



H₂S'ün seçici katalitik oksidasyonu ile elementel kükürt eldesinde Ce-O katalizörleri

H. Mehmet Taşdemir*^{ID}, Yavuz Yağızatlı^{ID}, Sena Yaşerli^{ID}, Nail Yaşerli^{ID}, Gülşen Doğu^{ID}

Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570, Ankara, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- H₂S'ün seçici oksidasyonu için Ce-O katalizörleri
- Ce-O katalizörlerinin kalsinasyon sıcaklığının etkisi
- Azalan kalsinasyon sıcaklığı ile daha uzun süreli katalitik aktivite

Makale Bilgileri

Geliş: 23.05.2016

Kabul: 29.05.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.337632

Anahtar Kelimeler:

Seryum oksit,
H₂S,
elementel kükürt,
seçici oksidasyon

ÖZET

Bu çalışmada, modifiye edilmiş kompleksleştirme yöntemi ile Ce-O katalizörleri hazırlanmış ve seçici katalitik oksidasyon ile elementel kükürt eldesindeki aktiviteleri araştırılmıştır. Katalizör sentezinin son basamağı olan kalsinasyon işlemi farklı sıcaklıklarda (300°C, 350°C, 400°C ve 450°C) gerçekleştirilerek kalsinasyon sıcaklığının katalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir. Hazırlanan katalizörlerle aktivite testleri 250°C sıcaklık ve farklı O₂/H₂S oranlarında sabit-yatak reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen bütün katalizörlerin XRD desenlerinde yığın fazın "cerianite" kristal yapısında ve stokiometrik olmayan oranda O₂ bulundurduğu (CeO_{2-x}) gözlenmiştir. Ce-O katalizörlerinin XPS analizi bu sonucu desteklemiş, katalizör yüzeyinde seryumun çoğunlukla +4 ve beraberinde +3 değerlikte bulunduğunu göstermiştir. Bütün Ce-O katalizörleri ile oldukça yüksek elementel kükürt seçiciliği (≥%97) elde edilmiştir. Bununla beraber, H₂S seçici oksidasyonunda en uzun süre aktiviteyi (%69 H₂S dönüşümü) 350°C'da kalsine edilen Ce-O-350 katalizörü göstermiştir. Katalizörlerin kalsinasyon sıcaklığının düşmesi katalitik aktivitede yükselme ile sonuçlanmıştır. Kalsinasyon sıcaklığının düşmesi Ce-O katalizöründe oksijen hareketliliğini olumlu etkileyerek daha uzun süre katalitik aktivite göstermesine neden olmuştur.

Ce-O catalysts for elemental sulfur production via selective catalytic oxidation of H₂S

Highlights

H I G H L I G H T S

- Ce-O catalysts for H₂S selective oxidation
- Effect of calcination temperature of Ce-O catalysts
- Longer catalytic activity with decreasing calcination temperature

Article Info

Received: 23.05.2016

Accepted: 29.05.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.337632

Keywords:

Ceria,
H₂S,
elementel sulfur,
selective oxidation

ABSTRACT

In this study, Ce-O catalysts were prepared by the modified complexation method and their activities were tested for selective catalytic oxidation of H₂S to elemental sulfur. The calcination process, which is the last step of catalyst synthesis, was performed at different temperatures (300°C, 350°C, 400°C ve 450°C) and the effect of calcination temperature on the catalytic activity was investigated. Activity tests with the synthesized catalysts were carried out in a fixed-bed reactor system using different feed ratios of O₂/H₂S at 250°C. The XRD patterns of all the catalysts, calcined at different temperatures, show the formation of cerianite phase with non-stoichiometric O₂ (CeO_{2-x}) in the bulk phase. The XPS analysis of the Ce-O catalyst supported this result, while most of cerium was in +4 oxidation state, +3 oxidation state was also observed in Ce-O catalyst. Rather high elemental sulfur selectivity (≥ 97%) was achieved with all Ce-O catalysts. However, Ce-O-350 catalyst which was calcined at 350°C gave the longest catalytic activity with an H₂S conversion of 69% in selective oxidation of H₂S. The decreasing of calcination temperature of the catalysts was resulted in the increase in its catalytic activity. Catalytic activity for longer periods which was achieved with Ce-O catalyst calcined at lower temperatures was due to better oxygen mobility of the catalyst.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Fosil yakıtların enerji ihtiyacının karşılanmasında önemini halen koruması çevresel problemlerin artması ile sonuçlanmaktadır. Yapısında kükürlü bileşiklerin bulunduğu fosil yakıtları kullanan kömür gazlaştırılması (Entegre Kombine Çevrim Sistemleri), petrol rafinerileri, doğal gaz tesisleri gibi birçok endüstriyel süreçte hidrojen sülfür (H_2S) gazı açığa çıkmaktadır. Atmosfere bırakıldığında asit yağmurlarına neden olan bu gaz proses ekipmanları için korozif ve insan sağlığı için tehlikelidir. H_2S 'ü bulunduğu süreçten güvenli bir yöntem ile uzaklaştırarak elementel kükürt elde etmek mümkündür. Claus prosesi, H_2S 'den elementel kükürt elde edilmesinde kullanılan, ilk olarak 1883 yılında patentlenen ve günümüze kadar geliştirilen en yaygın teknolojidir [1]. Prosesin ilk basamağında besleme gazındaki H_2S 'ün $1/3$ 'ü yanma odasında $1000-1200^\circ C$ sıcaklıklarda SO_2 'ye dönüşür (R1);



İkinci basamakta, kalan H_2S ve SO_2 gazlarının katalitik Claus reaksiyonu ile elementel kükürt ve H_2O oluşur (R2);



İkinci basamakta gerçekleşen katalitik reaksiyonun termodinamik limitasyonu sebebiyle tam H_2S dönüşümü sağlanamamaktadır. Artan çevre bilinci ve emisyon değerlerindeki kısıtlamalar sonucu araştırmalar seçici katalitik oksidasyon üzerinde yoğunlaşmaktadır. H_2S 'ün seçici katalitik oksidasyonu ile elementel kükürt eldesi termodinamik olarak tam dönüşüm sağlayan ve tek basamakta gerçekleşen bir reaksiyondur (R3).



Ancak seçici katalitik oksidasyon reaksiyonu ile beraber kükürdün veya H_2S 'ün tam yanmasına neden olan yan reaksiyonlar da gerçekleşebilmekte (R4, R5) ve elementel kükürt verimi düşmektedir:



H_2S 'ün seçici katalitik oksidasyonu ile yüksek verimde elementel kükürt eldesi önemli ölçüde katalizör seçimine bağlıdır. Literatürde geçiş metal oksitleri Fe [2], V [3], Ti [4], Cr [5], Cu [6], Sb [7], Mn [8] ve Ce [9] tek ve/veya bimetalik olarak ve karbon nanotüpler [10] katalizör olarak kullanılmıştır. Silikanın [11], silisyum kaynaklı SiC [12], SBA-15 [13], MCM-41 [14], MCF'nin [15], alüminanın [16] ve kil minerallerinin (montmorillonit, çift tabakalı hidroksit gibi) [17] katalizör desteği olarak kullanılmasıyla katalitik aktivitenin yükseltilmesi ile ilgili çalışmalar da literatürde bulunmaktadır. Demir oksit bu reaksiyon için bilinen en eski

katalizördür ve ancak yüksek O_2 konsantrasyonu ile aktivitesini devam ettirebilir. Vanadyum oksit katalizörlerin kolay indirgenme-yükseltgenme özelliklerinden dolayı kükürt seçiciliği azalabilmektedir. Titanyum oksit katalizörler ise su buharı varlığında aktivitesini çabuk kaybederler. Literatürde, seryum oksit (CeO_2) yüksek oksijen depolama kapasitesi (ODK) nedeniyle katalizör olarak kükürt [18], propan [19] ve metan [20] oksidasyon reaksiyonları için kullanıldığı araştırmalar mevcuttur. CeO_2 'in yüksek ODK özelliği, yapısındaki oksijen boşluklarından dolayı oksijenin kolaylıkla alkonulması ile indirgenmeye ve bırakılması ile de yükseltgenmeye neden olur. Bu özelliği indirgenme-yükseltgenmenin (redoks) gerçekleştiği kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmasının önemli bir sebebidir. Birçok oksidasyon reaksiyonunun Mars-van Krevelen (MvK) mekanizması ile gerçekleştiği literatürde belirtilmektedir [21, 22]. CeO_2 'in redoks özelliği Ce^{+3} ve Ce^{+4} arasındaki kolay geçişten kaynaklanmaktadır [22]. Sanz ve ark. [23] tarafından yüzeyde oksijen boşluklarının oluşumundan kaynaklanan Ce^{+3}/Ce^{+4} redoks döngüsünü de içeren indirgenme-yükseltgenme reaksiyonu (R6) aşağıda verildiği gibi önerilmektedir:



