silika tüplerinin düzenli

hekzagonal olarak dizilmesinden dolayı hekzagonal olarak kabul edilerek, birim hücre (100), (110), (200), (210) ve (300) olarak indekslenebilir) [5].

Hazırlanan MCM-41 destekli adsorbentlerin XRD analizleri Bruker D8 Advance model cihaz ile yapılmıştır. Kaynak olarak Cu K α ışınları kullanılmıştır (dalga boyu 0,15406). MCM-41 kristal yapısının tayini için düşük açılarda (2 θ ; 0-10), baryum yapısının (Ba(NO $_3$) $_2$, BaO, BaO $_2$, BaSi $_2$ O $_5$, Ba $_2$ SO $_4$) tayini için de geniş açı (2 θ ; 20-80) aralığında inceleme yapılmıştır. Ayrıca adsorbenlerin XRD verilerinden faydalanılarak hazırlanan adsorbentlerin kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafeyi (d $_{100}$) belirlemek için Eş.4.1 ile verilen Bragg yasasından faydalanılmıştır [29]. Buna göre;

$$n\lambda = 2d_{100}\sin\theta \quad (4.1)$$

d $_{100}$ = Kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe, nm

λ = Kullanılan x-ışınının dalga boyu, nm

θ = Yansıma açısı

Örgü parametresi (a) Eş.4.1 kullanılarak hesaplanır [29].

$$a = 2d_{100} / \sqrt{3} \quad (4.2)$$

3.2.2. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri

Azot adsorpsiyonu deneyleri malzemenin yüzey alanı, gözenek boyutu, gözenek hacmi ve gözenek dağılımı gibi fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde kullanılır. Azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri Brunauer, Emmett ve Teller (BET) tarafından geliştirilen metot ile malzeme yüzey alanının hesaplanmasında ve malzemenin adsorpsiyon davranışının belirlenmesinde kullanılır. Ayrıca gözenek boyut dağılımı, Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) metoduyla hesaplanabilir.

Hazırlanan malzemelerin tek nokta azot adsorpsiyon deneyleri Gazi Üniversitesi Kimyasal Reaksiyon Mühendisliği Laboratuvarı bünyesinde bulunan “Quantachrome Monosorb” model sorptometre ile yapılmıştır. Çok nokta analizleri için numunelere ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ‘Quantachrome Autosorb 1C’ fiziksel adsorpsiyon cihazı ile belirlenmiştir

Ayrıca azot adsorpsiyon-desorpsiyon verilerinden faydalanılarak, gözenek duvar kalınlığı (δ) Eş.4.1 ve Eş.4.2 denklemleri kullanılarak elde edilen Eş.4.3 denkleminde hesaplanır [29].

$$\delta = a - 0,95d_p \quad (4.3)$$

a = örgü parametresi, nm

d_p = numunenin ortalama gözenek çapı, nm

δ = gözenek duvar kalınlığı, nm

3.2.3. TGA-DSC analizleri

TGA-DSC (termal gravimetrik analiz-diferansiyel taramalı kalorimetre) analizleri malzemelerdeki sıcaklık artışıyla kütle değişimini ölçerek malzemenin termal kararlılığını belirlemede kullanılır. Hazırlanan adsorbentlerin termal kararlılığını ölçmede ve doğru kalsinasyon sıcaklığını belirlemede TGA-DSC analizlerine başvurulmuştur. Analizler oda sıcaklığından 800°C’ye kadar yapılmıştır. Hazırlanan adsorbentlerden doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanan MCM-41 ve Ba-MCM-41 (Ba/Si=0,1) adsorbentlerinin TGA-DSC analizleri yapılmıştır.

3.2.4. FTIR analizleri

Yapılan çalışmada sentezlenen adsorbentlerin karakterizasyonunda FTIR (Fourier Transform infrared spektrometresi) da faydalanılmıştır. Hazırlanan adsorbentlerden doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanan MCM-41 ve Ba-MCM-41 (Ba/Si=0,1) adsorbentlerinin ayrıca emdirme yöntemiyle hazırlanan

Ba@MCM-41 (kütlece %20 Ba içerikli) adsorbentinin 400-4000 cm⁻¹ band aralığında FTIR analizleri yapılmıştır.

3.2.5. SEM-EDS analizleri

SEM (Taramalı elektron mikroskobu) malzemelerin morfolojik yapısının incelenmesi amacıyla kullanılır. EDS (Enerji dağılım x-ışınları spektroskopisi) analizleri ise malzemelerin atomik konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla yapılır. Hazırlanan adsorbentlerin SEM-EDS analizleri Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümü bünyesinde bulunan JEOL (J SN-811) model mikroskop ile 10000-30000 büyütmede çekilmiştir. Sitrik asit ilave edilerek emdirme yöntemi ile hazırlanan %20 Ba içerikli adsorbentin SEM-EDS analizleri Gazi Üniversitesi malzeme laboratuvarı bünyesinde bulunda Jeol 6360 model mikroskop ile yapılmıştır.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışma kapsamında yürütülen çalışmalarda Ba içerikli NO_x tutucu katalizörler hazırlanmış ve bazı fiziksel özellikleri test edilmiştir. Geliştirilen katalizörlerin karakterizasyonunda XRD, azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, TGA-DSC, FTIR, SEM-EDS analiz yöntemlerinden faydalanılmıştır. Çizelge 4.1’de yapılan karakterizasyon yöntemleri özetlenmiştir. Karakterizasyon testleri sonucunda elde edilen bulgular, analiz yöntemine göre alt başlıklar halinde incelenmiş ve yorumlanmıştır.

Çizelge 4.1. Yapılan karakterizasyon yöntemleri

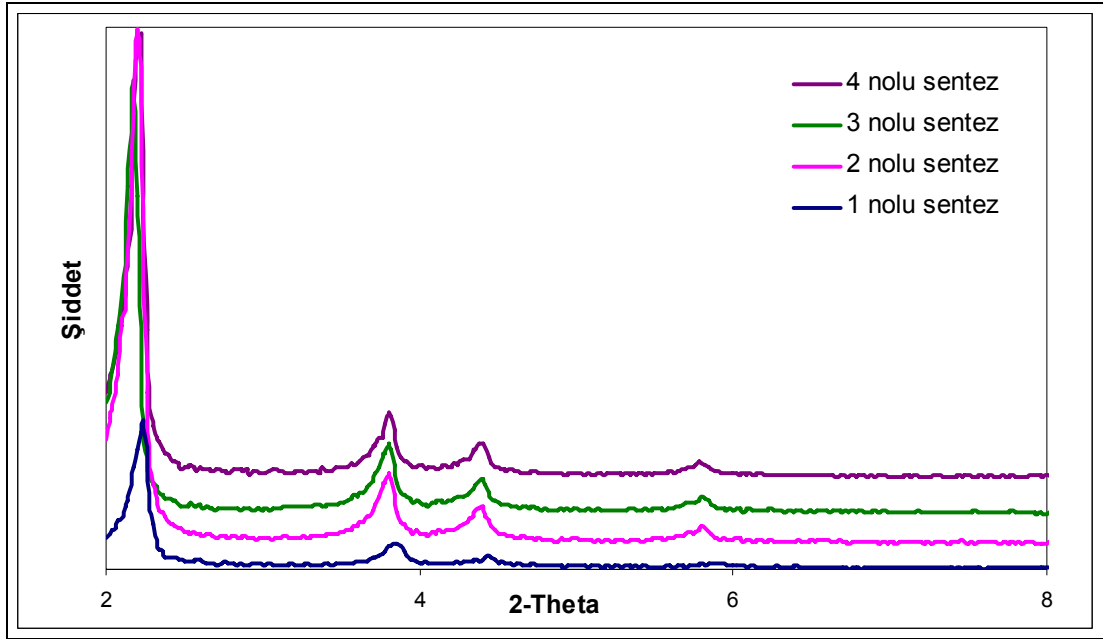
Katalizör	Sentez Yöntemi	Özellği	Analiz Yöntemi						
			XRD	Yüzey Alanı*	BET-BJH	TGA-DSC	FTIR	SEM	EDS
MCM-41	Hidrotermal Sentez	Saf	√	√	√	√	√	√	
Ba-MCM-41	Doğrudan Hidrotermal Sentez	Ba/Si=0,025	√	√					
		Ba/Si=0,05	√	√					
		Ba/Si=0,1	√	√	√	√	√	√	√
		Ba/Si=0,2	√	√					
Ba@MCM-41	Emdirme Yöntemi (Baryum nitrat tuzundan)	%5 Ba	√	√					
		%10 Ba	√	√					
		%15 Ba	√	√					
		%20 Ba	√	√	√			√	√
Ba@MCM-41	Emdirme Yöntemi (Baryum nitrat tuzundan)	%20Ba	√	√	√	√	√	√	√
	Emdirme Yöntemi (Baryum nitrat +sitrik asit)	%20Ba + 2,5 mL 0,1 M sitrik asit	√	√	√	√	√	√	√
		%20Ba + 5 mL 0,1 M sitrik asit	√	√	√				
		%20Ba + 10 mL 0,1 M sitrik asit	√	√	√				
	Emdirme Yöntemi (Baryum asetat tuzundan)	%20Ba	√	√					

* Sorptometre cihazı ile tek nokta ($p/p_0=0.3$) BET yöntemine göre yapılan yüzey alan ölçümleri

4.1. XRD Sonuçları

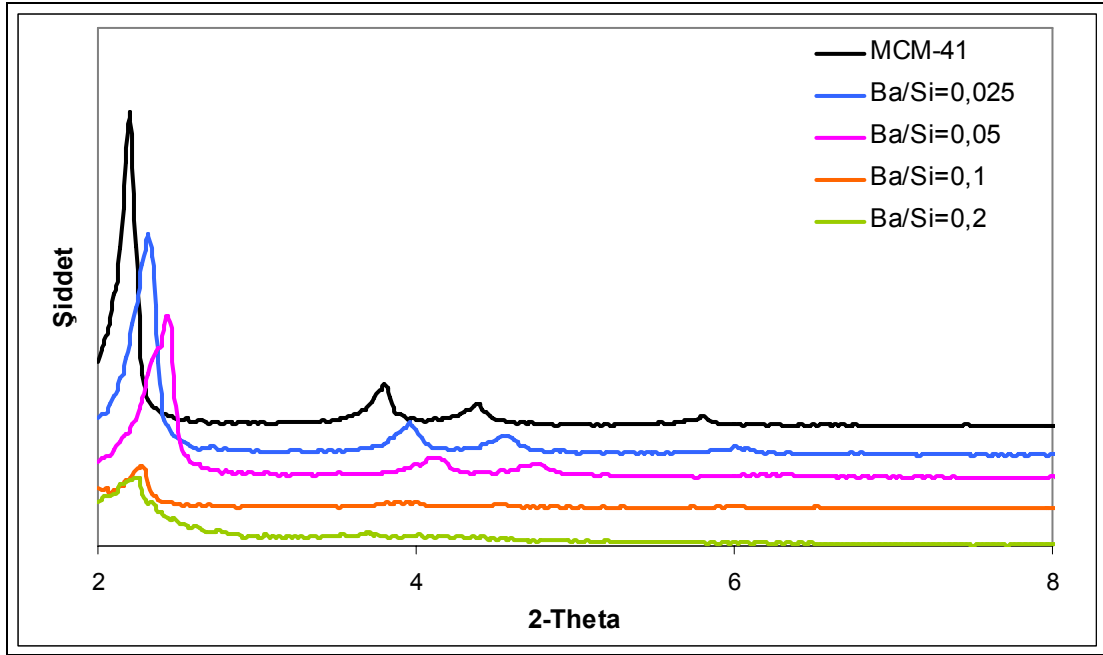
XRD kırınım desenleri MCM 41 sentezinde kullanılan temel karakterizasyon tekniği olması nedeniyle sentezlenen tüm adsorbentlerin XRD analizleri yapılmış ve sonuçlar karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. XRD analizlerinde; MCM-41 desteğinin kristal yapısının tayini için düşük açılarda (2θ ; 2-10° aralığı), baryum yapısının ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, BaO , BaO_2 , BaSi_2O_5 , Ba_2SO_4) tayini için ise geniş açılarda (2θ ; 20-80° aralığı) inceleme yapılmıştır.

Doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanan saf MCM-41 destek malzemesine ait düşük açı XRD kırınım desenleri Şekil 4.1’de verilmiştir. MCM-41 paralel silika tüplerinin düzenli hekzagonal olarak dizilmesinden dolayı hekzagonal olarak kabul edilerek, birim hücre (100), (110), (200), (210) ve (300) olarak indekslenebilir ve karakteristik olarak 2θ ; 2-8° aralığında 3-5 pik verir [2-6]. Hazırlanan MCM-41 destek malzemesinin karakteristik (100), (110), (200), (210) yansımalarını verdiği görülmüştür (2θ ; 2,24, 3,88, 4,46 ve 5,85). Destek materyali olarak hazırlanan MCM-41 emdirme yöntemiyle adsorbent hazırlamada çok kullanılacağı için 4 defa sentezi gerekmiştir. Sentezlenen MCM-41’lerin aynı özellikleri gösterebilmesi için sentez parametreleri (çözelti karıştırma süresi, sıcaklık, pH, vb...) aynı tutulmuştur. Farklı zamanlarda sentezlenen MCM-41 destek materyallerinin hepsinde kristal yapısı aynı görülmüş ve deneylerin tutarlılığı test edilmiştir. Bu sebebeple sentezlenen MCM-41’lerin XRD analizleri yapılmış ve karakteristik MCM-41 pikleri belirlenmiştir (Şekil 4.1).



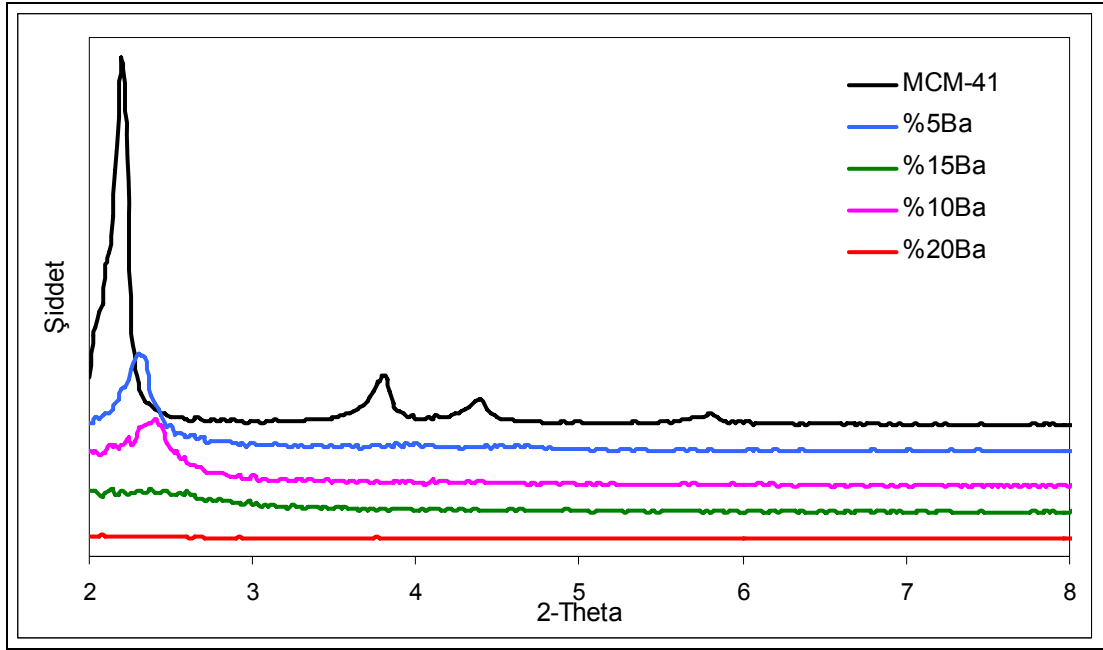
Şekil 4.1. Sentezlenen MCM-41 destek materyallerine ait XRD kırınım desenleri

Doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanan saf MCM-41 ve değişik Ba/Si molar oranlarındaki (0,025, 0,05, 0,1 ve 0,2) Ba-MCM-41 adsorbentlerine ait düşük açı XRD kırınım desenleri Şekil 4.2’de verilmiştir. Doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan Ba-MCM-41 adsorbentlerinin XRD kırınım desenleri incelendiğinde, adsorbent içeriğindeki baryum miktarı artmasıyla karakteristik MCM-41 pik şiddetlerinde bir azalma görülmüş, 0,05’den yüksek Ba/Si oranlarında 3,00-6,00° arasındaki pikleri izlemek zorlaşmıştır. Yanı sıra 2θ ; 2,24, 3,88, 4,46 açılarında piklerde sağa doğru kaymanın da gözlemlendiği görülmektedir. 0,025 ve 0,05 Ba/Si oranlarında görülen bu kaymanın sebebi yapı içine dahil olan baryum atomlarının örgü düzlemleri arasındaki mesafeyi (d_{100}) azaltmasıdır. Ba/Si oranı 0,1 ve 0,2 olan adsorbentlerde bu davranışın devam etmemesinin sebebi ise baryumun yüksek oranlarda iken yapıya katılamaması şeklinde olduğu düşünülmektedir. Yapılan EDS analiz sonuçlarına göre yapılan hesaplamalarda da Ba/Si oranı 0,1 olarak sentezlenen adsorbentte Ba/Si oranı 0,07 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.2. Doğrudan Hidrotermal Sentez Yöntemi ile sentezlenen MCM-41 ve Ba-MCM-41 adsorbentlerine ait XRD desenleri

Çalışmada ayrıca emdirme yöntemi kullanılarak Ba içerikli MCM-41 destekli adsorbentler hazırlanmıştır. Bu kısımda öncelikle saf MCM-41 destek hazırlanmış ve metal kaynağı olarak baryum nitrat tuzu kullanılarak kütlece % 5-20 oranlarında Ba emdirilmiştir. Bu şekilde hazırlanan adsorbentlere ait XRD kırınım desenleri Şekil 4.3’de verilmiştir. Grafikte de görüldüğü üzere ilk %5 ile %10 yüklemelerinde karakteristik MCM-41 ana (100) piki görülürken daha yüksek Ba içeriklerindeki adsorbentlerde bu pik kaybolmuştur. Ayrıca %5 den yüksek Ba yüklemelerinin olduğu katalizörlerde 3,00-6,00° arasındaki pikler de görülmemektedir. Bunun sebebi Ba moleküllerinin destek yüzeyinde toplanması, yapı içinde dağılamaması ile ilgili olabilir. Bu sebeple de gelen x-ışınlarının MCM-41 kristal yapısını yansıtamadığı düşünülebilir. Özellikle de kütlece %20 Ba içeren adsorbentte MCM-41’e ait düşük açı kırınım desenleri görülememektedir. Adsorbentlere ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon analiz sonuçları da bunu desteklemektedir.

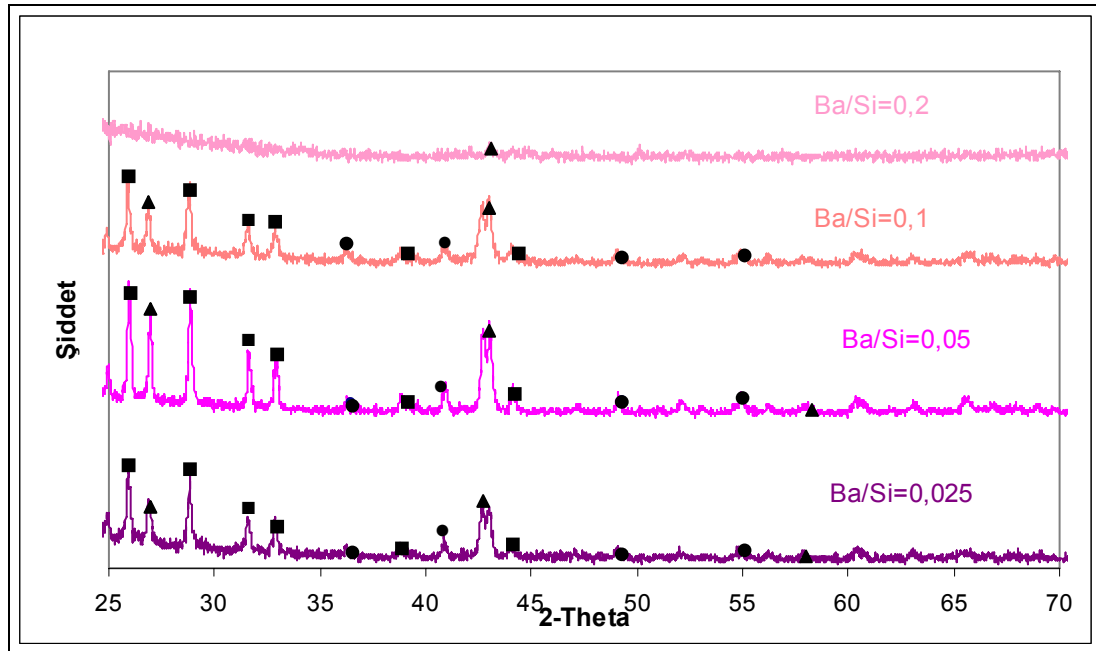


Şekil 4.3. Emdirme yöntemiyle hazırlanan adsorbentlere ait XRD desenleri

Yapılan çalışmada XRD kırınım desenleri MCM-41'in karakteristik davranışlarının incelendiği düşük açı bölgelerinin yanı sıra $2\theta = 20-80^\circ$ aralığında da incelenmiştir. Bu çalışma her iki yöntemle hazırlanan Ba içerikli adsorbentlerin metal kristal yapısının tayinininde kullanılmıştır.

Şekil 4.4'de Doğrudan Hidrotermal Sentez Yöntemi ile sentezlenen Ba-MCM-41 adsorbentlerine ait geniş açı XRD desenleri verilmiştir. Bu yöntemle hazırlanan adsorbentlerde tüm pikler aynı yerlerde görülmüştür. Grafiğe bakıldığında yapıda 2θ ; 26,03, 28,84, 32,79, 33,04, 38,88 ve 44,7 derecelerinde baryum silikat (BaSi_2O_5 , Ba_2SiO_4) piklerine ait kırınım desenleri görülmektedir. Ayrıca 2θ ; 36,71, 48,9 ve 55,45 derecelerinde baryum nitrat ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) yapısına ait pikler ve 2θ ; 27,8, 42,6 ve 57,9 derecelerinde baryum oksit yapılarına ait pikler görülmektedir [10, 31]. Ba/Si molar oranı 0,025'den 0,05'e artarken gözlemlenen tüm piklerdeki şiddet artmış, Ba/Si molar oranı 0,05'den 0,1'e çıkarken pik şiddetlerinde azalma gözlemlenmektedir. Bunun yanı sıra metal/Si molar oranı 0,2 gibi yüksek bir değerde çalışıldığında baryum yapısına ait pik şiddetlerinde belirgin bir azalmanın olduğu anlaşılmıştır. NO_x tutucu olarak hazırlanan katalizörlerin Ba içeriğinin yüksek olması ve yapı içinde iyi bir dağılım göstermesi oldukça önemlidir. Ancak çekilen

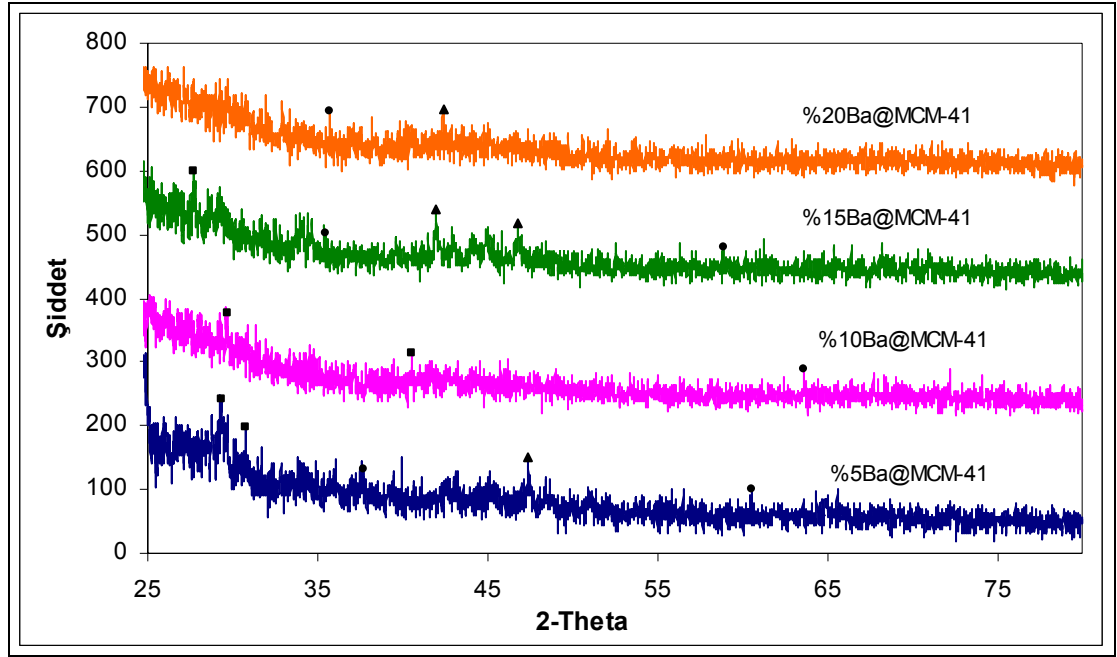
XRD desenlerinden de görüldüğü üzere hidrotermal sentez yöntemiyle 0,1 den yüksek Ba/Si (molar oran) oranlarına çıkılamadığı anlaşılmıştır. Yüksek oranlarda baryumun MCM-41'in kristal yapısında değişikliğe neden olduğu (Şekil 4.2) ve yapı içine giremediği (Şekil 4.4) düşünülmektedir. Hidrotermal yöntemle hazırlanan adsorbentlerin BET yüzey alan sonuçları değerlendirildiğinde en yüksek metal/Si molar oranı: 0,2 adsorbentinin yüzey alanının saf MCM-41 desteğinin yüzey alanına yakın çıkması belirtilen sonucu desteklemektedir. Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında da bu yöntemle bu kadar yüksek Metal/Si oranlarına (genelde 0,001-0,02 oranlarında çalışılmıştır) çıkılamadığı görülmektedir [9, 13, 28].



Şekil 4.4. Doğrudan Hidrotermal Sentez Yöntemi ile sentezlenen Ba-MCM-41 adsorbentlerine ait geniş açı XRD desenleri (▲; BaO ve BaO₂, ■; BaSi₂O₅ ve Ba₂SiO₄, ●; Ba(NO₃)₂ kristal yapılarını göstermektedir)

Şekil 4.5'de emdirme yöntemiyle hazırlanan adsorbentlere ait $2\theta = 20-80^\circ$ açılarındaki XRD kırınım desenleri verilmiştir. Grafiğe bakıldığında destek MCM-41 üzerine emdirilen baryumun, baryum nitrat ve baryum oksit yapısında olduğu görülmüştür. Yanı sıra XRD kırınım desenlerinde baryum silikat kristal yapılarına rastlanması neticesinde, baryumun MCM-41 yapısında bulunan silika ile etkileşime girdiği düşünülmektedir [10, 31]. Li ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada emdirme

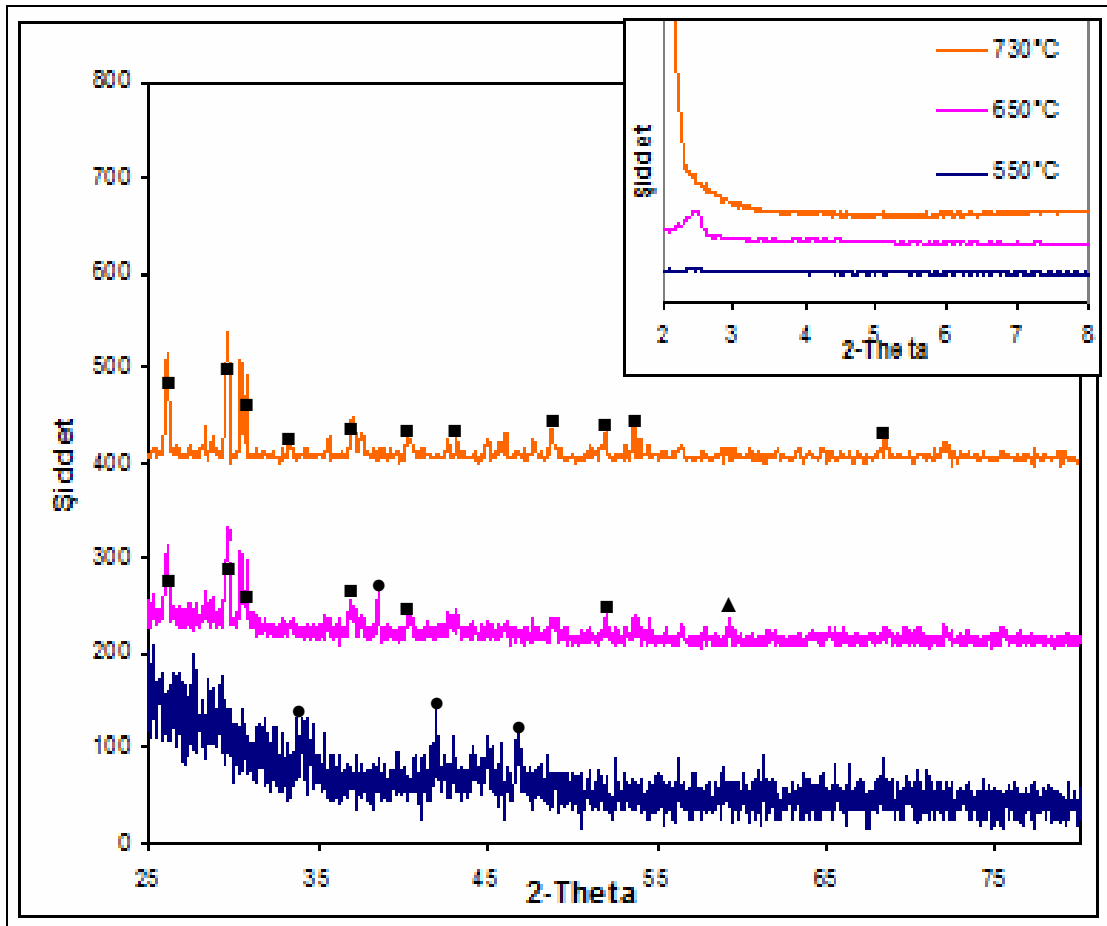
yöntemiyle hazırladıkları Ba_2SiO_4 katalizörüne ait XRD desenleri ile karşılaştırıldığında benzer sonuçlar görülmektedir [10].



Şekil 4.5. Emdirme yöntemiyle hazırlanan adsorbentlere ait geniş açı XRD desenleri (▲; BaO ve BaO_2 , ■; BaSi_2O_5 ve Ba_2SiO_4 , ●; $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ kristal yapılarını göstermektedir)

Çalışma kapsamında yapılan deneylerde temel amaç yüksek NO_x adsorpsiyonunu gerçekleştirecek adsorbent hazırlamaktır. Baryum içerikli adsorbentlerde azot oksitler katalizör yapısına oksijen üzerinden tutunmaktadırlar ve katalizör yapısında bulunan baryum oksit aktif bölgeleri azot oksitleri nitrit ve nitratlar oluşturarak adsorpsiyonu gerçekleştirirler. Bu nedenden dolayı katalizörün yapısında baryumun oksit halinde bulunması ve konsantrasyonu önemlidir. Çalışmada yukarıda belirtildiği gibi hidrotermal sentez yöntemiyle baryum içerikli adsorbentlerin yanında emdirme yöntemiyle de adsorbentler hazırlanmıştır. Her ne kadar emdirme yöntemi uygulamada basit bir yöntem olsa da, kurutma sırasında destek malzemesinin yüzeyinde metal kümeleri oluşabilir. Emdirilen baryumun, MCM-41 destek yüzeyinde homojen dağılamaması ve içerdiği $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ yapılarından dolayı emdirme yönteminde bir takım değişiklikler düşünülmüştür. Bu sebeple öncelikle $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ yapılarını uzaklaştırmak amacıyla kalsinasyon sıcaklığı arttırılmıştır.

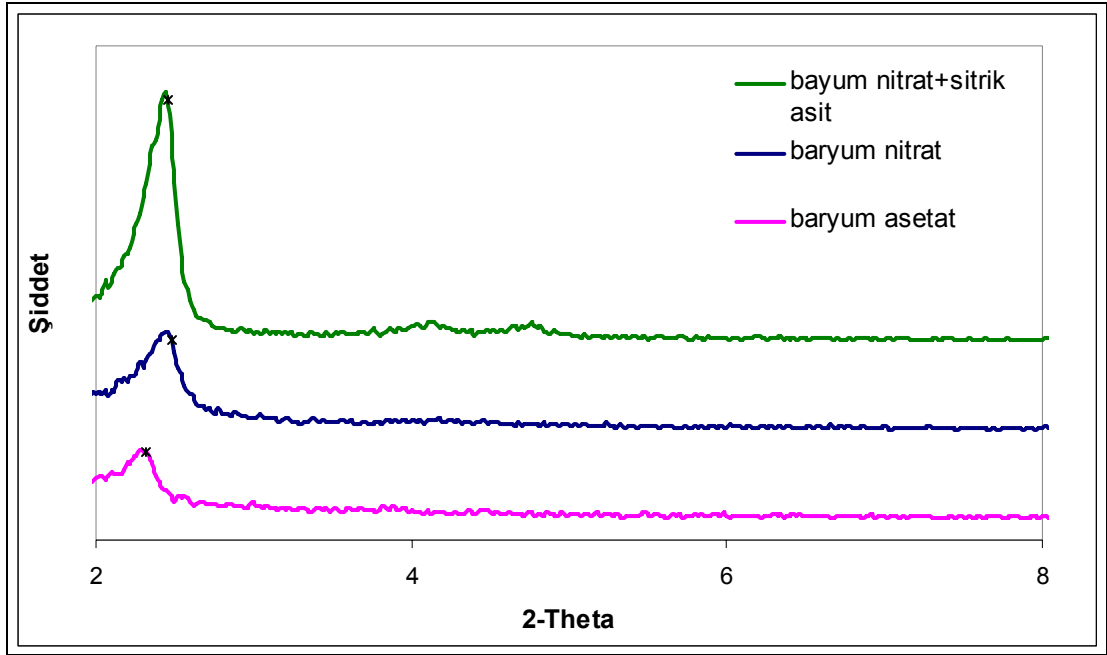
Yapılan adsorbent hazırlama çalışmalarında kalsinasyon sıcaklığı literatürde yapılan çalışmalar ışığında 550°C olarak seçilmiştir [9, 10, 28]. Yapılan TGA-DSC analizleri de bu seçimimizin doğruluğunu göstermiştir. Ancak Baryum nitrat tuzunun çekilen TGA-DSC analizleri sonucunda yapının 700°C'lere kadar bozunmadığı görülmüş kütle kaybının 600-800 derece arasında olduğu anlaşılmıştır (EK-2). Emdirme yöntemiyle hazırlanan adsorbentlerde kalsinasyon sıcaklığının etkisini daha iyi görebilmek için üç farklı sıcaklıkta (550, 650 ve 730°C) kalsinasyon yapılmış ve XRD desenleri incelenmiştir. Şekil 4.6'da emdirmeye yöntemiyle baryum nitrat tuzu kullanılarak %20 Ba içerikli hazırlanan MCM-41 destekli adsorbentlere ait XRD desenleri verilmiştir.