Literatürde CeO_2 katalizörü ile H_2S 'ün seçici katalitik oksidasyonu konusunda birçok çalışma bulunmaktadır. Zhang ve ark., CeO_2 ilave edilmiş laponit kil katalizör destek malzemesi olarak kullanmışlardır. Laponit kil üzerine farklı kütle oranlarında V_2O_5 (% 3, 5, 8) yüklemesi ile katalizörlerini hazırlamışlardır. Katalizörler izole edilmiş V^{+5} ve polimerik V_2O_5 türlerini içerirken +3 ve +4 değerlikteki seryumu da yapısında bulundurmaktadır. Yüksek katalitik aktivitenin, oldukça iyi dağılmış V^{+5} 'in redoks özelliğine bağlı olduğu belirtilmiştir [24]. Bir diğer çalışmada, CeO_2 , TiO_2 ve $CuFe_2O_4$ destekli V_2O_5 katalizörlerinin H_2S 'ün kısmi seçici oksidasyonundaki aktiviteleri karşılaştırılmıştır [25]. H_2S ve O_2 dönüşümü ile kükürt verimi dikkate alındığında en iyi performansın V_2O_5/CeO_2 katalizörü olduğu rapor edilmiştir. Araştırmacılar, çalışmalarının devamında V_2O_5/CeO_2 katalizörünü monolit destek ile hazırlamışlar ve tek basamakta seçici oksidasyonda aktivitelerini incelemişlerdir. %90'nın üzerinde H_2S dönüşümü ve 10 ppm'den az SO_2 konsantrasyonunun elde edildiği belirtilmiştir [26]. Diğer bir çalışmada Ce-esaslı (CeO_2 , $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$) katalizörler ile Claus reaksiyonu (R2) çalışılmıştır [27]. Araştırmacıların önerdiği reaksiyon mekanizmasında elementel kükürt, H_2S 'ün CeO_2 'in kafes oksijeni ile oksidasyonu ve SO_2 'nin indirgenmiş katalizördeki oksijen boşlukları ile indirgenmesi sonucunda oluşmaktadır. Ce-Zr içeren katalizörün CeO_2 katalizöründen daha aktif olduğu rapor edilmiştir. Araştırma grubumuz tarafından gerçekleştirilen çalışmada [9] Ce-V-O katalizörleri farklı V/Ce molar oranlarında hazırlanmış ve seçici katalitik oksidasyon için test edilmiştir. Yapısında eşmolar oranda V ve Ce içeren $CeVO_4$ katalizörü ile %100 H_2S dönüşümü ve %96 kükürt seçiciliği elde edilmiştir. Katalizör yapısındaki Ce^{+3} değerliğinde yüksek aktivite,

Ce⁴⁺ değerliğinde olduğunda ise yüzeyde kükürt birikiminden dolayı aktivite kaybı gözlenmiştir. Katalizörün gösterdiği yüksek katalitik aktivitenin vanadyumun redoks döngüsünden daha çok seryumun redoks döngüsüne bağlı olduğu belirtilmiştir [9]. Araştırma grubumuzun diğer bir çalışmasında Fe-O katalizörüne seryum ilave edilerek katalitik aktiviteye etkisi araştırılmıştır [2]. Eşmolar oranda Fe ve Ce içeren 2Fe-2Ce katalizörü oldukça yüksek katalitik aktivite göstermiştir. Yüksek katalitik aktivitenin katalizör yapısında bulunan α -Fe₂O₃ kristallerinden ve seryumun redoks özelliğinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Ayrıca, seçici katalitik oksidasyon sırasında FeS₂ oluşumunun katalizörün aktivitesini düşürdüğü de belirtilmiştir. Literatürde seryum ile beraber vanadyum [9, 27] ve zirkonyum [28] gibi farklı metalleri içeren katalizörlerin hazırlanması ve seçici katalitik oksidasyondaki aktivitelerinin araştırılması ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır. Ancak, yalnızca Ce-O katalizörü ve hazırlanma şartlarının H₂S'ün seçici katalitik oksidasyonunda aktiviteye etkisinin araştırıldığı bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu çalışmada Ce-O katalizörleri kompleksleştirme yönteminin modifikasyonu ile hazırlanmış ve farklı sıcaklıklarda kalsinasyonu gerçekleştirilmiştir. H₂S'ün seçici katalitik oksidasyonu ile elementel kükürt eldesi için aktivite testleri sabit yatak reaktör sisteminde yürütülmüştür. Ce-O katalizörünün kalsinasyon sıcaklığının seçici katalitik reaksiyonda aktiviteye etkisi araştırılmıştır.

2. DENEYSSEL YÖNTEM (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1. Ce-O Katalizörlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

(Preparation and Characterization of Ce-O Catalysts)

Bu çalışmada, seryum oksit (Ce-O) katalizörleri geliştirilmiş kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanmıştır [4, 29]. Katalizör sentezinde, seryum kaynağı olarak seryum (III) nitrat heksahidrat (Ce (NO₃)₃.6H₂O, 98,5%, Merck) ve kompleksleştirme ajanı olarak da sitrik asit monohidrat (C₆H₈O₇.H₂O, 99,5%, Merck) kullanılmıştır. Kompleksleştirme yöntemi viskoz çözelti oluşumu, kurutma ve kalsinasyon basamaklarından oluşmaktadır. İlk basamakta, eşmolar oranda hazırlanan seryum ve sitrik asit çözeltisi, viskozitesi artıncaya (~100 cp) kadar 65°C sıcaklıkta yaklaşık 3 saat boyunca karıştırılır. Viskoz çözelti ince tabakalar halinde saat camlarına alınır ve katı köpük oluşumuna kadar 65°C sıcaklıktaki etüvde bekletilir. Kurutma sonucunda elde edilen katı köpük yapısındaki uçucu bileşenlerin giderilmesi ve seryum oksit (Ce-O) elde edilebilmesi amacıyla 300°C, 350°C, 400°C ve 450°C sıcaklıklarda 8 saat süreyle kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir [30]. Hazırlanan Ce-O katalizörlerinin X-Işını Kırınım Deseni (XRD, Riguka D/MAX 2200, Cu K α radyasyonu; λ :1,5406 Å) analizleri ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri (Quantachrome Autosorb-1) gerçekleştirilmiştir. Katalizör yapısındaki metallerin indirgenme sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla sıcaklık programlı indirgeme (TPR, Quantachrome Chembet 3000) analizi yapılmıştır. TPR analizlerinde, katalizör numuneleri

10°C/dakika sıcaklık artışıyla oda sıcaklığından 600°C' a kadar ısıtılmıştır. İndirgeme işlemi %5 H₂ - %95 N₂ gaz karışımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentez sırasında oluşan katı köpüğün sıcaklık ile yapısal değişiminin görülebilmesi amacıyla termal gravimetrik analizleri (TGA-DTA, Perkin Elmer Pyris 1) yapılmıştır. Analizler, 25°C–600°C sıcaklık aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızında ve hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen Ce-O katalizörlerinin yüzeyi ve yığın fazındaki atomların konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS, SPECS) ve enerji dispersif X-Işını spektroskopisi (EDS, QUANTA 400F Field Emission) analizleri yapılmıştır.