Şekil 4.6. Emdirme yöntemiyle hazırlanan ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilen %20 Ba @MCM-41 adsorbentlerine ait düşük ve yüksek açı bölgesi XRD desenleri (▲; BaO ve BaO₂, ■; BaSi₂O₅ ve Ba₂SiO₄, ●; Ba(NO₃)₂ kristal yapılarını göstermektedir)

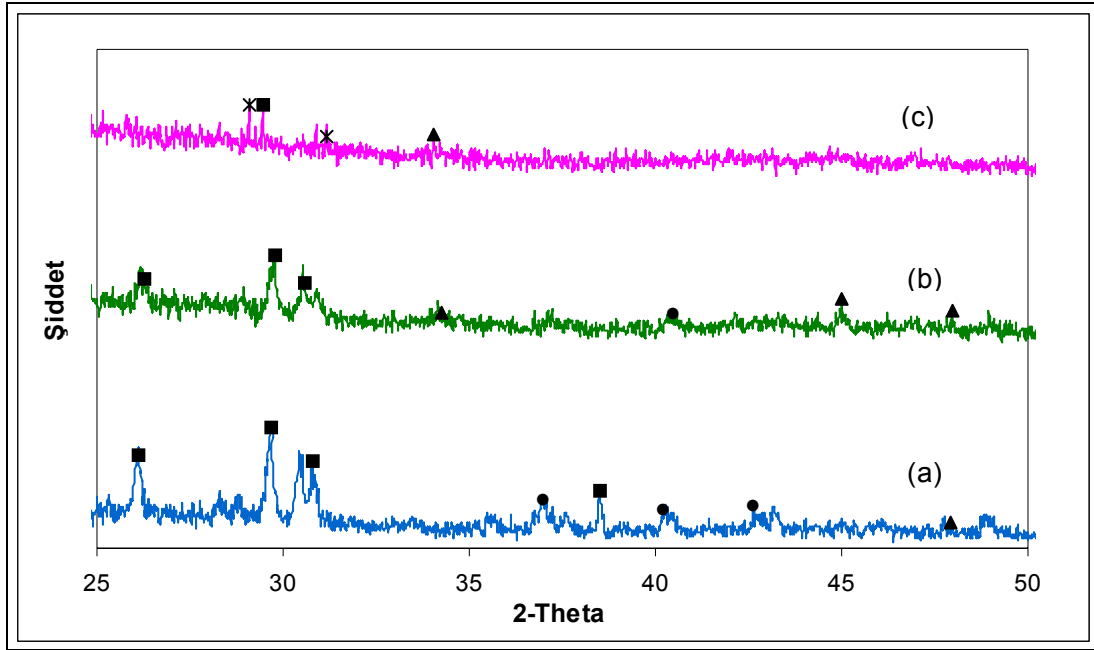
Emdirme yöntemiyle hazırlanan baryum içerikli adsorbentlerde kalsinasyon derecesi yükseltildiğinde nitrat yapıları uzaklaştırılırken, yüksek sıcaklıklarda silisyumun metal ile etkileşime girmesi ile silikat yapıları oluşmaktadır (Şekil 4.6). Bunun için diğer bir çözüm olarak görülen baryum kaynağında değişiklik yapılarak baryum asetat kullanılmıştır. Yapılan XRD analizleri sonucunda emdirme yöntemiyle baryum asetat tuzu kullanılarak hazırlanan adsorbent ile baryum nitrat tuzu kullanılarak hazırlanan adsorbentlerde farklılığa rastlanmamıştır (Şekil 4.7 ve Şekil 4.8).

Gözenekleri açarak yüzeyde homojen metal dağılımını sağlamak ve oksitlenmeyi arttırmak için baryum kaynağı $Ba(NO_3)_2$ kullanılan adsorbentlere emdirme aşamasında farklı miktarda sitrik asit katılmıştır. Şekil 4.7’de belirtilen bu yöntemlerle hazırlanan kütlece %20 Ba içeren MCM-41 katalizörlerine ait XRD desenleri verilmiştir. MCM-41 kristal yapısı göz önünde bulundurulduğunda sitrik asidin gözenekleri açıcı bir rol oynadığı düşünülmektedir. Gerek baryum nitrat gerekse baryum asetatla yapılan emdirmelerde karakteristik ana pik (100) dışındaki pikler görülmezken yüksek baryum içeriğine rağmen sitrik asit ilavesiyle $3,00-6,00^\circ$ arasındaki pikler de görülmektedir. Ayrıca yapılan azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri de sitrik asitin iyileştirici etkisini doğrulamaktadır. Sitrik asit ilave edilerek hazırlanan adsorbentin hem homojen gözenek boyut dağılımı sergilediği hem de daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür.



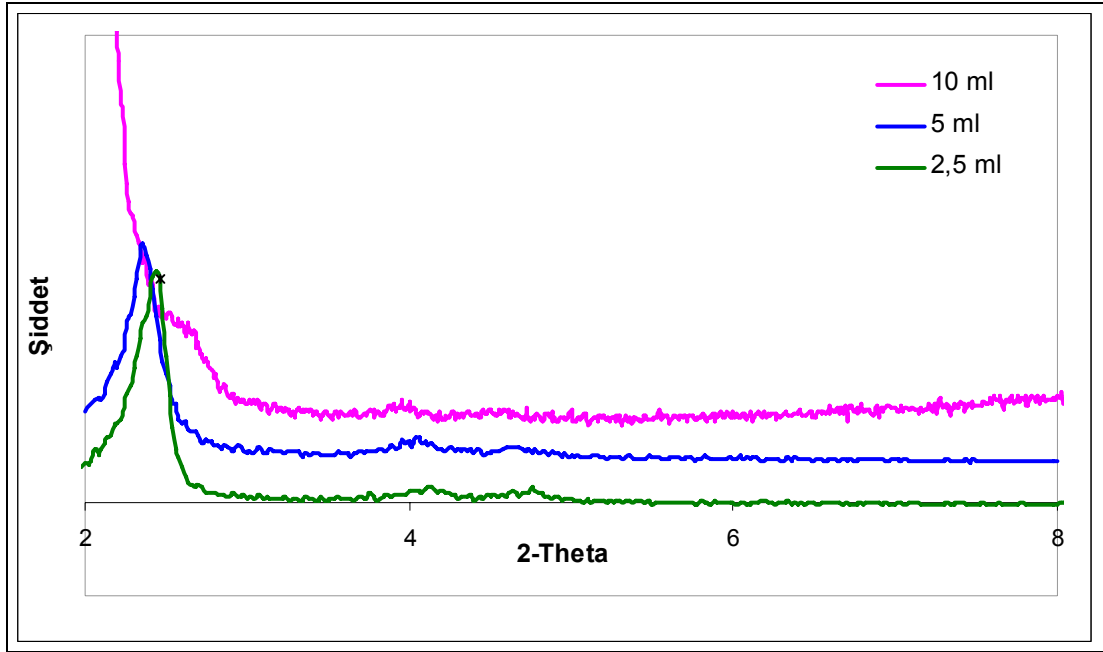
Şekil 4.7 %20Ba@MCM-41'e ait X-ışını kırınım desenleri (yukardan aşağı sırasıyla baryum nitrat tuzu+ sitrik asit çözeltisinden, baryum nitrat çözeltisinden ve baryum asetat çözeltisinden hazırlanmış)

Şekil 4.8 'da verilen geniş açılarda çekilen XRD desenlerinde de Ba yapılarına bakıldığında baryum asetatdan emdirilerek hazırlanan adsorbentde baryuma ait belirgin pikler izlenemezken, farklı olarak baryum karbonata ait pikler görülmektedir. Ancak nitrat tuzundan hazırlanan katalizörlerde baryuma ait kristal yapılar görülmektedir. Hem MCM-41 yapısı yönünden hem de BaO yapıları yönünden bir değerlendirme yapılırsa en iyi sonuç baryum nitrat + sitrik asit çözeltisinden hazırlanan adsorbente aittir. Yapılan XPS analizlerinde de sitrik asit kullanılarak hazırlanan adsorbentte % oksijen miktarı daha fazla olduğu görülmüştür.

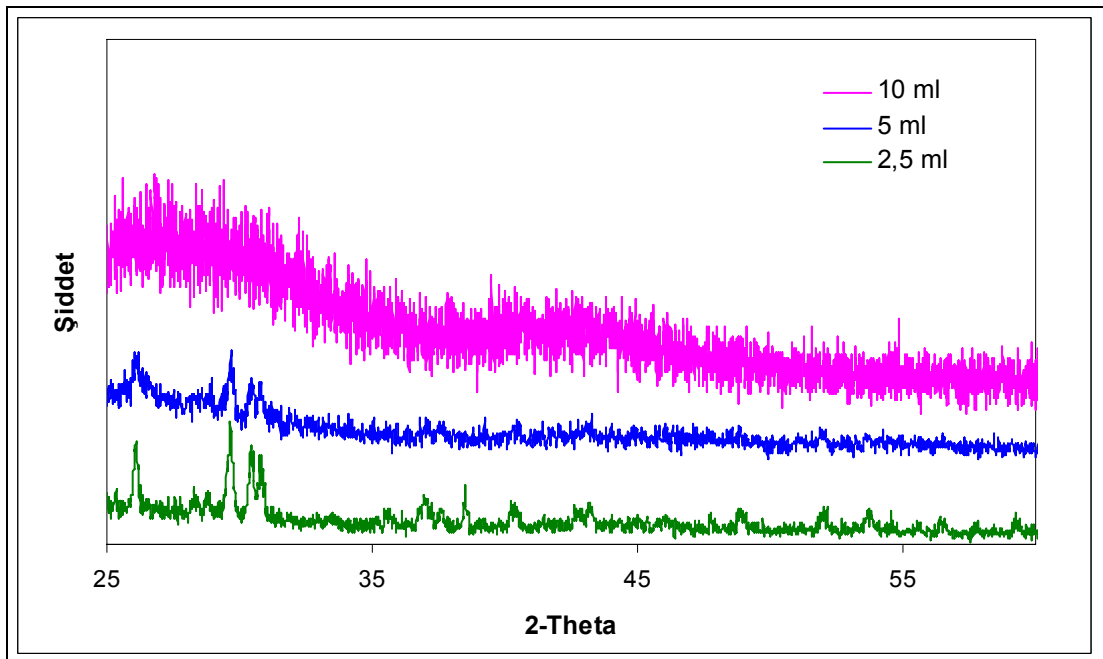


Şekil 4.8. %20Ba@MCM-41'e ait X-ışını kırınım desenleri ((a) baryum nitrat çözeltisinden, (b) baryum nitrat + sitrik asit çözeltisinden ve (c) baryum asetat çözeltisinden hazırlanmış) (▲; BaO ve BaO₂, ■; BaSi₂O₅ ve Ba₂SO₄, ●; Ba(NO₃)₂, x; BaCO₃ kristal yapılarını göstermektedir)

Emdirme yönteminde kullanılan sitrik asit miktarının adsorbent kristal yapısı üzerindeki etkisini incelemek üzere, baryum nitrat tuzundan yapılan emdirme işlemine farklı miktarlarda (2,5, 5, 10 ml) 0,1 M sitrik asit katılarak %20 Ba içerikli adsorbentler hazırlanmıştır. 650 °C'de kalsine edilen bu adsorbentlere ait düşük açı XRD desenleri Şekil 4.9'da verilmiştir. Karakteristik MCM-41 kristal yapısı göz önüne alındığında 2,5 ve 5 ml olarak ilave edilen sitrik asit miktarlarının adsorbent kristal yapısında farklılığa neden olmadığı ancak fazla miktarda (10 ml) sitrik asit ilavesinde kristal yapıda bozunmalar meydana geldiğini söyleyebiliriz. Yapılan azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinde (BET-BJH) de aynı etki görülmüştür. İlave edilen sitrik asit miktarının adsorbentte bulunan baryum yapılarını etkisini incelemek için de yüksek açılarda XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 4.10'da farklı miktarlarda sitrik asit ilave edilerek hazırlanan %20 Ba@MCM-41 adsorbentlerine ait yüksek açılarda çekilen XRD desenleri verilmiştir.



Şekil 4.9. Farklı miktarlarda sitrik asit ilave edilerek hazırlanan %20 Ba@MCM-41 adsorbentlerine ait düşük açı XRD desenleri

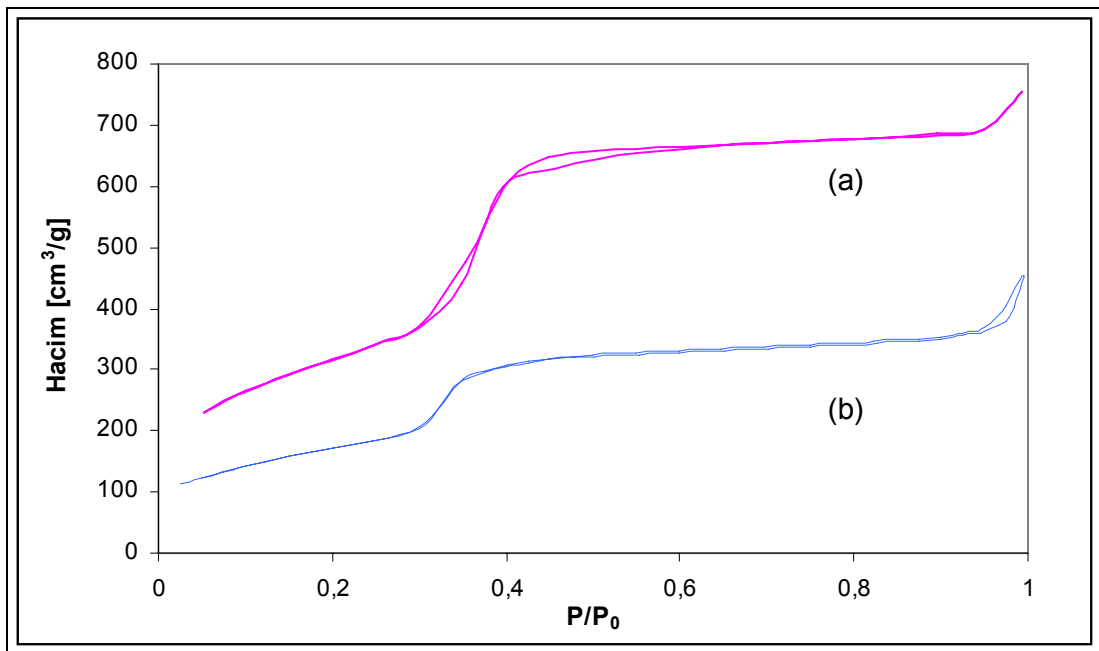


Şekil 4.10. Farklı miktarlarda sitrik asit ilave edilerek hazırlanan %20 Ba@MCM-41 adsorbentlerine ait yüksek açı XRD desenleri

4.2. Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon Analizi Sonuçları

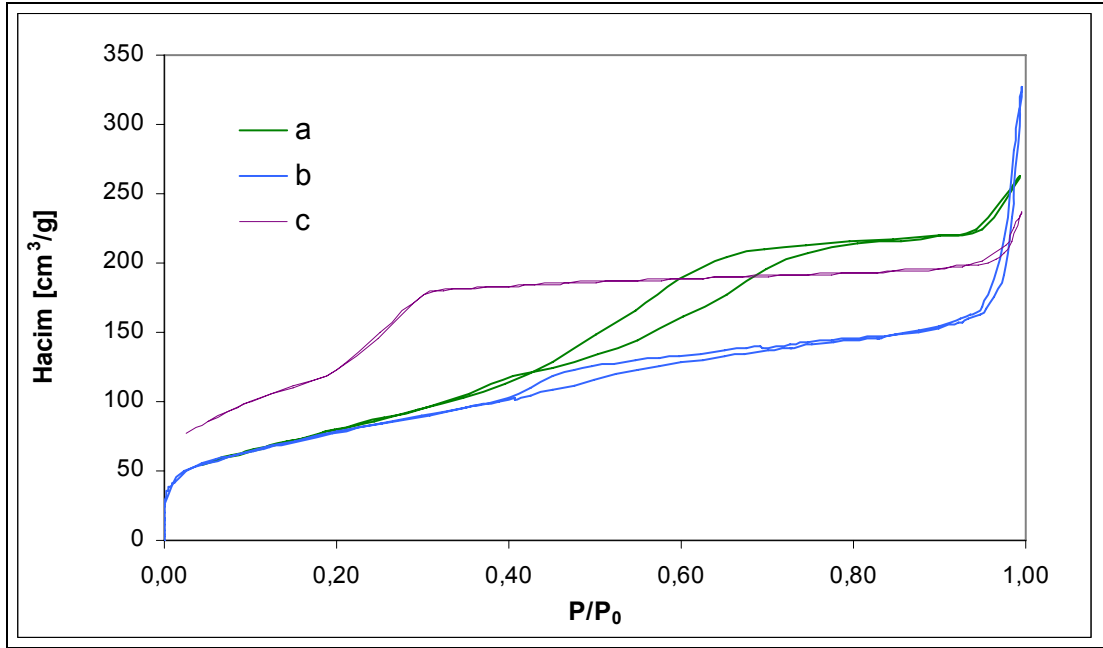
Sentezlenen adsorbentlerin yüzey alanını, adsorpsiyon davranışını ve gözenek boyut dağılımını belirlemede BET ve BJH yöntemleri kullanılmıştır. Şekil 4.11’de doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan MCM-41 ve Ba-MCM-41 (Ba/Si=0,1) adsorbentlerine ait, Şekil 4.12’de ise emdirme yöntemiyle kütlece %20 Ba içerikli hazırlanan Ba@MCM-41 adsorbentlerine ait çok nokta BET yöntemiyle elde edilen azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilmektedir. Hazırlanan adsorbentler BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller) sınıflandırması içerisinde IV. tip izoterm benzemektedir. Bilindiği üzere mezogözenekli malzemeler IV. tip adsorpsiyon davranışı göstermektedirler [5]. Buna dayanarak da adsorbentlerimizin mezogözenek yapısına sahip olduğunu ve ideal adsorpsiyon davranışı gösterdiğini söyleyebiliriz. Şekillerde verilen grafikler farklı bölgelere ayrılarak incelenebilir. IV. tip adsorpsiyon davranışı gösteren malzemelerde göreceli düşük basınçlarda (p/p_0), yüksek miktarda azot tutunması görülür. Bu düşük basınçtaki azot tutunması genellikle malzemenin mikrogözenekleri içerisindeki azot yoğunlaşması olarak tayin edilir [5]. Bununla birlikte, daha önce belirtildiği gibi, MCM-41 mezogözenekli bir malzemedir bu nedenle, düşük basınçlarda yer alan işlem, azotun MCM-41 yüzeyindeki tek tabakalı adsorpsiyonudur. Yüzey alanının çok büyük olması nedeniyle, bir arada bulunan tek tabakalı adsorpsiyon yüksek miktarda azota ihtiyaç duyar. Verilen şekillere bakıldığında (Şekil 4.11 ve Şekil 4.12), en yüksek hacimde azot adsorpsiyonunun saf MCM-41’e ait olduğu görülmektedir. Adsorplanan hacim değeri özellikle emdirmeye hazırlanan yüksek miktarda Ba içeren adsorbentlerde azaldığı görülmektedir. Azotun bağıl yüksek basıncında tek tabakalı adsorbsiyon üzerine çok tabakalı azot gelişmesi başlar. Hatta bu durumda dış yüzey ve mezogözenekler tutunma işlemine katkıda bulunur. Bu yüzden, izotermin bu bölümde toplanan dataları Brunauer, Emmett and Teller (BET-method) tarafından geliştirilen metot ile malzeme yüzey alanının hesaplanmasında kullanılır [5]. Mezogözenekler tamamen azot ile dolduğunda, sadece dış yüzey azot adsorpsiyonu için ulaşılabilir olarak kalır. Bu nedenle Şekil 4. 11 ve Şekil 4.12’de verilen grafiklerde p/p_0 ’ın yaklaşık 0.5-0.9 aralığındaki değerlerinde, MCM-41’in dış yüzeyindeki çok tabakalı azot adsorpsiyonunu görülür. Bu bölgedeki yüzeysel eğim; MCM-41’in dış yüzey

alanının küçük olduğunu gösterir. Sonuç olarak, bire yakın olan bağıl basınçlarda, küçük bir histeresis döngü, azotun takip eden desorpsiyonunun üstünde yavaş yavaş oluşmaya başlar. Bu özellikler, MCM-41 partiküllerinin arasındaki boşluklarda azot yoğunlaşması hakkında bilgi verir [5]. Şekil 4.11'de verilen azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm davranışları incelenek olursa, hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanan saf MCM-41 destek malzemesinde ve Ba-MCM-41 adsorbentinde histeresis davranışı gözlemlenmemektedir.



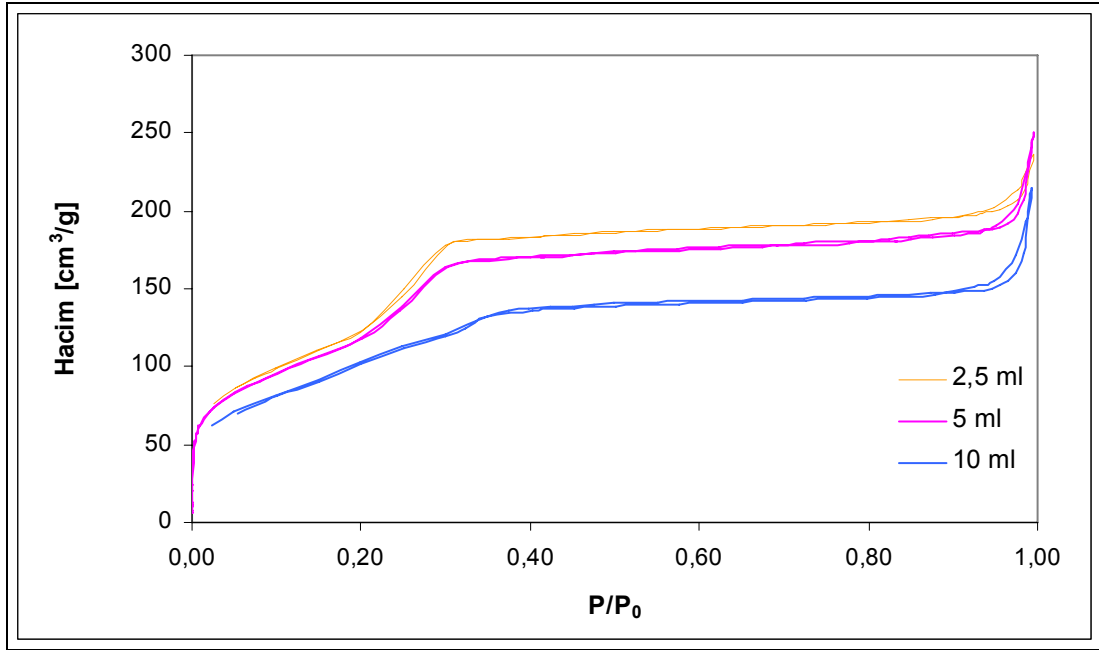
Şekil 4.11. (a) MCM-41 ve (b) Ba-MCM-41 (Ba/Si=0,1) adsorbentlerine ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Emdirme yöntemi ile metal kaynağı olarak baryum nitrat tuzu kullanılarak hazırlanan %20 Ba içerikli adsorbentlerin BET izotermi incelendiğinde 550°C'de kalsine edilen adsorbentte histeresis etki görülmektedir (Şekil 4.12). Aynı yöntemle 650°C'de kalsine edilerek hazırlanan adsorbentte histeresis etki azalmış ancak mezogözenekli malzeme davranışından uzaklaşmıştır. Baryum nitrat çözeltisine sitrik asit ilave edilerek hazırlanan adsorbentte ise histeresis görülmemekte ve adsorbent IV.tip izoterm davranışı göstermektedir.



Şekil 4.12. Ba@MCM-41 (%20 Ba) adsorbentlerine ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, (a); Baryum nitrat çözeltisinden 550°C’de kalsine, (b); Baryum nitrat çözeltisinden 650°C’de kalsine, (c); Baryum nitrat + 2,5 ml 0.1 M sitrik asit çözeltisinden hazırlanan adsorbentler

Emdirme yönteminde kullanılan sitrik asit miktarının adsorbent yüzey alanı ve gözenek yapısı üzerindeki etkisini görmek üzere, baryum nitrat tuzundan yapılan emdirme işlemine farklı miktarlarda (2,5, 5, 10 ml) 0,1 M sitrik asit katılarak hazırlanan %20 Ba içerikli adsorbentlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon davranışları incelenmiştir (Şekil 4.13). Adsorbentlerin BET izotermelerinden de görüldüğü üzere 2,5 ml ve 5ml olarak ilave edilen sitrik asit miktarlarında adsorbentlerin yüzey alanlarında fazla bir etkisi olmamakla beraber bu adsorbentler IV. tip izoterm davranışı göstermiştir. Ancak sitrik asitin fazlasında yüzey alanı düşmüş ve IV. tip izoterm davranışından uzaklaşmıştır.



Şekil 4.13. Farklı miktarlarda sitrik asit ilave edilerek hazırlanan %20 Ba@MCM-41 adsorbentlerine ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Yapılan deneysel çalışma doğrultusunda hazırlanan tüm adsorbentlerin yüzey alanları sorptometre cihazı ile tek nokta BET yöntemine göre analiz edilmiştir. Ayrıca azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri yapılan adsorbentlerin çok nokta BET yöntemine göre de yüzey alanları belirlenmiştir. Destek materyali olarak sentezlenen saf MCM-41'in yüzey alanı oldukça yüksek çıkmıştır. Tek nokta BET yöntemine göre 1278 m²/g, çok nokta BET yöntemine göre 1156 m²/g olarak belirlenmiştir. Destek materyali olarak hazırlanan MCM-41 emdirme yöntemiyle adsorbent hazırlamada kullanılacağı için 4 defa sentezi gerekmiştir. Sentezlenen MCM-41'lerin yüzey alan ölçümleri yapılmış ve yüksek yüzey alanları (1278-1156 m²/g) elde edilmiştir (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.3'de doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile ve emdirme yöntemi ile hazırlanan Ba içerikli adsorbentlerin yüzey alanları verilmiştir.

Çizelge 4.2. Sentezlenen MCM-41 destek materyallerine ait yüzey alanları

MCM-41 sentez numarası	Yüzey alanı (m ² /g)
1 nolu sentez	1156
2 nolu sentez	1174
3 nolu sentez	1188
4 nolu sentez	1278

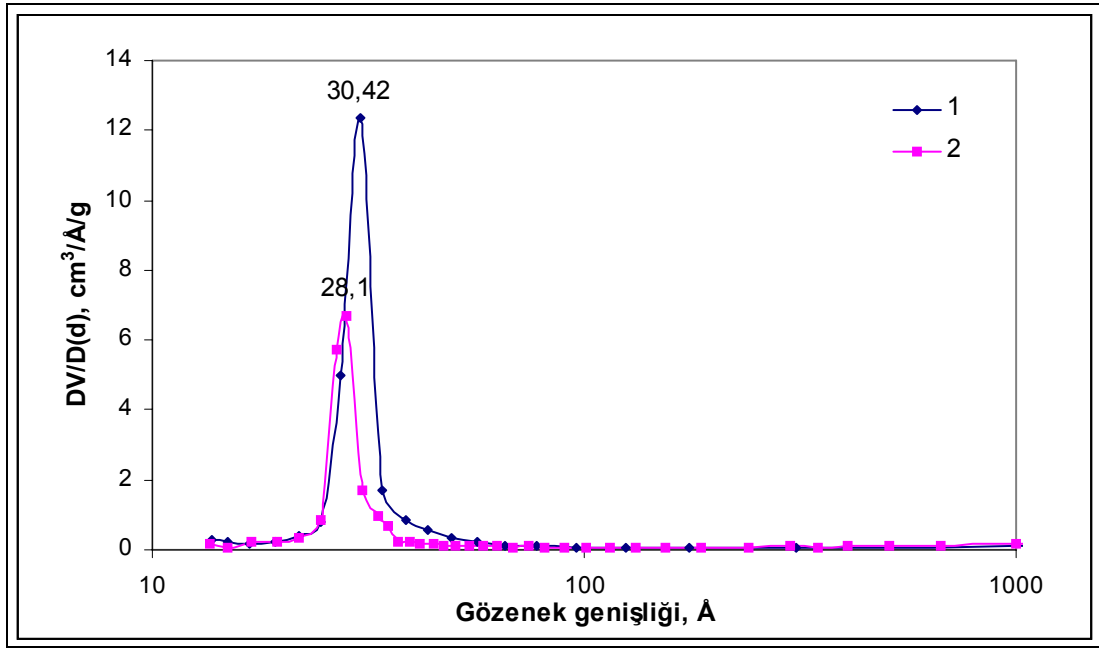
Çizelge 4.3. Hazırlanan adsorbentlerin yüzey alanları

Adsorbentler	Yüzey Alanı(m ² /gr)		Adsorbentler	Yüzey Alanı(m ² /gr)	
	Tek nokta	Çok nokta		Tek nokta	Çok nokta
%5'lik Ba@MCM-41	1029		Ba-MCM-41 (Ba/Si:0,025)	931	
%10'lik Ba@MCM-41	605		Ba-MCM-41 (Ba/Si:0,05)	913	
%15'lik Ba@MCM-41	504		Ba-MCM-41 (Ba/Si:0,1)	722	728
%20'lik Ba@MCM-41 (550°C de kalsine) (Baryum nitrat tuzundan)	310	303	Ba-MCM-41 (Ba/Si:0,2)	1131	
%20'lik Ba@MCM-41 (650°C de kalsine) (Baryum nitrat tuzundan)	527	376			
%20'lik Ba@MCM-41 (650°C de kalsine) (Baryum asetat tuzundan)	312				
%20'lik Ba@MCM-41 (650°C de kalsine) (Baryum nitrat + 2,5 ml sitrik asit çöz.)	593	453			
%20'lik Ba@MCM-41 (650°C de kalsine) (Baryum nitrat + 5 ml sitrik asit çöz.)	617	468			
%20'lik Ba@MCM-41 (650°C de kalsine) (Baryum nitrat + 10 ml sitrik asit çöz.)	411	325			

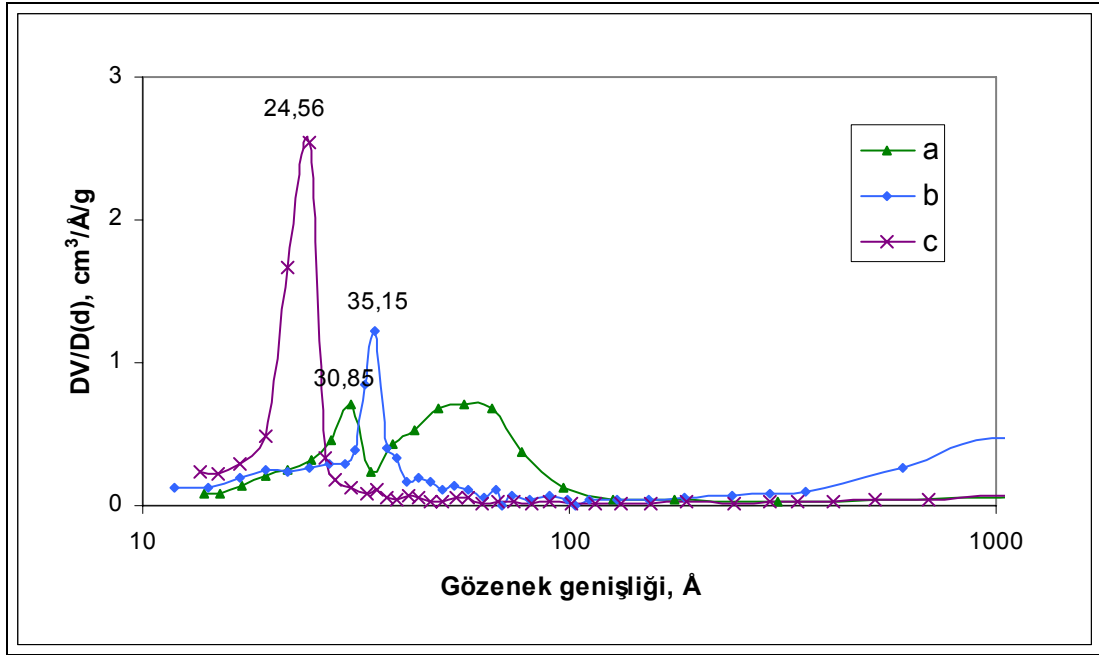
Emdirme yöntemiyle hazırlanan adsorbentlerde % Ba miktarı arttıkça yüzey alanlarında düşme görülmüştür (Çizelge 4.3). Emdirmede kullanılan baryum nitrat tuzunun gözenekleri kapamış olduğu, 550°C’de yapılan kalsinasyon işlemiyle de çok fazla uzaklaştırılmadığı yapılan XRD analizleri sonucunda görülmüştür. Emdirilen baryumun, MCM-41 destek yüzeyindeki bazı bölgelerde kümelenme oluşturması (Şekil 4.3) ve kalsinasyon sonrası bile yapıda $Ba(NO_3)_2$ (Şekil 4.5) bulunması nedeniyle emdirme yönteminde iyileştirmeye gidilmesi düşünülmüştür. Kalsinasyon sıcaklığı 650°C’ye çıkarılmıştır. Bu değişiklik sonrasında XRD kırınım desenlerinde 550°C’de kalsine edilen numunede görülmeyen MCM-41’e ait ana pik hafif şiddette de olsa görülmeye başlanmıştır. Bununla birlikte 650°C’de kalsine edilen numunenin yüzey alanı 550°C’de kalsine edilen numunenin yüzey alanından daha büyük ölçülmüştür (Çizelge 4.3). Ancak yapılan bu değişiklik yeterli olmayıp adsorbent hazırlamada kullanılan çözeltilerde değişikliğe gidilerek çözeltilere bir miktar sitrik asit ilave edilmiştir. İlave edilen sitrik asitin adsorbentte gözenek açıcı bir rol oynadığı düşünülmekte ve XRD kırınım desenleri bu düşüncemizi doğrulamaktadır. Sitrik asit eklenerek hazırlanan adsorbent MCM-41’e ait karakteristik pikleri vermektedir (Şekil 4.5). Yapılan bu iyileştirmeler sonucunda metal kaynağı olarak baryum nitrat tuzu kullanılarak emdirme yöntemiyle hazırlanan adsorbentte (tek nokta BET yöntemine göre) yüzey alanı % 91 artış göstermiştir.