2.2. Katalitik Aktivite Testleri (Catalytic Activity Tests)

H₂S'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyonu için aktivite testleri dolgu kolon reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Reaktör olarak 6 mm iç çaplı, yüksek sıcaklıklara dayanıklı quartz cam boru kullanılmıştır. Reaktör çıkışına bağlı bulunan Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR, Perkin-Elmer) ile reaksiyon ürünleri analiz edilmiştir. Reaksiyon sonucu oluşan kükürt yoğunlaştırıcuda toplanmaktadır. Bu amaçla, reaktör çıkışı ve kükürt yoğunlaştırıcusu arasındaki boru hattı 200°C sıcaklıkta tutulmuştur. Reaksiyon sonucu oluşabilecek su buharının yoğunlaşmasını önlemek amacıyla, kükürt yoğunlaştırıcusu ve FTIR gaz hücresi girişi arasındaki boru hattı yaklaşık 100°C civarında tutulmuştur. Reaksiyon sıcaklığı, sıcaklık kontrollü tüp fırın ile sağlanmıştır. Besleme gazı bileşimi kütle akış ölçerler ile ayarlanmıştır. Aktivite testlerinde toplam gaz akış hızı 100 cm³/dk (25°C) ve H₂S konsantrasyonu %1 değerlerindedir. Katalitik aktivite testleri 250°C sıcaklık ve farklı O₂/H₂S molar oranlarında (0-2) gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sisteminin şematik gösterimi Şekil 1'de verilmektedir. Çalışmada H₂S dönüşümü ve elementel kükürt seçiciliği aşağıda verilen eşitlikler sırasıyla Eş. 1 ve Eş. 2 ile tanımlanmıştır.

$$H_2S \text{ Dönüşüm} = \frac{[H_2S]_{giren} - [H_2S]_{çıkkan}}{[H_2S]_{giren}} \quad (1)$$

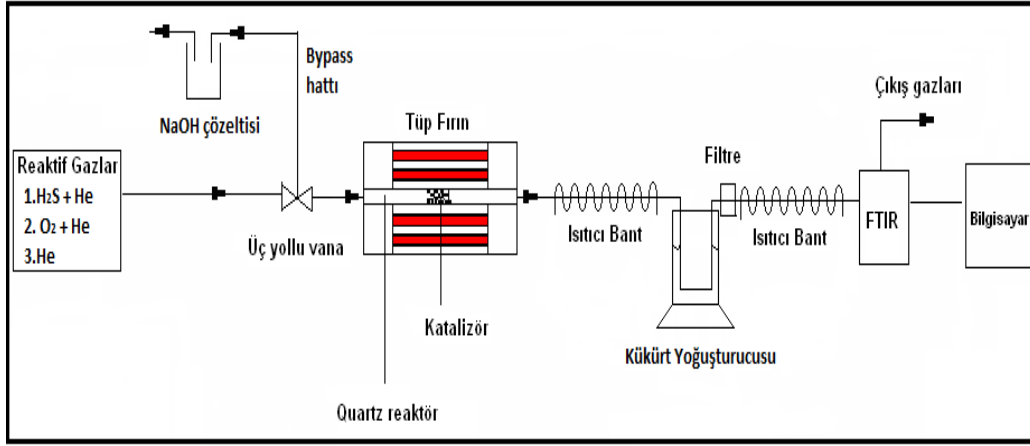
$$Kükürt \text{ Seçiciliği} = \frac{[H_2S]_{giren} - [H_2S]_{çıkkan} - [SO_2]_{çıkkan}}{[H_2S]_{giren} - [H_2S]_{çıkkan}} \quad (2)$$

Ce-O katalizörleriyle gerçekleştirilen reaksiyon test çalışmaları Tablo 1'de verilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. Katalizör Karakterizasyonu (Catalyst Characterization)

Farklı sıcaklıklarda kalsinasyonu gerçekleştirilen Ce-O katalizörlerinin bazı fiziksel ve yapısal özellikleri Tablo 2'de ve XRD desenleri Şekil 2'de verilmektedir. 300, 350, 400,



Şekil 1. Katalitik aktivite test sistemi (Catalytic activity test system)

Tablo 1. Ce-O katalizörleriyle gerçekleştirilen reaksiyon test şartları (T=250°C Toplam Akış Hızı: 100 mL/dakika)
(The experimental conditions of reaction test carried out with Ce-O (T= 250°C Total Flow Rate: 100 mL/minute))

Katalizör	Ce-O-300	Ce-O-350	Ce-O-400	Ce-O-3450
O ₂ /H ₂ S	0,5	0; 0,5; 1,0; 2,0	0,5	0,5

Tablo 2. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Ce-O katalizörlerinin bazı fiziksel ve yapısal özellikleri
(Some physical and structural properties of Ce-O catalysts calcined at different temperatures)

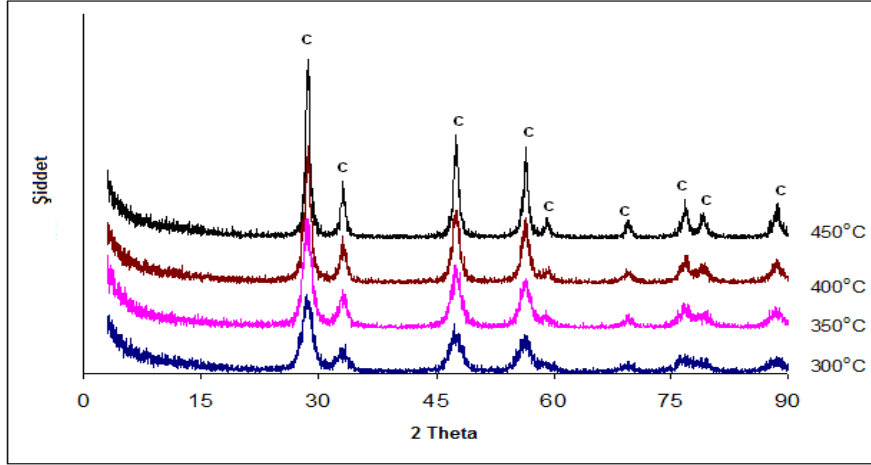
Katalizör	Kalsinasyon Sıcaklığı, °C	BET Yüzey Alanı, m ² /g	Kafes Parametresi *, nm	Kristal Boyutu **, nm
Ce-O-300	300	42	0,5407	4,8
Ce-O-350	350	53	0,5409	6,0
Ce-O-400	400	32	0,5395	8,0
Ce-O-450	450	27	0,5404	12,0

* : $a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ [31]

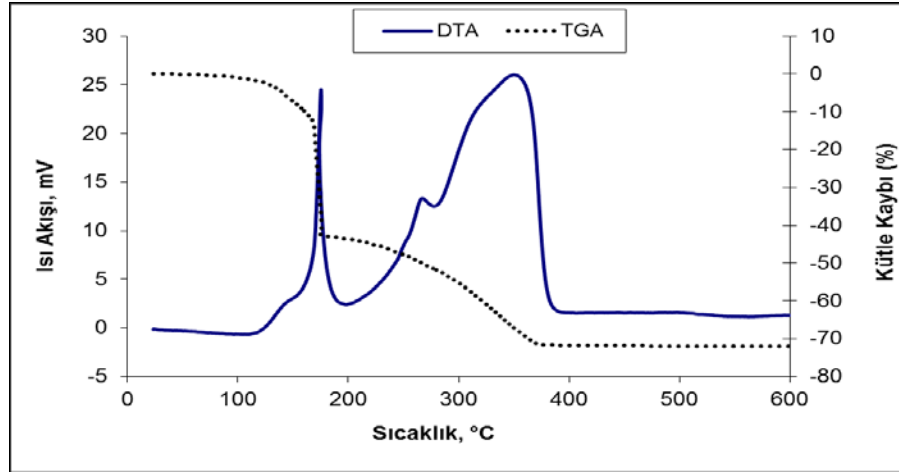
** : $L = K \lambda / (B \cos \theta)$ (Scherrer eşitliği; K = 0,89) [32]

450°C kalsinasyon sıcaklıklarında katalizörlerin XRD desenlerinde CeO₂ “cerianite” yapısına ait karakteristik pikler gözlenmektedir. Kalsinasyon sıcaklığının artması ile XRD desenlerindeki pikler daha belirginleşerek şiddetleri yükselmiş ve büyük kristal boyutlu CeO₂ oluşumu gözlenmiştir. Tablo 2’de verildiği gibi Scherrer eşitliği ile belirlenen kristal boyutu 300°C kalsinasyon sıcaklığında 4,8 nm olarak belirlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı 450°C’ a yükseldiğinde kristal boyutu 12 nm değerine ulaşmıştır. Artan kalsinasyon sıcaklığı beklenildiği gibi daha kararlı kristal yapıların oluşmasına neden olmuştur. Bununla birlikte kafes parametresi yaklaşık aynı değerde (~0,54 nm) kalmıştır. Literatürde “fluorite yapısındaki CeO_{2-x}’ in kafes parametresinin yaklaşık 0,54 nm olduğu belirtilmektedir [33,34]. XRD analizleri sonucunda hazırlanan Ce-O malzemelerinin yığın fazlarının CeO_{2-x} (0 ≤ x ≤ 0,5) olduğu ve +3 değerliğindeki seryumun da yapıda bulunduğu belirlenmiştir. Katalizörlerin BET yüzey alanları 27 m²/g ve 53 m²/g arasında değişim göstermiştir. 300°C sıcaklıkta kalsine edilen Ce-O-300 katalizörü hariç, diğer