Doğrudan hidrotermal sentez yöntemine göre hazırlanan Ba-MCM-41 adsorbentlerinin yüzey alanı ölçümlerine bakıldığında yine benzer olarak Ba miktarıyla yüzey alanlarında düşme gözlenmekle birlikte emdirme yöntemine kıyasla daha az bir düşüş göstermiştir. EDS analizleri sonucunda belirlenecek olan adsorbentlerin gerçek Ba içerikleri sonucunda yapılacak değerlendirme daha doğru olacaktır. Molar olarak Ba/Si oranı 0,2 olan adsorbentin yüzey alanı neredeyse saf MCM-41 ile aynı ölçülmüştür. Bunun sebebi XRD sonuçlarında da değinildiği üzere; Yüksek oranlarda baryumun hem MCM-41’in hem kristal yapısında değişikliğe neden olduğu (Şekil 4.2) hem de yapı içine giremediği (Şekil 4.4) şeklinde düşünülmektedir.

Hazırlanan adsorbentlerin gözenek boyut dağılımını belirlemede Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) metodu kullanılmıştır. Şekil 4.14’de doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan MCM-41 ve Ba-MCM-41 (Ba/Si=0,1) adsorbentlerine ait, Şekil 4.15’de ise emdirme yöntemiyle kütlece %20 Ba içerikli hazırlanan Ba@MCM-41 adsorbentlerine ait gözenek boyut dağılımları verilmiştir.



Şekil 4.14. (1) MCM-41 ve (2) Ba-MCM-41 (Ba/Si=0,1) adsorbentlerine ait gözenek boyut dağılımı

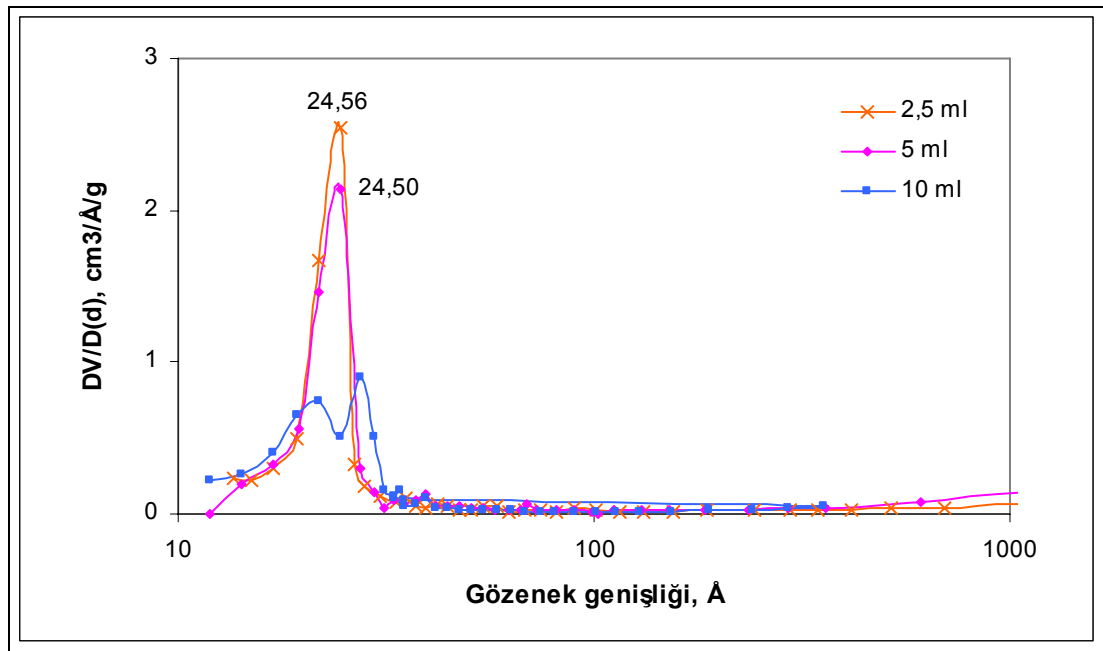


Şekil 4.15. Ba@MCM-41 (%20 Ba) adsorbentlerine ait gözenek boyut dağılımları, (a); Baryum nitrat çözeltisinden 550°C’de kalsine, (b); Baryum nitrat çözeltisinden 650°C’de kalsine, (c); Baryum nitrat + 2,5 ml 0.1 M sitrik asit çözeltisinden hazırlanan adsorbentler

Saf MCM-41’in ortalama gözenek çapı 2,5 nm’den 10 nm’ye kadar olan aralıkta değişim gösterir [2]. Şekil 4.14’de verilen grafikde MCM-41’e ait gözenek boyut dağılımı, bu aralıkta homojen bir dağılım göstermektedir. Yine aynı şekilde doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen Ba-MCM-41 (Ba/Si=0,1) adsorbenti de homojen gözenek boyut dağılımı göstermektedir. Sentez aşamasında yapıya yüksek miktarda baryum eklenmesine rağmen gözenek büyüklüğünde çok büyük bir düşüş (yaklaşık %7’lik) olmamıştır. Bu da doğrudan hidrotermal sentez yönteminin avantajlarından. Şekil 4.15’de verilen ıslak emdirme yöntemiyle %20 Ba emdirilerek hazırlanan adsorbentlerin gözenek boyut dağılımı incelenirse, sitrik asitle yapılan iyileştirmeden önce bu yolla hazırlanan adsorbentin iki dağılımlı davranış gösterdiği ve homojen bir gözenek boyut dağılımı vermediği görülmüştür. Grafikte görülen ikinci pik yapıda bulunan baryumun destek üzerinde kümeleştiğini göstermekle birlikte Şekil 4.12’de verilen bu adsorbente ait BET izotermindeki histerisis bunu doğrulamaktadır. Sitrik asitle yapılan iyileştirme ile hazırlanan adsorbentin homojen bir gözenek boyut dağılımı gösterdiği görülmektedir (Şekil 4.15). İlave edilen sitrik asitin adsorbentte gözenek açıcı bir rol oynadığı

düşünülmekte ve XRD kırınım desenleri, BET izotermi ve yüzey alan ölçümleri bu sonucu doğrulamaktadır.

Baryum nitrat tuzundan yapılan emdirme işlemine farklı miktarlarda (2,5, 5, 10 ml) 0,1 M sitrik asit katılarak hazırlanan %20 Ba içerikli adsorbentlerin gözenek boyut dağılımları incelenmiştir (Şekil 4.16). Adsorbentlerin BJH izoterminden de görüldüğü üzere 2,5 ml ve 5ml olarak ilave edilen sitrik asit miktarlarında adsorbentlerin ortalama gözenek çaplarında bir değişiklik olmamaktadır. Ancak sitrik asitin fazlasında emdirme yöntemiyle hazırlanan baryum içerikli adsorbentlerin gösterdiği iki dağılımlı davranışı göstermektedir.



Şekil 4.16. Farklı miktarlarda sitrik asit ilave edilerek hazırlanan %20 Ba@MCM-41 adsorbentlerine ait gözenek boyut dağılımları

Hazırlanan adsorbentlerin karakterizasyon testleri sonucunda elde edilen fiziksel özellikleri Çizelge 4.4’de verilmiştir. Çizelge 4.4’de verilen adsorbentlere ait, kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe ($d(100)$), örgü parametresi (a), gözenek duvar kalınlığı (δ) parametreleri XRD ve çok nokta azot adsorpsiyon desorpsiyon analizleri verileri kullanılarak, Eş.4.2 ve Eş.4.3 yardımıyla hesaplanmıştır. (Örnek hesaplamalar EK-1’de verilmiştir.) Ayrıca EDS verilerinden faydalanılarak

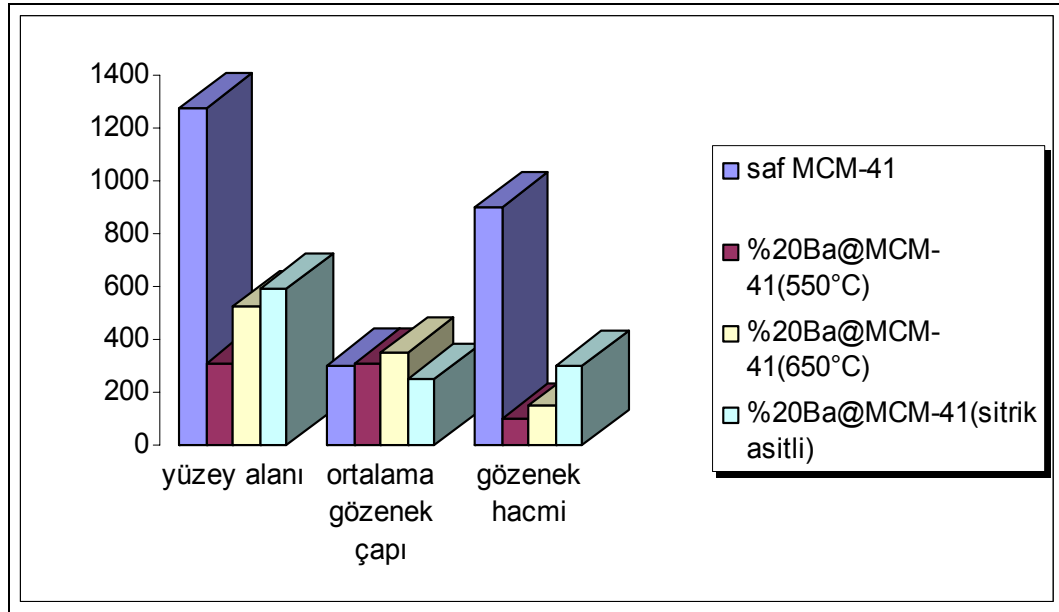
adsorbentlerdeki gerçek Ba/Si molar oranı hesaplanmıştır. Çizelge sırasıyla incelendiğinde d(100) değerinin en büyük olduğu adsorbent %20 Ba@MCM-41 olduğu görülmektedir. Diğerlerinde saf destek malzemesine göre azalma olmuştur. %20 Ba@MCM-41 adsorbentinin d(100) değerinin büyük olması baryumun MCM-41 yapısı içinde kümeleşerek örgü düzlemleri arasındaki mesafeyi açmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. “a” değerinin de bu adsorbentte daha yüksek çıkması buna bağlıdır.

Çizelge 4.4. Hazırlanan adsorbentlerin fiziksel özellikleri

Adsorbent	Örgü düzlemleri arasındaki mesafe d(100)	Örgü parametresi “a” (nm)	Yüzey alanı (m ² /g)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)	Ortalama gözenek çapı “dp” (nm)	Gözenek duvar kalınlığı “δ” (nm)
MCM-41	3,94	4,55	1278	0,9	3,04	1,052
Ba-MCM-41 (Ba/Si=0,1) 550°C	3,83	4,42	722	0,4	2,8	1,890
Ba@MCM-41 (%20 Ba) 550°C	4,24	4,90	312	0,1	3,08	1,314
Ba@MCM-41 (%20 Ba) 650°C	3,75	4,33	527	0,15	3,5	1,004
Ba@MCM-41 (%20 Ba+ 2.5 ml sitrik asit) 650°C	3,61	4,17	593	0,3	2,5	1,795

Gözenek hacmi %20 Ba emdirilen katalizörde oldukça büyük bir düşüş (%89) göstermiştir. Bu da baryumun gözenekleri kapatıcı etkisinden kaynaklanmaktadır. Emdirme yönteminde sitrik asit kullanılarak yapılan iyileştirmeye gözenek hacmi bir miktar artırılabilmiştir. MCM-41 amorf yapıda gözenek duvarlarına sahiptir [4]. Saf MCM-41 duvar kalınlığı 1,052 nm olarak hesaplanmıştır. Hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanan Ba içerikli adsorbentin sentez aşamasında yapıya direk katıldığı için MCM-41 gözenek duvarlarına yerleşerek kalınlığı daha diğerlerine göre daha çok arttırdığı düşünülmektedir. Bu da adsorbentlerin mekanik dayanıklılığını artıran bir özelliktir. Emdirme yöntemiyle hazırlanan %20 baryum içerikli adsorbentte, emdirme çözeltisine sitrik asit ilavesiyle, gözenekler açılmış ve baryumun gözenek içinde dağılımı ve yerleşmesi artmıştır. Dolayısıyla yine duvar kalınlığında bir artış görülmüştür.

Şekil 4.17’de emdirme yöntemiyle metal kaynağı olarak baryum nitrat tuzu kullanılarak hazırlanan adsorbentlerin Çizelge 4.4’de verilen özelliklerinden, yüzey alanları, gözenek çapları ve gözenek hacimleri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir



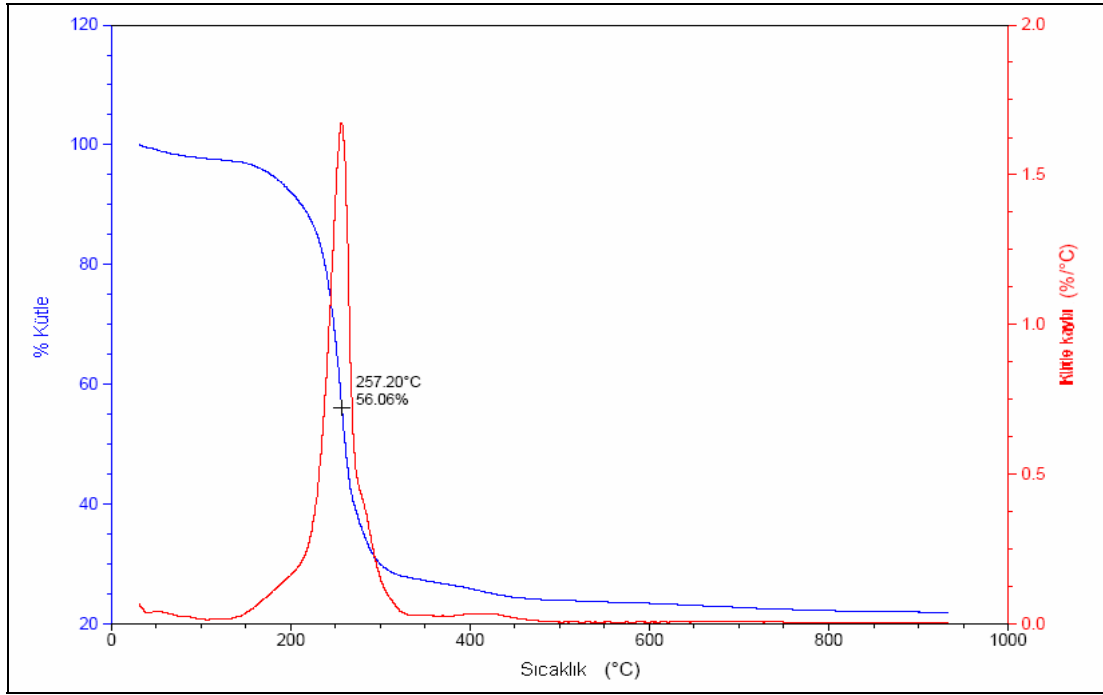
Şekil 4.17. Emdirme yöntemiyle hazırlanan adsorbentlerin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması

Şekil 4.17’den de görüldüğü gibi Ba emdirilen adsorbentin düşen yüzey alanı kalsinasyon derecesinin artırılması ve emdirme çözeltisine sitrik asit ilave edilmesiyle büyük miktarda artırılmıştır. Aynı şekilde sitrik asit ilavesiyle daha geniş gözenek hacmi elde edilebilmiştir. Sitrik asit ilavesinin ortalama gözenek çapında sayısal bir etki sağlamasa da Şekil 4.15’de verilen BJH izotermelerinden de görüleceği üzere homojen bir gözenek boyut dağılımı sağlanmasında etkili olmuştur.