katalizörlerinin yüzey alanı değerleri kalsinasyon sıcaklığının artması ile beraber azalma göstermektedir. 300°C sıcaklıktaki kalsinasyonun hidrokarbonların tamamen uzaklaştırılması için yeterli olamaması ile Ce-O-300 katalizörünün yüzey alanının düşmesine neden olduğu düşünülmektedir. Kompleksleştirme yöntemi ile Ce-O katalizörlerinin hazırlanması ayrıntılı olarak bir önceki bölümde verilmiştir. Sentezin etüvde kurutma basamağında oluşan nemli amorf köpüğün kalsinasyonu sırasında yapısal değişiminin görülebilmesi amacıyla hava ortamında TGA/DTA profili alınmıştır (Şekil 3). Amorf köpüğün Şekil 3’te verilen TGA/DTA profilinde yaklaşık 100-180°C ve 180-380°C sıcaklık aralıklarında sırasıyla % 42 ve % 30 olarak ağırlık kaybı iki basamakta gerçekleşmiştir. İlk ağırlık değişiminin gözlemlendiği sıcaklık bölgesinde (>100°C) su kaybı ile beraber nitrat iyonlarının da uzaklaşması beklenmektedir [35]. 140°C sıcaklığında nemi giderilmiş, amorf ve oldukça gözenekli karışık sinitratların oluştuğu ve daha yüksek sıcaklıklarda (227-397°C) sitrik asidin oksijen ile yanmasının gerçekleştiği belirtilmektedir.



Şekil 2. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Ce-O katalizörlerinin X-Işını kırınım desenleri (C:CeO₂)
(X-Ray diffraction patterns of Ce-O catalysts calcined at different temperatures (C:CeO₂))

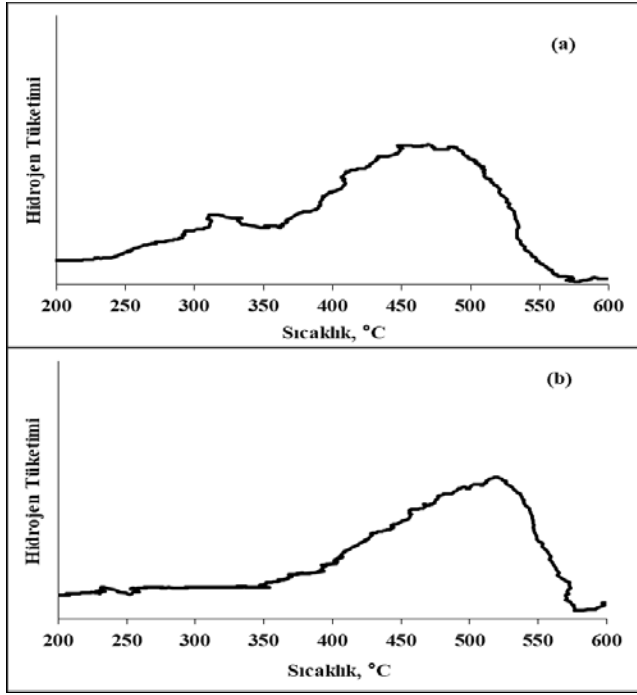


Şekil 3. Kalsine edilmemiş katalizörün TGA/DTA profili (TGA/DTA profile of uncalcined catalyst)

Yüksek sıcaklıklarda kalsinasyonda H₂O, karbon oksitlerinin (CO, CO₂) ve azot oksitlerin açığa çıkması beklenir [36]. Numunenin TGA/DTA profilinde ağırlık değişiminin yaklaşık 400°C sıcaklığında sabitlendiği ve toplam kütle değişiminin %72 olduğu gözlenmektedir. TGA/DTA analizinde 300°C sıcaklıkta amorf köpüğün yapısındaki uçucu organik bileşiklerin henüz tam olarak uzaklaşmadığı ve kalsinasyonun tamamlanmadığı gözlenmektedir.

Karakterizasyon çalışmalarına yüzey alanın yüksek olması sebebiyle 350°C sıcaklıkta kalsinasyon ile hazırlanan Ce-O-350 ve karşılaştırma amacıyla Ce-O-450 katalizörleriyle devam edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının indirgenme özelliğine etkisinin görülebilmesi amacıyla H₂-N₂ gaz karışımı kullanılarak Ce-O-350 ve Ce-O-450 katalizörleriyle TPR analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4). 600°C sıcaklığa kadar gerçekleştirilen TPR çalışmasında Ce-O-350 ve Ce-O-450 katalizörleri ile sırasıyla 460°C ve 500°C sıcaklıklarda oldukça geniş TPR pikleri gözlenmektedir. Literatürde seryum oksitin yüzey indirgenmesinin 500°C ve yığın faz seryum oksit indirgenmesinin ise 800°C sıcaklıklarda

gerçekleştiği rapor edilmektedir [9, 37]. 350°C kalsinasyon sıcaklığında H₂ tüketimi yaklaşık 250°C sıcaklıkta başlamış ve 350°C'dan sonra daha da artarak yaklaşık 570°C'da sonlanmıştır. 450°C'de gerçekleşen kalsinasyonda ise, H₂ tüketimi daha yüksek sıcaklıklarda (yaklaşık 350°C) başlamış sürekli artış göstererek 570°C'da sonlanmıştır. Ce-O-350 katalizörünün daha düşük sıcaklıkta başlayan H₂ tüketimi kalsinasyon sıcaklığının seryum oksitin yüzey indirgenmesini etkilediğini göstermektedir. Ce-O-350 ve Ce-O-450 katalizörlerinin yüzey özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla gerçekleştirilen XPS analizleri ters evrişim ("deconvolution") eğrileri ile beraber Şekil 5'te verilmektedir. Ce-O katalizörlerinin XPS spektrumlarında 879–890 eV, 895-910 eV aralıklarında ve 916 eV enerji bantlarında üç ana pik bulunmaktadır (Ce⁺⁴ için Ce3d_{5/2}: 882 eV, Ce⁺³ için Ce3d_{5/2}: 885,8 eV) [38]. 350°C ve 450°C sıcaklıklarda kalsinasyonu gerçekleştirilen her iki Ce-O katalizörlerinin XPS analizi seryumun çoğunlukla +4 değerlikte olduğunu, bununla beraber +3 değerlikte de bulunduğunu göstermektedir. Sheerin ve ark., 2016, çalışmalarında seryum oksit için ters evrişim analizleri ayrıntılı olarak rapor edilmiştir [37].



Şekil 4. 350 °C ve 450 °C sıcaklıklarda kalsine edilen Ce-O katalizörlerinin TPR profilleri a) Ce-O-350 b) Ce-O-450 (TPR profiles of Ce-O catalysts calcined at 350°C and 450 °C)