4.3. TGA-DSC Sonuçları

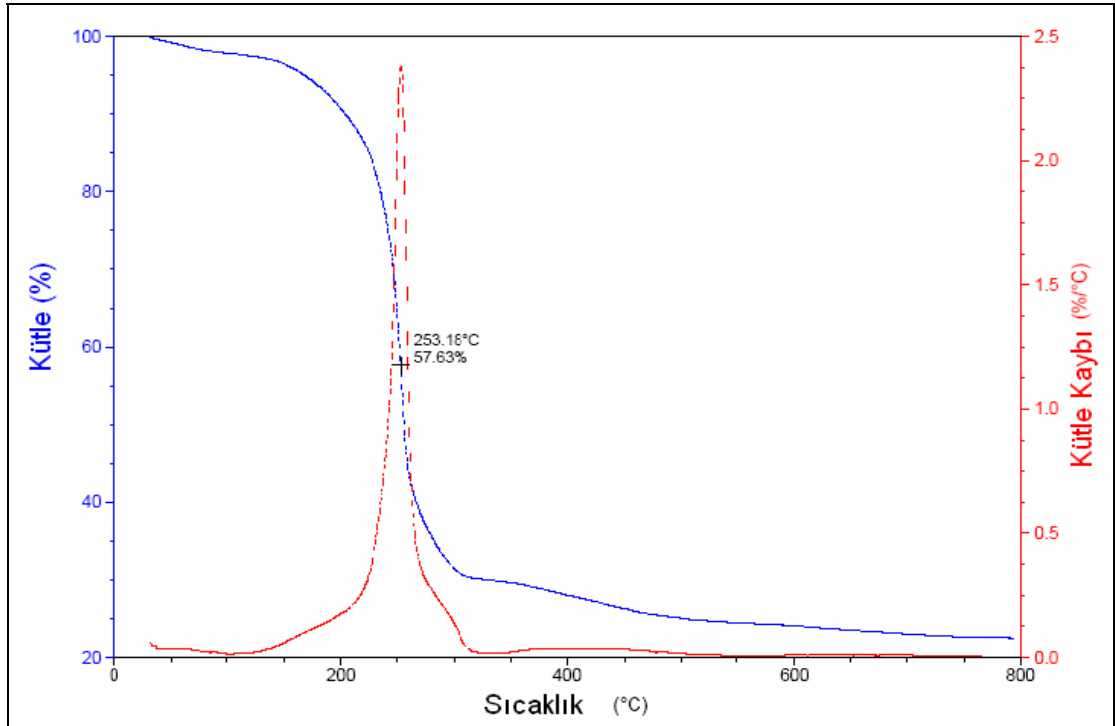
Doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanan adsorbentlerin sıcaklık davranışını incelemek ve doğru kalsinasyon sıcaklığına karar vermek amaçlı TGA-DSC analizleri yapılmıştır. Şekil 4.18’de saf MCM-41 destek malzemesinin TGA-DSC grafikleri verilmiştir. Saf MCM-41’e ait TGA-DSC grafiğinden görüldüğü üzere malzeme 500°C’den itibaren termal kararlılığa ulaşmıştır. Yaklaşık 257°C’de

%56'lık bir kütle kaybı görülmüş çok belli olmasada 450°C civarlarında da bir kütle kaybı görülmektedir. Verilen TGA grafiği adsorbent hazırlamada 550°C olarak seçilen kalsinasyon sıcaklığının uygulanabilir olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.18. Saf MCM-41 adsorbentine ait TGA-DSC grafiği

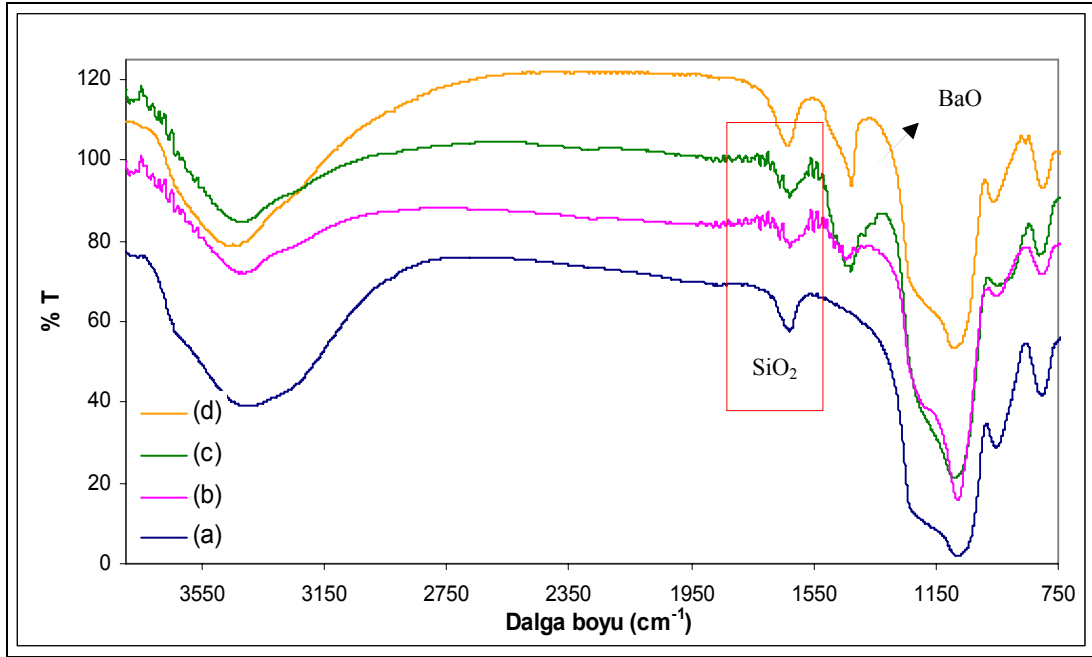
Doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanan molar olarak Ba/Si oranı 0,1 olan Ba-MCM-41 adsorbentine ait TGA-DSC grafiği Şekil 4.19'de verilmiştir. Yaklaşık 253°C'de %57,6'lık bir kütle kaybı görülmektedir. Saf MCM-1'den farklı olarak 500°C'den daha yüksek sıcaklıklarda (600°C'lerde) kararlılık göstermesidir. Emdirme yönteminde yapılan iyileştirmede kalsinasyon sıcaklığının 550°C'den 650°'ye çıkarılması emdirmede kullanılan baryum kaynağındaki nitratların uzaklaştırılması açısından önem taşımaktadır. Yapılan TGA analizi de bunun gerekliliğini göstermektedir.



Şekil 4.19. Ba-MCM-41 (Ba/Si=0,1) adsorbentine ait TGA-DSC grafiği

4.4. FTIR Sonuçları

FTIR analizleri ile adsorbentin yapısal özellikleri ve metalin yapıya gerçekten bağlanıp bağlanmadığı belirlenir. Yapılan çalışmada hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanan saf MCM-41, Ba-MCM-41 (Ba/Si=0.1), emdirme yöntemiyle baryum kaynağı olarak baryum nitrat ve sitrik asit ilave edilen baryum nitrat çözeltisinden hazırlanan %20 Ba içerikli adsorbentlerin FTIR spektrumları çekilmiş ve karşılaştırmalı olarak Şekil 4.20’de verilmektedir.



Şekil 4.20. MCM-41 destekli adsorbentlere ait FTIR spektrumları, (a); Saf MCM-41, (b); doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle ($Ba/Si=0,1$) hazırlanan Ba-MCM-41, (c); ıslak emdirme yöntemiyle hazırlanan %20Ba@MCM-41 (d); ıslak emdirme yöntemiyle emdirme çözeltisine sitrik asit ilave edilerek hazırlanan %20Ba@MCM-41 adsorbentleri

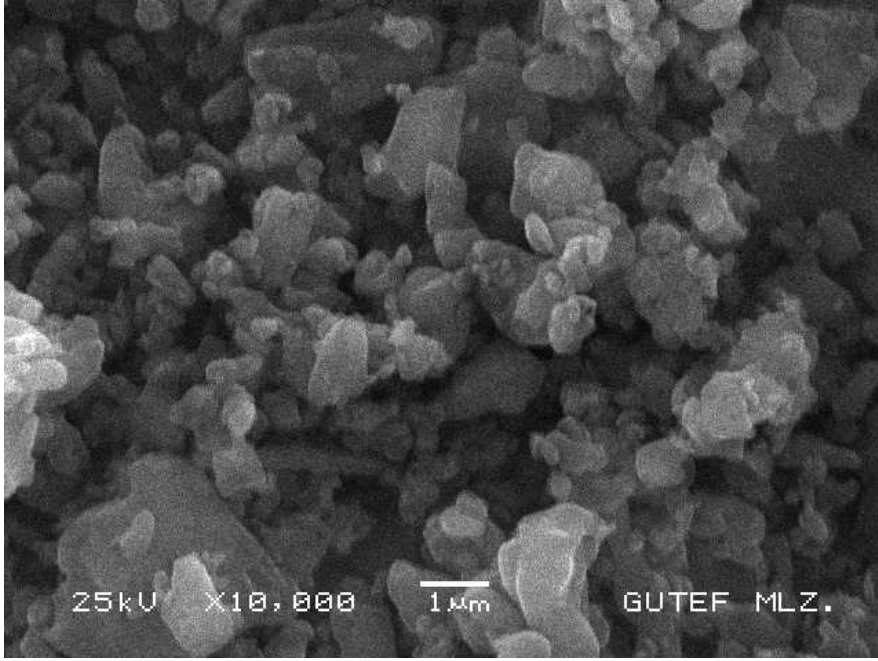
Çekilen FTIR spektrumunda yaklaşık 1636 cm^{-1} 'de görülen pik SiO_2 'e ait karakteristik banttır [32]. Spektrumu alınan her üç numunede de bu bant açıkça görülebilmektedir. 3500 cm^{-1} 'lerde görülen su piki en fazla eğimi saf destek malzemesinde göstermiştir. Bunun sebebi de içerdiği nem miktarının fazla oluşudur. Saf MCM-41 diğerlerinden daha yüksek yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip olmasıyla tuttuğu nem miktarı daha fazladır. FTIR spektrumlarına bakıldığında 1500 cm^{-1} 'lerde saf MCM-41'den farklı olarak Ba içerikli adsorbentlerde pik görülmektedir. BaO yapısına ait FTIR spektrumları (EK-3) incelendiğinde bunun BaO'e ait bir pik olduğu anlaşılmıştır. $800\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ 'deki BaO'e ait FTIR bantları karakteristik MCM-41 bantları ile girişim yaptığından değerlendirilmemiştir.

4.5. SEM-EDS Sonuçları

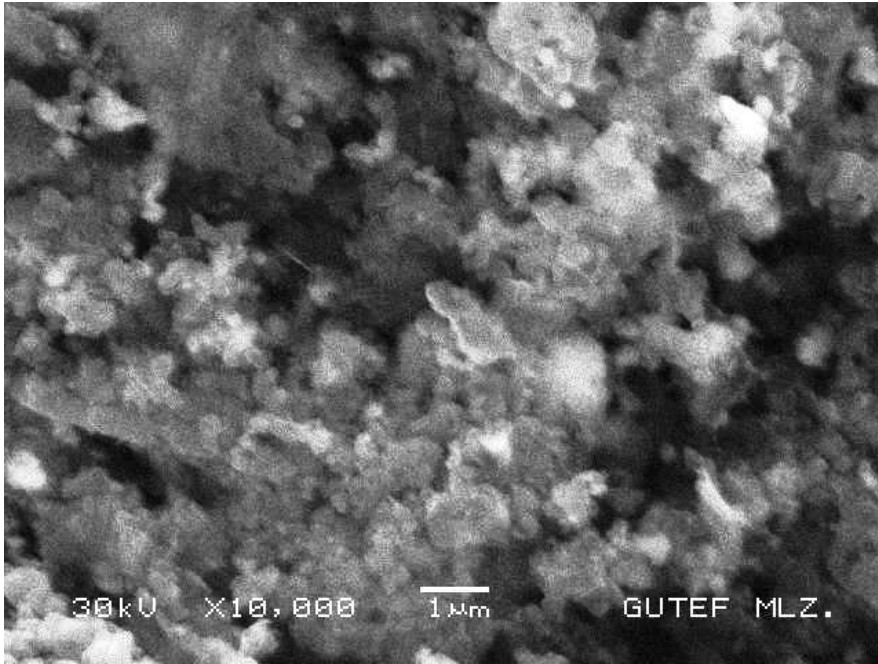
Yapılan çalışmada hazırlanan adsorbentlerin yüzey morfolojisini incelemek amacıyla SEM görüntüleri çekilmiştir. Ba içerikli adsorbentlerde de yapıya ilave edilen baryumun atomik oranlarını belirlemede EDS yöntemi kullanılmıştır.

Resim 4.1’de saf MCM-41’e ait Resim 4.2’de ise Ba-MCM-41 (Ba/Si:0,1) adsorbentine ait 10000 büyütmede çekilen SEM görüntüleri verilmiştir. Destek MCM-41’e ait görüntüye bakıldığında düzgün tabaksı silikat yapı görülmektedir. Diğer görüntüye bakıldığında baryum metalinin parlak beyaz görüntüsü farkedilmektedir. Ayrıca görüntülerden malzememizin düzenli bir yapıya sahip olduğu ve baryumun yüzeyde homojen dağıldığı görülmüştür.

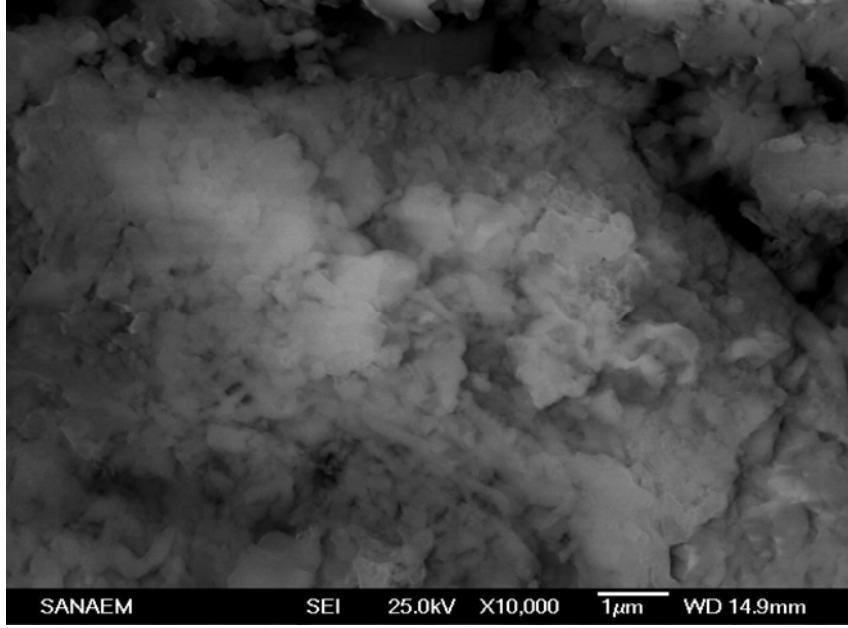
Resim 4.3’de emdirme yöntemiyle (baryum nitrat tuzu kullanılarak) hazırlanan %20 baryum içerikli adsorbente ait SEM görüntüsü verilmiştir. Yüksek oranda Ba yüklemesi olduğu için adsorbent yüzeyinde kümeleşmelerin olduğu (BaO clusters) görülmüştür. Bu görüntü ayrıca Ba@MCM-41’e ait gözenek boyut dağılımı grafiğinde (Şekil 4.15) görülen iki dağılımı açıklar niteliktedir. Emdirme çözeltisine 2,5 ml sitrik asit ilavesi ile hazırlanan adsorbentin SEM görüntüsü Resim 4.4’de verilmiştir. Sitrik asit ilavesi ile baryumun yüzeyde daha homojen dağıldığı gözenekli bir görüntü elde edilmiştir. Elde edilen bu görüntü diğer sonuçlarımızı destekler niteliktedir.



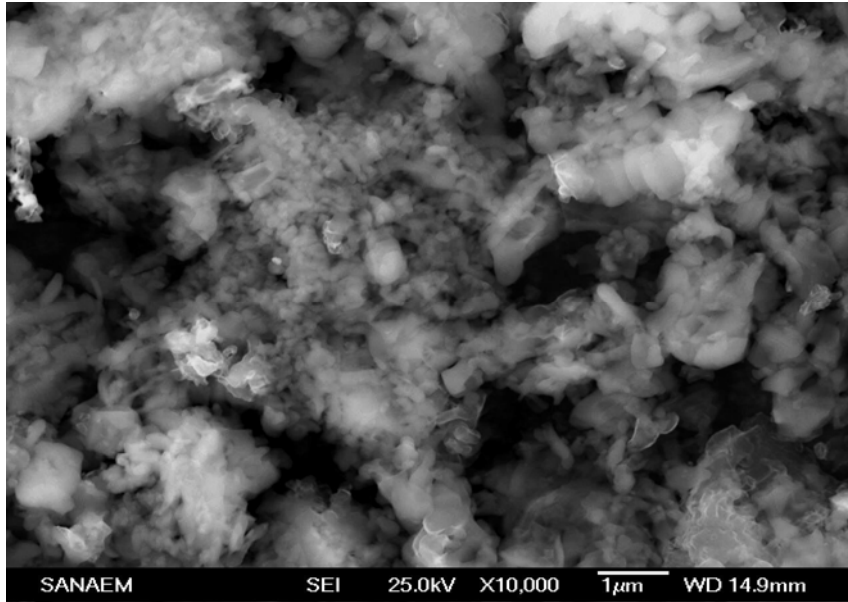
Resim 4.1. MCM-41'e ait 10000 büyütmede çekilen SEM fotoğrafı



Resim 4.2. Ba-MCM-41 (Ba/Si=0.1)'e ait 10000 büyütmede çekilen SEM fotoğrafı

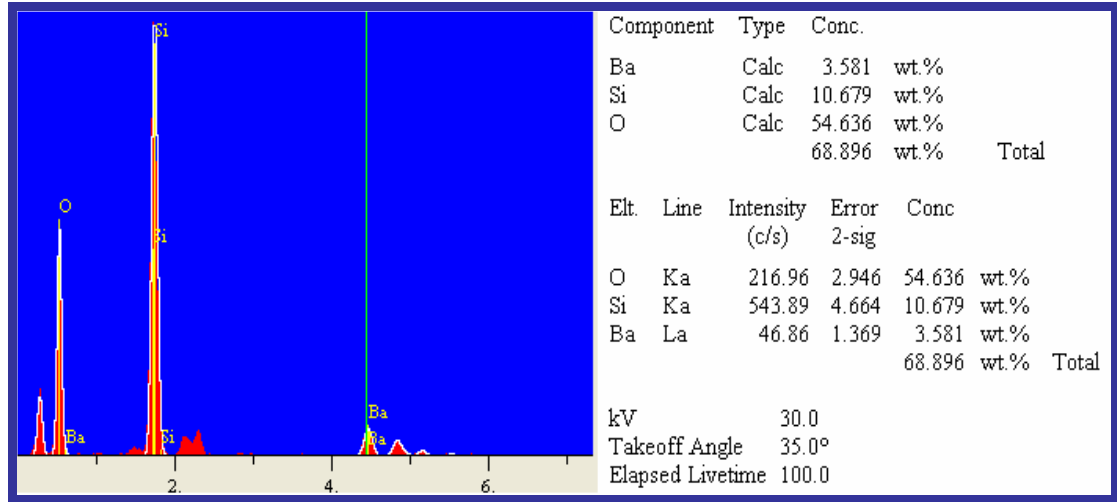


Resim 4.3. %20 Ba@MCM-41'e ait 10000 büyütmede çekilen SEM fotoğraf



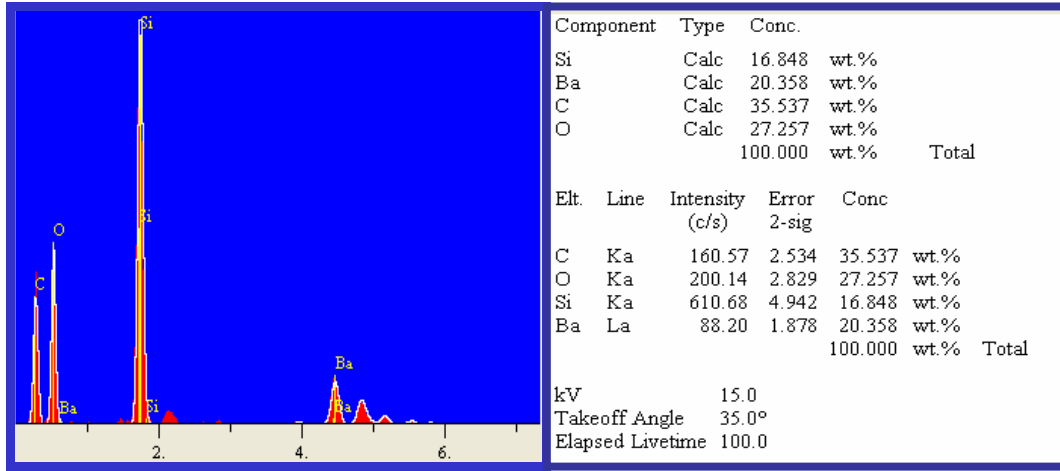
Resim 4.4. Emdirme çözeltisine sitrik asit ilave edilen %20 Ba@MCM-41'e ait 10000 büyütmede çekilen SEM fotoğraf

Ba içrikli hazırlanan adsorbentlerin yüzeyde seçilen noktalardaki atomik oranları belirlemek için EDS analizleri yapılmıştır. Doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle Ba/Si:0,1 mol oranında hazırlanan adsorbentin EDS sonucuna göre kütlece Ba oranı % 4 civarında çıkmıştır (Şekil 4.21).



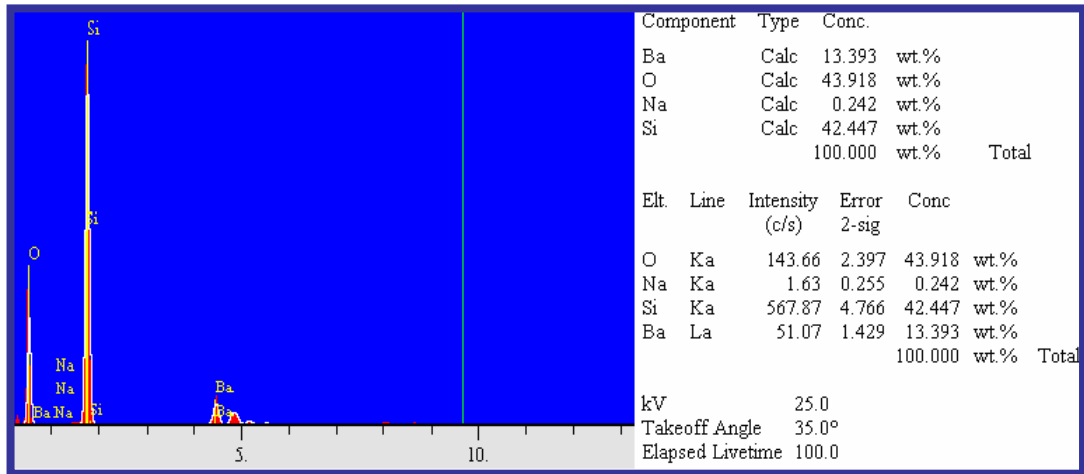
Şekil 4.21. Ba-MCM-41 (Ba/Si=0.1)'e ait EDS sonuçları

Emdirme yöntemiyle hazırlanan %20Ba@MCM-41 adsorbentinin yapılan EDS elementel analizinde Ba oranı kütlece %20 civarında çıkmıştır (Şekil 4.22). Emdirme yöntemi ile hazırlanan %20 Ba içrikli adsorbentlerde homojen bir baryum dağılımı sağlanamadığından bu sonuç çok da tutarlı değildir. EDS analizi için belirlenen noktaya göre belirlenen atomik yüzde değişim gösterebilir.



Şekil 4.22. %21 Ba@MCM-41'e ait EDS sonuçları

SEM analizlerinde daha homojen bir görünüm sergileyen emdirme çözeltisine sitrik asit ilave edilerek hazırlanan adsorbentin EDS analiz sonuçları Şekil 4.23'de verilmiştir. Baryum yüzdesi %13 civarında çıkmıştır.



Şekil 4.23. Emdirme çözeltisine sitrik asit ilave edilen %20 Ba@MCM-41'e ait EDS Sonuçları

Emdirme yöntemiyle hazırlanan adsorbentlerde emdirme çözeltisine ilave edilen sitrik asitin etkisini daha iyi anlamak için bu adsorbentlerin XPS analizleri yaptırılmıştır. XPS sonucuna göre belirlenen elementel yüzdeleri ve buna bağlı hesaplanan kütlece yüzdeleri Çizelge 4.5'de verilmiştir. Emdirme çözeltisine sitrik

asit ilave edilerek hazırlanan adsorbentte % oksijen miktarı daha yüksek çıkmıştır. Bu da sitrik asitin oksidasyonu artırıcı bir etki yaptığını göstermektedir.

Çizelge 4.5. XPS analizi sonucu belirlenen elementel yüzdeler

%20 Ba@MCM-41			%20 Ba@MCM-41*		
Element	Atom (%)	Kütlece (%)	Element	Atom (%)	Kütlece (%)
Si	19,4	23,7	Si	7,6	9,22
O	76,8	53,5	O	86,8	58,4
Ba	3,8	22,8	Ba	5,6	32,4

* Emdirme çözeltisine sitrik asit ilave edilerek hazırlanan adsorbent

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada, biyodizel kullanan motorlardan açığa çıkan yüksek seviyelerdeki NO_x gazlarından biri olan NO₂ emisyonlarını gidermek için NO₂ tutucu ve yüksek adsorplama kapasitesine sahip adsorbent geliştirme amaçlanmıştır. Bu amaçla yürütülen çalışmalarda Ba içerikli NO_x tutucu katalizörler hazırlanmış ve bazı fiziksel özellikleri test edilmiştir. Geliştirilen katalizörlerin karakterizasyonunda XRD, azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, TGA-DSC, FTIR, SEM-EDS analiz yöntemlerinden faydalanılmıştır.

XRD kırınım desenleri MCM-41 sentezinde kullanılan temel karakterizasyon tekniği olması nedeniyle sentezlenen tüm adsorbentlerin XRD analizleri yapılmış ve sonuçlar karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. XRD analizlerinde; MCM-41 desteğinin kristal yapısının tayini için düşük açılarda (2θ ; 2-10° aralığı), baryum yapısının (Ba(NO₃)₂, BaO, BaO₂, BaSi₂O₅, Ba₂SO₄) tayini için ise geniş açılarda (2θ ; 20-80° aralığı) inceleme yapılmıştır. Sentezlenen adsorbentlerin yüzey alanını, adsorpsiyon davranışını ve gözenek boyut dağılımını belirlemede BET ve BJH yöntemleri kullanılmıştır. Hazırlanan tüm adsorbentlerin yüzey alanları tek nokta BET yöntemiyle analiz edilmiştir. Ayrıca izoterm davranışı incelenen adsorbentlerin çok nokta BET yöntemine göre de yüzey alanları belirlenmiştir. Doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanan adsorbentlerin sıcaklık davranışını incelemek ve doğru kalsinasyon sıcaklığına karar vermek amaçlı 30-800°C arasında TGA-DSC analizleri yapılmıştır. Hazırlanan adsorbentin yapısal özelliklerini ve metalin yapıya gerçekten bağlanıp bağlanmadığını belirlemek için FTIR analizleri yapılmıştır. Bunun birlikte adsorbentlerin yüzey morfolojisini görmek amaçla SEM görüntüleri çekilmiş ayrıca Ba içerikli adsorbentlerde yapıya ilave edilen baryumun atomik oranlarını belirlemede de EDS yöntemi kullanılmıştır.

Yapılan karakterizasyon testleri sonucunda, destek materyali olarak üstün özellikli MCM-41 sentezlendiği gerek XRD desenleri sonucunda (2θ ; 2,24, 3,88, 4,46 ve 5,85 derecelerde karakteristik MCM-41 yansımalarını vermiştir) gerekse azot

adsorpsiyon-desorpsiyon davranışı (IV. tip izoterm), yüksek yüzey alanı ($1276 \text{ m}^2/\text{g}$) ve gözenek boyut dağılımı (ortalama gözenek çapı $3,04 \text{ nm}$) ile görülmüştür.

Hazırlanan adsorbentler NO_x adsorpsiyonunda kullanılacağı için aktif metal olarak iyi bir NO_x tutucu olarak bilinen Ba seçilmiştir. Ba içerikli MCM-41 destekli adsorbentler, doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ve ıslak emdirme yöntemi olmak üzere iki yöntemle hazırlanmıştır. Doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle MCM-41 sentez çözeltisine belirlenen Ba/Si molar oranlarında (0,025, 0,05, 0,1 ve 0,2) baryum içeren baryum kaynağı ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) ilave edilmiştir. Çalışmada kullanılan yöntemi literatürde yapılan çalışmalarla karşılaştıracak olursak oldukça yüksek oranlara (Ba/Si molar oranı: 0,1) çıkıldığı anlaşılmıştır. Yüksek oranlarda baryumun hem MCM-41'in hem kristal yapısında değişikliğe neden olduğu hem de ölçülen yüzey alanının saf MCM-41 yüzey alanına yakınlığı sebebiyle baryumun yapı içine giremediği düşünülmektedir. Emdirme yöntemiyle hazırlanan adsorbentlerde ise destek MCM-41 üzerine belirlenen Ba yüzdesinde (% 5-20) baryum içeren baryum kaynağı çözeltisi ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) hazırlanıp emdirilmiştir. Yüksek miktarda baryum içeren (%20 Ba) adsorbentin gerek XRD sonuçları ($2\theta = 0-10^\circ$ arasında hiç pik vermemektedir), gerekse azot adsorpsiyon izotermeleri ve gözenek boyut dağılımları baryumun gözenek içine giremediği, destek yüzeyi üzerinde kümeleştiğini düşündürmektedir. Emdirilen baryumun, MCM-41 destek yüzeyinde kümeleşmelere sebep olması ve içerdiği $\text{Ba}(\text{NO}_3)$ yapılarından dolayı emdirme yönteminde bir takım değişiklikler düşünülmüştür. Bu sebeple öncelikle $\text{Ba}(\text{NO}_3)$ yapılarını uzaklaştırmak amacıyla kalsinasyon sıcaklığı arttırılmıştır. Yapılan adsorbent hazırlama çalışmalarında kalsinasyon sıcaklığı literatürde yapılan çalışmalar ışığında 550°C olarak seçilmiştir. Yapılan TGA-DSC analizleri de bu seçimimizin doğruluğunu göstermiştir. Ancak nitrat yapılarının 700°C 'lere kadar uzaklaştırılamadığı görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon yapıldığında ise silisyumun bu sıcaklıklarda metal oksit yapıları ile etkileşime girerek silikat yapıları oluşturduğu yapılan XRD sonuçlarında görülmüştür.

Emdirme yöntemiyle hazırlanan adsorbentlerde baryum kaynağında değişiklik yapılarak baryum asetat kullanılmıştır. Baryum asetat tuzu kullanılarak hazırlanan

adsorbentlerde yüzey alanı daha düşük olmakla birlikte baryum nitrat tuzu kullanılarak hazırlanan adsorbentlerden farklı bir sonuç vermemiştir. Üçüncü olarak da hem gözenekleri açmak hem de BaO yapılarını arttırmak için de son olarak baryum kaynağı olarak Ba(NO₃) kullanılan adsorbentlere emdirme aşamasında belirli miktarda sitrik asit katılmıştır. Sitrik asit ilave edilerek hazırlanan adsorbentin hem homojen gözenek boyut dağılımı sergilediği hem de daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. XRD desenleri sonucunda da MCM-41 kristal yapısı göz önünde bulundurulduğunda sitrik asidin gözenekleri açıcı bir rol oynadığı düşünülmektedir. Ayrıca yapılan XPS analizlerine göre Ba oksidasyonunu artırıcı bir etki yaptığı da düşünülmektedir.

SEM-EDS analizleri sonucunda hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanan adsorbentte metalin yüzeyde homojen dağıldığı görülmüştür. Emdirme yöntemiyle hazırlanan adsorbentte ise homojen bir görüntü elde edilememiş, yüzeyde Ba kümeleri gözlemlenmiştir. Sitrik asit ilave edilen adsorbentte metalin homojen bir dağılım gösterdiği gözenekli bir yapı görülmüştür.

Sitrik asit miktarındaki artışın fazla bir değişikliğe neden olmadığı ancak fazlasında oluşan karbonat yapılarının uzaklaştırılamamasından dolayı herhangi bir iyileşme gözlenmediği yapılan XRD ve azot adsorpsiyon desorpsiyon analizleri sonucunda görülmüştür.

Ülkemiz bir tarım ülkesidir ve biyodizelin ileride dizele oranla kullanımının önemi göz önüne alındığında biyodizel kullanan motor emisyonlarının giderilmesinin gerekliliği kaçınılmazdır. Bu nedenle, yapılan çalışma NO₂ emisyonundan kaynaklanan hava kirliliğinin engellenmesi amaçlı katkılarından ötürü önem taşımaktadır.