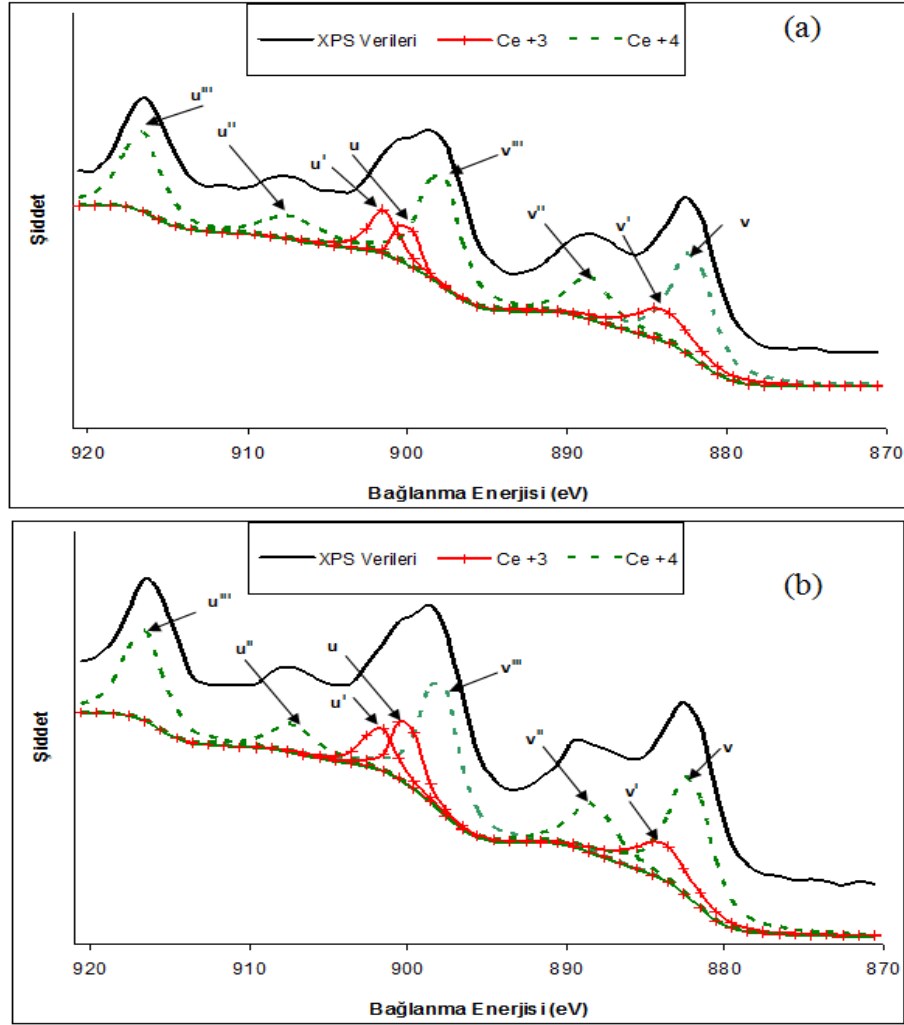
Bu çalışmada ters evrişim analizleri Sheerin ve ark. (2016) [37] ve Lawrence (2010) [33] çalışmaları temel alınarak gerçekleştirilmiştir. Ters evrişim analizlerinde “u” ve “v” ile belirtilen bantlar sırasıyla Ce 3d_{3/2} iyonizasyonunu ve kollektif olarak Ce 3d_{5/2} iyonizasyonunu temsil etmektedir. “v” ve “u” bantları esasen Ce 3d_{3/2} ve Ce 3d_{5/2} geçişini belirirken, üstel işaret ile tanımlanmış bantlar iyonizasyonun uydu (“satellite”) özelliklerini belirtmektedir. Özellikle, Ce⁺³ için u⁰, u Ce d_{3/2} iyonizasyonunu ve Ce⁺⁴ için v⁰, v Ce d_{5/2} iyonizasyonunu temsil etmektedir. Ce 3d_{5/2} iyonizasyonu ve Ce 3d_{3/2} den kaynaklanan uydu bantları sırasıyla v', v'', v''' ve u', u'', u''' sembolleri ile verilmektedir. u' ve v' seryumun +3 oksidasyon değerliğinden, diğer pikler ise +4 oksidasyon değerliğinden kaynaklanmaktadır. Seryumun +3 ve +4 değerliklerine ait enerji bantlarındaki eğri altında kalan alanlar ters evrişim ile belirlenmiştir. İlgili enerji bantlarındaki ters evrişim analizleri Ce-O-350 ve Ce-O-450 katalizörlerinde +4 değerliğindeki seryumun sırasıyla yaklaşık %71 ve %79 oranlarında bulunduğunu göstermektedir. Ters evrişim analizleri kalsinasyon sıcaklığının düşmesi ile beraber katalizördeki Ce⁺³ oranının kısmen yükseldiğini göstermektedir.

3.2. Katalitik Aktivite Test Sonuçları (Catalytic Activity Test Results)

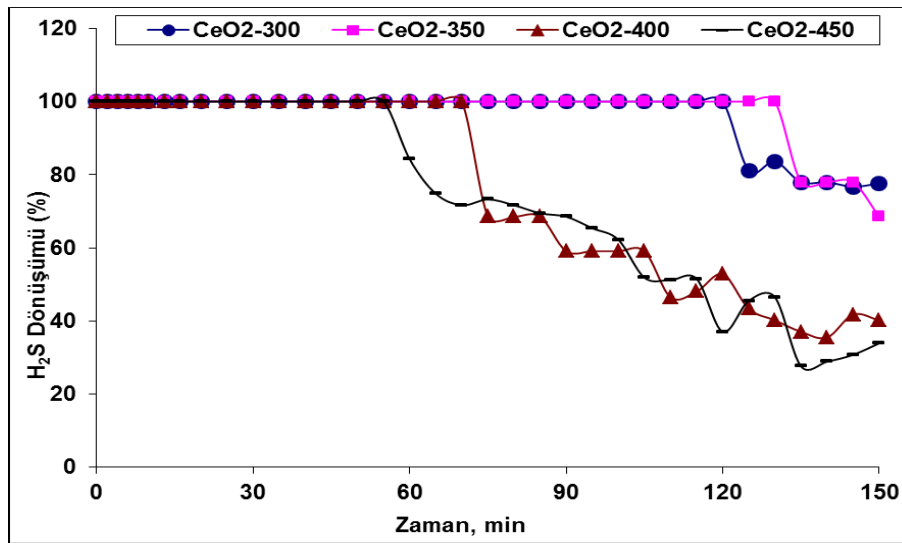
Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Ce-O katalizörlerinin H₂S'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonundaki aktivitesinin belirlenmesi için aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Aktivite testlerinde Ce-O katalizörleri ile elde edilen H₂S dönüşüm değerlerinin zaman ile değişimleri Şekil 6'da verilmektedir. Aktivite testinin ilk

55 dakikalık süresinde bütün katalizörler %100 H₂S dönüşümü ve kükürt seçiciliği sergilemişlerdir. Reaksiyon testinin devamında kalsinasyon sıcaklığının 300°C'dan 450°C'a yükselmesi ile beraber, Ce-O katalizörünün deaktivasyonu daha hızlı gerçekleşmektedir. 150 dakika süren reaksiyon çalışmasında, Ce-O-450 katalizörü yaklaşık ilk 55 dakika aktivitesini korumuştur. Buna karşılık, Ce-O-350 katalizörü aktivitesini yaklaşık iki katı sürede devam ettirmiştir. 150 dakika süren reaksiyon testleri sonunda bütün katalizörler ile oldukça yüksek elementel kükürt seçicilikleri elde edilmiştir. Literatürde, seryum oksit üzerinde meydana gelen oksidasyon reaksiyonu için MvK mekanizması önerilmektedir [21, 22]. MvK mekanizmasında yüzey oksijen atomları doğrudan reaksiyona katılmaktadırlar. Seryum oksit yüzeyinde reaksiyonun 1) Yüzeydeki bir molekülün, seryum oksit yüzeyinden bir oksijen atomunu kabul etmesi ve sonucunda yüzeyde bir boşluğun oluşması, 2) Oluşan bu boşluğun başka bir molekülün oksijen atomu tarafından doldurulması ile iki basamakta gerçekleştiği önerilmektedir [22]. Seryum oksit yapısında oluşan boşluğun fazlalığı oksijen hareketliliğini ve dolayısıyla ODK'ni arttırmaktadır. Seryum oksit yapısındaki Ce⁺⁴/Ce⁺³ oranı redoks özelliğini ve katalitik aktiviteyi etkilemektedir. Ce-V karışık oksit katalizörleriyle daha önce gerçekleştirdiğimiz seçici katalitik oksidasyon çalışmasında CeVO₄ yapısındaki katalizörün en yüksek aktiviteyi verdiği belirlenmişti [9]. CeO₂ katalizöründe ise (kalsinasyon sıcaklığı: 550°C) reaksiyonun başlangıcında katalitik aktivitede ciddi bir azalma gözlenmişti. Bu çalışmada kalsinasyon sıcaklığının 450°C'dan 300°C'a düşürülmesi ile katalizör deaktivasyonu önemli ölçüde geciktirilmiştir. Seryum oksit yapısındaki oksijen hareketliliğinin devamı katalitik aktiviteyi önemli ölçüde etkilemektedir. Kalsinasyon sıcaklığının artması yüzeyde adsorplanmış oksijenin tüketim hızının artmasına (MvK mekanizması, basamak 1) neden olduğu düşünülmektedir. Bunun beraberinde gaz faz oksijeni tarafından katalizörün yeniden oksitlenme (MvK mekanizması, basamak 2) hızı yavaşlayarak yüzeyde kükürt birikimi oluşmakta ve deaktivasyon başlamaktadır. Reaksiyon öncesi katalizörlerin XPS spektrumları ters evrişim eğrileri ile beraber Şekil 5'te verilmişti. Kalsinasyon sıcaklığının 450°C'dan 350°C'a düşmesi ile katalizörde Ce⁺³ oranının arttığı belirlenmişti. XPS sonuçları kalsinasyon sıcaklığının düşmesi ile seryum oksitin H₂S'ün seçici oksidasyonu ile elementel kükürt eldesinde daha uzun sürede aktivitesini koruduğunu desteklemektedir.

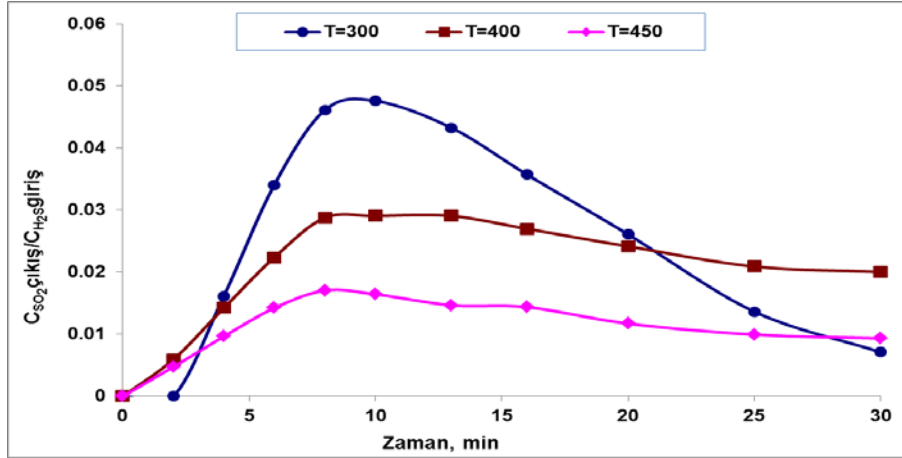
Katalitik aktivite testlerinin başlangıcında reaktör çıkışında düşük konsantrasyonda SO₂ oluşumu gözlenmiştir ve zaman ile değişimleri Şekil 7'de verilmektedir. Kalsinasyon sıcaklığının yükselmesi ile reaktör çıkışındaki SO₂ konsantrasyonlarında azalma gözlenmektedir. H₂S'ün uzaklaştırılması ile ilgili Cu, V ve Mo bazlı katalizörlerle yürüttüğümüz önceki çalışmalarımızda reaksiyonun başlangıcında oluşan SO₂'in katalizör yapısındaki oksijenin kullanılmasından kaynaklandığını belirlemiştik [3, 39, 40]. Farklı sıcaklıklarda kalsinasyonu yapılmış Ce-O katalizörleri ile reaktör çıkışında SO₂ konsantrasyonlarındaki değişim, oksijen hareketliliğinin kalsinasyon sıcaklığı ile etkilendiğini göstermektedir.



Şekil 5. 350 °C ve 450 °C sıcaklıklarda kalsine edilen Ce-O katalizörlerinin XPS analizleri a) Ce-O-350 b) Ce-O-450 (XPS analysis of Ce-O catalysts calcined at 350 °C and 450 °C)

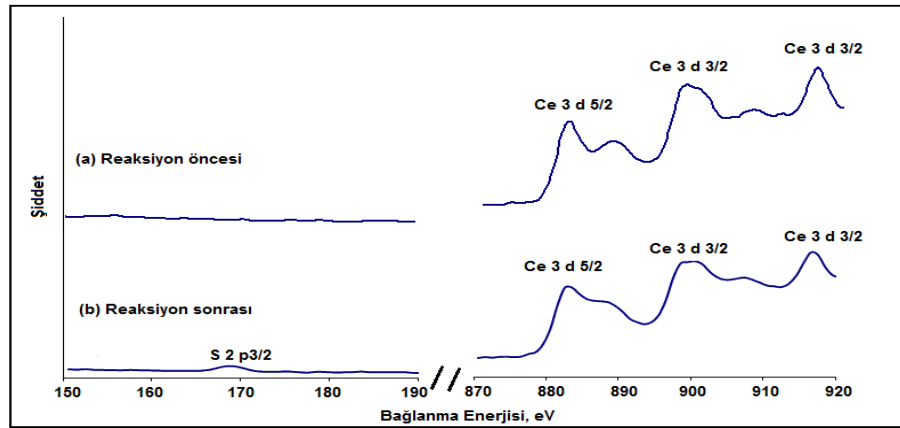


Şekil 6. Ce-O katalizörleri ile elde edilen H₂S dönüşüm değerlerinin zaman ile değişimleri (T: 250 °C O₂/H₂S 0,5 Toplam Akış Hızı 100 mL/dakika)
(H₂S conversion values obtained with Ce-O catalysts at 250 °C and a stoichiometric feed stream (T= 250 °C O₂/ H₂S: 0.5 Total Flow Rate: 100 mL/min))



Şekil 7. Ce-O katalizörleri ile elde edilen SO₂ çıkış konsantrasyonunun zaman ile değişimleri (T: 250 °C O₂/H₂S: 0,5 Toplam Akış Hızı: 100 mL/dakika)

(SO₂ exit concentrations obtained with Ce-O catalysts (T= 250°C O₂/ H₂S: 0.5 Total Flow Rate: 100 mL/min))



Şekil 8. Ce-O-350 katalizörünün reaksiyon öncesi a) ve sonrası b) XPS sonuçları (Before a) and after b) reaction XPS results of Ce-O-350 catalyst)

Oksidasyon reaksiyonu sonrasında Ce-O katalizörlerinin yapısal değişiminin görülebilmesi amacıyla kullanılan katalizörlerin XRD desenleri alınmıştır. Bütün katalizörler için XRD ile belirlenen yığın faz, reaksiyon öncesinde olduğu gibi CeO_{2-x} olarak korunmaktadır. XRD pik şiddetlerinde düşme ile beraber Scherrer eşitliği ile kristal boyutları reaksiyon öncesindeki değerlere yakın ve Ce-O-300 için 4,6 nm, Ce-O-350 için 5,8 nm ve Ce-O-450 için 12,5 nm olarak belirlenmiştir. Ayrıca, XRD analizi sonuçları elementel kükürt ve kükürlü bileşiklerin (S, Ce₂O₂S, Ce₂S₃ gibi) yığın fazda bulunmadığını göstermektedir.

Katalizör deaktivasyonunun daha ayrıntılı açıklanabilmesi amacıyla en uzun süre katalitik aktivite gösteren ve yüksek yüzey alanına sahip Ce-O-350 katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrasında XPS analizleri karşılaştırılmıştır. XPS analizleri Ce-O-350 katalizörünün reaksiyon öncesinde ve sonrasında yüzey özelliklerinin değiştiğini göstermektedir (Şekil 8). Şekil 8 b' de görüldüğü gibi, reaksiyon sonrasında, Ce-O-350 katalizörünün yaklaşık 168 eV enerji bandında bulunan XPS piki katalizör yüzeyinde kükürt (S2p₃) birikiminin gerçekleştiğini göstermektedir. Ce-O-350

katalizörünün oksidasyon reaksiyonu sonrasında yüzeyinde belirlenen S/Ce molar kükürt oranı 0,44 değerindedir (Tablo 3). Ayrıca, seryuma ait enerji bantlarında pik şiddetlerinde reaksiyon sonrasında değişim gözlenmektedir. Yaklaşık 882 eV enerji bandında gözlenen pik şiddeti azalırken daha yüksek enerji bandında 885 eV bandındaki pik şiddeti artmıştır. Pik şiddetlerindeki değişim seçici katalitik oksidasyon sırasında katalizör yüzeyindeki seryumun +4 değerliğinden +3 değerliğine kısmen indirgenmesini açıklamaktadır. Reaksiyon testleri sonunda elde edilen H₂S dönüşüm ve kükürt seçiciliği değerleri ile beraber karakterizasyon çalışmalarının sonuçları Tablo 3'te özetlenmektedir. Aktivite testleri sonunda katalizörde biriken kükürt yığın fazda EDS analizleri ve yüzeyde ise XPS analizleri ile belirlenmiştir. EDS analizleri ve XPS analizleri yüzeyde biriken kükürt miktarının yığın faza göre oldukça yüksek olduğunu göstermiştir. Ce-O-350 katalizörü kullanılarak farklı oksijen konsantrasyonlarında (%0, %1, %2) H₂S'ün seçici katalitik oksidasyon testleri tekrarlanmıştır. Reaktör çıkış akımındaki H₂S ve SO₂ konsantrasyonlarının zaman ile değişimleri Şekil 9'da verilmektedir. Besleme gazı karışımında O₂ bulunmadığı

durumda reaktör çıkış akımında SO₂ oluşumu gözlenmemiş ve reaksiyonun ilk beş dakikalık süresinden sonra H₂S kaydedilmiştir.

Cu-V, Fe-Ce katalizörleri ile önceki çalışmalarımızda oksijensiz ortamda reaksiyonun başlangıcında reaktör çıkış akımında SO₂ oluşumu gözlenmişti. SO₂ oluşumunun katalizörün yapısındaki oksijenin H₂S'ü oksitleyerek kendisinin indirgenmesinden kaynaklandığı rapor edilmişti [2, 40]. Ce-O-350 katalizöründe reaktör çıkışında SO₂ gözlenmemesi, reaksiyon şartlarında kafes yapısındaki

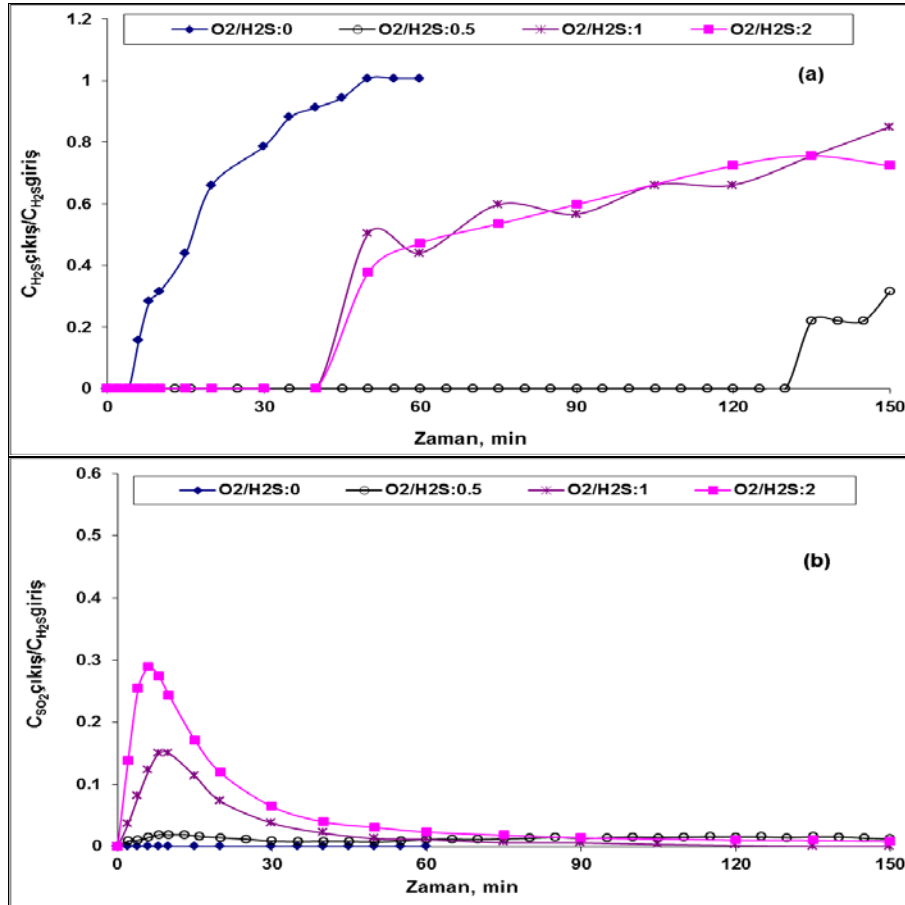
oksijen ile H₂S'ün oksitlenmediği şeklinde açıklanabilmektedir. H₂S seçici katalitik oksidasyonunda benzer davranış daha önceki çalışmalarımızda Ce-V katalizörleri ile elde edilmişti [9]. Stokiyometrik oranda H₂S ve O₂ bulunduran gaz karışımı ile çok az miktarda SO₂ oluşumu gözlenmiş ve %98 kükürt seçiciliği elde edilmiştir. Yaklaşık 120 dakika reaksiyon süresi boyunca H₂S dönüşümü %100 iken, bu sürenin sonunda dönüşüm %69 değerine düşmektedir (Şekil 6). Kükürt seçiciliğinin yüksek olması H₂S veya kükürdün yanma reaksiyonlarının engellenebildiğini göstermektedir. Besleme gazı karışımında

Tablo 3. Ce-O katalizörleriyle elde edilen aktivite test ve karakterizasyon sonuçları
(T= 250 °C O₂/H₂S: 0,5 Toplam Akış Hızı: 100 mL/dakika)

(Activity tests and characterization results obtained with Ce-O catalysts (T= 250°C, O₂/ H₂S: 0.5 Total Flow Rate: 100 mL/min))

Katalizör	H ₂ S Dönüşümü	Elementel Kükürt Seçiciliği	EDS (molar oran) S/Ce	XPS (molar oran) S/Ce	Kristal Boyutu, nm
Ce-O-300	0,78	0,99	0,105	----	4,6; Cerianite
Ce-O-350	0,69	0,98	0,086	0,44	5,8; Cerianite
Ce-O-400	0,40	0,97	0,082	----	----
Ce-O-450	0,34	0,98	0,074	0,39	12,5; Cerianite
Ce-O-550*	0,32	0,99	----	0,80	----

*[9]



Şekil 9. Farklı gaz bileşiminde Ce-O-350 katalizörüyle elde edilen H₂S ve SO₂ çıkış konsantrasyonlarının zaman ile değişimleri (T: 250 °C Toplam Akış Hızı: 100 mL/dakika) a) H₂S çıkış konsantrasyonları b) SO₂ çıkış konsantrasyonları (H₂S and SO₂ exit concentrations vs time values of Ce-O-350 catalyst with different inlet gas composition (T= 250°C Total Flow Rate: 100 mL/min))

oksijen konsantrasyonunun stokiometrik orandan daha yüksek değerlerde olması Ce-O-350 katalizörünün oksidasyon reaksiyonundaki davranışını değiştirmiştir. Yüksek oksijen konsantrasyonlarında oksidasyon reaksiyonunun ilk zamanlarında önemli miktarda SO₂ oluşumu gözlenmiştir (Şekil 9b). Reaksiyonun yaklaşık 10. dakikasından itibaren reaktör çıkışındaki SO₂ konsantrasyonu azalmaya başlamıştır. Artan oksijen konsantrasyonu seçici katalitik oksidasyon reaksiyonu ile beraber testlerin başlangıcında H₂S ve/veya kükürdün yanma ($H_2S + 1/2O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$; $S + O_2 \rightarrow SO_2$) reaksiyonlarının da önem kazanmasına neden olmuştur. Besleme akımında %1 ve %2 oksijen konsantrasyonlarında yaklaşık 40 dakikalık reaksiyon süresi sonunda reaktör çıkış akımında H₂S konsantrasyonunun artması ile beraber (Şekil 9a) katalitik aktivitede azalma gözlenmektedir. Devam eden katalitik aktivite testinin 150. dakikasında %1 ve %2 O₂ konsantrasyonunda sırasıyla %15 ve % 28 H₂S dönüşümü elde edilmiştir.”

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada Ce-O katalizörleri modifiye edilmiş kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanmış ve 300-450°C sıcaklık aralığında kalsinasyonları gerçekleştirilmiştir. Katalizör hazırlanmasının son basamağı olan kalsinasyon sıcaklığının H₂S'ün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda aktiviteye etkisi incelenmiştir. Aynı şartlarda gerçekleştirilen reaksiyon testlerinin ilk zamanlarında % 100 H₂S dönüşümü ve kükürt seçiciliği elde edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının düşmesi ile beraber Ce-O katalizörlerinin oksijen depolama özelliği korunarak H₂S'ün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda daha uzun süre aktivite gösterdiği gözlenmiştir.

5. ŞİMGELER (SYMBOLS)

A	: Kafes parametresi (nm)
B	: XRD desenindeki metale ait en yüksek pik uzunluğunun yarısının genişliği
d _{hkl}	: Malzemenin örgü düzlemleri arasındaki mesafe (nm)
h,l,k	: Malzeme kafes düzlemleri
K	: Analizde kullanılan cihazlara ve çalışılan numuneye bağlı olan birimsiz şekil faktörü
L	: Kristal boyutu (nm)
λ	: Dalga boyu (Å)
θ	: X-ışını kırınım açısı
EDS	: Enerji Dispersif X-Işını Spektroskopisi
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Kırınım Deseni
TGA/DTA	: Termal Gravimetrik Analiz
TPR	: Sıcaklık Programlı İndirgeme

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

TÜBİTAK'a 114M185 No'lu proje ile sağladığı destek için teşekkür edilir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Zhang X., Thang Y., Qiao N., Yang L., Qu S., Hao Z., Comprehensive study of H₂S selective catalytic oxidation on combined oxides derived from Mg/Al-V10O28 layered double hydroxides, Appl. Catal. B: Environmental, 176-177, 130-138, 2015.
2. Eslek D.D., Yasyerli S. “Selectivity and stability enhancement of iron oxide catalyst by ceria incorporation for selective oxidation of H₂S to sulfur”, Ind. Eng. Chem. Res., 48, 5223–5229, 2009.
3. Yasyerli S., Dogu G., Ar I., Dogu T., Dynamic analysis of removal and selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over Cu-V and Cu-V-Mo mixed oxides in a fixed bed reactor, Chem. Eng. Sci., 59, 4001-4009, 2004.
4. Tasdemir H.M., Yasyerli S., Yasyerli N., Selective catalytic oxidation of H₂S to elemental sulfur over titanium based Ti-Fe, Ti-Cr and Ti-Zr catalysts, Int. J. Hydrogen Energy, 40, 9989-10001, 2015.
5. Uhm J.H., Shin M.Y., Zhidong J., Chung J.S., Selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over chromium oxide catalysts, Appl. Catal. B: Environmental, 22, 293–303, 1999.
6. Laperdrix E., Costentin A., Saur O., Lavalley J.C., Nedez C., Poncet S.S., Nougayrede J., Selective Oxidation of H₂S over CuO/Al₂O₃: Identification and role of the sulfated species formed on the catalyst during the reaction, J. Catal., 189, 63–69, 2000.
7. Park D.W., Park B-K., Park D-K., Woo H-C., Vanadium-antimony mixed oxide catalysts for the selective oxidation of H₂S containing excess water and ammonia, Appl. Catal. A: General, 223, 215-224, 2002.
8. Davydov A.A., Marshneva V.I., Shepotko M.L., Metal oxides in hydrogen sulfide oxidation by oxygen and sulfur dioxide I. The comparison study of the catalytic activity. Mechanism of the interactions between H₂S and SO₂ on some oxides, Appl. Catal. A: General, 244, 93–100, 2003.
9. Yasyerli S., Dogu G., Dogu T., Selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over Ce-V mixed oxide and CeO₂ catalysts prepared by the complexation technique, Catal. Today, 117, 271-278, 2006.
10. Viet C.D., Phouc L.T., Thanh T.T., Nhut J.M., Dinh L.N., Janowska I., Begin D., Huu C.P., Nitrogen-doped carbon nanotubes decorated silicon carbide as a metal-free catalyst for partial oxidation of H₂S, Appl. Catal. A: General, 482, 397-406, 2014.
11. Shin M.Y., Nam C.M., Park D.W., Chung J.S. “Selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over VO_x/SiO₂ and V₂O₅ catalysts”, Appl. Catal. A: General, 211, 213–225, 2001.
12. Nguyen P., Edouard D., Nhut J-M., Ledoux M.J., Pham C.H., Pham-Huu C., High thermal conductive β-SiC for selective oxidation of H₂S: A new support for exothermal reactions, Appl. Catal. B: Environmental, 76, 300-310, 2007.
13. Carmona A.R., Soriano M.D., Nieto J.M.L., Jones D.J., Jimenez J.J., Lopez A.J., Castellon A.R. “Iron-containing SBA-15 as catalyst for partial oxidation of hydrogen sulfide”, Catal. Today, 210, 117–123, 2013.

14. Çetinyokuş Kılıçarslan, S., Doğan M., Doğu T., Derivation of reaction rate expression for isobutane dehydrogenation and membrane reactor modelling, *Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 31 (3), 791-798, 2016.
15. Yasyerli S., Aktas O., MCF supported V-Mo-Nb catalysts prepared by direct hydrothermal synthesis and impregnation methods for oxidative dehydrogenation of propane, *Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 27 (1), 749-58, 2012.
16. Tasdemir H.M., Yasyerli N., The investigation of urea decomposition over Ag/Alumina catalysts, *Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 28 (3), 523-532, 2013.
17. Bineesh K.V., Kim S.Y., Cho H.J., Park D.W. "Synthesis of metal-oxide pillared montmorillonite clay for the selective catalytic oxidation of H₂S", *J. Ind. Eng. Chem.*, 16, 593–597, 2010.
18. Palma V., Barba D., H₂S purification from biogas by direct selective oxidation to sulfur on V₂O₅-CeO₂ structured catalysts, *Fuel*, 135, 99-104, 2014.
19. Aktas O., Yasyerli S., Dogu G., Dogu T., Effect of synthesis conditions on the structure and catalytic performance of V and Ce-incorporated SBA-15-like materials in propane selective oxidation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 6790–6802, 2010.
20. Pantaleo G., La Parola V., Deganello F., Singha R.K., Bal R., Venezia A.M., Ni/CeO₂ catalysts for methane partial oxidation: Synthesis driven structural and catalytic effects, *Appl. Catal. B: Environmental*, 189, 233–241, 2016.
21. Paier J., Penschke J., Sauer J., Oxygen defect and surface chemistry of ceria: Quantum chemical studies compared to experiment, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 3949-3985, 2013.
22. Kullgren J., Oxygen vacancy chemistry in ceria, *Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology*, 896, 2012.
23. Graciani J., Marquez A.M., Plata J.J., Ortega Y., Hernandez Y.C., Meyer A., Zicowich-Wilson C.M., Sanz J.F., Comparative study on the performance of hybrid DFT functionals in highly correlated oxides: The case of CeO₂ and Ce₂O₃, *J. Chem. Theory Comput.*, 7, 56-65, 2011.
24. Zhang X., Dou G., Wang Z., Cheng J., Wang H., Ma C., Hao Z., Selective oxidation of H₂S over V₂O₅ supported on CeO₂-intercalated Laponite clay catalysts, *Catal. Sci. Technol.*, 3, 2778, 2013.
25. Barba D., Palma V., Ciambelli P., Screening of catalysts for H₂S abatement from biogas to feed molten carbonate fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38, 328 -335, 2013.
26. Palma V., Barba D., Honeycomb V₂O₅-CeO₂ Catalysts for H₂S abatement from biogas by direct selective oxidation to sulfur at low temperature, *Chem. Eng. Trans.*, 43, 1957-1962, 2015.
27. Palma V., Barba D., Low temperature catalytic oxidation of H₂S over V₂O₅/ CeO₂ catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 21524-21530, 2014.
28. Park N., Han D.C., Han G.B., Ryu S.O., Lee T.J., Yoon K.J., Development and reactivity tests of Ce-Zr-based Claus catalysts for coal gas cleanup, *Fuel*, 86, 2232-2240, 2007.
29. Marcilly C., Courty P., Delmon B., Preparation of highly dispersed mixed oxides and oxide solid solutions by pyrolysis of amorphous precursors, *J. Am. Ceram. Soc.*, 53, 56-57, 1970.
30. Taşdemir H.M., Yağızatlı Y., Yaşyerli S., Yaşyerli N., Doğu G., H₂S'ün seçici katalitik oksidasyonu için hazırlanan CeO₂ katalizörünün kalsinasyon sıcaklığının aktiviteye etkisi, 27. Ulusal Kimya Kongresi, Çanakkale-Türkiye, 738, 23-28 Ağustos, 2015.
31. Cullity B.D. and Stock S.R., *Elements of X-rays diffraction*, Prentice Hall, New Jersey, A.B.D., 2001.
32. Brundle C.R. ve Evans C.A., *Materials characterization series*. In: Wachs IE, editor. *Characterization of catalytic materials*, Manning Publications Co., Boston, A.B.D., 1992.
33. Lawrence N.J., *Synthesis and catalytic activity of nanostructured cerium oxide*, MSc Thesis, University of Nebraska, Lincoln, A.B.D., 2010.
34. Dorset D.L., Hovmöller S., Zou X., *Electron crystallography*, Springer, Dordrecht, Netherlands, 1997.
35. Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J., *Preparation of solid catalysts*, John Wiley and Sons, New York, A.B.D., 1999.
36. Mali A., Ataie A., Influence of the metal nitrates to citric acid molar ratio on the combustion process and phase constitution of barium hexaferrite particles prepared by sol-gel combustion method, *Ceram. Int.*, 30, 1979-1983, 2004.
37. Sheerin E., Gunugunuri K.R., Panagiotis S., Evaluation of Rh/CexTi1-xO₂ catalysts for synthesis of oxygenates from syngas using XPS and TPR techniques, *Catal. Today*, 263, 75–83, 2016.
38. <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fsrdata.nist.gov%2Fxp%2FselEnergyType.aspx&date=2016-03-19>.
39. Yasyerli S., Dogu G., Ar I., Dogu T., Activities of copper oxide and Cu-V and Cu-Mo mixed oxides for H₂S removal in the presence and absence of hydrogen and prediction of a deactivation model, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 5206-5214, 2001.
40. Yasyerli S., Dogu G., Ar I., Dogu T., Breakthrough analysis of H₂S removal on Cu-V-Mo, Cu-V and Cu-Mo mixed oxides, *Chem. Eng. Commun.*, 190, 1055-1072, 2003.