Literatüre bakıldığında, MCM-41'in destek materyali olarak NO_x tutucu adsorbentlerde denenmediği (NO_x indirgeyici katalizör olarak kullanılmıştır), ayrıca doğrudan hidrotermal sentez ile Ba içerikli MCM-41 sentezi yapılmadığı görülmüştür. Dolayısıyla yapılan çalışma bu eksikliği giderme açısından önemlidir.

Yapılan çalışma sonuçları göz önüne alınarak bundan sonra yapılması önerilen çalışmalar aşağıda verilmiştir.

- Hazırlanan adsorbentlerin yüzey morfolojilerinin görüntülenmesinde SEM analizlerinden faydalanılmıştır. Gözenek yapısı hakkında daha detaylı bilgi edinebilmek için adsorbentlerin TEM görüntülerinin çekilmesi önerilir.
- Adsorbent olarak kullanılacak malzemede fiziksel adsorpsiyon merkezi olan Lewis ve kimyasal adsorpsiyon merkezi olan Bronsted asit bölgelerinin belirlenmesi (FT-IR ve kimyasal adsorpsiyon/desorbsiyon analiz teknikleri kullanılarak) önerilmektedir.
- Yapılan çalışma sonucunda sentezlenen, karakterizasyonu yapılan ve geliştirilen adsorbentlerin NO_x emisyonlarının giderilmesi çalışmalarında adsorbent olarak kullanılması ve adsorplama kapasitelerinin ölçülmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

1. İnternet: Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü, “Biyodizelin Çevresel Özellikleri” http://www.eie.gov.tr/biyodizel/bd_cevre.html (2006).
2. Beck, J.S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M. E., Kresge, C.T., Schmitt, K.D., Chu, C.T-W., Olson, D.H., Sheppard, E.W., McCullen, S.B., Higgins, J.B., Schelenker, J.L., “A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates”, *J. Am. Soc.*, 114: 10834-10843 (1992).
3. Taguchi, A., Schüth, F., “Ordered mesoporous materials in catalysis”, *Microporous and mesoporous materials*, 77: 1-45 (2005).
4. Øye, G., Sjöblom, J., Stöcker, M. “Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range” *Advances in colloid and interface science*, 89-90: 439-466 (2001).
5. Gispén, W.H., “MCM-41 and Catalyst Preparation” , On the preparation and characterisation of MCM-41 supported heterogeneous nickel and molybdenum catalysts, *Ponsen & Looijen BV*, Chapter 2, 7-26 (2003).
6. Ciesla, U., Schüth, F., “Ordered mesoporous materials”, *Microporous and mesoporous materials*, 27: 131-149 (1999).
7. Hao, X-Y., Zhang, Y-Q., Wang, J-W., Zhou, W., Zhang, C., Liu, S., “A novel approach to prepare MCM-41 supported CuO catalyst with high metal loading and dispersion”, *Microporous and mesoporous materials*, 88: 38-47 (2006).
8. Gomes, H.T., Selvam, P., Dapurkar, S.E., Figueiredo, J.L., Faria, J.L., “Transition metal (Cu, Cr, and V) modified MCM-41 for the catalytic wet air oxidation of aniline”, *Microporous and mesoporous materials*, 86: 287-294 (2005).
9. Güçbilmez, Y., Doğu, T., Balcı, S., “Vanadium incorporated high surface area MCM-41 catalysts”, *Catalysis today*, 100: 473-477 (2005).
10. Quanchang Li, Suzanne E. Brown, Linda J. Broadbelt, Jian-Guo Zheng, N.Q. Wu, ‘Synthesis and characterization of MCM-41 supported Ba₂SiO₄ base catalyst’, *Microporous and mesoporous materials*, 59: 105–111 (2003).
11. McCormick, R.L., Alvarez, J.R., Graboski, M.S., “NO_x Solutions for Biodiesel”, *Institute for Fuels and Engine Research Subcontractor Report, Colorado*, 25-28 (2003).
12. Toops, T., J., Smith, D., B., Partridge, W., P., “NO_x adsorption on Pt/K/Al₂O₃” *Catalysis today*, 114: 112–124 (2006).

13. Sedlmair, C., Seshan, K., Jentys, A., Lercher, J., A., "Elementary steps of NO_x adsorption and surface reaction on a commercial storage–reduction catalyst", *Journal of catalysis*, 214: 308–316 (2003).
14. Milt, V. G., Querini, C. A., Miro, E. E., Ulla, M. A., "Abatement of diesel exhaust pollutants: NO_x adsorption on Co,Ba,K/CeO₂ catalysts", *Journal of catalysis*, 220: 424–432 (2003).
15. Milt, V., Pissarello, M. L., Miro, E. E., Querini, C. A., "Abatement of diesel exhaust pollutants: NO_x storage and soot combustion on K/ La₂O₃ catalyst", *Applied catalysis B: Environmental*, 41: 397–414 (2003).
16. Hodjati, S., Vaezzadeh, K., Petit, C., Pitchon, V., Kiennemann, A., "Absorption/desorption of NO_x process on perovskites: performans to remove NO_x from a lean exhaust gas", *Applied catalysis B: Environmental*, 26: 5–16 (2000).
17. Hodjati, S., Petit, C., Pitchon, V., Kiennemann, A., "Absorption/desorption of NO_x process on perovskites Nature and stability of species formed BaSnO₃", *Applied catalysis B: environmental*, 27: 117–126 (2000).
18. Castoldi, L. Nova, I., Lietti, L., Forzatti, P., "Study of Ba Loading for catalytic activity of Pt-Ba/ Al₂O₃ model catalysts", *Catalyst today*, 96: 43–52 (2004).
19. Courson, C., Khalfi, A., Mahzoul, H., Hodjati, S., Moral, N., Kiennemann, A., Gilot, P., "Experimental study of the SO₂ removal over a NO_x trap catalyst", *Catalyst communications*, 3: 471–477 (2002).
20. Pouston, S., Rajaram, R. R., "Regeneration of NO_x trap catalyst", *Catalyst today*, 81: 603–610 (2003).
21. Pissarello, M. L., Milt, V., Peralta, M. A., Querini, C. A., Miro, E. E., "Simultaneous removal of soot and nitrogen oxides from diesel engine exhausts", *Catalyst today*, 75: 465–470 (2002).
22. Laurent, F., Pope, C. J., Mahzoul, H., Delfosse, L., Gilot, P., "Modelling of NO_x adsorption over NO_x adsorbers", *Chemical engineering science*, 58: 1793–1803 (2003).
23. Fridell, E., Skoglundh, M., Westerberg, B., Johansson, S., Smedler, G., "NO_x Storage in Barium-Containing Catalysts", *Journal of catalysis*, 183: 196–209 (1999).
24. Wan, Y., Ma, J., Wang, Z., Zhou, W., Kaliaguine, S., "On the mechanism of selective catalytic reduction of NO by propylene over Cu-MCM-41", *Applied catalysis B: environmental*, 59: 235–242 (2005).

25. Liu, C., C., Teng, H., “Cu/MCM-41c for selective catalytic NO reduction with NH₃- comparison of different Cu-loading methods”, *Applied catalysis B: environmental*, 58: 69-77 (2005).
26. Bhargava, S., K., Akolelar, D., B., “Adsorption of NO and CO over transition-metal- incorporated mesoporous catalytic materials”, *Journal of colloid and interface science*, 281: 171-178 (2005).
27. Güçbilmez, Y., “Vanadium and molybdenum incorporated MCM-41 catalysis for selective oxidation”, Doktora Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 27-33, (2005).
28. Sener, C., Dogu, T., Dogu, G., “Effects of synthesis conditions on the structure of Pd incorporated MCM-41 type mesoporous nanocomposite catalytic materials with high Pd/Si ratios”, *Microporous and mesoporous materials*, 94: 89–98 (2006).
29. Peña, M.L., Dejoz, A., Fornés, V., Rey, F., Vázquez, M.I., López Nieto, J.M., “V-containing MCM-41 and MCM-48 catalysts for the selective oxidation of propane in gas phase”, *Applied catalysis A: General*, 209: 155-164 (2001).
30. Zhang, Q., Wang, Y., Itsuki, S., Shishido, T., Takehira, K., “Manganese-containing MCM-41 for epoxidation of styrene and stilbene” *Journal of molecular catalysis A: Chemical* 188: 189–200 (2002).
31. Downs, B., Swaminathan, R., Bartelmehs, K., “Crystal structure database”, *American Mineralogist* 78:1104-1107 (1993).
32. Castro, F., L., Santos, J., G., Fernandes, J., G., T., Araujo, A., S., Fernandes Jr., V., J., Politi, M., J., Brochsztain, S., “Solid state fluorescence of a 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimid derivative encapsulated in the pores of mesoporous silica MCM-41”, *Microporous and mesoporous materials*, 102: 258-265 (2007).

EKLER

EK-1 Gözenek duvar kalınlığı, örgü parametresi, kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe değerlerinin hesaplanması

Elde edilen numunelerin kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafeyi (d_{100}) belirlemek için Eş.1.1 ile verilen Bragg yasasından faydalanılmıştır [29]. Buna göre;

$$n\lambda = 2d_{100}\sin\theta \quad (1.1)$$

d_{100} = Kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe, nm

λ = Kullanılan x-ışınının dalga boyu, nm

θ = Yansıma açısı

Örgü parametresi (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ) Eş.1.2 ve Eş.1.3denklemleri kullanılarak hesaplanır [29].

$$a = 2d_{100}/\sqrt{3} \quad (1.2)$$

$$\delta = a - 0,95d_p \quad (1.3)$$

a = örgü parametresi, nm

d_p = numunenin ortalama gözenek çapı, nm

δ = gözenek duvar kalınlığı, nm

Saf MCM-41 numunesine ait örnek hesaplama

Destek MCM-41 materyaline ait XRD grafiğinden (Şekil 4.1) ilk yansımanın gerçekleştiği 2θ açısı 2,24 olarak gözlenmiştir. Kullanılan ışın kaynağının dalga boyu 0,15406 nm'dir. BJH yöntemiyle çizilen gözenek boyut dağılımı grafinden (Şekil 4.9) de görüldüğü üzere numunenin ortalama gözenek çapı 3,04 nm'dir. Toplanan bu deneysel veriler sonucunda sırasıyla Eş.1.1-Eş.1.3 kullanılarak;

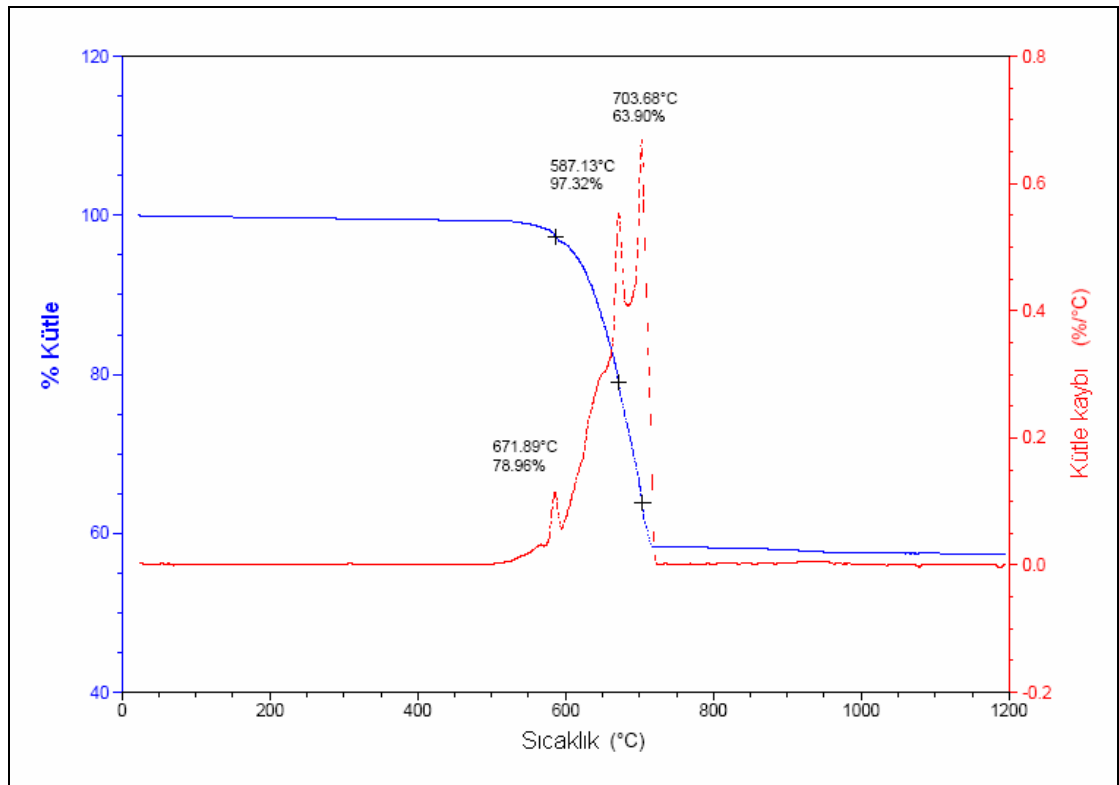
$$d_{100} = (1 \cdot 0,15406) / (2 \cdot \sin(2,24/2)) = 3,94 \text{ nm}$$

$$a = (2 \cdot 3,94) / \sqrt{3} = 4,55 \text{ nm}$$

$$\delta = 4,55 - (0,95 \cdot 3,04) = 1,052 \text{ nm, olarak hesaplanmıştır.}$$

EK-2 Baryum nitrat ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) tuzuna ait TGA-DSC analizleri

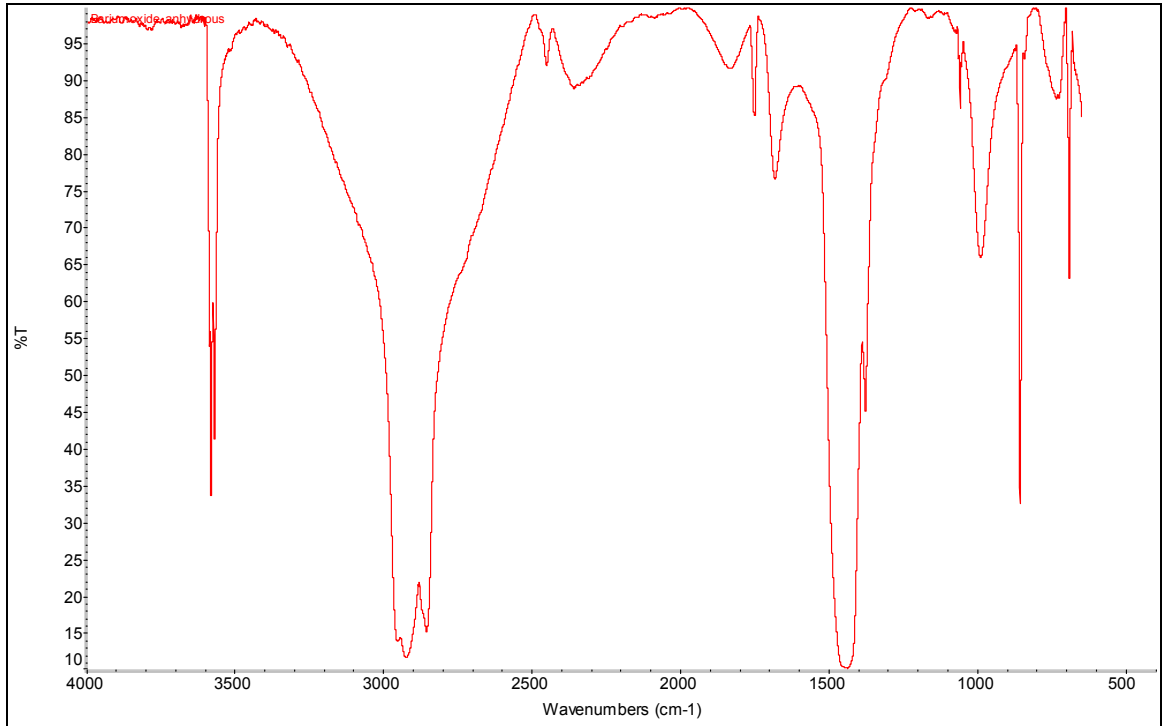
Yapılan çalışmada baryum içerikli adsorbentlerin hazırlanmasında baryum kaynağı olarak kullanılan ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) tuzunun TGA analizi sırasıyla Şekil 3.1’de verilmiştir. Ba içerikli adsorbentlerde adsorbent hazırlama sonrası yapıda kalan nitratların uzaklaştırılabilmesi açısından metal kaynağının sıcaklık davranışı incelenmiştir.



Şekil 3.1. Baryum nitrat tuzunun TGA grafiği

EK-3 BaO FTIR Spektrumları

Yapılan çalışmada Ba içelikli adsorbentlere ait FTIR analizlerinin değerkendirilmesinde cihaz veri kataloğuna başvurulmuştur. Buradan alınan BaO'e ait FTIR örneği şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. BaO FTIR spektrum örneđi

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KAYA, Emine
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 16.06.1982, Bolu
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 231 74 00 / 2552
Faks : 0 (312) 230 84 34
e-mail : eminekaya@gazi.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Müh. Bölümü	2005
Lise	Bolu İzzet Baysal Anadolu Lisesi	2000

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2005-	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce