T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROJEN ÜRETİMİ AMACIYLA MUHTELİF YAKITLARLA KULLANILABİLECEK DÜŞÜK EMİSYONLU KATALİTİK YAKIT İŞLEMCİ İÇİN KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ

HALİT EREN FİGEN

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF.DR. SEMA Z. BAYKARA

İSTANBUL, 2012

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROJEN ÜRETİMİ AMACIYLA MUHTELİF YAKITLARLA KULLANILABİLECEK DÜŞÜK EMİSYONLU KATALİTİK YAKIT İŞLEMCİ İÇİN KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ

HALİT EREN FİGEN

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF.DR. SEMA Z. BAYKARA

İSTANBUL, 2012

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROJEN ÜRETİMİ AMACIYLA MUHTELİF YAKITLARLA KULLANILABİLECEK DÜŞÜK EMİSYONLU KATALİTİK YAKIT İŞLEMCİ İÇİN KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ

Halit Eren FİGEN tarafından hazırlanan tez çalışması 02.07.2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Sema Z. BAYKARA

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Sema Z. BAYKARA

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Neşet KADIRGAN

Marmara Üniversitesi _____

Prof. Dr. Hüseyin AFŞAR

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Hasancan OKUTAN

İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 27-07-01-07 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

İklim değişiminin hızla yaşandığı günümüzde temiz yakıt ve yakma sistemlerine acilen geçilmesi ve ilgili yakıt yakma ve/veya dönüştürme sistemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Çeşitli yakıt tiplerinin beslenebileceği yakıt işlemciden çıkacak hidrojen gazının üretildiği noktada bir yakıt piline beslenmesiyle oluşan su buharının çevresel açıdan zararsız olması ve elde edilecek verimin içten yanmalı motorların yakıt veriminden yüksek olması göz önüne alındığında, sabit kullanım veya seyir halinde düşük emisyonlu yakıt işlemci geliştirilmesi ve bu işlemcinin yakıt esnekliğine sahip olması taşıt uygulamaları için oldukça önemlidir.

Bu çalışmada, ulaşım sektöründe kullanılabilecek muhtelif yakıtlı ve düşük CO_2 salınımlı katalitik yakıt sistemine uygun katalizörler geliştirilmesi, yapısal ve performans açısından incelenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla metal oksit katalizörler, hidrokarbon temelli yakıtlar ve/veya hidrojen içerikli diğer bileşiklerden hidrojen üretimi gerçekleştirmek üzere geliştirilmiştir.

Öncelikle bu tez çalışmasını hazırlamamda bilgi birikimi ve tecrübesi ile beni yönlendiren, her türlü olanağı sağlayan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, çalışmalarım konusunda beni sürekli cesaretlendiren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Sema Z. BAYKARA'ya sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Doktora tezim kapsamında laboratuarlarındaki imkânları kullanma olanağı sunarak desteklerini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof.Dr. Sabriye PİŞKİN'e teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Doktora tez aşamasındaki desteklerinden ve yardımlarından dolayı Prof.Dr. Neşet KADIRGAN'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Doktora tezim kapsamındaki gaz analizlerinin gerçekleştrilmesinde (performans testleri) sağladıkları imkân ve yardımlarından dolayı başta TÜBİTAK-MAM Enerji Enstitüsünden Sayın Doç.Dr. Fehmi AKGÜN, Sayın Doç Dr. Atilla ERSÖZ, Sayın Dr. Alper SARIOĞLAN ve Sayın Kimya Yük. Müh. Göktuğ Nezihi ÖZYÖNÜM'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Hidrojen enerjisi konusunda verdiği fikir ve öğütlerle bu alandaki çalışamlarımızı cesaretlediren ve ışık tutan Uluslararası Hidrojen Enerjisi Birliği (IAHE) Başkanı Sayın

Prof. Dr. Nejat T. VEZİROĞLU'na saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Enstrümental Analiz Laboratuarlarında çalışma olanağı sağlayan başta, Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Merkezi (UNIDO-ICHET)'nden Sayın Dr. Süha YAZICI ve Sayın Dr. M. Osman ATANUR'a teşekkürlerimi bir borç bilirim. BET analizlerindeki yardımlarından dolayı UNIDO-ICHET araştırmacıları Kimya Yük. Müh. Gülşah YEĞEN ÖZALP ve Kimya Yük. Müh. Hatice ERGÜVEN'e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımdaki yardımların dolayı çalışma arkadaşım Arş. Gör. Rahmiye Zerrin YARBAY'a, karakterizasyon çalışmalarım kapsamında ICP-OES analizlerini yapan Arş. Gör. Özgül DERE ÖZDEMİR'e, SEM-EDS analizlerinde yardımcı olan Arş. Gör. Azmi Seyhun KIPÇAK ve Arş. Gör. Müge SARI YILMAZ'a, XRD ve XRF analizlerinin yapılmasında emeği geçen Kimya Müh. Bilge COŞKUNER, Kimya Müh. Emrah ÖZKAN, Kimya Teknisyeni Gülhan SAĞLAM, Teknisyen Çem ÇAKMAK ve Tekniker Nükhet TAŞCI'ya çok teşekkür ederim.

Çalışmalarıma maddi destek veren Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (YTÜ BAP 27-07-01-07) teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her döneminde ilgi ve desteklerini görüdüğüm, güvenlerini hiç eksik etmeyen, bu günlere gelmemde en büyük pay sahipi olan babam Osman FİGEN, annem Perihan FİGEN ve ağabeyim Ahmet Güven FİGEN'e ve tüm aileme sonsuz teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım. Doktora tezimin tüm aşamalarında desteğini gördüğüm, bilgi ve birikimiyle bana yardımcı olan eşim ve meslektaşım Arş. Gör. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN'e teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Temmuz, 2012

Halit Eren FİGEN

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ ..... İX
KISALTMA LİSTESİ X
ŞEKİL LİSTESİ ..... Xİ
ÇİZELGE LİSTESİ ..... Xİİİ
ÖZET XV
ABSTRACT ..... XVİ
BÖLÜM 1
GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 2
1.3 Hipotez 3
BÖLÜM 2
MEVCUT ENERJİ DURUMU 4
2.1 Dünyada ve Türkiye'deki Enerji Tüketimi 4
BÖLÜM 3
HİDROJEN ENERJİSİ 7
3.1 Hidrojen Enerjisine Geçiş Süreci 9
3.2 Hidrojen Üretimi 10
3.3 Fosil Kaynaklardan Hidrojen Üretimi 11
3.3.1 Buharla Bozundurma 11
3.3.2 Kısmi Oksidasyon 12
3.3.3 Ototermal Bozundurma 13
3.4 Yenilenebilir Kaynaklardan Hidrojen Üretimi 14
BÖLÜM 4
KATALİZÖRLER 16
4.1 Katalizör Hazırlama Yöntemleri 19
4.1.1 Katı-Hal Reaksiyonları 19

4.1.2 Birlikte Çöktürme Yöntemi 19
4.1.3 Emdirme Yöntemi 21
4.1.4 Sol-Jel Yöntemi 21
4.2 Destekli Katalizörler 23

BÖLÜM 5

METANIN KISMİ YANMASI İLE HİDROJEN ÜRETİMİ 24

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR 28

6.1 Metal-Oksit Katalizörlerin Hazırlamada Kullanılan Kimyasal Maddeler 28
6.2 Hidrojen Üretiminde Kullanılan Gazlar 29
6.3 Enstrümantal Analiz Cihazları 29
6.3.1 X-Işını Difraktometresi (XRD) 29
6.3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 29
6.3.3 X-Işınları Floresans Spekrometresi (XRF) 30
6.3.4 Yüzey Alanı Analiz Cihazı (BET) 30
6.3.5 Indüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektroksopisi (ICP-OES) 30
6.4 Hidrojen Üretim ve Katalizör Performans Test Sistemi 30
6.5 Laboratuar Malzemeleri 31
6.6 Deneysel Yöntem 31
6.6.1 Metal-Oksit Toz Katalizörlerin Hazırlanması 31
6.6.1.1 Sol-jel Yöntemi ile Metal Oksit Katalizörlerin Hazırlanması 32
6.6.1.2 Çöktürme Yöntemi ile Metal Oksit Katalizörlerin Hazırlanması 32
6.6.2 Seramik Destekli Metal-Oksit Katalizörlerin Hazırlanması 33
6.6.2.1 Seramik Desteklerin Hazırlanması 35
6.6.2.2 Seramik Desteklerin Alümina ile Kaplanması 36
6.6.2.3 Seramik Desteklerin Katalizörlerin Sol-Jel Emdirme Yöntemi ile Kaplanması 36
6.6.2.4 Seramik Destekli Metal Oksit Katalizörlerin Performans Testleri 37

BÖLÜM 7

SONUÇLAR VE TARTIŞMA 39

7.1 Metal-Oksit Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları 39
7.1.1 Sol-Jel Yöntemi İle Hazırlanan Metal Oksit Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları 39
7.1.1.1 Sol-Jel Yöntemi İle Hazırlanan Metal Oksit Katalizörlerin Kristal Faz Analizleri 39
7.1.1.2 Sol-Jel Yöntemi İle Hazırlanan Metal Oksit Katalizörlerin Yüzey Alanı Analizleri 43
7.1.1.3 Sol-Jel Yöntemi İle Hazırlanan Metal Oksit Katalizörlerin Elementel Analizleri 44
7.1.1.4 Sol-Jel Yöntemi İle Hazırlanan Metal Oksit Katalizörlerin Mikro Yapı Analizleri 46

7.1.2 Çöktürme Yöntemi İle Hazırlanan Metal Oksit Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları 54
7.1.2.1 Çöktürme Yöntemi İle Hazırlanan Metal Oksit Katalizörlerin Kristal Faz Analizleri 54
7.1.2.2 Çöktürme Yöntemi İle Hazırlanan Metal Oksit Katalizörlerin Yüzey Alanı Analizleri 60
7.1.2.3 Çöktürme Yöntemi İle Hazırlanan Metal Oksit Katalizörlerin Elementel Analizleri 61
7.1.2.4 Çöktürme Yöntemi İle Hazırlanan Metal Oksit Katalizörlerin Mikro Yapı Analizleri 61
7.1.3 Emdirme Yöntemi İle Hazırlanan Seramik Destekli Metal Oksit Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları 70
7.1.3.1 Emdirme Yöntemi İle Hazırlanan Seramik Destekli Metal Oksit Katalizörlerin Kristal Faz Analizleri 71
7.1.3.2 Emdirme Yöntemi İle Hazırlanan Seramik Destekli Metal Oksit Katalizörlerin Yüzey Alanı Analizleri 79
7.1.3.3 Emdirme Yöntemi İle Hazırlanan Seramik Destekli Metal Oksit Katalizörlerin Elementel Analizleri 80
7.1.3.4 Emdirme Yöntemi İle Hazırlanan Seramik Destekli Metal Oksit Katalizörlerin Mikro Yapı Analizleri 80
7.2 Seramik Destekli Metal-Oksit Katalizörlerin Performans Sonuçları 96
7.3 Seramik Destekli Metal-Oksit Katalizörlerin Performans Sonuçlarının Merit Analizi ile Değerlendirilmesi 120

BÖLÜM 8

SONUÇ VE ÖNERİLER 122

KAYNAKLAR 125

ÖZGEÇMİŞ 133

SİMGE LİSTESİ

α	Alfa
γ	Gama
ΔH	Reaksiyon Entalpisi
E_a	Aktivasyon Enerjisi
θ	Teta açısı

KISALTMA LİSTESİ

ağ.	Ağırlıkça
BET	Brunauer-Emmett-Teller
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry
MT	Metal Oksit
MR	Rutenyum içeren Metal Oksit
MN	Seramik Destekli Metal Oksit
PDF	Powder Difraction File
SEM	Scanning Electron Microscopy
XRD	X-Ray Diffraction Spectroscopy
XRF	X-Ray Flouresans Spectroscopy

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Dünya enerji tüketimi 5
Şekil 2. 2 1990 yılı küresel enerji tüketimi ve 2050 yılı için tahmini değerler 5
Şekil 4. 1 Katalizörlü reaksiyonların potansiyel enerjisi değişimi 17
Şekil 6. 1 Katalizör performans test sistemi..... 31
Şekil 6. 2 Seramik desteğin XRD paterni 34
Şekil 6. 3 Hazırlanan seramik desteğin görüntüsü..... 36
Şekil 7. 1 Sol-jel yöntemi ile hazırlanan metal oksit katalizörler 40
Şekil 7. 2 MT-1 numunesinin XRD paterni 41
Şekil 7. 3 MT-2 numunesinin XRD paterni 41
Şekil 7. 4 MT-3 numunesinin XRD paterni 41
Şekil 7. 5 MT-4 numunesinin XRD paterni 42
Şekil 7. 6 MT-5 numunesinin XRD paterni 42
Şekil 7. 7 MT-6 numunesinin XRD paterni 42
Şekil 7. 8 MT serisi katalizörlerin ICP-OES sonuçlarının hedef bileşime yakınlığı..... 45
Şekil 7. 9 MT serisi katalizörlerin XRF sonuçlarının hedef bileşime yakınlığı..... 46
Şekil 7. 10 MT-1 numunesinin mikro yapı görüntüleri 48
Şekil 7. 11 MT-2 numunesinin mikro yapı görüntüleri 49
Şekil 7. 12 MT-3 numunesinin mikro yapı görüntüleri 50
Şekil 7. 13 MT-4 numunesinin mikro yapı görüntüleri 51
Şekil 7. 14 MT-5 numunesinin mikro yapı görüntüleri 52
Şekil 7. 15 MT-6 numunesinin mikro yapı görüntüleri 53
Şekil 7. 16 Çöktürme yöntemi ile hazırlanan metal oksit katalizörler 55
Şekil 7. 17 MR-1 numunesinin XRD paterni..... 56
Şekil 7. 18 MR-2 numunesinin XRD paterni..... 56
Şekil 7. 19 MR-3 numunesinin XRD paterni..... 56
Şekil 7. 20 MR-4 numunesinin XRD paterni..... 57
Şekil 7. 21 MR-5 numunesinin XRD paterni..... 57
Şekil 7. 22 MR-6 numunesinin XRD paterni..... 57
Şekil 7. 23 MR serisi katalizörlerin ICP-OES sonuçlarının hedef bileşime yakınlığı..... 62
Şekil 7. 24 MR-1 numunesinin mikro yapı görüntüleri 64
Şekil 7. 25 MR-2 numunesinin mikro yapı görüntüleri 65

Şekil 7. 26 MR-3 numunesinin mikro yapı görüntüleri 66
Şekil 7. 27 MR-4 numunesinin mikro yapı görüntüleri 67
Şekil 7. 28 MR-5 numunesinin mikro yapı görüntüleri 68
Şekil 7. 29 MR-6 numunesinin mikro yapı görüntüleri 69
Şekil 7. 30 Emdirme yöntemi ile hazırlanan MN serisi katalizörleri 70
Şekil 7. 31 MN-1 numunesinin XRD paterni 72
Şekil 7. 32 MN-2 numunesinin XRD paterni 72
Şekil 7. 33 MN-3 numunesinin XRD paterni 72
Şekil 7. 34 MN-4 numunesinin XRD paterni 73
Şekil 7. 35 MN-5 numunesinin XRD paterni 73
Şekil 7. 36 MN-6 numunesinin XRD paterni 73
Şekil 7. 37 MN-7 numunesinin XRD paterni 76
Şekil 7. 38 MN-8 numunesinin XRD paterni 76
Şekil 7. 39 MN-9 numunesinin XRD paterni 76
Şekil 7. 40 MN-10 numunesinin XRD paterni 77
Şekil 7. 41 MN-11 numunesinin XRD paterni 77
Şekil 7. 42 MN-12 numunesinin XRD paterni 77
Şekil 7. 43 Seramik desteğin mikro yapı görüntüleri 83
Şekil 7. 44 MN-1 numunesinin mikro yapı görüntüleri 84
Şekil 7. 45 MN-2 numunesinin mikro yapı görüntüleri 85
Şekil 7. 46 MN-3 numunesinin mikro yapı görüntüleri 86
Şekil 7. 47 MN-4 numunesinin mikro yapı görüntüleri 87
Şekil 7. 48 MN-5 numunesinin mikro yapı görüntüleri 88
Şekil 7. 48 MN-6 numunesinin mikro yapı görüntüleri 89
Şekil 7. 48 MN-7 numunesinin mikro yapı görüntüleri 90
Şekil 7. 48 MN-8 numunesinin mikro yapı görüntüleri 91
Şekil 7. 48 MN-9 numunesinin mikro yapı görüntüleri 92
Şekil 7. 48 MN-10 numunesinin mikro yapı görüntüleri 93
Şekil 7. 48 MN-11 numunesinin mikro yapı görüntüleri 94
Şekil 7. 55 MN-12 numunesinin mikro yapı görüntüleri 95
Şekil 7. 56 MN-1 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimi 96
Şekil 7. 57 MN-2 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimi 98
Şekil 7. 58 MN-3 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimi 100
Şekil 7. 59 MN-4 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimi 102
Şekil 7. 60 MN-5 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimi 104
Şekil 7. 61 MN-6 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimi 106
Şekil 7. 62 MN-7 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimi 108
Şekil 7. 63 MN-8 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimi 110
Şekil 7. 64 MN-9 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimi 112
Şekil 7. 65 MN-10 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimi 114
Şekil 7. 66 MN-11 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimi 116
Şekil 7. 67 MN-12 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimi 118
Şekil 7. 68 Metal oksit katalizörlerin 800°C'deki performans sıralaması 120

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1 Türkiye'nin yenilenebilir enerji kaynakları potansiyelleri 6
Çizelge 3. 1 Hidrojen kullanım alanları 10
Çizelge 3. 2 Birincil kaynaklar ve hidrojen talebi 11
Çizelge 4. 1 Farklı boyutlarda katalizör dizaynı ve mühendisliği 18
Çizelge 5. 1 Metanın kısmi yanma ve yan reaksiyonları 24
Çizelge 6. 1 Metal-oksit katalizörlerin hazırlamada kullanılan kimyasal maddeler ... 28
Çizelge 6. 2 Hidrojen üretimi ve performs testlerinde kullanılan gazlar 29
Çizelge 6. 3 MT serisi katalizörleri ve kompozisyonları 32
Çizelge 6. 4 MR serisi katalizörleri ve kompozisyonları 33
Çizelge 6. 5 Seramik destek malzemenin özellikleri 34
Çizelge 6. 6 Seramik destek malzemenin kristalografik özellikleri 35
Çizelge 6. 7 MN serisi katalizörleri ve kompozisyonları 37
Çizelge 7. 1 MT serisi katalizörlerin kristal fazları 40
Çizelge 7. 2 MT serisi katalizörlerin metal fazlarının kristal boyutları 43
Çizelge 7. 3 MT serisi katalizörlerin BET yüzey alanları 44
Çizelge 7. 4 MT serisi katalizörlerin ICP-OES analiz sonuçları 45
Çizelge 7. 5 MT serisi katalizörlerin XRF analiz sonuçları 46
Çizelge 7. 6 MR serisi katalizörlerin kristal fazları 58
Çizelge 7. 7 MR serisi katalizörlerin metal fazlarının kristal boyutları 59
Çizelge 7. 8 MR serisi katalizörlerin BET yüzey alanları 60
Çizelge 7. 9 MR serisi katalizörlerin ICP-OES analiz sonuçları 61
Çizelge 7. 10 MN serisi katalizörlerin kristal fazları 71
Çizelge 7. 11 MN serisi katalizörlerin metal fazlarının kristal boyutları 74
Çizelge 7. 12 MN serisi rutenyum-metal içerikli katalizörlerin kristal fazları 75
Çizelge 7. 13 MN serisi rutenyum-metal içerikli katalizörlerin kristal boyutları 78
Çizelge 7. 14 MN serisi katalizörlerin BET yüzey alanları 78
Çizelge 7. 15 MN serisi katalizörlerin ICP-OES analiz sonuçları 81
Çizelge 7. 16 MN-1 katalizörü için performans sonuçları 97
Çizelge 7. 17 MN-2 katalizörü için performans sonuçları 99
Çizelge 7. 18 MN-3 katalizörü için performans sonuçları 101
Çizelge 7. 19 MN-4 katalizörü için performans sonuçları 103

Çizelge 7. 20 MN-5 katalizörü için performans sonuçları..... 105
Çizelge 7. 21 MN-6 katalizörü için performans sonuçları..... 107
Çizelge 7. 22 MN-7 katalizörü için performans sonuçları..... 109
Çizelge 7. 23 MN-8 katalizörü için performans sonuçları..... 111
Çizelge 7. 24 MN-9 katalizörü için performans sonuçları..... 113
Çizelge 7. 25 MN-10 katalizörü için performans sonuçları..... 115
Çizelge 7. 26 MN-11 katalizörü için performans sonuçları..... 117
Çizelge 7. 27 MN-12 katalizörü için performans sonuçları..... 119
Çizelge 7. 28 MN serisi katalizörlerin 800°C'deki Merit Analiz sonuçları..... 121

ÖZET

HİDROJEN ÜRETİMİ AMACIYLA MUHTELİF YAKITLARLA KULLANILABİLECEK DÜŞÜK EMİSYONLU KATALİTİK YAKIT İŞLEMCİ İÇİN KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ

Halit Eren FİGEN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Sema Z. BAYKARA

Hidrojen üretimi için muhtelif yakıtlardan düşük emisyonlu katalitik yakıt işlemci geliştirilmesi hidrojen enerji sektöründeki geçiş sürecindeki en önemli adımıdır. Bu amaçla katalitik işlemcilerde kullanılacak olan düşük maliyetli ve mevcut katalizörler ile yarışabilecek katalizör geliştrilmesi bu sürecin önemli bir kısmıdır. Bu tez çalışmasında metandan katalitik hidrojen üretimi süreci incelenmiş olup, bu amaçla farklı içeriklerde ve destekler üzerinde metal oksit tipi katalizörler geliştirlerek performans analizleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan 12 adet katalizörün metandan hidrojen üretimi için en uygun kompozisyonun Ru-Ni-Co-Mo olduğu ve % 94.97 verimle hidrojen üretimi, % 96.98 CH_4 dönüşümü ve % 94.09 H_2 ve % 93.19 CO seçimlilikleri ile gerçekleştiği belirlenmiştir. Yakıt işlemcilerde kullanılmak üzere geliştirilen katalizör ile % 2.32 CO_2 emisyon değeri ölçülmüştür. Bundan dolayı ekonomik ve pratik bir yöntemle geliştirilmiş olan katalizörlerin özellikle alt yapısı hazır ve kolay erişilebilir olan metandan hidrojen üretimi için kullanılması önerilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen üretimi, yakıt işlemci, metan, kısmi oksidasyon, katalizör, seramik destek, sol jel, çöktürme, emdirme.

ABSTRACT

CATALYST DEVELOPMENT FOR LOW-EMISSION MULTI-FUEL PROCESSORS FOR HYDROGEN PRODUCTION

Halit Eren FİGEN

Department of Chemical Engineering

PhD Thesis

Advisor: Prof.Dr. Sema Z. BAYKARA

Development of catallytic multi fuel processors for hydrogen production constitute a crucial step in transition to hydrogen as a fuel. Consequently, development of effective and low-price catalysts for such fuel processors are highly important. In the present thesis work, powder and supported catalysts are developed for the purpose of hydrogen production from methane, and they are studied in terms of structure and performance. Among the 12 catalysts developed, the sample with the Ru-Ni-Co-Mo composition had 94.09 % H_2 and 93.19 % CO selectevities and yielded % 96.98 CH_4 conversion and 94.97 % H_2 production. During test with the catalyst developed for utilisation in fuel processors, 2.32 % CO_2 emission was measured in the product stream. Methane is chosen since it is the main component of natural gas, a commercial fuel with an established infrastructure.

Key words: Hydrogen production, fuel processors, methane, partial oxidation, catalyst, ceramic support, sol-gel, precipitation, impregnation.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlar dünya enerji gereksiniminin yaklaşık %75'ini karşılamakla birlikte yanma çevrimlerinin doğal sunucu olarak ortaya çıkan sera etkisi, ozon tabakasındaki delikleri, asit yağmurları ve kirlilik gibi çevre ve yeryüzündeki yaşam için oldukça önemli sorunları oluşturmaktadırlar [1]. Zaman içinde sıvı/ gaz yakıtların ve kömürden elde edilen sentetik yakıtların arzında meydana gelecek açıkların giderilmesi amacıyla yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim ve bunlardan üretilecek elektriğin tüketimi öngörülmektedir.

Bununla beraber, mevcut yapıdaki uygulamaların alternatif enerji sistemleriyle entagrasyonunun ve değişiminin sağlanmasındaki başarı tamamen yenilenebilir kaynakların kullanımı ile sağlanabilir. Bu noktada hedef, sudan üretilen hidrojenin alternatif enerji sistemlerinde kullanımının sağlanmasıdır. Hidrojenin yakıt olarak kullanılmasının avantajı havadaki oksijenle birleşerek yandığında su meydana gelmesidir. Bunun anlamı hidrojenin tamamen "yenilenir" olmasıdır, yani sudan hidrojen alırken yanma sonucunda tekrar su meydana gelmektedir. Günümüzde ise "geçiş dönemi" olarak adlandıran süreçte hidrojen üretimi için, metanol veya doğal gaz gibi tek karbon atomlu hafif hidrokarbonların üzerinde durulmaktadır [2]. Geçiş döneminde, hidrojenin yakıt olarak kısa vadede kullanımını kolaylaştırmak, yaygınlaştırmak ve daha ekonomik kılmak üzere mevcut hidrokarbon yakıt altyapısından yararlanarak hidrojen üretimi gerçekleştirmek üzere mikro sistemlerin ve katalizörlerin geliştirilmesi gerekmektedir.

Hidrojenin yenilenebilir kaynaklarla merkezi üretimi, taşıma ve depolama gerektirdiğinden, pahalıya mal olmakta; ayrıca alt yapı eksikliği dolayısıyla yaygınlaşamamaktadır. Oysa sabit veya seyir halindeki mikro sistemlerle (≤ 5 kW) alt yapısı mevcut yakıtlardan hidrojen; hidrojenden de yakıt pili ile elektrik, yaygın ve yerinde üretilebilir. Bu tarz mikrokojenerasyon sistemleri ile hidrojen yüksek verimle katalitik olarak üretilip yakıt pilinde yine yüksek verimle yakılabileceği için süreçten CO_2 salımı büyük ölçekte kısılmış olacak; üretim yaygın olacağı için açığa çıkan CO_2 çevredeki bitkilerce fotosentezde kullanılarak sera etkisi azalabilecektir [3- 6]. Bu gibi sistemlerde kullanılacak reaktör ve sistem tasarımları geliştirilmiş olup, daha çok katalizör maliyetlerinin azaltılması doğrultusunda araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Tezdeki çalışmalar bu ihtiyacı karşılamak amacıyla daha az maliyetli ve etkin katalizörlerin yüksek teknoloji gerektirmeyen yöntemlerle elde edilmesi kapsamında sürdürülmüş bulunmaktadır.

1.2 Tezin Amacı

Ulaşım sektöründe kullanılabilecek muhtelif yakıtlı ve düşük CO_2 salınımlı bir sistemle hidrokarbon yakıtlardan ve/veya hidrojen içerikli diğer bileşiklerden hidrojen üretimi gerçekleştirmek üzere katalizörler geliştirilmesi, yapısal ve performans açısından incelenmesi tezin amacını oluşturmaktadır. Bu amaç doğrultusunda tez çalışmasında metal-oksit toz katalizörlerin sentezlenmesi, seramik destek üzerinde metal-oksit katalizörlerin hazırlanması ve metandan katalitik hidrojen üretimi olmak üzere üç ana başlık altında incelenmiştir. Çalışmanın ilk bölümüde; hidrojen üretim sürecinde kullanılmak üzere sol-jel ve çöktürme yöntemleriyle alümina (γ-Al_2O_3) destekli kobalt (Co), nikel (Ni), molibden (Mo) ve rutenyum (Ru) içerikli farklı bileşimlerde metal oksit katalizörler hazırlanmıştır. Bu katalizörlerin kristal faz özellikleri XRD, mikro yapı incelemeleri SEM-EDS, elementel dağılımları XRF ve ICP-OES analiz teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Bununla beraber, hazırlanan katalizlerin BET analizleri gerçekleştirilerek metal içeriklerinin yüzey alanına etkisi incelenmiş ve en yüksek yüzey alanına sahip katalizör bileşimleri tespit edilmiştir. Çalışmanın ikinci bölümünde; seramik destek üzerine emdirme yöntemi ile Co, Ni, Mo, Ru içerikli metal oksit tipi katalizörler hazırlanmıştır. Bu katalizörlerin kristal faz özellikleri XRD, mikro yapı

incelemeleri SEM-EDS, elementel dağılımları ICP-OES; ve spesifik yüzey alanı BET analiz tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Yapılan karaktrizsyon çalışmaları sonucunda seramik destekli katalizörlerin, toz katalizör ile benzer kristalografik ve mikro yapı özellikleri ile birbirlerine yakın yüzey alanları göztermeleri sonucu; çalışmanın son bölümde ise geliştirilmiş olan seramik destekli metal oksit katalizörlerin performans testleri metandan hidrojen üretim sürecindeki aktiviteleri incelenerek verim, seçimlilik, dönüşüm ve aktivite sıralaması parametreleri belirlenmiştir.

1.3 Hipotez

Hidrojenin yakıt olarak kısa vadede kullanımını kolaylaştırmak, yaygınlaştırmak ve daha ekonomik kılmak üzere mevcut hidrokarbon yakıt altyapısından yararlanarak hidrojen üretimi gerçekleştirmek kullanılacak reaktör ve sistem tasarımları geliştirilmiş olup, daha çok farklı metal içerikli katalizörin düşük maliyetlerde hazırlanması doğrultusunda araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu tez çalışması sonucunda; Ru-Ni-Co-Mo, Ru-Ni-Mo, Ni-Co-Mo, Ni, Ru-Ni-Co, Ni-Mo, Ru-Co, Co-Mo, Ru-Co-Mo, Ni-Co, Co, Ru-Ni katalizörlerinin kullanıldığı ve 800°C'de gerçekleştirilen metanın kısmi oksidasyonu ile H_2 üretim verimleri sırasıyla % 94.97, 94.59, 94.46, 93.94, 93.78, 94.30, 94.40, 92.89, 90.02, 88.73, 93.73 ve 85.30 hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi sıralamada en sonda yer alan katalizörün kullanılabileceği yakıt işlemcide dahi hidrojen verimi en az % 85 mertebesindedir. Merit analizi sonucunda seramik destekli Ru-Ni-Co-Mo katalizörünün en aktif katalizör olduğu ve % 94.97 verimle hidrojen üretimi, % 96.98 CH_4 dönüşümü ve % 94.09 H_2 ve % 93.19 CO seçimlilikleri ile gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu tez çalışması ile ilk kez seramik destekli Ni ve Co katalizörlere Mo katkısı incelenmiş ve Ni katalizörüne ikinci metal olarak Co ve Mo katkısı katalizör performansını artırmış. Bununla bereber, Co-Mo yerine Ru-Mo ilavesi Ni-Co-Mo katalizörüne göre daha etkin olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Ru-Ni-Mo katalizörüne Co ilave ise performans artışı devam etmiştir. Genel olarak Ni temelli katalizörün, Co temelli katalizörlere göre daha etkin olduğu belirlenmiştir.

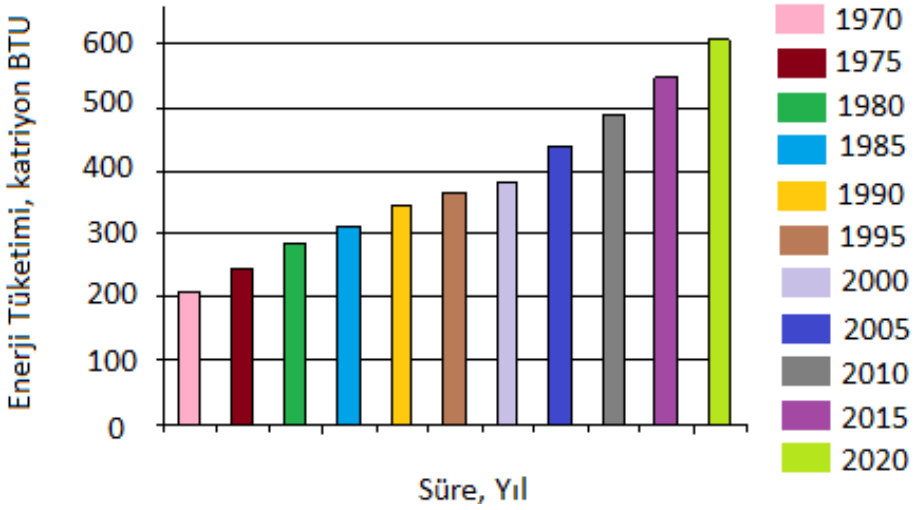
BÖLÜM 2

MEVCUT ENERJİ DURUMU

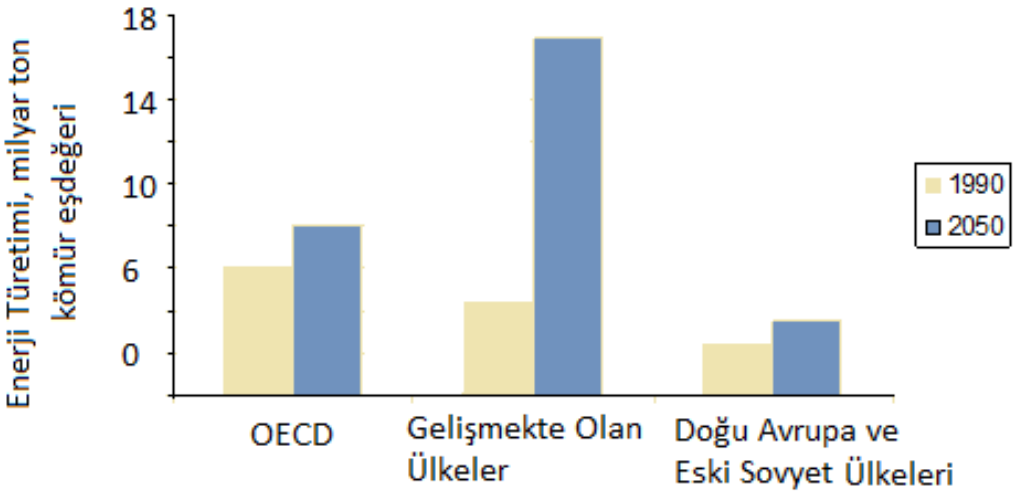
Karbon dioksit (CO_2), metan (CH_4) ve azot oksit (N_2O) gibi sera gazlarının atmosferdeki yoğunlukları, endüstri devriminin başından bu yana önemli ölçüde artmıştır. Bu durum büyük oranda fosil yakıt kullanımı, arazi kullanımındaki değişiklikler ve tarım gibi insan faaliyetleri nedeniyle gerçekleşmiştir. Örneğin, günümüzde atmosferdeki karbon dioksit yoğunluğu son 650000 yıldan daha yüksek düzeye gelmiş ve son on yılda, 1960 yılında ölçümler başladığından bu yana ölçülenden çok daha hızlı artmaktadır. Sonuç olarak, 1750 yılından beri gerçekleştirilen insan faaliyetlerinin dünya üzerinde küresel ısınma etkisine yol açtığı genel olarak kabul edilmektedir [7].

2.1 Dünyada ve Türkiye'deki Enerji Tüketimi

Hem büyük bir hızla gelişen ve ilerleyen sanayileşme hem de bireylerin daha iyi bir yaşam istekleri gibi nedenlerle günümüzde enerji tüketimini önemli ölçüde artırmaktadır. Enerji ihtiyacının karşılanmasında kömür, petrol, doğal gaz gibi yakıtlar öncelikli olarak kullanılmakta, ancak bu yakıtların kullanımında başlıca iki sorunla karşılaşılmaktadır. Birincisi bu yakıtların yakın bir gelecekte tükenme olasılığı, diğeri ise sanayileşmenin belli yörelerde yoğunlaşması sonucu büyük oranda fosil yakıtların kullanımından kaynaklanan çevre kirliliğinin artmasıdır. Fosil yakıtların yanması sonucu karbondioksit (CO_2), azot (NO_x) ve kükürt (SO_x) emisyonları ciddi değerlere ulaşmıştır. Şekil 2.1'de yıllara göre enerji tüketimindeki değişimi ve Şekil 2.2'de de enerji gereksinim tahminleri görülmektedir [8].



Şekil 2. 1 Dünya enerji tüketimi [8]



Şekil 2. 2 1990 yılı küresel enerji tüketimi ve 2050 yılı için tahmini değerler [8]

Türkiye'de linyit, taşkömürü, asfaltit, bitümlü şistler, ham petrol ve doğalgaz gibi fosil kaynak rezervleri, uranyum ve toryum nükleer santraler için en önemli ham maddeler ile hidrolik enerji, jeotermal enerji, güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi ve biokütle enerjisi gibi yenilenebilir (tükenmez) kaynak potansiyelleri bulunmaktadır. Bu enerji kaynaklarına baktığımızda düşük kaliteli olmasına rağmen linyit kömürü dikkat çekmektedir. Türkiye'nin resmi verilere göre 8.4 milyar ton linyit, 1.1 milyar ton taşkömürü, 1.1 milyar ton bitümlü şist ve 82 milyon ton asfaltit rezervi mevcuttur. Yenilebilir enerji kaynakları incelendiğinde ülkemizde yeterince kullanılmadığını

görülmektedir. Çizelge 2. 1 Türkiye'nin yenilenebilir enerji kaynakları potansiyelleri kısaca özetlenmiştir [9].

Çizelge 2. 1 Türkiye'nin yenilenebilir enerji kaynakları potansiyelleri [9].

KAYNAKLAR		**BRÜT**	**TEKNİK**	**EKONOMİK**
HİDROLİK ENERJİ	MW	107500	53750	34862
	Milyar kWh/yıl	430	215	124.5
JEOTERMAL ENERJİ	Isı (MW)	31500	7500	2843
	(Mtep/yıl)	-	5.4	1.8
	Elektrik (MW)	4500	500	350
	(milyar kWh/yıl)	-	-	1.4
GÜNEŞ ENERJİSİ	Isı + Elektrik (10^{-3} MW)	111500	1400	116
	(milyar kWh/yıl)	977000	6105	305
	(Mtep/yıl)	80000	500	25
RÜZGÂR ENERJİSİ	Elektrik (MW)	220000	55000	20000
	(milyar kWh/yıl)	400	110	50
KLASİK BİOMASS ENERJİ	Yakıt (Mtep/yıl)	30	10	7
MODERN BİOMASS	Yakıt (Mtep/yıl)	90	40	25

BÖLÜM 3

HİDROJEN ENERJİSİ

İklim değişiklikleri; sıcaklık etkisinden kaynaklanan can kayıplarına, tropikal felaketlerin daha geniş bölgelerde de başlamasına ve kentsel hava kirliliğinin artmasına sebep olabilmektedir. 1997 Aralık'ında Kyoto'da gerçekleştirilen Küresel İklim Değişiklikleri konferansında bu mesele hassasiyetle ele alınarak, temiz enerji kaynaklarına geçiş sürecinde önemli bir yol haritası çizilmiştir.

Fosil yakıt kökenli kimyasal enerji kullanımı arttıkça bu felaketler, kirlilik ve can kayıpları da giderek artacaktır. Benzin, dizel yakıtı, fuel-oil, ağır petrol yakıtları, jet yakıtları-kerosen, doğal gaz, odun, biyokütle ve kömür taşıların ilerlemesi için ve ev, ofis, hastane ve okulların ısınması için kullanılan kimyasal enerji kaynaklarıdır. Hidrojen de kimyasal kökenli bir enerji kaynağı olmakla birlikte tüm bu ihtiyaçları çevreyi hiç kirletmeden karşılayabilir. Hidrojen, içten yanmalı bir motorda yakıldığında, zararsız su buharından başka neredeyse hiçbir atığa (yanma esnasında oksitlenen çok az miktardaki motor yağı ve azot oksit) sebep olmazken, atmosferik bir motorda yakıldığında hidrojen, karbon dioksit ve monoksit saçmaz, yanmamış hidrokarbonlar, kötü koku ve duman oluşturmaz.

Hidrojen için bahsedilen diğer bir yakma yöntemi ise daha iyi ve verimli olarak yakıt pili sistemleridir. Yakıt pilleri, içten yanmalı motorlarda olduğu gibi azot oksitleri oluşturmaz, ve yakıt pillerinin kullanımı sonucu ortaya atık olarak su çıkmaktadır.

Yakıt pillerinin hareketli parçalarının olmaması onları neredeyse tamamen sessiz olmalarını sağlarken aynı zamanda içten yanmalı motorlara göre yaklaşık 2.5 kat daha

verimli olmaktadırlar. Böylelikle de yakıt pilleri 1990'lı yıllardan itibaren geniş kitleler tarafından onaylanan öncü teknoloji olarak hidrojen enerjisinin çevreyle dost, sürdürülebilir, yenilenebilir dünyadaki enerji sistemleri ile hem ulaşım hem de yerleşik enerji uygulmalarıyla uyumlu olarak kabul görmüştür.

Hidrojen birçok süreçte üretilebilmesine rağmen mevcut üretim hidrojenin hidro karbonlardan üretilmesine dayanmaktadır. En çok tercih edilen yöntemler, metanol ve doğal gaz gibi hafif hidrokarbonların buharla bozundurma ve kısmi oksidasyondur. Suyun elektrolizi ise yüksek saflıkta hidrojen ihtiyacında ve elektriğin ucuz olduğu durumlarda tercih edilebilmektedir.

Üretilen hidrojen; anında kullanılabileceği gibi, hidritler olarak bilinen belirli bazı alaşımlar ve mikroskopik karbon fiber yapılar içine yüksek basınçlarda depolanabilmektedir.

Hidrojen bir enerji kaynağı olmamakla birlikte; doğal gaz ve petrol gibi doğada serbestçe bulunan birincil enerji kaynağı olmamakla birilikte hidrojen; elektrik gibi sonradan üretilen, doğada bulunmayan bir enerji taşıyıcısıdır.

Doğal kaynakların tükenmesi ve çevresel baskı 21 y.y.'ın ilk yarısında küresel ekonominin izlediği gelişimi tersine çevirecektir. Hidrojen enerji sistemi, bu olumsuz eğilimi uzun vadede tersine çevirebilecek önemli bir enerji sistemi olarak ortaya çıkmaktadır. Özellikle hidrojenin, sürdürülebilir kalkınma açısından güneş enerjisi kullanılarak sudan üretilmesi yakıt ve enerji taşıyıcısı olarak en uygunudur.

Hidrojen, enerjiyi hiçbir kayıp olmadan yüzlerce kilometre boyunca, sadece az bir pompa gücüne ihtiyaç duyarak taşıyabilir. Hidrojeni taşıma ve depolama için birkaç yaklaşım vardır. Geleneksel depolama sistemleri, klasik yüksek basınçlı tankları ve yalıtılmış sıvı hidrojen sistemlerini içerir. Metal hidritler, hidrojen depolamada eski ve hızla gelişen bir yöntemdir. Bu maddeler hidrojeni küçük bir basınç değişikliğiyle absorblayabilir veya desorplayabilir. Hidritlerden yararlanma ayrıca yerleşik hidrojen depolamada gelecek vadeden bir tekniktir. Yeni bir yöntem ise yapılarında gaz depolama özelliğiyle bilinen karbon ve boron nitrit nanotüpler gibi nanoyapıdaki malzemelerin kullanılmasıdır [4, 10-12].

3.1 Hidrojen Enerjisine Geçiş Süreci

Sentetik bir enerji taşıyıcısı olan hidrojen; geniş sıcaklık ve konsantrasyon aralığında oldukça yanıcı olup hava ile tamamen yandığı zaman yanma ürünleri olarak su, oksijen ve azot meydana gelir. Hidrojenin yanma verimliliği çok yüksek olmakla birlikte üretimde, depolamada ve ulaştırmada güvenlik gibi bazı teknolojik zorluklara rağmen geleceğin yakıtı olarak karşılanmıştır. Ayrıca hidrojen, yakıt pillerinde sessiz bir şekilde enerji açığa çıkarır [13].

Hidrojen; motor yakıtı olarak iyi özelliklere sahip olmasından ve otomobillerin içten yanmalı motorlarında kullanılmasından bu yana, enerji taşıyıcısı olarak fosil yakıtlara bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Hidrojen/hava karışımının motorun dizaynını ve performansını tamamen etkileyen karakteristik özelliklerinden bazıları, düşük ateşleme enerjisi, düşük yoğunluğu, geniş ateşleme limiti, yüksek difüzyon hızı ve yüksek alev hızıdır [14 - 16].

Hidrojen, benzin gibi geleneksel bir yakıtla karşılaştırıldığında, benzerlikleri ve farklılıkları bulunmaktadır. Benzin yakan bir motorla karşılaştırıldığında, hidrojen yakıtlı bir motorun azot oksit emisyonu oldukça azdır. Hidrojen ile çalışan içten yanmalı motorlar, benzin motorlarından ortalama %20 daha verimlidir.

Hidrojen'in geleneksel yakıtlara göre avantajları;

-Kolay taşınabilmesi,

-Yenilenebilmesi,

-Kirlilik oluşturmaması,

-Doğada çok bulunması (bileşikler halinde),

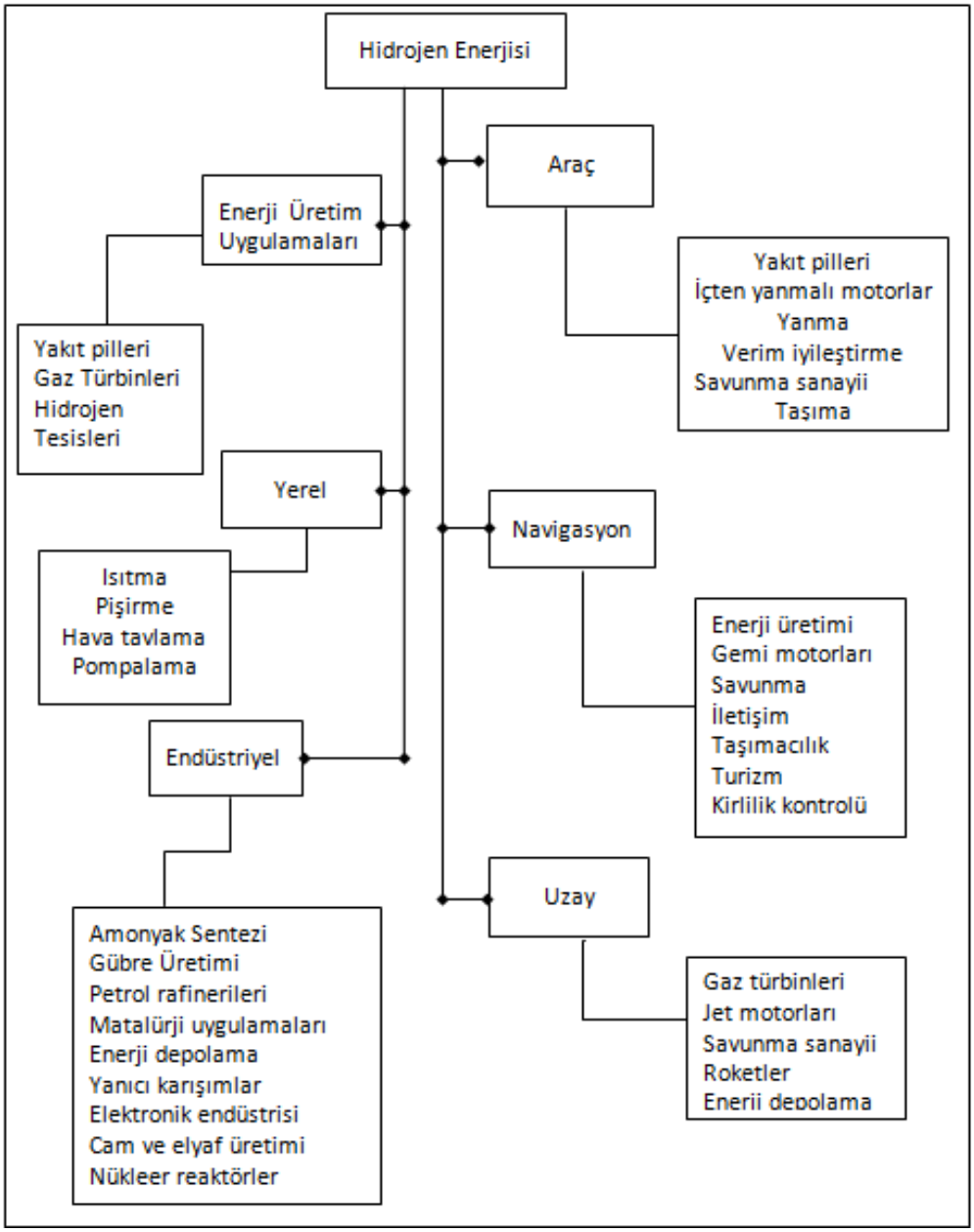
-Yüksek alevlenme hızı ve geniş tutuşma aralığına sahip oluşu,

-Birincil enerji kaynaklarından bağımsız oluşu

-Hafifliği

olarak görülebilmekle birlikte kullanım alanları Çizelge 3.1 'de verildiği gibi özetlenebilmektedir.

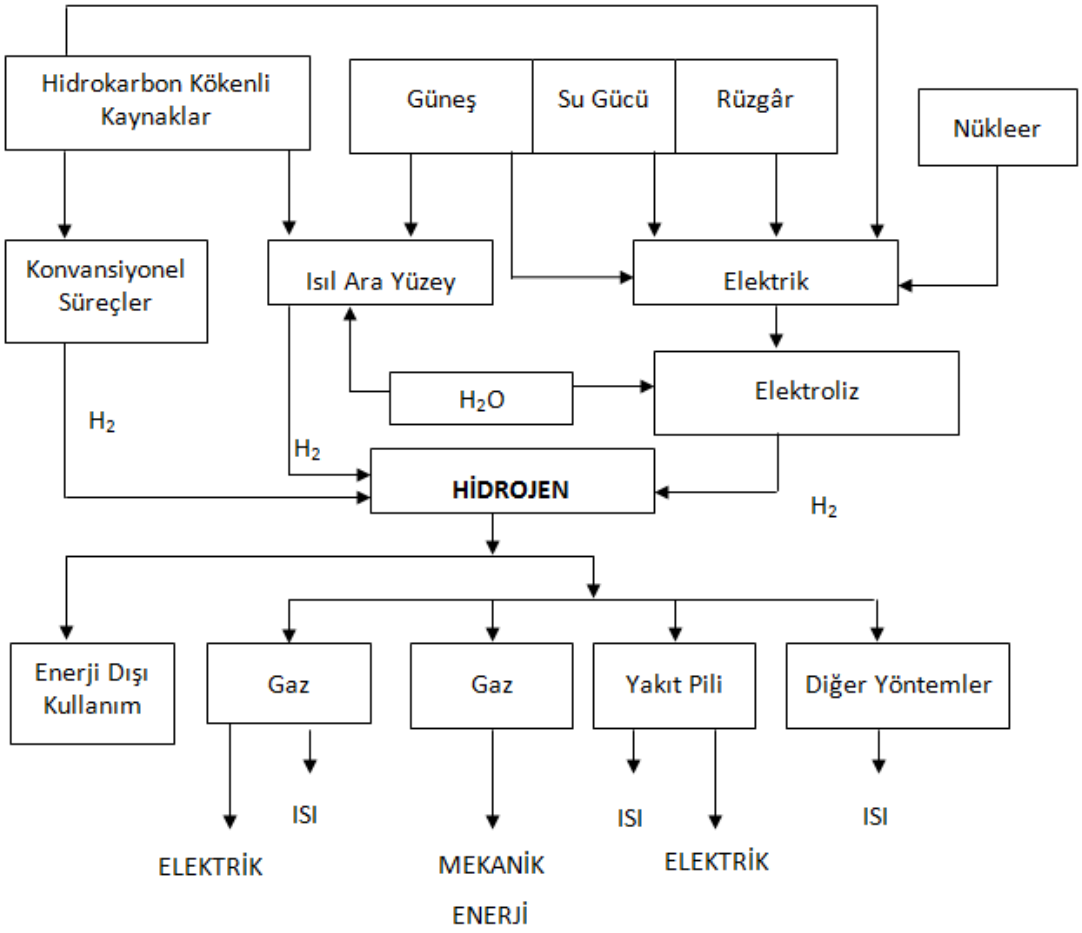
Çizelge 3. 1 Hidrojen kullanım alanları [14]



3.2 Hidrojen Üretimi

Hidrojen, geleneksel olarak hidrokarbonlardan ve sudan üretilmektedir (Çizelge 3. 2). Hidrokarbon bileşiklerinin üretime katkısı % 95 dolaylarında olup bu üretim süreçlerinden karbon dioksit de çıkmakta ve atmosferde sera etkisi yaratmaktadır. Hidrokarbonların tükenebilir oluşu ileride hidrojenin daha ziyade sudan üretilmesini ve üretim teknolojilerinin bu yönde geliştirilmesini gerektirmektedir [17].

Çizelge 3. 2 Birincil kaynaklar ve hidrojen talebi [17]



Hidrojen evrenin en bol elementi olmasına rağmen atmosferdeki derişimi milyonda birden daha da azdır. Hidrojenin çoğu kimyasal bileşiklere bağlıdır. Bu nedenle büyük ölçekli kullanım için hidrojen; bitkiler, su, kömür veya doğal gaz gibi kaynaklardan elde edilmektedir. Elde edilme sırasında önemli miktarda enerji tüketildiğinden, hidrojen enerji kaynağı olmaktan çok bir enerji taşıyıcısı olarak düşünülmektedir. Aslında hidrojen kullanımı sonucunda açığa çıkan enerji üretimi sırasında yatırılan enerjidir. Bu nedenle hidrojenin nasıl üretildiği büyük önem taşımaktadır [18-21].

3.3 Fosil Kaynaklardan Hidrojen Üretimi

3.3.1 Buharla Bozundurma

Hidrokarbonların buhar ile reaksiyonunun genel ifadesi şu şekildedir [19].

$$CxHyOz + \text{buhar} \rightarrow CO_2 + H_2 \quad \Delta H > 0 \tag{3.1}$$

Bu süreçte buhar, hidrojen, karbon monoksit ve karbondioksit üretimi amacıyla katalizör varlığında yakıtla tepkimeye girer. Bu dönüştürücüler uzun süre boyunca yatışkın hal çalışmaları için oldukça uygundur ve oldukça yüksek konsantrasyonlarda (kuru temelde>%70) hidrojen üretebilir. Reformat gazdan su-gaz işleme reaksiyonu, metanlaştırma, amin çözeltilerine CO_2 absorpsiyonu ve basınç salınımlı adsorpsiyon (BSA) gibi çeşitli reaksiyonlar ve temizleme teknikleri ile karbon monoksit ve karbondioksit giderilir. Esas buharla dönüşüm reaksiyonu oldukça endotermiktir ve reaktör tasarımları reaksiyon kinetiğinden çok, ısı transferi ile kısıtlandırılmıştır [22]. Bu yöntemde hidrojence zengin doğalgaz (% 80-85'lik bir payla), metanol ve biyogaz gibi fosil yakıt kaynakları kullanabilmektedir.

Buharla dönüştürme sürecinin aşağıdaki reaksiyon adımları ile açıklanabilir:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO \tag{3.2}$$

Su-gaz değiştirme süreci:

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2 \tag{3.3}$$

Toplam reaksiyon:

$$CH_4 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + CO_2 \tag{3.4}$$

Sonuç olarak, reaktörler ısı değişimini geliştirmek üzere tasarlanmıştır; dolayısıyla büyük ve ağır olmaya yatkındır [23-34].

3.3.2 Kısmi Oksidasyon

Kısmi oksidasyon, temel olarak hidrokarbonların gerekenden az oksijenli ortamda yakılmasıdır. Kısmi oksidasyon işlemcilerinde, yakıt stokiometrik miktarlarda oksijenle tepkime verir. Oksidasyon reaksiyonu ısı üretimi ve yüksek sıcaklıklarla neticelenir:

$$CxHyOz + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2 \quad \Delta H < 0 \tag{3.5}$$

Oksidasyon reaksiyonundan açığa çıkan ısı, gaz sıcaklığını 1000°C üzerine çıkarır. Oksidasyon basamağı katalizör ile ya da katalizsiz şekilde yürütülebilmekle beraber, kısmi oksidasyon genelde katalizörsüz bir işlemdir. Kısmi oksidasyon, katalizör olmadığı için avantajlı olsa da katalizörlü yapılandırma işlemlerine nazaran yüksek sıcaklıklarda (1100-1500°C) çalıştırılmaya ihtiyaç duyulur [19, 35-41]. Reaksiyon için gerekli ısı yakıtın bir kısmının oksidasyonu ile sağlanır. Kısmi oksidasyon tesisleri oksijen elde etmek için hava ayrıştırıcı, büyük su-gaz değiştirici, CO_2 giderici araçlar ve kükürt gibi katı hammaddedeki safsızlıklara bağlı olarak gaz temizleme sistemlerine ihtayaç duymaktadır [41-45].

Metanın kısmi oksidasyonu aşağıdaki tepkimelerle açıklanabilmiştir. Tepkimenin katalitik olmadığı ve toplam tepkimenin ekzotermik süreçle gerçekleştiği ifade edilmiştir [46-58].

Reaksiyon aşamaları;

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \quad (3.6)$$

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 \quad (3.7)$$

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2O \quad (3.8)$$

Toplam reaksiyon;

$$CH_4 + 1/2\ O_2 \rightarrow CO + 2H_2 \quad (3.9)$$

3.3.3 Ototermal Bozundurma

Ototermal bozundurma, katalitik kısmi oksidasyona buhar eklenmesi olarak tanımlanır. Buharla bozundurma ve katalitik kısmi oksidasyon, katalitik bölgede buharla dönüştürme reaksiyonları için gerekli ısıyı üretmede kullanılan termal bir alan içerir. Böylelikle reaktördeki sıcaklık profili termal bölgede tam bir yükseliş ile karakterize edilir ve sıcaklık katalitik bölgede endotermik reaksiyonlara bağlı olarak bir şekilde düşer. Kısmi oksidasyonadan gelen ısı, harici ısı kaynağı ihtiyacını karşılar, sistemi

kolaylaştırır ve başlama süresini kısaltır. Ürün olarak CO, CO_2 ve H_2 olarak çıkmakta olup metandan hidrojen aşağıdaki toplam reaksiyon modeli ile ifade edilir.

$$CH_4 + O_2 + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2 + CO \quad (3.10)$$

Bu sürecin buharla bozundurmadan önemli bir üstünlüğü, kısmi oksidasyondan fazla miktarda hidrojen üretirken oldukça hızlı başlama ve kapama süresine sahiptir. Ototermal bozundurmanın tam anlamıyla çalışması için hem oksijen-yakıt oranının hem de buhar-karbon oranının her zaman uygun bir şekilde kontrol edilmesi gerekir; bu reaksiyon sıcaklığını ve kok oluşumunu önlerken gaz ürün kompozisyonunu kontrol etmek için en önemli parametrelerdir [59-65].

3.4 Yenilenebilir Kaynaklardan Hidrojen Üretimi

Suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi; sudan elektrik akımı geçirerek su moleküllerinin hidrojen ve oksijene ayrılmasını sağlar. Bu süreçte enerji kaybı nispeten azdır ve yaklaşık % 65 enerji verimi elde edilir. Elektroliz mevcut hidrojen pazarında küçük bir paya sahip olsa da, temiz bir süreç olması ve suyun bol bulunması nedeniyle büyük ilgi çekmekte olup; suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi ancak uzun dönemde yaygın olarak kullanılabilecektir [17].

Termokimyasal yöntemler; ile suyun hidrojen ve oksijene ayrılması yüksek enerji gerektiren bir süreçtir. Basit bir uygulaması suyun çok yüksek sıcaklığa (3400 K) ısıtılması ile doğrudan ısıl dönüşümdür. Yüksek sıcaklık gerektiğinden, doğrudan ısıl dönüşüm pratik bir süreç değildir. Kompleks, çok basamaklı süreçler çalışılmaktadır. Ayrıca bir veya daha fazla tepkime basamağının elektrolizi içerdiği hidrit çalışmalar da yapılmaktadır [15].

Fotosüreçler; genellikle güneş ışığını kullanarak su veya biyokütleden hidrojen üreten süreçlerdir ve üç ana kategoriye ayrılır. Bunlardan birincisi olan fotobiyolojik teknikler bazı bakteri, alg ve bitkiler ile fotosentez döngüsüne dayanır. Fotobiyolojik hidrojen üretim verimi sadece % 1- 5 arasındadır. Diğer fotosüreç olan fotokimyasal süreçler, sentetik molekülleri kullanarak doğal fotosentezi taklit eder. Bu teknik sadece % 0.1 verimlidir. Üçüncü fotosüreç olan fotoelektrokimyasal süreçte yarı iletken maddelerin

ışığa maruz kaldığında gerilim farkı yaratması ile suyun hidrojen ve oksijene parçalanmasını sağlar. Günümüzde hidrojen araştırma programlarının çoğu fotosüreçlerden oluşmaktadır.

Radyoliz; bu metotta nükleer reaktörde üretilen yüksek enerjili partiküllerin çarpışması ile su molekülleri parçalanır. Üretilen hidrojen ve oksijen atomları tekrar su oluşturmak üzere çok çabuk bir araya geldikleri için radyolizin verimi % 1 civarındadır.

Solar yöntemlerle hidrojen üretimi; bu yöntemde fotovoltaik hücreler kullanılarak güneş ışığından üretilen elektrik ile su elektroliz edilir. Genellikle solar hidrojen terimi rüzgâr gibi diğer yenilenebilir kaynaklı elektrikle suyun elektrolizinden elde edilen hidrojen için de kullanılmaktadır. Fosil yakıt yerine yenilenebilir enerji kaynağının kullanımı çevresel yararından dolayı oldukça ilgi çekmiştir.

Atık gazların saflaştırılması ile petrol rafinerileri ve bazı kimyasal tesisler gibi birçok endüstrinin atık akımlarında hidrojen derişimi yüksektir. Bu gazların toplanması ve saflaştırılması uygulanır. Atık gazdan elde edilen hidrojen yine endüstride kullanılır. Bu uygulama mevcut hidrojen pazarının önemli bir öğesidir, ancak gelecekte hidrojenin yaygın kullanımında talebi karşılayacak yeterlilikte değildir [15].

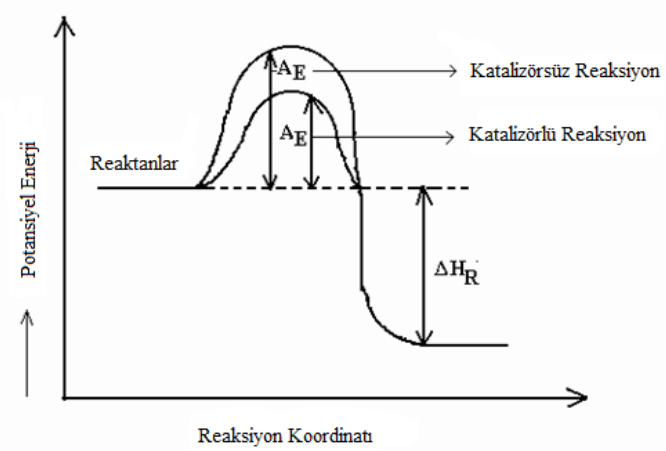
BÖLÜM 4

KATALİZÖRLER

Katalizör bir kimyasal tepkimenin hızını, yokluğunda ulaşılabilecek düzeyden daha yukarılara taşıyan, bunu yaparken geçici olarak reaksiyonun bir parçası haline gelen bir eleman olarak tanımlanır. Bu tanımdaki anahtar sözcük "geçici"dir, araştırmalar katalizörlü bir tepkime başlamadan hemen önce reaktanlar ve katalizörün bir kompleks oluşturduğunu göstermektedir. Kompleksleşme sonucu ürünleri oluşturacak bir ara reaktif meydana gelir, substrat-katalizör kompleksi reaktanlar ve katalizör ile homojen bir şekilde aynı fazda, genellikle sıvı fazda oluşur ancak iki fazın arayüzeyinde olduğu heterojen durumlar da mevcuttur. Heterojen katalizlenmiş tepkimeleri genelde gaz/katı veya sıvı/katı arayüzünde katı bir katalizör sağlar. Sıvı/katı sisteminde gaz fazında bir reaktan bulunduğu katalizörlü tepkimelerde ise faz transfer problemleri ortaya çıkabilmektedir. Katalizörler tepkimelerin yalnızca hızını artırdıkları için termodinamik açıdan uygun olmayan koşullarda reaksiyon gerçekleşmesini sağlayamazlar. Entalpi ve diğer termodinamik faktörler yalnızca reaktan ve ürünlerin fonksiyonudur, bir katalizör varlığı ile modifiye edilemezler. Reaksiyon hızı, aktivasyon enerjisi, faz diyagramının doğası gibi kinetik faktörler ise katalizör varlığından etkilenen karakteristiklerdir [66-68].

Kimyasal reaksiyonun gerçekleşebilmesi için reaktan moleküllerinin kritik aktivasyon enerjisine sahip olması gerekmektedir. Bu enerji Şekil 4.1 'deki gibi gösterilmektedir. Reaktanların ve ürünlerin ortalama potansiyel enerjileri arasında bir enerji bariyeri

bulunmaktadır. Bu teoriye göre katalizörün görevi reaksiyonun gerçekleşebilmesi için aktivasyon enerji bariyerini düşürerek reaksiyonun hızını yükseltmektir [68, 69].



Şekil 4. 1 Katalizörlü reaksiyonların potansiyel enerjisi değişimi [69]

Katalizörler homojen, heterojen ve biyokatalizörler olarak sınıflandırılırlar. Tepkimeye giren maddeler ile katalizör aynı fazda bulunuyorsa, bu tür katalizörlere homojen katalizörler denir. Heterojen katalizörler ise genelde katı ya da karışımdır. Katalizörler genellikle katıdır; reaktanlar ve ürünler sıvı ya da gaz fazındadır. Heterojen katalitik reaksiyonlar, akışkan katı ara yüzeyinde ya da bu ara yüzeye çok yakın noktalarda gerçekleşir [69, 70].

Katalizörlerin uzun süredir kullanımından dolayı ilgili yeterli çalışma bulunmaktadır. Fakat yirmi yıldan öncesine dayanan bu çalışmalar daha çok büyük boyutta katalizörler için yapılmıştır ve bu boyutlarda daha çok ısı transferi, kütle transferi ve reaksiyonlar incelenirken daha düşük boyutlarda tanecik boyutu ve geometrisinden kuantum yapısına kadar boyuta göre inceleme derinleştirilebilir. Araştırmaların bu kadar derinleşmesi ile önceleri deneme yanılma ile yapılan optimizasyon işlemleri daha analitik bir yaklaşım ile yapılmakta ve araştırmaların katkıları gözardı edilemeyecek boyutlara ulaşmaktadır. Boyut sınıflandırması kavramı bu tip ihtiyaçlardan dolayı doğmuştur. Temel olarak kabul gören üç boyut vardır; makro boyut (reaktör seviyesinde, 10 mm-10 m arasındaki reaktör çapları için), mini ve mikro boyut (partikül boyutu seviyesinde, 3 mm-10 nm arasında), nano seviye (katalizör aktif kısmı ve atom yapısı boyutunda, atom seviyesinden birkaç nm arasında). Bu boyutların odaklandıkları kısımlar Çizelge 4. 1'deki gibidir [71, 72].

Çizelge 4. 1 Farklı boyutlarda katalizör dizaynı ve mühendisliği [72]

BOYUT	**AMAÇ**	**MATERYAL YAKLAŞIMI**	**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ YAKLAŞIMI**
MAKRO SEVİYE	Tüm dönüşüm performası: ürün, verim, ömür	Katalizör yatak yapısı, paket yapısı, bağ koparma gücü, yıpranma	Hidrodinamikler ve basınç düşüşü, yığın kütle ve ısı transferi, reaktör modeli
MİNİ MİKRO SEVİYE	Kullanıldığı reaksiyonda etkinlik faktörü	Katalizör şekli ve formu, katalizör dağılımı, gözenek boyutu ve dağılımı	Gözenek difüzyon kütle transferi, reaksiyon kinetikleri
NANO SEVİYE	İç katalitik aktivite ve seçicilik	Katalizör komposizyonu, aktiv yapı veya konfigürasyon	Kuantum kimyası hesaplama, moleküler reaksiyon dinamikleri ve yeni bilimler

Katalizör seçiminde yukarıdan aşağı ve aşağından yukarı olmak üzere iki yaklaşım göz önüne alınabilir. Yukarıdan aşağıya yaklaşımda çok boyutlu yaklaşımın sayesinde katalizör kompozisyonu ve reaktör/reaksiyonla ilişkisi temel alınır. Pilot tesis ve araştırma laboratuarlarında daha çok benimsenen yaklaşımda katalizör aktivitesi ve seçiciliği hakkında olgular elde edilebilir ve daha çok belli katalizörü olan operasyonu iyileştirme ve inceleme üzerine kuruludur. Aşağıdan yukarı yaklaşımda ise yola çıkış noktası katalizör olup, seçiciliği ve etkinliği belirli yapısı bilinen olan katalizör kullanılarak ürün eldesi üzerine gidilir. Teknolojideki gelişmelerin büyük bir ivme kazandığı çağımızda katalizörlerde büyük gelişim ve ilerleme göstermiştir fakat katalizör yapısı ve kompozisyonu hakkında hale bilinmeyen pek çok şey vardır. Özellikle katı katalizörlerde tek bir taneden oluşan katalizör ile homojen veya büyük kristalin bir katalizörün etkinlikleri arasında büyük farklar vardır. Bu yüzden nano boyutta materyal

hazırlama ve karakterizasyon araştırmaların ilerlemesi ve boyut atlaması doğrultusunda kaçınılmaz olmuştur. Bu amaçla moleküler reaksiyon dinamikleri ve kuantum kimyası hesapları araç olarak kullanılarak reaktör ve partikül boyutunda katalizör araştırma ve geliştirme çalışmaları sürdürülmektedir

4.1 Katalizör Hazırlama Yöntemleri

Katalizör hazırlama kompleks bir çalışma alanıdır. Katı hal reaksiyonları, birlikte çöktürme, emdirme, sol-jel prosesi, hidrotermal sentez, püskürterek kurutma ve dondurarak kurutma belli başlı yöntemlerdendir.

4.1.1 Katı-Hal Reaksiyonları

Katı-hal reaksiyonları kompleks metal oksitlerin hazırlanması için en basit hazırlama tekniklerindir. Yöntem farklı katı bileşikler arasındaki katı-hal reaksiyonları temeline dayanır. Temel olarak metal oksitlerde bulunan farklı metalleri içeren bileşikler karıştırılır ve katı-hal reaksiyonlarının meydana gelebileceği bir sıcaklığa ısıtılır. Metal içeren bileşikler saf metal oksitler olabileceği gibi metal tuzları şeklinde de olabilmektedir. Atomik ölçekte bir karışım elde etmedeki zorluk genellikle düşük yüzey alanlı malzemeler meydana getirmesi ve bazı durumlarda saf kristal fazlarını elde edilmesi zor olabilir. Bununla birlikte hazırlama kolaylığından dolayı seramik maddelerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılır [70].

4.1.2 Birlikte Çöktürme Yöntemi

Sıvı bir çözeltiden katı elde etme yöntemi olarak tanımlanan çöktürme yöntemi en çok tercih edilen yöntemlerden biridir. Tek bileşenli, destekli ya da çok bileşenli katalizörler hazırlanabilmesine olanak sağlayan bu yöntem metal veya bileşiklerin çözeltilerinin karıştırma yardımıyla hidroksit ve/veya karbonatları şeklinde çöktürülmesi esasına dayanmaktadır. Başlangıç maddelerini seçmede en büyük etken bulunabilme ve suda çözünme özellikleridir. Halojenler genellikle zehirleyici etkilere sahiptir, sülfatlar ise sülfitlere dönüşerek metal katalizörleri zehirleyebilirler. Bu nedenle metal nitratlar

tercih edilir. Bu maddeler hem ucuz hem de suda çözünürlükleri yüksek olan kimyasal maddelerdir.

İki ya da daha fazla bileşene sahip katalizörlerin çöktürme yöntemiyle hazırlanması "sıra ile çöktürme" ya da "birlikte çöktürme" şeklindedir. Birlikte çöktürme yönteminde oluşan kristallerin boyutları, sıra ile çöktürme yöntemiyle hazırlananlara göre daha küçük olmaktadır. Bir kristal katının çökmesi üç adımda gerçekleşmektedir:

- Aşırı doyma
- Çekirdek oluşumu
- Büyüme

İlk adımda sistem kararsız yapıdadır. Çökme küçük etkiler sonucu oluşur. Sıcaklık değişimi ya da çözücü buharlaşması gibi fiziksel işlemlerle veya asit-baz eklenmesi gibi kimyasal işlemlerle aşırı doygunluğa ulaşır. Katı fazın oluşumu ise ikinci ve üçüncü adımda gerçekleşir. Eğer ilk adımda aşırı doygunluk yüksekse, büyüme de o kadar hızlı gerçekleşir. Bu da çok sayıda küçük taneciklerin oluşumuna neden olmaktadır.

Sıcaklık, karıştırma şekli ve hızı, başlangıç maddelerinin eklenme şekli ve hızı, çözeltilerin iyonik konsantrasyonu ve pH çöktürmeyi etkileyen başlıca etmenlerdir. Çöktürme yöntemi ile katalizör parçacıkları arasında kararlı bir yapı oluşmaktadır. Ayrıca tanecik boyutunun istenen büyüklerde oluşumunun sağlanması yanında gözenek boyutunun ve dağılımının daha fazla kontrol edilebilmesi bakımından avantaj sağlamaktadır.

Çöktürme işleminden sonra sırasıyla süzme, yıkama, kurutma, şekil verme ve ısıtma işlemleri uygulanmaktadır. Süzme işlemi ile katı faz ile sıvı faz birbirinden ayrılır. Yıkama ile istenmeyen ve hiçbir faydası olmayan iyonik ve moleküler çözeltilerin yok edilmesi, çökelme sonunda katı üzerinde mevcut olan ya da katı içine karışmış olan iyonların ya da adsorplanmış moleküllerin desorpsiyonu ve istenmeyen iyonların kalsinasyon ile ayrılabilecek diğer iyonlara değişimi gerçekleşmektedir. Kalsinasyon işlemi ise gözenek boyut dağılımında değişiklik, etkin faz oluşumu, mekanik özelliklerin dengelenmesi, oksit yapıların oluşması amacıyla kırma ve eleme işleminden önce veya sonra tepkime sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda yapılmaktadır [67].

4.1.3 Emdirme Yöntemi

Bu yöntemin temel prensibi aktif bileşenin çözeltisinin destek materyal üzerine emdirilmesidir. Özellikle aktif bileşeni pahalı olan katalizörler bu şekilde hazırlanmaktadır. Emdirme işleminden sonra katalizörler kurutulur ve ısıtma ile metal tuzları ve oksitleri olarak ayrılır. Daha sonra bunlar N_2 ile seyreltilmiş H_2 akımı altında ya da CO ile metallere indirgenirler. Bazı durumlarda indirgeme işlemi prosese başlamadan önce yapılmaktadır. Fakat bu durumda sıcaklık kontrolü problemi yaşanabilmektedir.

Emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörler, çöktürme ile hazırlanmış katalizörlere göre yüzey alanlarının daha geniş olması ve gözenek yapılarından dolayı daha avantajlıdır. Üretim şartlarına bağlı olarak aktif komponentin seçimli adsorpsiyonu desteğin dış veya iç yüzeyinde meydana gelir. Sonuç olarak katalizör üzerinde düzenli olmayan bir dağılım oluştururlar [66, 70].

4.1.4 Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel prosesi, kompozit, film, elyaf, cam, seramik ve kaplama maddeleri ve anorganik-organik polimerlerin hazırlanması için uygulanan bir çözelti prosesidir. Sol-jel prosesi bir sıvı “sol” sisteminin bir katı “jel” sistemine geçişini içerir. Sol, sıvı faz içerisinde birkaç yüz nm büyüklükteki katı partiküllerin asılı kalmasıyla oluşur. Katı makromoleküllerin çözücü içine daldırılmasıyla, yeni faz içinde (jel) tanecikler yoğunlaşır. Başka bir ifadeyle sol-jel prosesi; sıvı faz içerisinde nm büyüklüğünde katı makro moleküller veya partiküllerin asılı bulunduğu koloidal çözelti yani “sol” üzerinden, iki fazlı “jel” konumuna dönmeyi içerir. Jelin 25-100°C gibi düşük sıcaklıklarda kurutulmasıyla gözenekli katı yapının (xerogel) da elde edilmesi mümkündür. Kurutma yöntemine bağlı olarak bir kuru jel (xerogel) veya bir gözenekli jel (aerogel) oluşabilir. Hava ortamında kurutma yapılırsa xerogel oluşur ve bu durumda gözenekli precursor jel sistemi çöker. Kurutmadan sonra ise aerogel oluşur ve oluşan aerogel’de precursor jelinin özellikleri korunur. Böylelikle yüksek yüzey alanlı ve daha gözenekli materyaller elde edilir. Sol-jel malzemelerine duyulan ilgi sadece onların fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı değil, aynı zamanda koloidal

durumunun malzeme üretmede sağladığı kolaylıklardan dolayıdır. Yeni özelliklere sahip maddelerin hazırlanması için yoğun bir şekilde kullanılan sol-jel prosesinin çalışma prensibi birkaç basamaktan oluşmaktadır:

- Düşük viskoziteye sahip metal türevli (anorganik-organik) çıkış maddelerinin uygun bir çözücüde çözülmesi ile homojen çözeltilerinin hazırlanması,
- Gerekli maddelerin eklenmesiyle, kimyasal homojenliği sağlamak için sol oluşturulması,
- Sol üzerinden kondenzasyon reaksiyonları oluşturularak karışımın jel durumuna geçirilmesi,
- Bu jelin uygun ısıl işlemlerden geçirilmesiyle tasarlanan malzemeye ulaşılması.

Sol-jel prosesi çöktürme ve emdirme gibi proseslerle karşılaştırıldığında öne çıkan avantajları aşağıdaki gibidir:

- Reaksiyonlar basit düzeneklerde gerçekleştirilir.
- Reaksiyonlar atmosferik ortamda gerçekleştirilir.
- Reaksiyonlar düşük sıcaklıklarda (oda sıcaklığında) gerçekleştirilir.
- Çıkış maddelerinin sıvı çözeltileri kullanılarak moleküler seviyede homojenleşme sağlanmaktadır.
- Reaksiyonların akışı üzerinde etkili olan parametrelerin (çözücü, sıcaklık, v.b.) kontrol edilmesi ile elde edilecek ürünün özellikleri kontrol altına alınabilir.
- Bu proses ile çok bileşenli homojen sistemler hazırlanabilmektedir.
- Jellerin kontrollü ısıtılması, gözenekleri kontrol edilebilen seramik ve kristal olmayan çok ince tanecikli katıların oluşmasını sağlar.
- Bu prosesle hazırlanan ürünler hem ekonomiktir hem de uygulama alanları çoktur.
- Sol-jel prosesinde kullanılacak başlangıç maddelerinin yeterli oranda reaktif olmaları ve tepkime ortamında kolay çözünmeleri beklenmektedir. Bu

maddelerden bazıları asetatlar, nitratlar, formiyatlar, oksitler, hidroksitler, aminler ve alkoksitlerdir [73].

4.2 Destekli Katalizörler

Destekli katalizörler heterojen katalizörlerin en geniş grubunu oluştururlar ve ekonomik değerleri yüksektir. Rafineri teknolojisinde ve kimya endüstrisinde oldukça fazla kullanım alanına sahiptirler. Destekli katalizörler seramik ve metal oksitler içeren ve katalitik olarak aktif materyallerden oluşurlar. Bu katalizörler granül, pellet, ekstrude edilmiş ve halka şeklinde olabilirler. Destekler yalnız başına iken katalitik aktivitesi olmayan inert maddeler olup aktif fazın bir dağıtım etkenidir. Katalitik aktivite üzerindeki etkileri reaksiyona ve reaksiyon şartlarına bağlıdır. Özellikle zayıf katalizörlerde mekanik gücü iyileştirmek için kullanılırlar. Destekler aynı zamanda aktif yapının kararlılığının da artmasına yardım ederler. Destekli oksit katalizörler genellikle birlikte çöktürme veya emdirme yöntemi ile hazırlanırlar. Tipik katalizör desteklerine örnek olarak alüminyum oksitler, silika jel, MgO, TiO_2, ZrO_2, alüminyum silikatlar, zeolitler, aktif karbon ve seramikleri verilebilir. TiO_2 içerikli desteler daha sınırlı kullanım alanına, MgO zayıf dirence sahiptirler. ZnO indirgenme eğilimine sahip olup istenmeyen reaksiyonların meydana gelmesine neden olur. Bununla beraber, ZrO_2 yüksek maliyetli olup yüksek sıcaklıklarda kararlıdır. Katalizör desteğinin temel işlevi:

- Aktif komponentin yüzey alanını arttırmak,
- Katalizörün mekanik direncini arttırmak,
- Yeni aktif siteler oluşturarak katalizöre polifonksiyonel özellik kazandırmak,
- Katalizörün ısı değişim kapasitesini arttırmak,
- Küçük partikül hacmine sahip metal komponentleri stabilize etmek

olarak sıralanabilir [74-80].

BÖLÜM 5

METANIN KISMİ YANMASI İLE HİDROJEN ÜRETİMİ

Metanın oksijen ile kısmi yanma ana reaksiyonu (R1) beraberinde, metanın tam yanması (R2) ile R3 ve R4 olarak gösterilen yan reaksiyonlar ile birlikte gerçekleşmektedir (Çizelge 5.1).

Çizelge 5. 1 Metanın kısmi yanma ve yan reaksiyonları [81]

REAKSİYONLAR		**ΔH (kJ/mol)**
R1	$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2.H_2$	- 35.59
R2	$CH_4 + 2.O_2 \rightarrow CO_2 + 2.H_2O$	-802.0
R3	$CH_4 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO + 2.H_2O$	-519.33
R4	$CH_4 + O_2 \rightarrow CO_2 + 2.H_2$	-318.66

Çizelge 5.1'de R1 ile gösterilen reaksiyon metanın kısmı yanma reaksiyonudur, sentez gazı (CO + H_2) oluşturur ve ana reaksiyon adımıdır. Diğer reaksiyonlar ekzotermik olarak gelişirler ve CO_2 ile H_2O oluşturan yan reaksiyonlardır. R2 metanın tam yanma reaksiyonu, R3 yan reaksiyon ise CO'nun seçimliliğini arttırırken H_2'nin seçimliliğini azaltır. R4 yan reaksiyon ise H_2'nin seçimliliğini arttırırken CO'nun seçimliliğini azaltmaktadır [82, 83].

Bu reaksiyonlarda;

CH_4 dönüşümü : $x_{CH4}(\%) = \frac{(F_{CO} + F_{CO2})}{(F_{CO} + F_{CO2} + F_{CH4})} .100$ (5.1)

H_2 seçimliliği : $S_{H2}(\%) = \frac{(F_{H2})}{2.(F_{CO} + F_{CO2})} .100$ (5.2)

CO seçimliliği : $S_{CO}(\%) = \frac{(F_{CO})}{(F_{CO} + F_{CO2})} .100$ (5.3)

H_2 /CO oranı : $\frac{H2}{CO} = \frac{F_{H2}}{F_{CO}} = \frac{2.S_{H2}}{S_{CO}}$ (5.4)

olarak ifade edilmektedir.

Bu dört reaksiyon gerçekleşme oranı (R1, R2, R3 ve R4) ve gaz fazdaki üç ürünün mol oranları arasındaki ilişki aşağıdaki stokiometri ile açıklanabilir:

H_2 / CO > 2 ise, kısmi yanma prosesi (R1) , (R2) ve (R4) numaralı reaksiyonlara göre olmaktadır.

$$R1\ (\%) = \frac{F_{CO}}{(F_{CO} + F_{CO2})}.100 = S_{CO} \quad (5.5)$$

$$R2\ (\%) = \frac{(F_{CO} + F_{CO2} - F_{H2}/2)}{(F_{CO} + F_{CO2})}.100 = 100 - S_{H2} \quad (5.6)$$

$$R4\ (\%) = \frac{(F_{H2}/2 - F_{CO})}{(F_{CO} + F_{CO2})}.100 = S_{H2} - S_{CO} \quad (5.7)$$

H_2 / CO < 2 ise, kısmi yanma prosesi (R1) , (R2) ve (R3) numaralı reaksiyonlara göre olmaktadır [81].

$$R1\ (\%) = \frac{F_{H2}}{2(F_{CO} + F_{CO2})}.100 = S_{H2} \quad (5.8)$$

$$R2\ (\%) = \frac{(F_{CO2})}{(F_{CO} + F_{CO2})}.100 = 100 - S_{CO} \quad (5.9)$$

$$R3\ (\%) = \frac{(F_{CO} - F_{H2}/2)}{(F_{CO} + F_{CO2})}.100 = S_{CO} - S_{H2} \quad (5.10)$$

Günümüzde katalitik olarak hidrojen üretebilen yakıt işlemcilerin hem seyir hali hem de yerleşik uygulamalarda kullanımının yaygınlaşabilmesi için çözülmesi gereken en önemli nokta mevcut yakıt alt yapısıyla eş güdümlü olarak çalışabilmeleridir [33, 84-87]. Metan (doğalgaz) gibi hazır ve kolay temin edilebilen yakıtların, konvensiyonel yakma sistemlerine göre birim enerji başına daha düşük emisyon değerleriyle hidrojen üretilmesi için kullanılacak katalitik işlemcilerin optimizasyonu zorunludur [88-93]. Son

yıllarda katalitik hidrojen üretim süreçinde özellikle katalizörlerin geliştirilmesi ve optimum çalışma koşullarının belirlenmesine yönelik çalışmalara odaklanılmıştır.

Hidrojen üretimi amacıyla metanın kısmi oksidasyonu için Ce-Ni_xO_y katalizörleri çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır. 600 °C'de % 75 metan dönüşümü ve % 52 hidrojen seçimliliği elde edilirken 200 °C'de gerçekleştirilen kinetik testlerde % 70 metan dönüşümü ve % 49 hidrojen seçimliliği edilmiştir [88].

Metanın kısmi oksidasyonu için Al_2O_3 destek üzerine emdirme yöntemi ile nikel ve bakır içeren farklı bileşimlerde katalizörler hazırlanmış ve O_2/CH_4 oranı 2 olarak katalitik tesltleri yapılşmıştır. 300 °C'de gerçekleştirlen denemelerde % 50 metan dönüşümü Ni(% 5)Cu(% 5)/Al_2O_3 katalizörü ile gerçekleştirmiştir [94].

Pt–CeO_2 içerikli NiO/ Al_2O_3 katalizör ile yapılan metanın kısmi oksidayonu çalışmasında O_2/CH_4 oranı 0.5 ve 800 °C reaksiyon koşullarında hidrojen derişimi % 40'a iken, boşluk hızı 320 l/h/g.kat olduğu durumda bu değer % 74'e ulaşmıştır. Aynı koşullarda katalizörün hidrojen seçimliliği ise % 87 olarak bulunmuştur [95].

Metandan hidrojen üretimi için emdirme yöntemi ile hazırlanan %3 (Ni+Co) içerikli ve $CaAl_2O_4/Al_2O_3$ destekli katalizörler ile yapılan çalışmalarda (% 2 Ni + % 1 Co) $CaAl_2O_4/Al_2O_3$ katalizörü en yüksek aktiviteyi göstermiş ve 800 °C'de % 97 lik metan dönüşümü ve % 97'lik hidrojen seçimliliği değerlerine ulaşılmıştır [96].

Ticari olarak temin edilen α-Al_2O_3 üzerine emdirme yöntemi ile Ni/α-Al_2O_3 ile NiSn/α-Al_2O_3, NiMn/α-Al_2O_3 ve NiMo/α-Al_2O_3 katalizörleri hazırlanarak kısmi oksidasyon ile metandan hidrojen üretimi çalışmaları yapılmıştır. 800 °C de yapılan katalitik aktivite testleri sonucunda NiMo/α-Al2O3 bimetalik katalizörü % 90.6 metan dönüşümü ve %93.9 hidrojen seçimliliği ile en aktif katalizör olarak ön plana çıkmıştır [97].

Hidrojen üretimi amacıyla metanın buharla bozundurulması ticari olarak temin edilmiş olan Ni_3Al (Ni-%25) katalizörü varlığında incelenmiştir. 873 – 1223 K sıcaklık aralığında H_2O/CH_4 oranı 3 olacak şekilde atmosferik koşullarda aktivasyon denemeleri gerçekleştirilmişitir. 873 K altındaki kayda değer bir dönüşüm elde edilememiştir. % 95 metan dönüşümü 1073 K sıcaklığında sağlanmıştır [98].

Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan Gd_2O_3 katkılı ve Ce_2O_3 destekli Ni katalizörü kullanılarak metanın buharla bozundurulması ile hidrojen üretim süreci incelenmiştir. Ni içeriğinin %5 olduğu durumda en yüksek verimli hidrojen üretimi ve CO_2 dönüşümü sağlandığı belirlenmiştir. Katalizördeki Ni oranının artması metan dönüşüm verimini değiştirmediği ve hidrojen üretimin veriminde azda olsa bir düşmeye neden olduğu belirlenmiştir [99].

Metanın buharla bozundurulmasının incelendiği diğer bir çalışmada, çöktürme yöntemi ile hazırlanan Co/γ-Al_2O_3 yapısına % 0.3'lük olacak şekilde Pt, Ru, Ir ve Pd metalleri eklenerek dört farklı katalizör hazırlanmıştır. 750°C'de atmosferik koşullarda buhar: metan oranı 4 olacak şekilde katalitik testleri yapılarak hidrojen üretimi incelenmiş ve metan dönüşümü %50-60 aralığında olduğu belirlenmiştir [89].

Ce-Ni-SiO_2-Al_2O_3 katalizörü metanın buharla bozundurulması süreçinde kullanımı incelenmiştir. 800 °C'de su buharı: metan oranı 1.3 iken %90'lık metan dönüşümü elde edilmiştir. Ek olarak Ce içermeyen katalizörün aktivitesi incelenmiş olup metan dönüşümünün %80'in altında olduğu belirlenmiştir [100].

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Metal-Oksit Katalizörlerin Hazırlamada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tez çalışması kapsamında farklı kompozisyonlarda metan gazından hidrojen üretim amacıyla 24 adet metal-oksit katalizörleri üç farklı yöntemi kullanılarak hazırlanmışlardır. Metal-oksit katalizörlerin hazırlamasında kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 6.1'de verilmektedir.

Çizelge 6. 1 Metal-oksit katalizörlerin hazırlamada kullanılan kimyasal maddeler

ADI	FORMÜLÜ	SAFLIK (%)	MARKASI
Alüminyum nitrat nonahidrat	$Al(NO_3)_3.9H_2O$	≥99	Merck
Ruthenyum(III)klorit hidrat	$RuCl_3.xH2O$	≥99	Merck
Amonyum heptamolibdat	$(NH_4)_6.Mo_7O_{24}$	99	Reidel-De Haen
Nikel(II) nitrat hegzahidrat	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	≥99	Carlo Erba
Kobalt(II) nitrat hegzahidrat	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	≥99	Carlo Erba
Amonyum karbonat	$(NH_4)_2CO_3$	≥99	Carlo Erba
Sitrik asit monohidrat	$C_6H_8O_7.H_2O$	≥99	Carlo Erba
Amonyum hidroksit çözeltisi	NH_4OH	26	Reidel-De Haen

6.2 Hidrojen Üretiminde Kullanılan Gazlar

Metandan hidrojen üretimi ve katalitik aktivite sırasında kullanılan gazlar Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6. 2 Hidrojen üretimi ve performs testlerinde kullanılan gazlar

GAZ	SAFLIK (%)	MARKASI
Yüksek saflıkta metan	≥99.500	HABAŞ
Yüksek saflıkta oksijen	≥99.990	HABAŞ
Yüksek saflıkta azot	99.999	HABAŞ
Yüksek saflıkta hidrojen	≥99.999	HABAŞ

6.3 Enstrümantal Analiz Cihazları

6.3.1 X-Işını Difraktometresi (XRD)

Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin ve elde edilen ürünlerin kristal özellikleri, X ışınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde CuKα tüpünde üretildiği Philips Panalytical X'Pert Pro XRD cihazıyla incelenmiştir. Toz haldeki numuneler alüminyum numune kabına boşaltılmış ve düz bir yüzey elde edilmesine dikkat edilerek analiz için hazırlanmıştır. 0.01° adım sayısında ve 1.2 sn tarama zamanında XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.

6.3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Deneysel çalışmalarda elde edilen ürünlerin mikro yapıları CamScan Apollo300 FEGSEM model SEM cihazı ile incelenmiştir. Ürün kristalleri, yapışkan bant yardımıyla cihazın örnek kabına sabitlenmiş ve Au/Pd ile kaplanarak iletken hale getirildikten sonra analiz için hazır hale getirilmiştir.

6.3.3 X-Işınları Floresans Spekrometresi (XRF)

Numunelerin majör ve eser element dağılımları XRF analiz tekniği kullanılarak belirlenmiştir (Panalytical Minapal 4). Toz haldeki numuneler numune kabına boşaltılıp Ca-U elementleri aralığında analiz edilmişlerdir. Her numune 3 kez analiz edilmiş ve ortalama sonuçlar rapor edilmiştir.

6.3.4 Yüzey Alanı Analiz Cihazı (BET)

Numunelerin BET yüzey alanları, yüzey alanı analiz (Quantachrome, Nova 400 Autosorb-1) cihazında belirlenmiştir. 300°C'de gaz giderme işleminden sonra numunelerin çok noktalı BET yüzey alanları ölçülmüştür. Analizler iki kez tekrarlanmış ve ortalama değerleri verilmiştir.

6.3.5 Indüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektroksopisi (ICP-OES)

Geliştirilen katalizörlerin elementel analizleri ICP-OES cihazı (Perkin Elmer, Optima 2100 DV) ile belirlenmiştir. Toz numuneler hidroklorik asit/ nitrik asit / hidroflorik asit / fosforik asit ($HCl/HNO_3/HF/H_3PO_4$) çözeltisi karışımında mikrodalga sisteminde çözümlendirilerek analize hazır hale getirilmişlerdir. Numuneler 3 kez analiz edilmiş ve ortalama sonuçlar rapor edilmiştir.

6.4 Hidrojen Üretim ve Katalizör Performans Test Sistemi

Geliştirilen katalizörlerin, metandan hidrojen üretimi amacıyla gaz analizleri ve performans testleri, TÜBİTAK-MAM Enerji Enstitüsü'nde bulunan HyGear-Hexion marka katalitik yakıt işlemci düzeneği ve buna bağlı Agilent 6890 gaz kromotografisi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.1). Gaz kromotografi cihazı analiz öncesi, besleme ve ürün bileşenlerine uygun sertifikalı standart gaz karışımı ile kalibre edilerek gaz analizi için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 6. 1 Katalizör performans test sistemi

6.5 Laboratuar Malzemeleri

Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm cam malzemeler, teraziler, elekler, vb. laboratuar araç ve gereçleri yetkinliği olan bir firma tarafından kalibre edilmişlerdir.

6.6 Deneysel Yöntem

Metan'dan hidrojen üretimi amacıyla farklı kompozisyonlarda 24 adet metal-oksit katalizörleri üç farklı yöntemi kullanılarak hazırlanmışlardır. Deneysel çalışmalar "Metal-Oksit Toz Katalizörlerin Hazırlanması", "Seramik Destekli Metal-Oksit Katalizörlerin Hazırlanması" ve "Metandan Katalitik Hidrojen Üretimi" olmak üzere üç ana başlık altında incelenmiştir.

6.6.1 Metal-Oksit Toz Katalizörlerin Hazırlanması

Metal-oksit toz katalizörlerin hazırlanmasında sol-gel ve çöktürme olmak üzere iki farklı yöntem uygulanmıştır.

6.6.1.1 Sol-jel Yöntemi ile Metal Oksit Katalizörlerin Hazırlanması

Sol-jel yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde başlangıç maddeleri olarak alüminyum nitrat nonahidrat, kobalt nitrat hegzahidrat, nikel nitrat hegzahidrat ve amonyum heptamolibdat; çözelti içinde kompleksleştirme ajanı olarak da sitrik asit ve jel oluşturarak çözelti içindeki asidik kökleri nötralleştirerek metal iyonlarının serbest kalması içinde amonyum karbonat ve amonyak çözeltileri kullanılarak yapılan denemeler sonucu jel oluşumunun pH'nın 6'ya ayarlandığı çözeltilerde olduğu görülmüştür. Çözeltilerin hazırlanması ve pH'nın ayarlanmasını takiben; döner buharlaştırıcıda ve 80 °C'lik su banyosunda çözeltinin fazla suyu uzaklaştırılmış ve yaklaşık 90 dakikada sonunda jel kıvamında bir kompleks elde edilmiştir. Elde edilen jel karışımları 120°C'de etüvde gece boyunca kurutularak toz haline getirilmiştir. Toz karışımı porselen krozeler içerisinde 800 °C' de 5 saat süreyle kalsine edilerek organik ve uçucu inorganiklerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Sol-jel yöntemi ile hazırlanan metal-oksit toz katalizörler MT olarak kodlanmış olup kompozisyonları Çizelge 6.3'te verilmektedir.

Çizelge 6. 3 MT serisi katalizörleri ve kompozisyonları

NUMUNE KODU	KATALİZÖR	BİLEŞİM (% ağ.)
MT-1	$Co/\gamma\text{-}Al_2O_3$	16.67/83.33
MT-2	$Co\text{-}Mo/\gamma\text{-}Al_2O_3$	14.29-14.29/71.43
MT-3	$Ni/\gamma\text{-}Al_2O_3$	16.67/83.33
MT-4	$Ni\text{-}Mo/\gamma\text{-}Al_2O_3$	14.29-14.29/71.43
MT-5	$Ni\text{-}Co/\gamma\text{-}Al_2O_3$	8.33-8.33/83.33
MT-6	$Ni\text{-}Co\text{-}Mo/\gamma\text{-}Al_2O_3$	7.15-7.15-14.29 / 71.43

6.6.1.2 Çöktürme Yöntemi ile Metal Oksit Katalizörlerin Hazırlanması

Bir önceki bölümde sol gel yöntemi üretilmiş olan katalizörlerden $Co/\gamma\text{-}Al_2O_3$, $Co\text{-}Mo/\gamma\text{-}Al_2O_3$, $Ni/\gamma\text{-}Al_2O_3$, $Ni\text{-}Mo/\gamma\text{-}Al_2O_3$, $Ni\text{-}Co/\gamma\text{-}Al_2O_3$ ve $Ni\text{-}Co\text{-}Mo/\gamma\text{-}Al_2O_3$ kompozisyonlu ve

karakterizasyon testleri (XRD, BET, SEM) tamamlanmış numunelere üzerine çöktürme yöntemi ile değerli metalin kaplanması yapılmıştır.

Bu amaçla daha önceden hazırlanmış olan katalizör numuneleri nitrik asit çözeltisi içinde karıştırılarak asidik bir süspansiyon hazırlanmıştır. Daha sonra bu karışıma son kompozisyondaki değerli metal içeriği en fazla % 1 olacak miktarda ruthenyum klorit hidrat çözeltisi 80 °C'deki süspansiyona damla damla eklenmiştir. Karışımdaki asidik köklerin nötralleştirilmesi ve metal iyonlarının serbest kalarak toz yüzey üzerinde çökebilmesi için amonyum karbonat ile pH değeri 6'ya ayarlanmıştır. Karışımdaki fazla su manyetik karıştırıcı üzerinde buharlaştırılır ve elde edilen karışım etüvde 120 °C 'de kurutulmuştur.

Bu işlem neticesinde elde edilen toz karışımı porselen krozeler içerinde ve 2.5 °C /dak ısıtma hızı ile 800 °C'de kalsine edilerek katalizör numuneleri hazırlanmıştır. Çöktürme yöntemi ile metal-oksit toz katalizörleri MR olarak kodlanmış olup kompozisyonları Çizelge 6.4'de verilmektedir.

Çizelge 6. 4 MR serisi katalizörleri ve kompozisyonları

NUMUNE KODU	**KATALİZÖR**	**BİLEŞİM (% ağ.)**
MR-1	Ru-Co/γ-Al_2O_3	0.83-16.53/82.64
MR-2	Ru-Co-Mo/γ-Al_2O_3	0.71-14.18-14.18/70.92
MR-3	Ru-Ni/γ-Al_2O_3	0.83-16.53/82.64
MR-4	Ru-Ni-Mo/γ-Al_2O_3	0.71-14.18-14.18/70.92
MR-5	Ru-Ni-Co/γ-Al_2O_3	0.83-8.26-8.26/82.64
MR-6	Ru-Ni-Co-Mo/γ-Al_2O_3	0.71-7.09-7.09-14.18/70.92

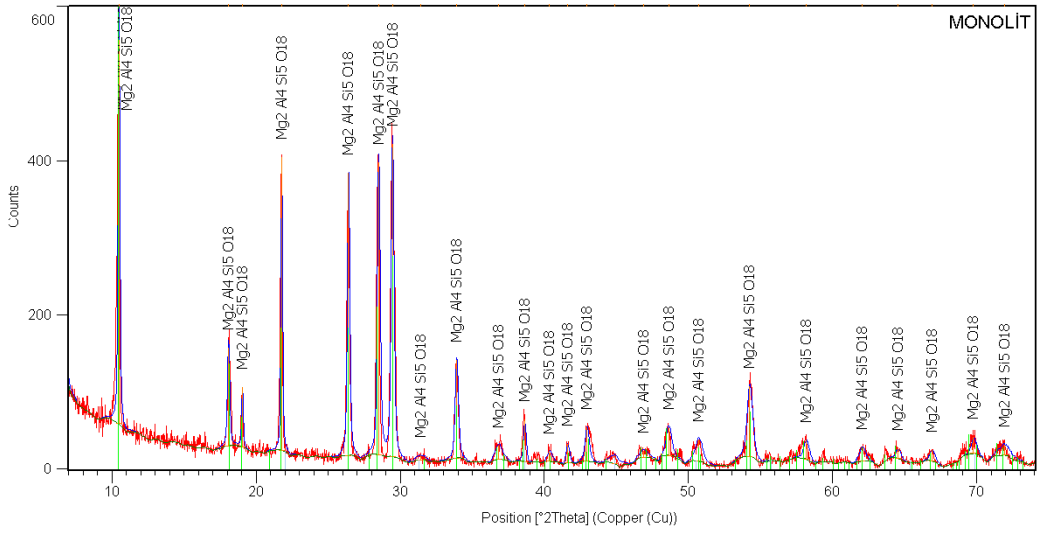
6.6.2 Seramik Destekli Metal-Oksit Katalizörlerin Hazırlanması

Katalizör destek malzemesi olarak kullanılan seramik malzemenin kimyasal bileşim ve fiziksel özellikleri Çizelge 6.5'te verilmektedir.

Çizelge 6. 5 Seramik destek malzemenin özellikleri [101]

KİMYASAL BİLEŞİM (%)	Al_2O_3	35.1
	MgO	14.4
	SiO_2	50.5
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ	Basınç mukavemeti (kanal boyunca)	14-16 MPa
	Su absorbsiyonu	% 17-23
	Yığın yoğunlupu	0.43 g/cm^3
	Isıl iletkenlik	1.5 W/mK
	Ergime Sıcaklığı	1380 °C
	Spesifik ısı kapasitesi	0.95 kJ/kgK
	Isıl genleşme Katsayısı	1.3x 10^{-6} K^{-1}

Seramik destek malzemesinin kristal faz özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiştir. XRD paterni Şekil 6.2'de ve kristalografik parametreleri ise Çizelge 6. 6'da verilmektedir.



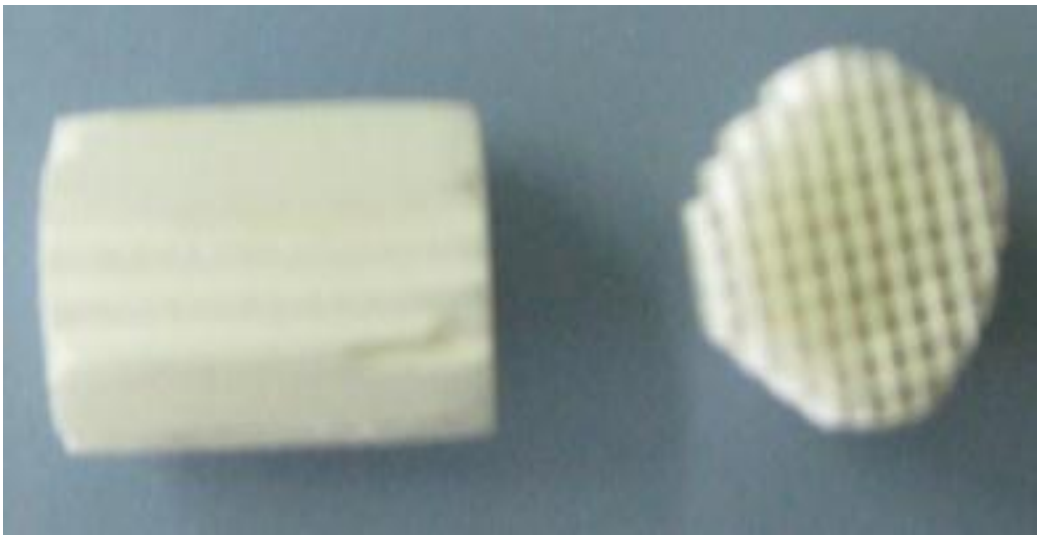
Şekil 6. 2 Seramik desteğin XRD paterni

Çizelge 6. 6 Seramik destek malzemenin kristalografik özellikleri

PDF NO	01-084-1221
MİNERAL ADI	Kordierit
CSD ADI	Magnezyum Alüminyum Silikat
EMPİRİK FORMÜLÜ	$Al_4Mg_2O_{18}Si_5$
KİMYASAL FORMULÜ	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$
KRİSTAL SİSTEM UZAY GRUBU UZAY GRUP NUMARASI	Hegzagonal P6/mcc 192
A (Å), B (Å), C (Å) α (°), β (°), γ(°)	9.7847, 9.7847, 9.3403 90.0000, 90.0000, 120.000

6.6.2.1 Seramik Desteklerin Hazırlanması

Seramik desteğin katalizörle kaplanmasında önce, reaktör sisteminde kullanılmak üzere uygun boyutlarda hazırlanmıştır. Kordierit monolitler 48.3x48.3x150 mm boyutlarında kare kesitte temin edilmiş olup, 13 mm çap ve 20 mm uzunluğunda silindirlere dönüştürülmüş, böylelikle destekler kaplanmadan önce reaktör sisteminde kullanılmaya elverişli hale getirilmişlerdir. Uygun boyutlarda kesilen destekler, bu işlemi takiben mikro kanallar içerinde bulunan, kesimden kaynaklanan çapaklar ve tozlar temizlenmiş ve aseton ile yıkanarak etüvde kurutulmuştur (Şekil 6. 3).



Şekil 6. 3 Hazırlanan seramik desteğin görüntüsü

6.6.2.2 Seramik Desteklerin Alümina ile Kaplanması

Katalizör ile kaplama yapılmadan önce, seramik destek ile katalizör tabakası arasında metallarin daha kolay tutunabileceği bir ara yüzey oluşturmak amacıyla 5 M'lık alüminyum nitrat çözeltisi hazırlanarak monolitlerin alümina ile kaplanması yapılmıştır. Uygun boyutlara getirilmiş olan desteklerin ağırlık farkları takip edilerek istenen miktarda kaplanmaları sağlanmıştır. Emdirme yöntemi ile alüminyum nitrat ile kaplanan monolitler 600 °C'de 3 saat süreyle kalsine edilerek metal çözeltileri ile kaplamaya hazır hale getirilmişlerdir. Kalsinasyon işlemi sırasında monolit yüzeyinde gerçekleşen alüminyum nitrat bozunma reaksiyonu sonucunca, yapıdaki nitratlar ayrılarak; yüksek yüzey alanı ve katalizör olarak kullanılacak metal iyonlarını üzerinde kolaylıkla tutulabilmesinden dolayı katalizör çalışmalarında tercih edilen kübik kristal yapıdaki gama-alümina (γ-Al_2O_3) fazının oluşması sağlanmıştır.

6.6.2.3 Seramik Desteklerin Katalizörlerin Sol-Jel Emdirme Yöntemi ile Kaplanması

Ara yüzeyi alümina ile kaplanmış olan seramik destekler 12 farklı bileşimdeki metal çözeltisi sol-jel emdirme yöntemi ile, Bölüm 6.6.2.2'de de anlatıldığı gibi ağırlık farkları takip edilerek istenen miktarda kaplanmış ve 800 °C'de 5 saat süreyle kalsine edilerek Çizelge 6.7'te verilmekte olan ve MN olarak kodlanmış olan seramik destekli metal oksit katalizörler hazırlanmıştır. Hazırlanmış olan seramik destekli katalizörlerin kristal

faz analizleri için XRD, mikro yapı analizleri için SEM-EDS, elementel analizleri için ICP-OES ve spesifik yüzey alanı ölçümleri için BET teknikleri kullanılarak yapısal özellikleri karakterize edilmiştir (Bölüm 7.1.3).

Çizelge 6. 7 MN serisi katalizörleri ve kompozisyonları

NUMUNE KODU	KATALİZÖR
MN-1	Co / γ-Al_2O_3
MN-2	Ni / γ-Al_2O_3
MN-3	Ni-Co / γ-Al_2O_3
MN-4	Co-Mo / γ-Al_2O_3
MN-5	Ni-Mo / γ-Al_2O_3
MN-6	Ni-Co-Mo / γ-Al_2O_3
MN-7	Ru-Co / γ-Al_2O_3
MN-8	Ru-Ni/ γ-Al_2O_3
MN-9	Ru-Ni-Co / γ-Al_2O_3
MN-10	Ru-Co-Mo / γ-Al_2O_3
MN-11	Ru-Ni-Mo / γ-Al_2O_3
MN-12	Ru-Ni-Co-Mo / γ-Al_2O_3

6.6.2.4 Seramik Destekli Metal Oksit Katalizörlerin Performans Testleri

Metanın kısmi oksidasyonu ile hidrojen üretimi ve seramik destekli metal oksit katalizörlerin katalitik aktivite analizleri; 1.57 cm çaplı ve 120 cm boylu paslanmış çelik boru tipi reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktör dikey tasarımlı ve 3 farklı ısıtma bölmeli olup maksimum 1200 °C'ye kadar sürekli olarak çalışabilen fırın içindedir. Besleme (CH_4, O_2) ve indirgeme (H_2, N_2) gazları sisteme bağlı akış kontrolcüler ile reaktöre istenilen debilerde beslenmektedir.

Seramik destekli katalizörler, reaktör içindeki katalizör bölmesine yerleştirildikten sonra % 1.5 (ağ.) hidrojen içeren azot atmosferinde 1°C/dk ısıtma hızıyla 300 °C'ye kadar ısıtılarak indirgemeye tabi tutulmuştur. Daha sonra, CH_4:O_2 oranı 2:1 olacak şekilde ayarlanan besleme gaz karışımı; 450 ml/dk toplam akış hızında 175 mg metal oksit katalizörle, 600 – 850 °C'e sıcaklık aralığında performans testleri yapılmıştır. 600, 650, 700, 750, 800 ve 850 °C'lerde gerçekleştirilen CH_4'ün kısmi oksidasyon reaksiyon ürünlerin kalitatif ve kantitatif analizleri, reaktöre online bağlı gaz kromotografi cihazında gerçekleştirilmiş ve gaz ürünlerinin % bileşim değerleri kaydedilmiştir. Farklı sıcaklıklardaki CH_4 ve O_2 dönüşümleri ile H_2, CO ve CO_2 oluşumları incelenerek CH_4 dönüşümü, H_2 seçimliliği, CO seçimliliği ve H_2/CO oranı belirlenmiş ve katalizörlerin performansları karşılaştırılmıştır (Çizelge 7. 16 – 7.27).

Bununla beraber, belirlenen optimum çalışma sıcaklığında elde edilen CH_4 dönüşümü, R1 gerçekleşme oranı, H_2 ve CO seçimlilik değerleri temel alınarak Merit Analizi uygunlanmıştı (Çizelge 7.28). Merit faktörleri değerlendirilerek katalizörlerin aktiflik sıralaması oluşturulmuştur (Şekil 7.68)

BÖLÜM 7

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1 Metal-Oksit Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları

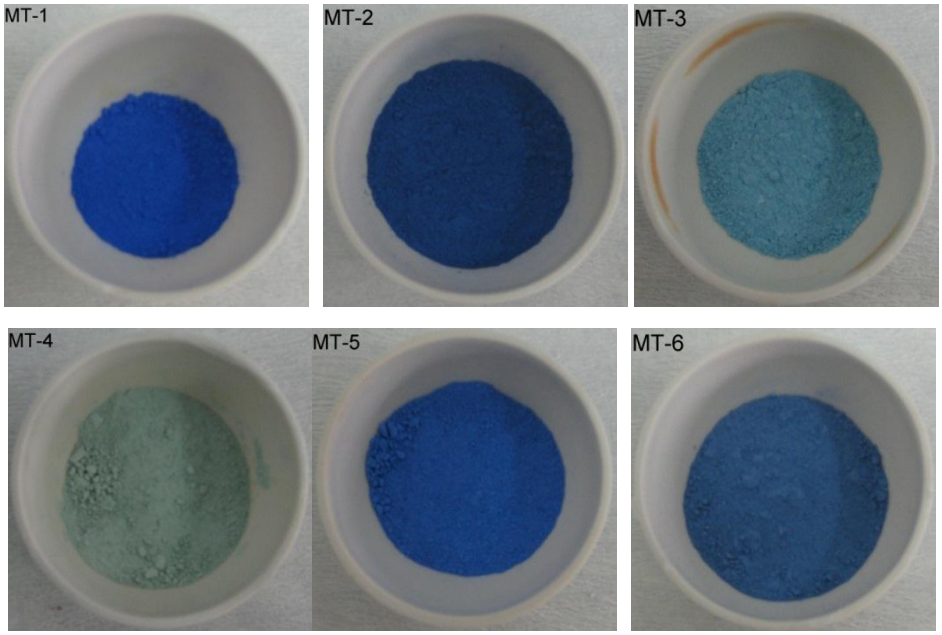
7.1.1 Sol-Jel Yöntemi İle Hazırlanan Metal Oksit Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları

So-jel yöntemi kullanılarak Al_2O_3 destekli Co, Ni ve Mo içerikli farklı bileşimlerde metal oksit katalizörler hazırlanmıştır (Şekil 7.1). Bu katalizörlerin kristal faz özellikleri XRD, mikro yapı incelemeleri SEM-EDS, elementel dağılımları XRF ve ICP-OES analiz teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Bununla beraber, hazırlanan katalizlerin BET analizleri gerçekleştirilerek metal içeriklerinin yüzey alanına etkisi incelenmiş ve en yüksek yüzey alanına sahip katalizör bileşimleri tespit edilmiştir.

7.1.1.1 Sol-Jel Yöntemi İle Hazırlanan Metal Oksit Katalizörlerin Kristal Faz Analizleri

Sol-jel yöntemi ile hazırlanan farklı metal içerikli katalizör numunelerine ait XRD paternleri Şekil 7.2-7.7'de verilmektedir. XRD diyagramları incelendiğinde tüm numunelerde katalizör desteği olarak seçilen kübik kristal yapıdaki γ-alümina'ya ait difraksiyon pikleri ana faz olarak tespit edilmiştir. Bununla beraber MT-1 ve MT-4 kodlu numenlerde ana faz olarak γ- $Al_{2.667}O_4$ tespit edilmiş olup diğer katalizörlerde ise γ-Al_2O_3 fazı belirlenmiştir. Her iki faz kübik kristal sistemde olup, uzay grupları (Fd-3m) ve uzay grup numaraları (227) aynıdır. İki kristal fazı birbirinden ayıran nokta ise karakteristik difraksiyon piklerinin farklı açılarda oluşmasıdır. γ-$Al_{2.667}O_4$ kristal fazının

karakteristik pikleri 37.50° (% 100.00), 66.49° (% 58.40) ve 45.61° (% 48.10) 2θ açılarında bulunurken γ-Al_2O_3 fazının karakteristik pikleri 37.50° (% 100.00), 31.82° (% 93.00) ve 19.33° (% 56.00) 2θ açılarında oluşmuştur. Kristal fazların eşleştiği PDF kart numaralı Çizelge 7.1'te verilmektedir.

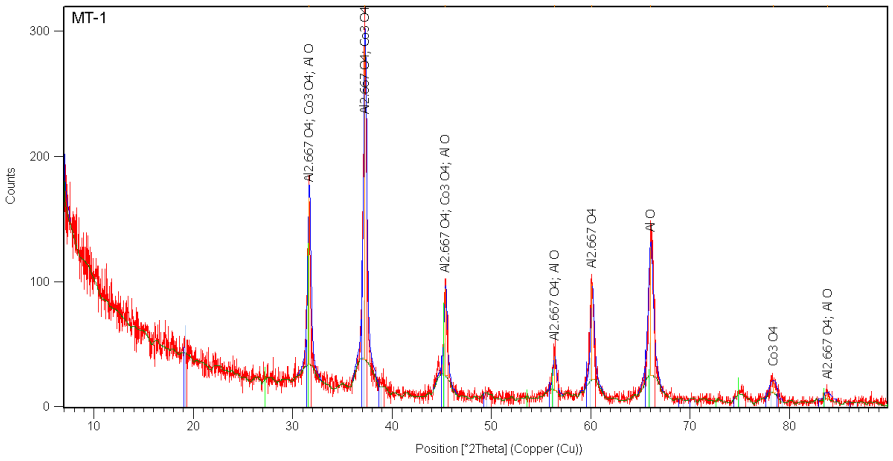


Şekil 7. 1 Sol-jel yöntemi ile hazırlanan metal oksit katalizörler

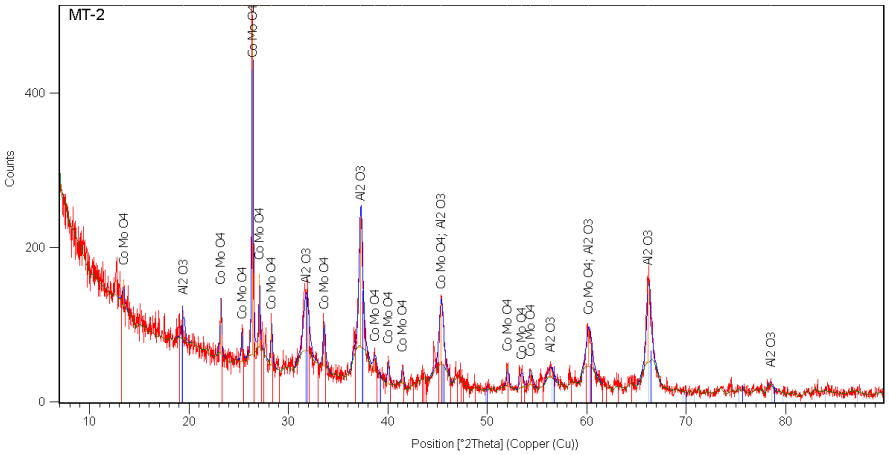
Çizelge 7. 1 MT serisi katalizörlerin kristal fazları

NUMUNE KODU	KRİSTAL FAZ (PDF KART NO)
MT-1	$Al_{2.667}O_4$ (01-080-1385), Co_3O_4 (03-065-3103), AlO (01-075-0278)
MT-2	$CoMoO_4$ (00-021-0868), Al_2O_3 (00-047-1292)
MT-3	$Al_{2.667}O_4$ (01-080-1385), $Ni_{0.941}Al_2O_{3.95}$ (01-078-2182)
MT-4	$NiMoO_4$ (00-045-0142), $Al_{2.667}O_4$ (01-080-1385)
MT-5	Al_2O_3 (00-050-0741), Co_3O_4 (03-065-3103), NiO_2 (01-089-8397)
MT-6	$NiMoO_4$ (00-045-0142), $CoMoO_4$ (00-021-0868), Al_2O_3 (01-077-2135)

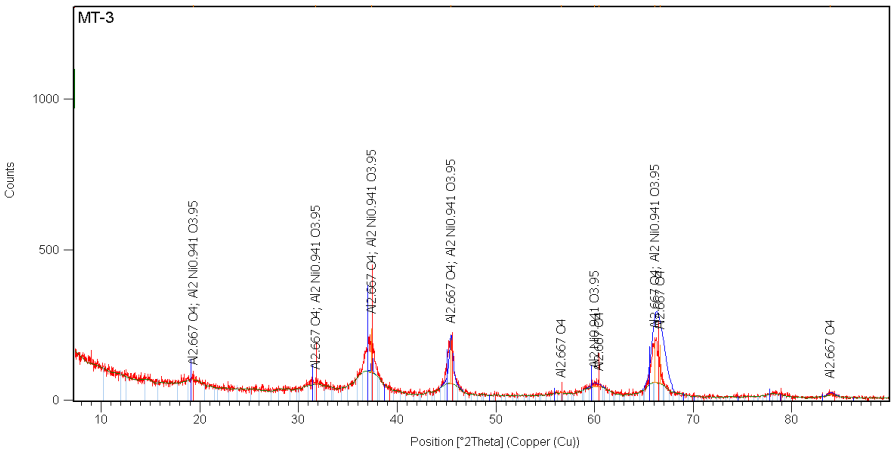
XRD analiz sonuçları incelendiğinde sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanan ve γ-alümina üzerinde istenen metal oksit fazların oluştuğu belirlenmiştir.



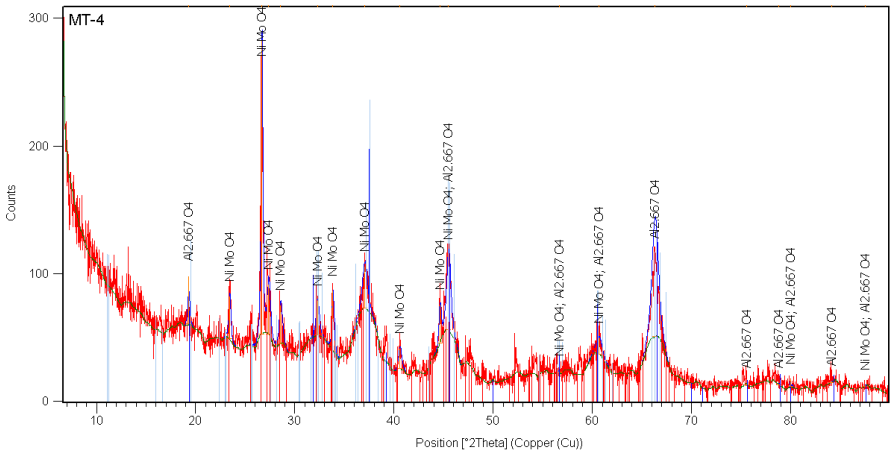
Şekil 7. 2 MT-1 numunesinin XRD paterni



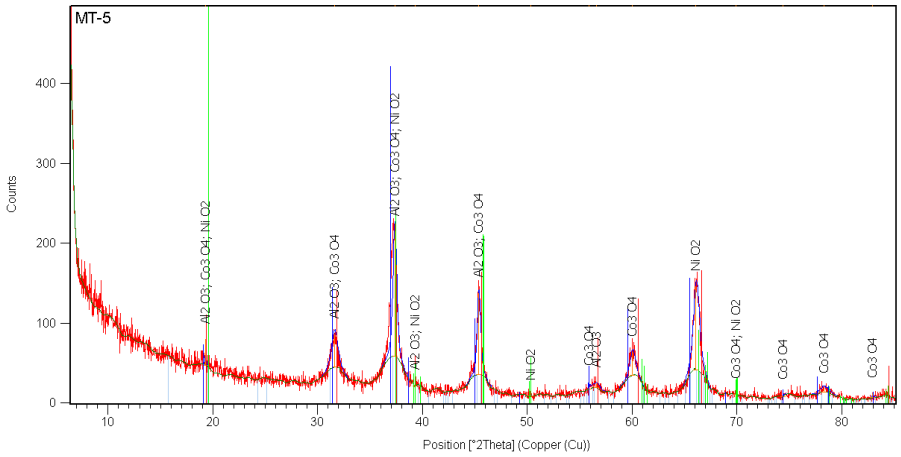
Şekil 7. 3 MT-2 numunesinin XRD paterni



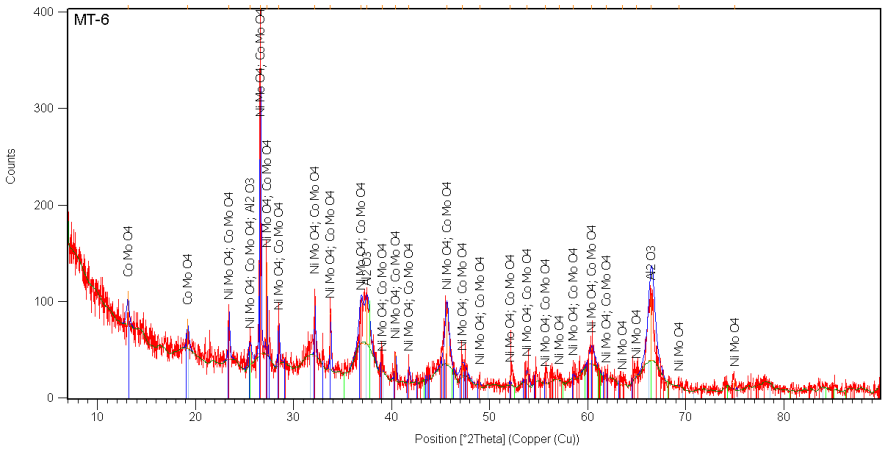
Şekil 7. 4 MT-3 numunesinin XRD paterni



Şekil 7. 5 MT-4 numunesinin XRD paterni



Şekil 7. 6 MT-5 numunesinin XRD paterni



Şekil 7. 7 MT-6 numunesinin XRD paterni

γ-Al_2O_3 destek üzerinde bulunan metal fazların kristal boyutları Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Öncelikle, faz içindeki en yüksek şiddete sahip metal pikleri ve konumları (2θ°) tespit edilmiş ve bu piklerin yüksekliklerinin yarısının genişliği (FWHM) "Fit Profile" işlemi sonunda belirlenmiştir (Çizelge 7. 2). Çizelge 7.2 incelendiğinde, Co içerikli katalizör numunelerinde Mo varlığı daha büyük kristal boyutlu metal fazlarının oluşmasına neden olmuştur. Bu durum Mo'denin daha büyük atomik yarıçapa sahip olması ve yapısında bulunduğu kristallerinin daha boyutlarda olmasıyla açıklanabilir. Bununla beraber, Ni içerikli katalizörlerde özellikle MT-3 numunesinde Ni-O fazının bulunmaması bunun yerine nikelin alüminyum ile ortak bir kristal yapıda bulunması daha büyük boyutlu kristallerin oluşmasını sağlamıştır.

Çizelge 7. 2 MT serisi katalizörlerin metal fazlarının kristal boyutları

NUMUNE KODU	METAL FAZ (PDF KART NO)	KRİSTAL BOYUT (nm)
MT-1	Co_3O_4 (03-065-3103)	23.75 ± 0.51
MT-2	$CoMoO_4$ (00-021-0868)	50.32 ± 3.85
MT-3	$Ni_{0.941}Al_2O_{3.95}$ (01-078-2182)	87.71 ± 2.54
MT-4	$NiMoO_4$ (00-045-0142)	36.33 ± 2.27
MT-5	Co_3O_4 (03-065-3103) NiO_2 (01-089-8397)	20.04 ± 4.39 79.60 ± 1.48
MT-6	$NiMoO_4$ (00-045-0142) $CoMoO_4$ (00-021-0868)	46.96 ± 1.09 69.86 ± 0.83

7.1.1.2 Sol-Jel Yöntemi İle Hazırlanan Metal Oksit Katalizörlerin Yüzey Alanı Analizleri

Sol-jel yöntemi ile hazırlanmış farklı metal içerikli katalizörlerin çok noktalı BET analizi gerçekleştirilmiştir (Çizelge 7. 3). Yüzey alanı analiz sonuçları incelendiğinde en yüksek BET yüzey alanına sahip katalizörün 56.28 m^2/g ile Ni-Co/γ-Al_2O_3 olduğu belirlenmiştir. Tek metal içerikli MT-1 ve MT-3 katalizörlerinin yüzey alanları birbirine yakın olduğu görülmektedir. Katalizör bileşimine Ni ve Co birada içerecek şekilde hazırlanması ile

yüzey alanının yaklaşık %40 kadar arttığı belirlenmiştir. Ancak katalizör bileşiminde Mo'denin bulunması BET yüzey alanının düşmesine sebep olmuştur. Örneğin MT-3 ve MT-4 kodlu numuneler incelenecek olursa bu oranın yaklaşık %25 olduğu hesaplanmıştır.

Çizelge 7. 3 MT serisi katalizörlerin BET yüzey alanları

NUMUNE KODU	BET YÜZEY ALANI ($m^2/g \pm \%5$)
MT-1	42.32
MT-2	37.70
MT-3	40.71
MT-4	30.07
MT-5	56.28
MT-6	40.42

Sol-jel yöntemi ile hazırlanmış katalizörlerin metal fazlarının kristal boyut ile BET yüzey alanlar sonuçları karşılaştırıldığında, sonuçların paralellik gösterdiği dikkat çekmektedir.

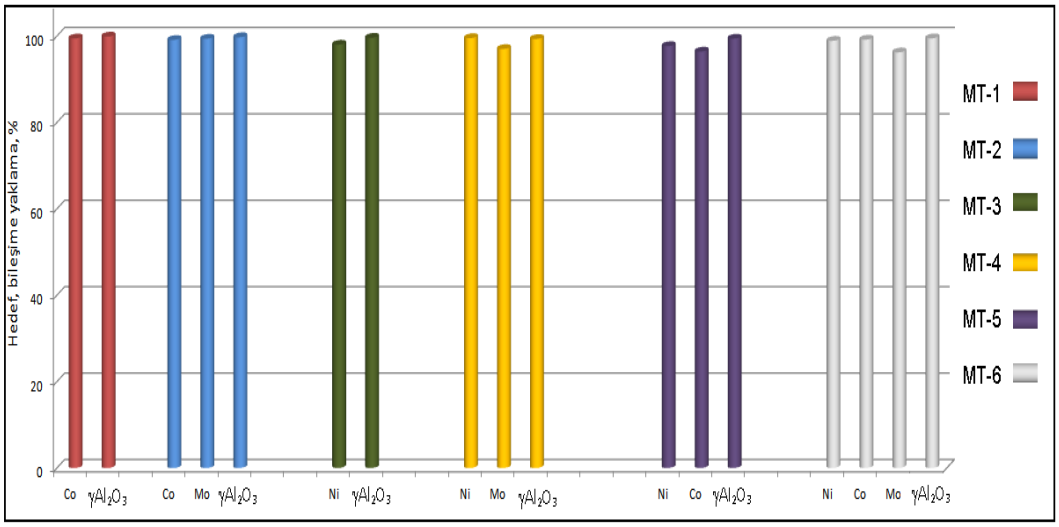
7.1.1.3 Sol-Jel Yöntemi İle Hazırlanan Metal Oksit Katalizörlerin Elementel Analizleri

Sol-jel yöntemi ile hazırlanan farklı metal içerikli katalizör numunelerinin elementel analizleri ICP-OES ve XRF analiz teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Çizelge 7.4 sol-jel yöntemi ile hazırlanmış farklı metal içerikli katalizörlerin ICP-OES analiz sonuçları verilmektedir. Örneğin MT-6 numunesinde % 7.23 Ni, % 7.21 Co, % 13.75 Mo ve % 71.81 γ-Al_2O_3 bulunduğu tespit edilmiştir. Çizelge 6. 3'te verilen katalizörlerin teorik bileşimleri ile ICP-OES elementel analiz sonuçları karşılaştırılarak % hedef bileşime yaklaşım değerleri hesaplanmıştır (Şekil 7. 8).

Şekil 7.8 verilmekte olan hedef bileşime yakınlık değerleri incelendiğinde sol-jel hazırlama yöntemi ile hedeflenen bileşimlere ortalama % 98.71 ± 1.18 yakınlık ile ulaşıldığı görülmektedir.

Çizelge 7. 4 MT serisi katalizörlerin ICP-OES analiz sonuçları

NUMUNE KODU	KATALİZÖR	BİLEŞİM (% ağ.)
MT-1	$Co/\gamma\text{-}Al_2O_3$	16.57 / 83.43
MT-2	$Co\text{-}Mo/\gamma\text{-}Al_2O_3$	14.16 - 14.20 / 71.64
MT-3	$Ni/\gamma\text{-}Al_2O_3$	17.01 / 82.99
MT-4	$Ni\text{-}Mo/\gamma\text{-}Al_2O_3$	14.22 – 13.86 / 71.92
MT-5	$Ni\text{-}Co/\gamma\text{-}Al_2O_3$	8.53 – 8.64 / 82.83
MT-6	$Ni\text{-}Co\text{-}Mo/\gamma\text{-}Al_2O_3$	7.23 – 7.21 – 13.75 / 71.81



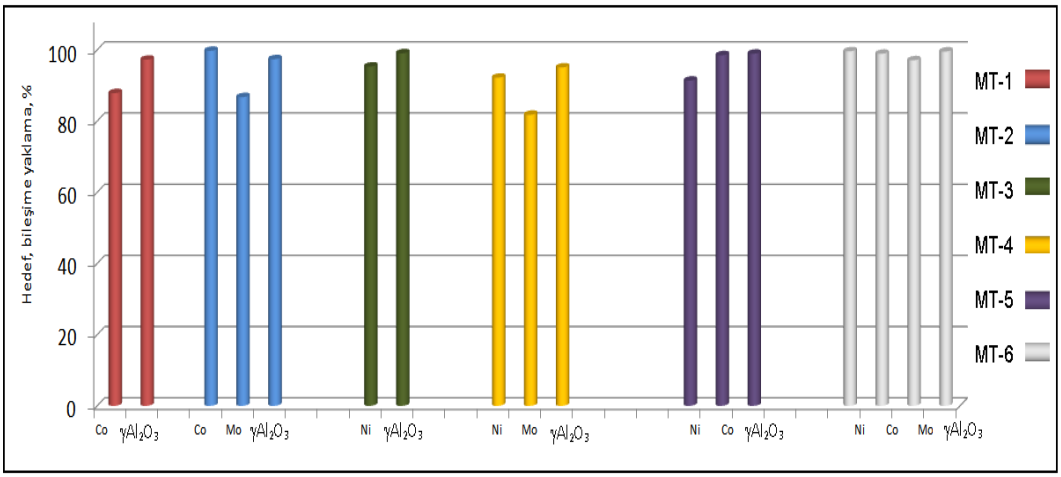
Şekil 7. 8 MT serisi katalizörlerin ICP-OES sonuçlarının hedef bileşime yakınlığı

Çizelge 7. 5 sol-jel yöntemi ile hazırlanmış farklı metal içerikli katalizörlerin elementel analizleri karşılaştırma yapabilmek amacıyla XRF tekniği ile de belirlenmiştir (Çizelge 7.5). Örneğin MT-6 numunesinde % 7.12 Ni, % 7.23 Co, % 13.87 Mo ve % 71.78 $\gamma\text{-}Al_2O_3$ bulunduğu tespit edilmiştir. Çizelge 7.5 verilen katalizörlerin XRF sonuçları ile ICP-OES elementel analiz sonuçları ile karşılaştırıldığında sonuçların yakınlığı dikkat çekmektedir. Katalizörlerin teorik bileşimleri ile XRF elementel analiz sonuçları karşılaştırılarak % hedef bileşime yaklaşım değerleri hesaplanmıştır (Şekil 7. 9).

Çizelge 7. 5 MT serisi katalizörlerin XRF analiz sonuçları

NUMUNE KODU	KATALİZÖR	BİLEŞİM (% ağ.)
MT-1	$Co/\gamma\text{-}Al_2O_3$	18.98 / 81.02
MT-2	$Co\text{-}Mo/\gamma\text{-}Al_2O_3$	14.25 – 12.39 / 73.36
MT-3	$Ni/\gamma\text{-}Al_2O_3$	17.49 / 82.51
MT-4	$Ni\text{-}Mo/\gamma\text{-}Al_2O_3$	13.17 – 11.68 / 75.15
MT-5	$Ni\text{-}Co/\gamma\text{-}Al_2O_3$	9.12 – 8.46 / 82.42
MT-6	$Ni\text{-}Co\text{-}Mo/\gamma\text{-}Al_2O_3$	7.12 – 7.23 – 13.87 / 71.78

Şekil 7.9'da verilmekte olan hedef bileşime yakınlık değerleri incelendiğinde sol-jel hazırlama yöntemi ile hedeflenen bileşimlere ortalama % 95.05 ± 5.33 yakınlık ile ulaşıldığı görülmektedir.



Şekil 7. 9 MT serisi katalizörlerin XRF sonuçlarının hedef bileşime yakınlığı

7.1.1.4 Sol-Jel Yöntemi İle Hazırlanan Metal Oksit Katalizörlerin Mikro Yapı Analizleri

Sol-jel yöntemi ile hazırlanan farklı metal içerikli katalizör numunelerinin çeşitli büyütmelere ait mikro yapı analizleri Şekil 7.10 - 7.15'te verilmektedir. Tüm katalizörler

için EDS analizleri numunenin tamamı taranarak 50 büyütmede gerçekleştirilmiş ve yarı-kantitatif elementel dağılımları belirlenmiştir.

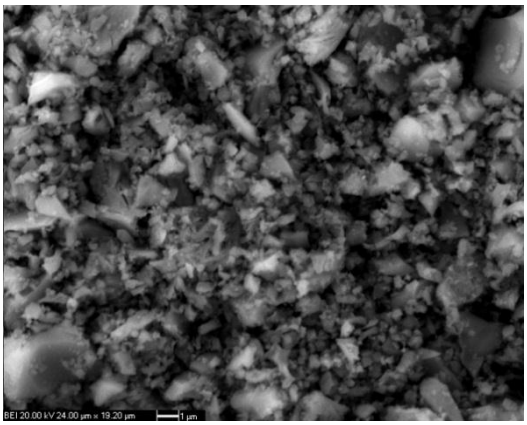
Şekil 7.10'da MT-1 numunesine ait mikro yapı görüntüleri incelendiğinde, farklı kristal yapı içeriğine bağlı olarak birbirinden farklı geometride parçacıklar tespit edilmiştir. En küçük parçacık boyutu 174 nm olarak ve en büyük parçacık ise 4.4 μm olarak tespit edilmiştir. MT-1 numunesinin ortalama parçacık boyutu 481 nm olarak belirlenmiştir.

Şekil 7.10e'de verilmekte olan elektron görüntüsü taranarak MT-1 numunesinin EDS analizi Co/γ-Al_2O_3: 17.62 / 82.38 olarak ölçülmüştür. Bu sonuç ICP-OES ve XRF ile yapılan elementel analiz sonuçları ile büyük bir uyumluluk göstermektedir.

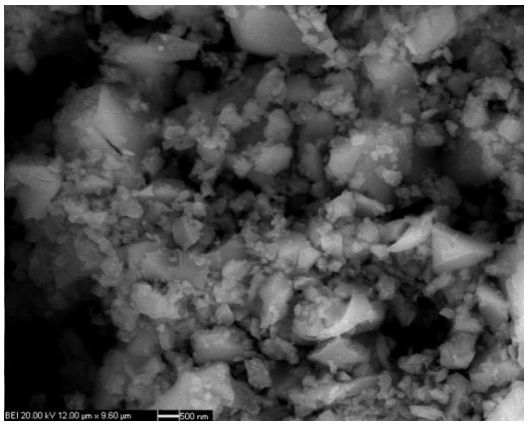
Şekil 7.11'de MT-2 numunesine ait mikro yapı görüntüleri incelendiğinde, 8.76 μm'lik parçaçıklar üzerine ortalama 340 nm boyutundaki farklı geometrilerde parçacıkların dağıldığı belirlenmiştir. En küçük parçacık boyutu 125 nm iken en büyük parçacık ise 666 nm olarak tespit edilmiştir. Şekil 7. 11e'de verilmekte olan elektron görüntüsü taranarak MT-2 numunesinin EDS analizi Co-Mo/γ-Al_2O_3 : 14.22 / 15.77 / 70.01 olarak ölçülmüştür.

Şekil 7.12'de MT-3 numunesine ait mikro yapı görüntüleri incelendiğinde, en küçük parçacık boyutu 91 nm iken en büyük parçacık ise 6.08 μm olarak tespit edilmiştir. Ortalama parçacık boyutu ise 337 nm'dir. Şekil 7. 12e'de verilmekte olan elektron görüntüsü taranarak MT-3 numunesinin EDS analizi Ni/γ-Al_2O_3: 19.48 / 80.52 olarak ölçülmüştür.

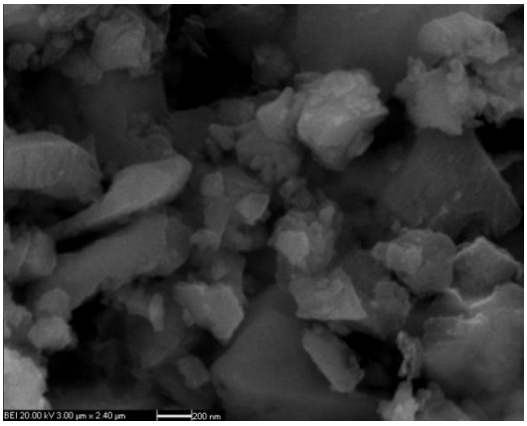
Şekil 7.13'de MT-4 numunesine ait mikro yapı görüntüleri incelendiğinde, en küçük parçacık boyutu 290 nm iken en büyük parçacık ise 2.7 μm olarak tespit edilmiştir. Ortalama parçacık boyutu ise 1.15 μm'dir. Şekil 7.13e'de verilmekte olan elektron görüntüsü taranarak MT-4 numunesinin EDS analizi Ni-Mo/γ-Al_2O_3: 13.36 / 13.25/ 73.39 olarak ölçülmüştür.



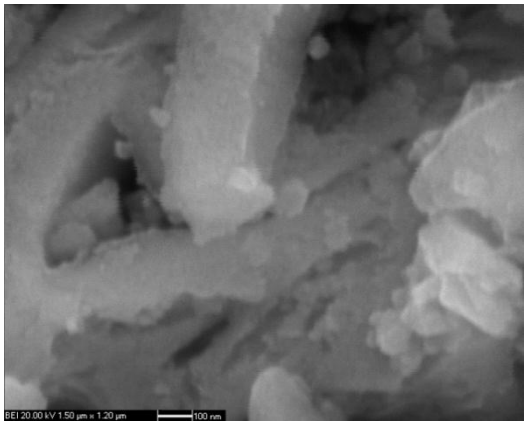
(a) X 5000



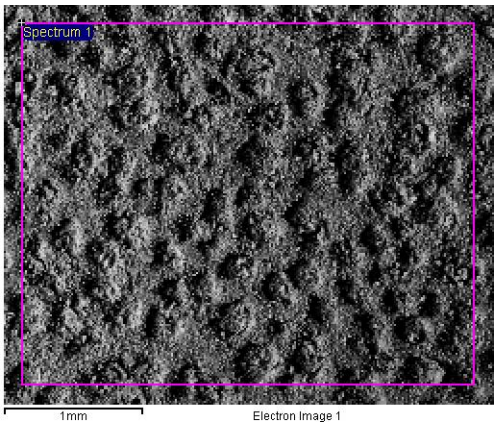
(b) X 10000



(c) X 40000

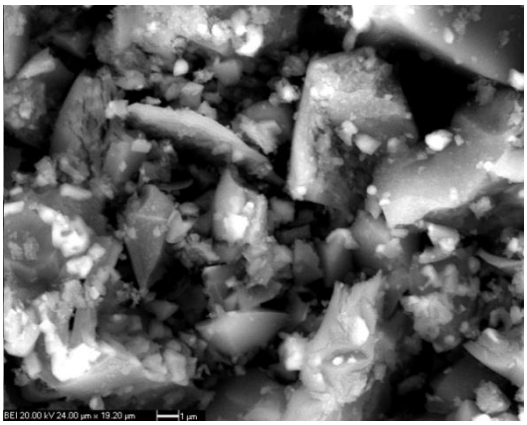


(d) X 80000

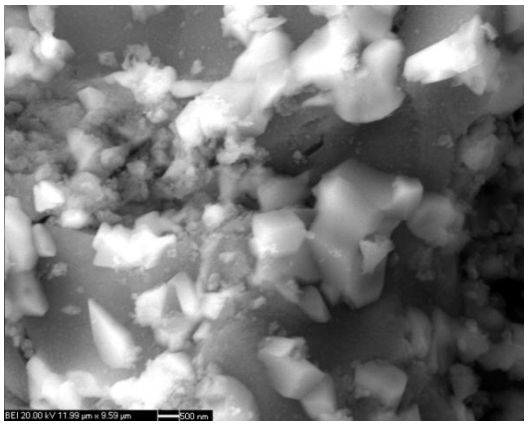


(e) Elektron görüntüsü (X 50)

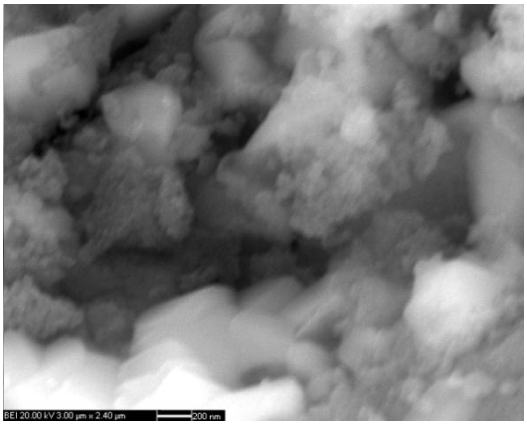
Şekil 7. 10 MT-1 numunesinin mikro yapı görüntüleri



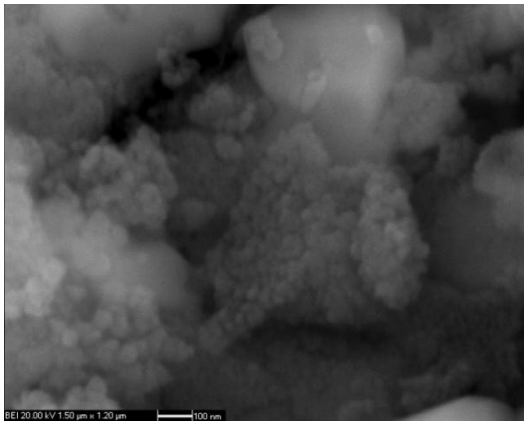
(a) X 5000



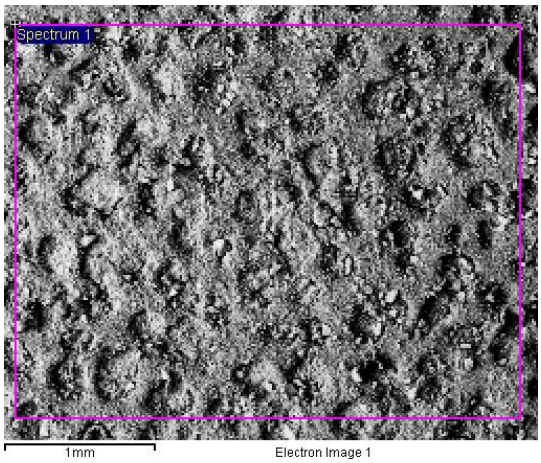
(b) X 10000



(c) X 40000

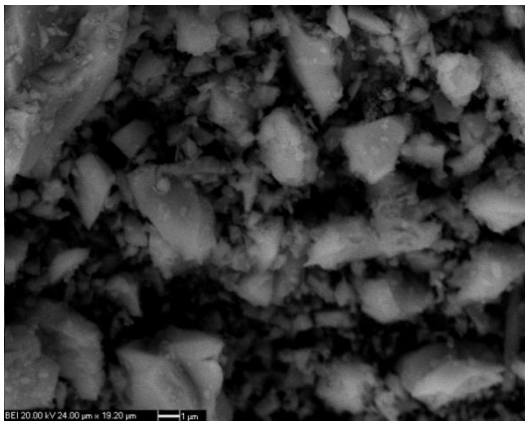


(d) X 80000

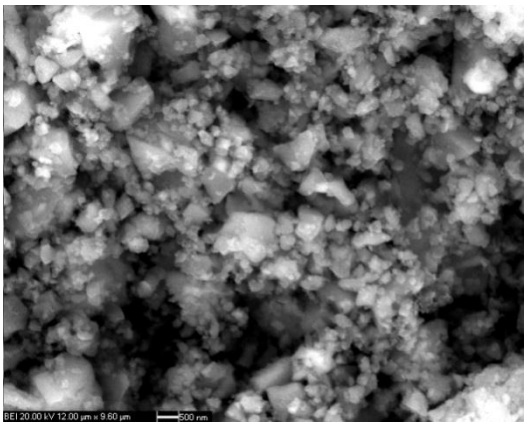


(e) Elektron görüntüsü (X 50)

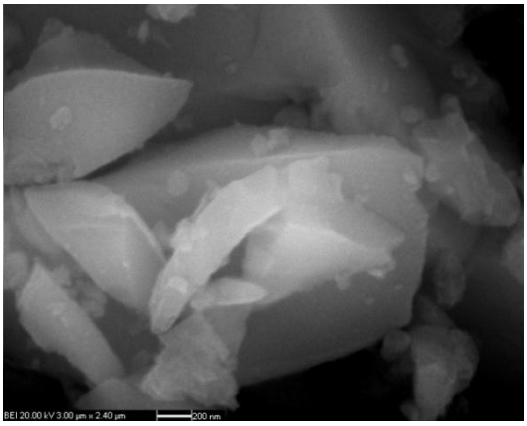
Şekil 7. 11 MT-2 numunesinin mikro yapı görüntüleri



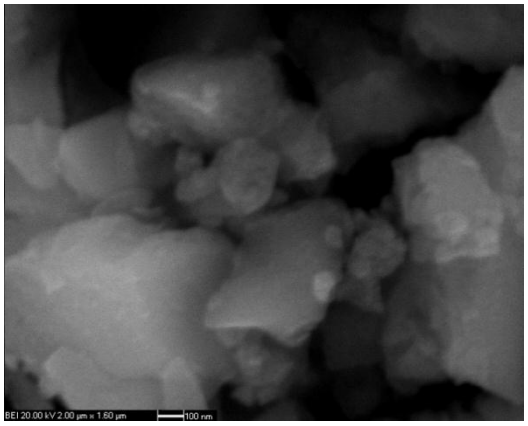
(a) X 5000



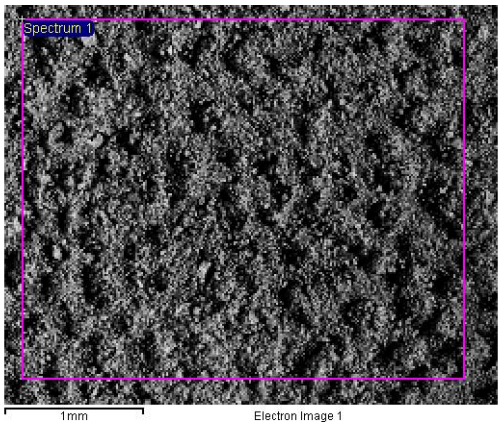
(b) X 10000



(c) X 40000

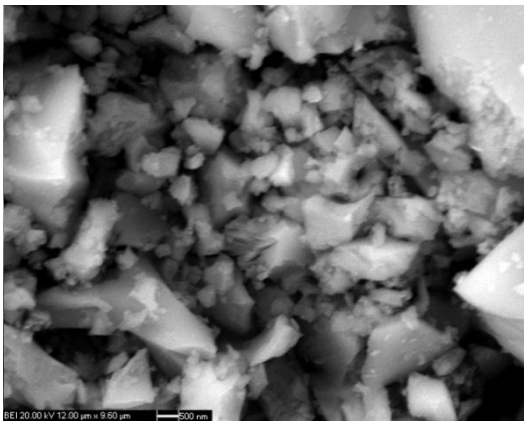


(d) X 60000

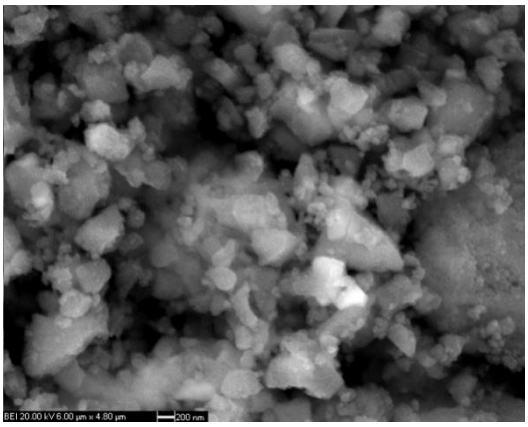


(e) Elektron görüntüsü (X 50)

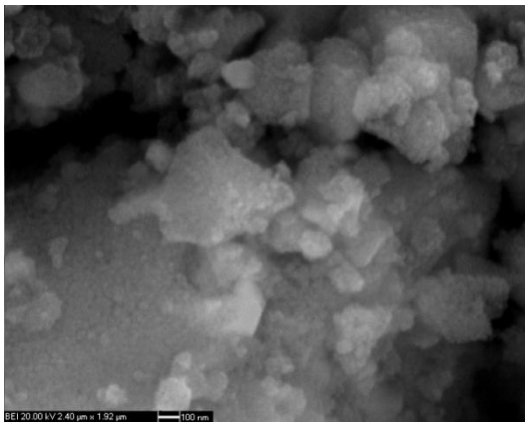
Şekil 7. 12 MT-3 numunesinin mikro yapı görüntüleri



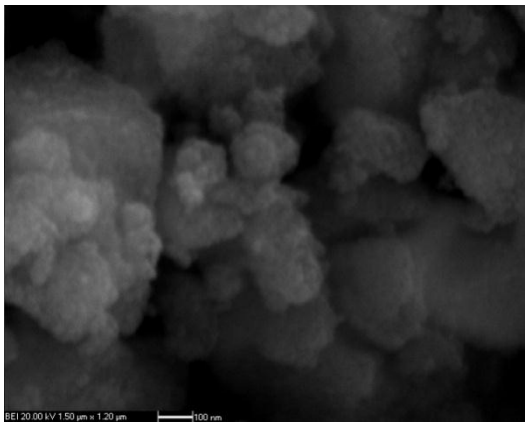
(a) X 10000



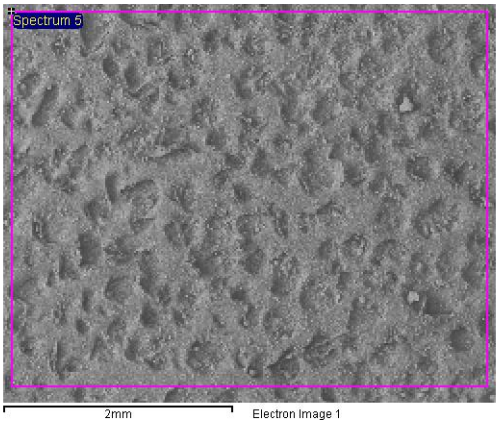
(b) X 20000



(c) X 50000

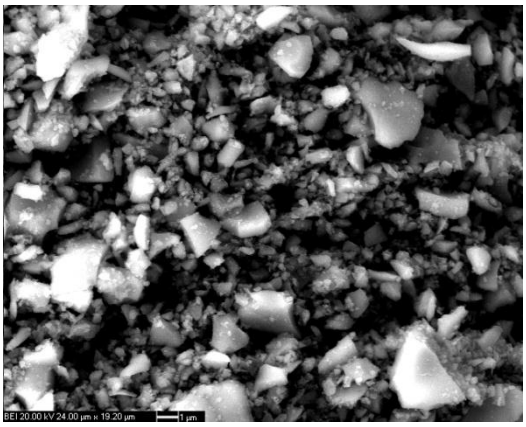


(d) X 80000

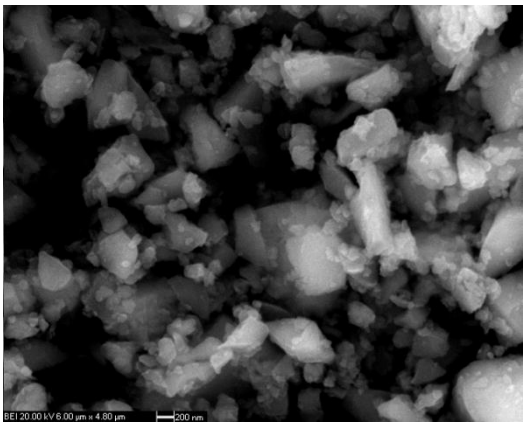


(e) Elektron görüntüsü (X 50)

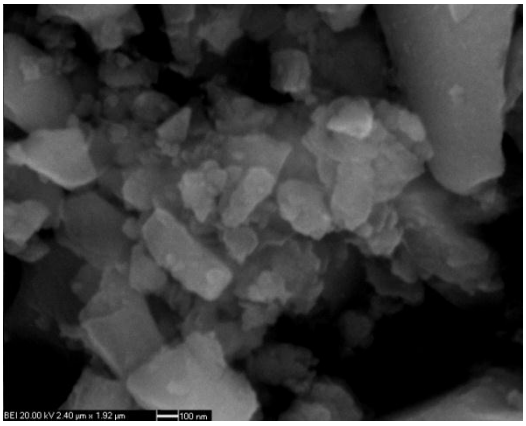
Şekil 7. 13 MT-4 numunesinin mikro yapı görüntüleri



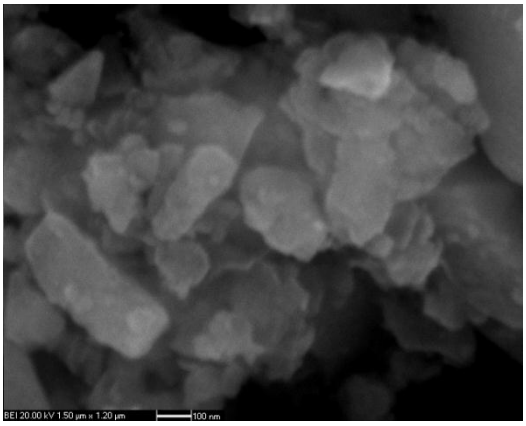
(a) X 5000



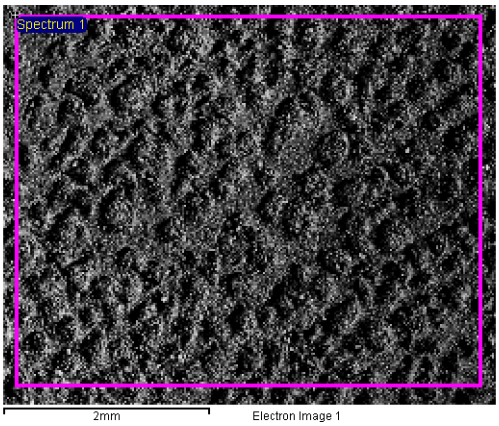
(b) X 20000



(c) X 50000

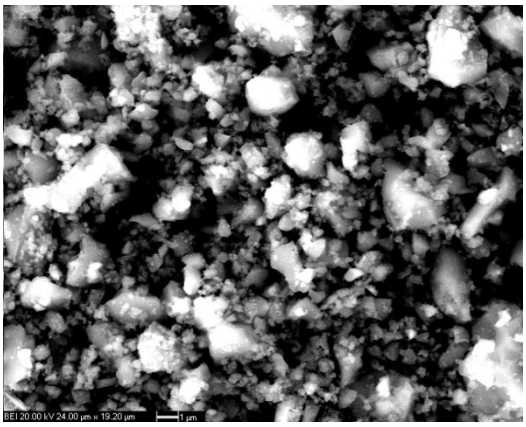


(d) X 80000

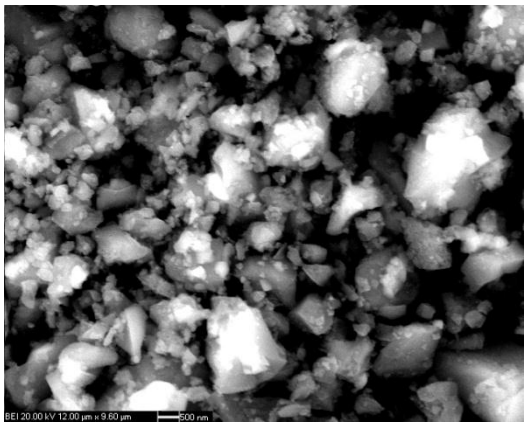


(e) Elektron görüntüsü (X 50)

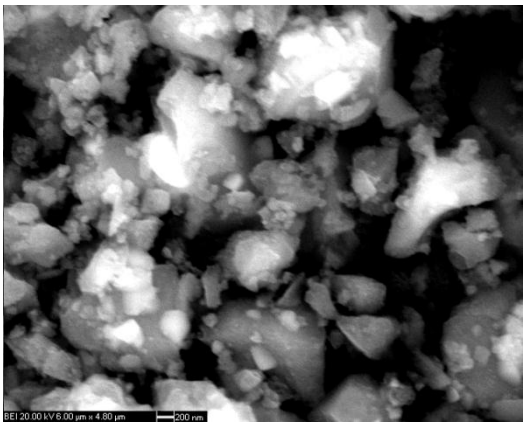
Şekil 7. 14 MT-5 numunesinin mikro yapı görüntüleri



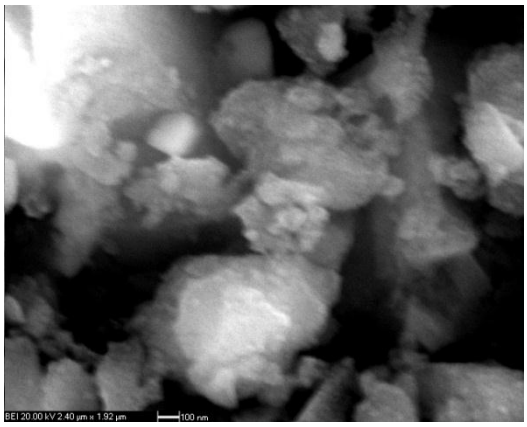
(a) X 5000



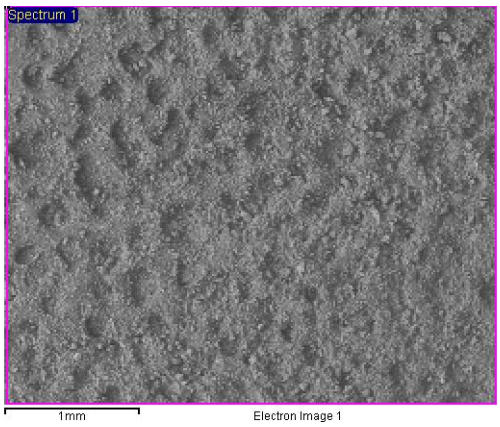
(b) X 10000



(c) X 20000



(d) X 50000



(e) Elektron görüntüsü (X 50)

Şekil 7. 15 MT-6 numunesinin mikro yapı görüntüleri

Şekil 7.14'de MT-5 numunesine ait mikro yapı görüntüleri incelendiğinde, en küçük parçacık boyutu 77 nm iken en büyük parçacık ise 1.5 µm olarak tespit edilmiştir. Ortalama parçacık boyutu ise 713 nm'dir. Şekil 7.14e'de verilmekte olan elektron görüntüsü taranarak MT-5 numunesinin EDS analizi Ni-Co/γ-Al_2O_3: 9.89 /9.12 / 81.00 olarak ölçülmüştür.

Şekil 7.15'de MT-6 numunesine ait mikro yapı görüntüleri incelendiğinde, en küçük parçacık boyutu 204 nm iken en büyük parçacık ise 2.38 µm olarak tespit edilmiştir. Ortalama parçacık boyutu ise 237 nm'dir.

Şekil 7.14e'de verilmekte olan elektron görüntüsü taranarak MT-6 numunesinin EDS analizi Ni-Co-Mo/γ-Al_2O_3: 7.67 / 7.56 / 14.75 / 70.02 olarak ölçülmüştür. Sol-jel yöntemi ile hazırlanmış olan katalizörlerin mikro yapı analiz sonuçları değerlendirildiğinde parçacık boyutlarınn nano ile mikron arasında değişkenlik gösterdiği görülmektedir. Parçacık boyutları değerlendirildiğinde en küçük parçacık boyutuna sahip olan katalizörün en yüksek yüzey alanına sahip olan Ni-Co/γ-Al_2O_3 katalizör olduğu belirlenmiştir.

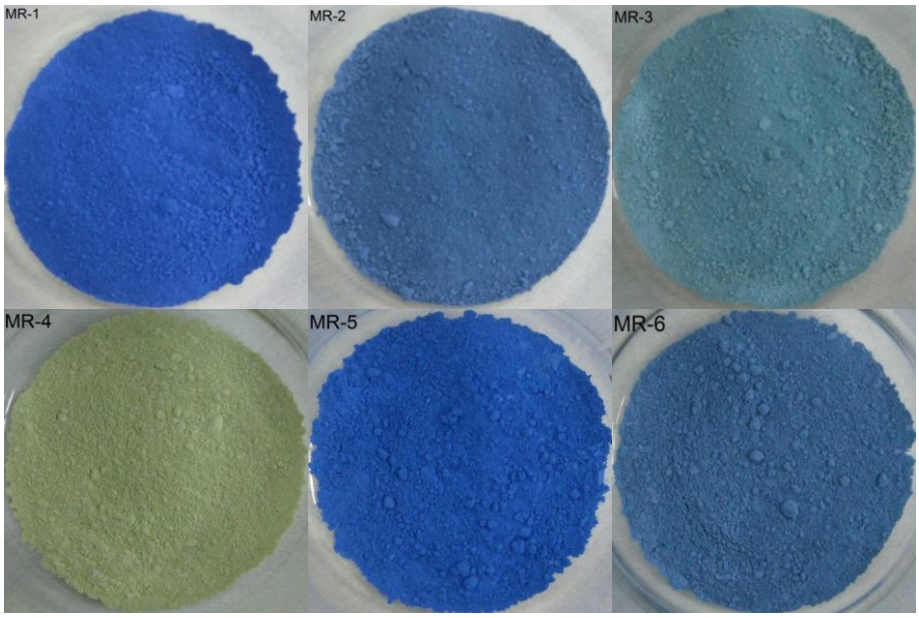
7.1.2 Çöktürme Yöntemi İle Hazırlanan Metal Oksit Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları

Çöktürme yöntemi kullanılarak Co, Ni, Mo içerikli ve γ-Al_2O_3 destekli farklı bileşimlerde metal oksit katalizörlere değerli metal olarak Ru çöktürme yöntemi ile hazırlanmıştır (Şekil 7. 16). Bu katalizörlerin kristal faz özellikleri XRD, mikro yapı incelemeleri SEM-EDS, elementel dağılımları XRF ve ICP-OES analiz teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Bununla beraber, hazırlanan katalizlerin BET analizleri gerçekleştirilerek Ru içeriklerinin yüzey alanına etkisi incelmiş ve en yüksek yüzey alanına sahip katalizör bileşimleri tespit edilmiştir.

7.1.2.1 Çöktürme Yöntemi İle Hazırlanan Metal Oksit Katalizörlerin Kristal Faz Analizleri

Çöktürme yöntemi ile hazırlanan farklı metal içerikli katalizör numunelerine ait XRD paternleri Şekil 7.17 – 7.22' de verilmektedir. XRD diyagramları incelendiğinde tüm

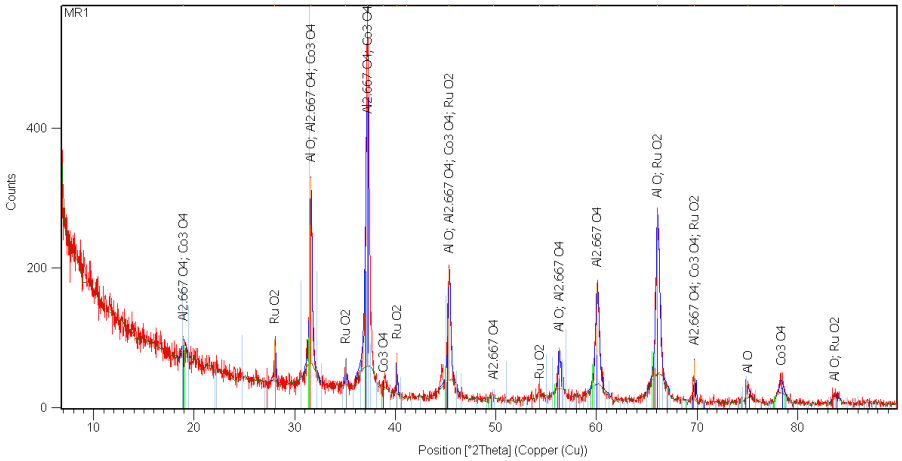
numunelerde katalizör desteği olarak seçilen kübik kristal yapıdaki γ-alümina'ya ait difraksiyon pikleri ana faz olarak tespit edilmiştir. Kristal fazların eşleştiği PDF kart numaralı Çizelge 7.6'da verilmektedir.



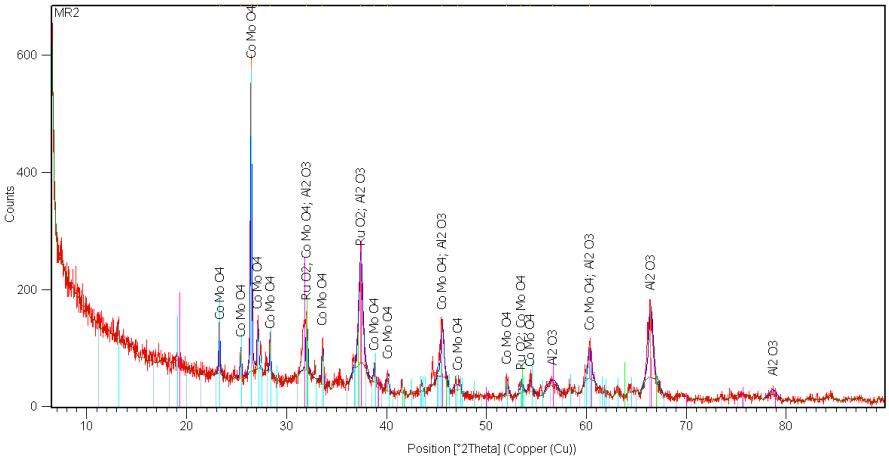
Şekil 7. 16 Çöktürme yöntemi ile hazırlanan metal oksit katalizörler

Bununla beraber MR-1 ve MR-3 kodlu numenlerde ana faz olarak γ-$Al_{2.667}O_4$ tespit edilmiş olup diğer katalizörlerde ise γ-Al_2O_3 fazı belirlenmiştir. Her iki faz kübik kristal sistemde olup, uzay grupları (Fd-3m) ve uzay grup numaraları (227) aynıdır. İki kristal fazı birbirinden ayıran nokta ise karakteristik difraksiyon piklerinin farklı açılarda oluşmasıdır. γ-$Al_{2.667}O_4$ kristal fazının karakteristik pikleri 37.50° (% 100.00), 66.49° (% 58.40) ve 45.61° (% 48.10) 2θ açılarında bulunurken γ-Al_2O_3 fazının karakteristik pikleri 37.50° (% 100.00), 31.82° (% 93.00) ve 19.33° (% 56.00) 2θ açılarında oluşmuştur. Bununla beraber, çöktürme yönteminin hedefine uygun olarak rutenyum oksit (RuO_2) fazı olarak katalizör üzerinde bulunduğu tespit edilmiştir. Bununla beraber, çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerdeki RuO_2 fazların 01-073-1469 (MR-1), 00-021-1172 (MR-2, MR-3, MR-6) ve 01-088-0256 (MR-4, MR-5) olmak üzere üç farklı PDF dosyası ile eşleştiği belirlenmiştir. Farklı PDF numaralarıyla temsil edilen üç RuO_2 fazının; kristal düzlemleri (tetragonal), uzay grupları (P42/mnm) ve uzay grup numaraları (136) aynıdır. Ayrıca her üç fazın karakteristik pikleri yaklaşık olarak 28°, 35° ve 54°

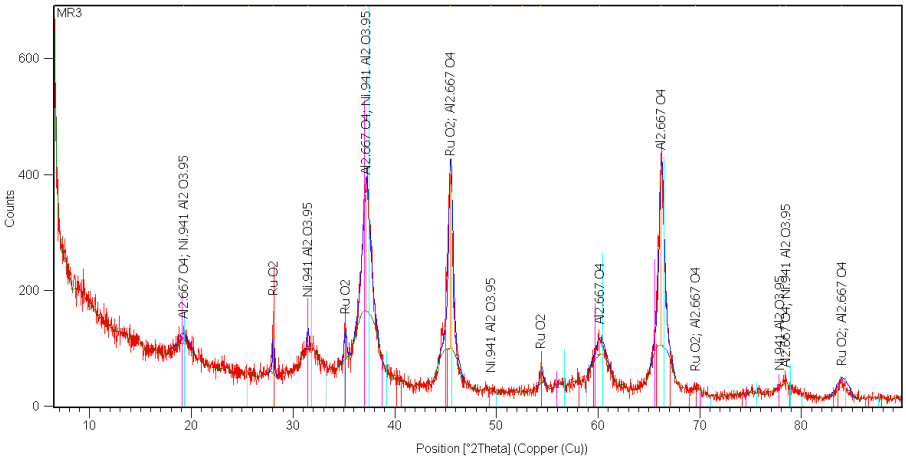
oluşmuştur. Bu fazları birbirinden ayıran özellik a, b ve c kristal boyutlarındaki farklılıktır.



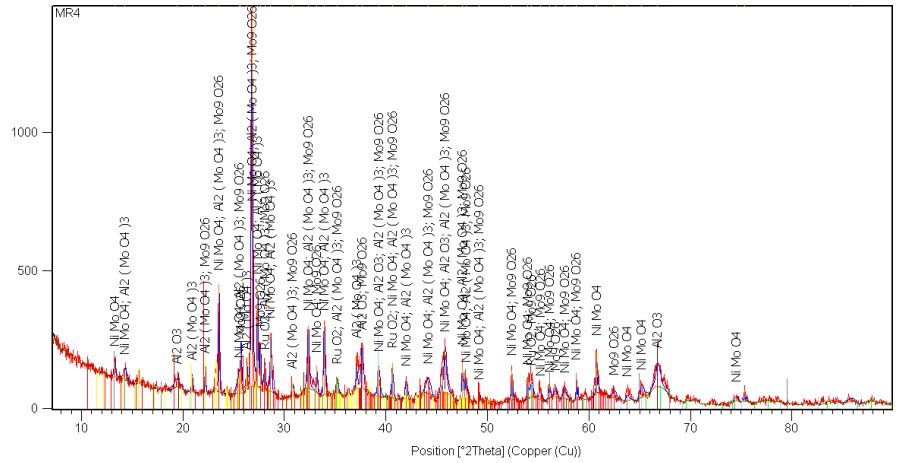
Şekil 7. 17 MR-1 numunesinin XRD paterni



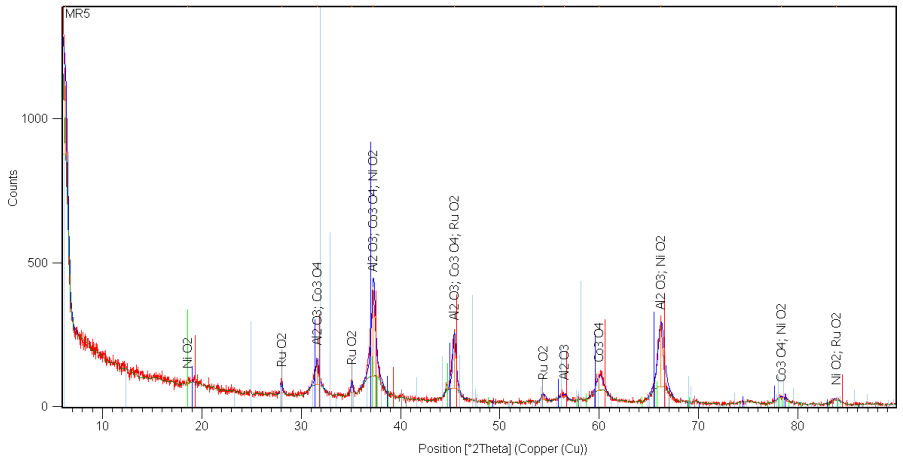
Şekil 7. 18 MR-2 numunesinin XRD paterni



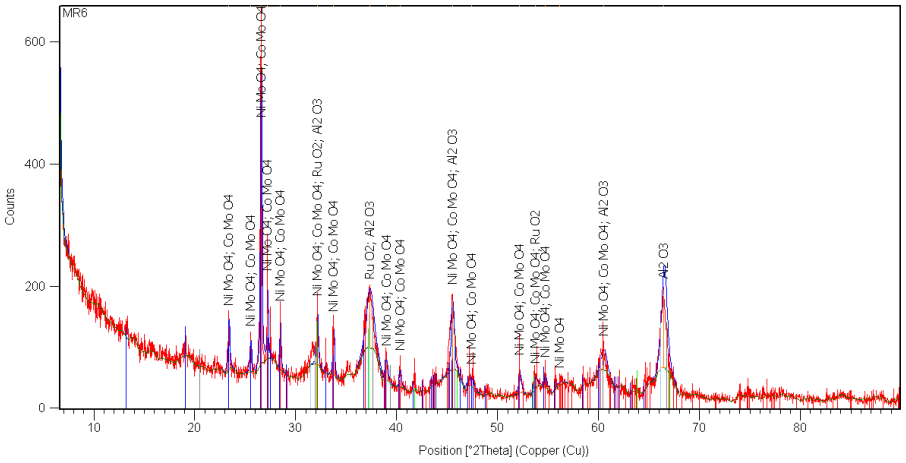
Şekil 7. 19 MR-3 numunesinin XRD paterni



Şekil 7. 20 MR-4 numunesinin XRD paterni



Şekil 7. 21 MR-5 numunesinin XRD paterni



Şekil 7. 22 MR-6 numunesinin XRD paterni

Çizelge 7. 6 MR serisi katalizörlerin kristal fazları

NUMUNE KODU	KRİSTAL FAZ (PDF KART NO)
MR-1	$Al_{2.667}O_4$ (01-080-1385), Co_3O_4 (03-065-3103), AlO (01-075-0278), RuO_2 (01-073-1469)
MR-2	$CoMoO_4$ (00-021-0868), Al_2O_3 (00-047-1292), RuO_2 (00-021-1772)
MR-3	$Al_{2.667}O_4$ (01-080-1385), $Ni_{0.941}Al_2O_{3.95}$ (01-078-2182), RuO_2 (00-021-1772)
MR-4	$NiMoO_4$ (00-012-0348), Al_2O_3 (00-029-0063), $Al_2(MoO_4)_3$ (01-084-1652), Mo_9O_{26} (01-073-1536), RuO_2 (01-088-0286)
MR-5	Al_2O_3 (00-050-0741), Co_3O_4 (03-065-3103), NiO_2 (01-085-1977), RuO_2 (01-088-0286)
MR-6	$NiMoO_4$ (00-045-0142), $CoMoO_4$ (00-021-0868), Al_2O_3 (00-029-1486), RuO_2 (00-021-1772)

γ-Al_2O_3 destek üzerinde bulunan metal fazların kristal boyutları Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Çizelge 7.7 incelendiğinde, çöktürme yöntemi ile oluşan RuO_2 fazının kristal boyutunun en düşük 39.76 nm ile MR-4 numunesinde, en yüksek ise 69.31 nm ile MR-3 numunesinde oluştuğu tespit edilmiştir. Sol-jel yöntemi ile hazırlanan, Ru içermeyen ve diğer metal bileşimleri aynı olan numuneler ile karşılaştırdıklarında kristal boyutlarının oldukça yakın olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 7. 7 MR serisi katalizörlerin metal fazlarının kristal boyutları

NUMUNE KODU	METAL FAZ (PDF KART NO)	KRİSTAL BOYUT (nm)
MR-1	Co_3O_4 (03-065-3103) RuO_2 (01-073-1469)	25.24 ± 6.52 63.33 ± 5.08
MR-2	$CoMoO_4$ (00-021-0868) RuO_2 (00-021-1772)	69.33 ± 0.67 46.65 ± 1.08
MR-3	$Ni_{0.941}Al_2O_{3.95}$ (01-078-2182) RuO_2 (00-021-1772)	91.33 ± 1.14 69.31 ± 1.87
MR-4	$NiMoO_4$ (00-012-0348) $Al_2(MoO_4)_3$ (01-084-1652) Mo_9O_{26} (01-073-1536) RuO_2 (01-088-0286)	54.07 ± 2.87 69.96 ± 1.98 91.06 ± 0.48 39.76 ± 5.73
MR-5	Co_3O_4 (03-065-3103) NiO_2 (01-085-1977) RuO_2 (01-088-0286)	15.05 ± 2.45 89.40 ± 1.48 46.62 ± 0.58
MR-6	$NiMoO_4$ (00-045-0142) $CoMoO_4$ (00-021-0868) RuO_2 (00-021-1772)	48.51 ± 3.73 69.41 ± 3.62 46.66 ± 1.23

Çöktürme yöntemi ile Ru eklenmesinin diğer metallerin kristal boyutlarında değişikliğe sebep olmadığı sonucuna varılmıştır. Sol-jel ile hazırlanan katalizör numunelerine benzer olarak Co içerikli katalizör numunelerine Mo varlığı daha büyük kristal boyutlu metal fazlarının oluşmasına neden olduğu belirlenmiştir.

7.1.2.2 Çöktürme Yöntemi İle Hazırlanan Metal Oksit Katalizörlerin Yüzey Alanı Analizleri

Çöktürme yöntemi ile hazırlanmış farklı metal içerikli katalizörlerin çok noktalı BET analizi gerçekleştirilmiştir (Çizelge 7. 8). Yüzey alanı analiz sonuçları incelendiğinde en yüksek BET yüzey alanına sahip katalizörün 51.93 m^2/g ile Ru-Ni-Co/γ-Al_2O_3 olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 7. 8 MR serisi katalizörlerin BET yüzey alanları

NUMUNE KODU	BET YÜZEY ALANI (m^2/g ± %5)
MR-1	34.81
MR-2	26.75
MR-3	50.07
MR-4	31.54
MR-5	51.93
MR-6	41.98

Katalizörlerin yapısında bulunan rutenyum haricinde, nikel içerikli MR-1 ve MR-5 katalizörlerinin yüzey alanları birbirine yakın olduğu görülmektedir. Ancak katalizör bileşiminde molibden varlığı ile BET yüzey alanlarının azaldığı belirlenmiştir. Bu azalma MR-1'den MR-2'ye % 23, MR-3'den MR-4'e % 37 ve MR-5'den MR-6'ya % 19 oranında olduğu hesaplanmıştır.

7.1.2.3 Çöktürme Yöntemi İle Hazırlanan Metal Oksit Katalizörlerin Elementel Analizleri

Çöktürme yöntemi ile hazırlanan farklı metal içerikli katalizör numunelerinin elementel analizleri ICP-OES tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Çizelge 7. 9 çöktürme yöntemi ile hazırlanmış farklı metal içerikli katalizörlerin ICP-OES analiz sonuçları verilmektedir. Örneğin MR-6 numunesinde % 0.70 Ru, % 7.23 Ni, % 6.91 Co, % 13.83 Mo ve % 71.33 γ-Al_2O_3 bulunduğu tespit edilmiştir. Çizelge 6.4'de verilen katalizörlerin teorik bileşimleri ile ICP-OES elementel analiz sonuçları karşılaştırılarak % hedef bileşime yaklaşım değerleri hesaplanmıştır (Şekil 7. 23).

Çizelge 7. 9 MR serisi katalizörlerin ICP-OES analiz sonuçları

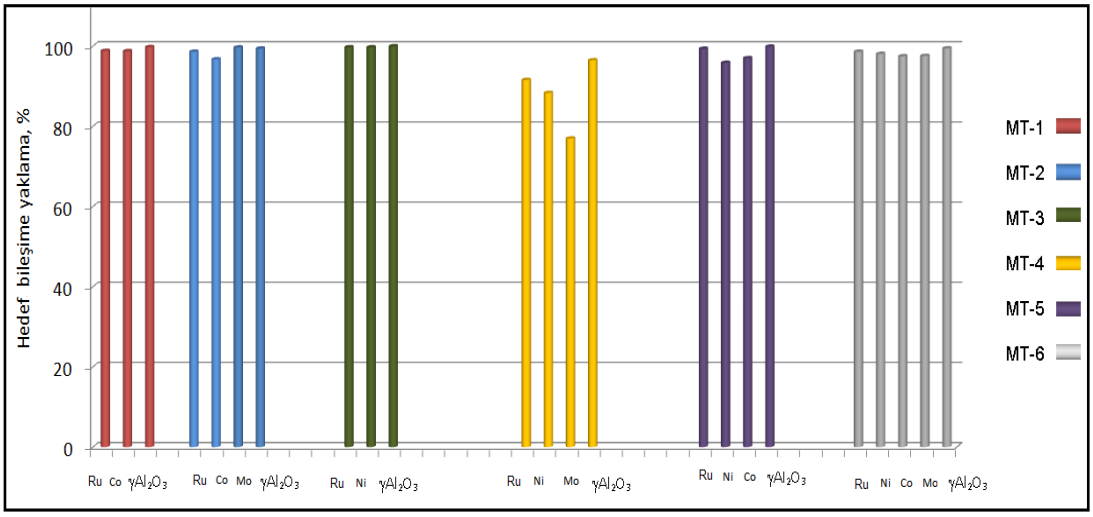
NUMUNE KODU	KATALİZÖR	BİLEŞİM (% ağ.)
MR-1	Ru-Co/γ-Al_2O_3	0.82 - 16.32 / 82.86
MR -2	Ru-Co-Mo/γ-Al_2O_3	0.70 – 13.71 – 14.23 / 71.36
MR -3	Ru-Ni/γ-Al_2O_3	0.83 – 16.48 / 82.69
MR -4	Ru-Ni-Mo/γ-Al_2O_3	0.65 – 12.52-18.43 / 68.40
MR -5	Ru-Ni-Co/γ-Al_2O_3	0.84 – 8.62 – 8.01 / 82.53
MR -6	Ru-Ni-Co-Mo/γ-Al_2O_3	0.70 – 7.23 – 6.91 -13.83 / 71.33

Şekil 7.23 verilmekte olan hedef bileşime yakınlık değerleri incelendiğinde sol-jel hazırlama yöntemi ile hedeflenen bileşimlere ortalama % 96.83 ± 5.15 yakınlık ile ulaşıldığı görülmektedir.

7.1.2.4 Çöktürme Yöntemi İle Hazırlanan Metal Oksit Katalizörlerin Mikro Yapı Analizleri

Çöktürme yöntemi ile hazırlanan farklı metal içerikli katalizör numunelerinin çeşitli büyütmelere ait mikro yapı analizleri Şekil 7.24 - 7.29'da verilmektedir. Tüm katalizörler için EDS analizleri numunenin tamamı taranarak 50 büyütmede

gerçekleştirilerek ve yarı-kantitatif elementel dağılımları belirlenmiştir. Ayrıca rutenyum içeriğinin çok az olmasından (< %1) dolayı genel taramada rutenyum tespit edilememiş, ancak kısmi tarama yoluyla ve 5000 büyütmede yapılan EDS analizleri ile rutenyumun yapıda var olduğu gösterilmiştir.



Şekil 7. 23 MR serisi katalizörlerin ICP-OES sonuçlarının hedef bileşime yakınlığı

Şekil 7.24'de MR-1 numunesine ait mikro yapı görüntüleri incelendiğinde, farklı kristal yapı içeriğine bağlı olarak birbirinden farklı geometride parçacıklar tespit edilmiştir. En küçük parçacık boyutu 126 nm olarak ve en büyük parçacık ise 1.68 µm olarak tespit edilmiştir. MR-1 numunesinin ortalama parçacık boyutu 210 nm olarak belirlenmiştir. Şekil 7.24e'de verilmekte olan elektron görüntüsü taranarak MR-1 numunesinin EDS analizi Co/γ-Al_2O_3: 18.07 / 81.93 olarak ölçülmüştür. Bu sonuç ICP-OES ve XRF ile yapılan elementel analiz sonuçları ile büyük bir uyumluluk göstermektedir.

Şekil 7.25'de MR-2 numunesine ait mikro yapı görüntüleri incelendiğinde, farklı kristal yapı içeriğine bağlı olarak birbirinden farklı geometride parçacıklar tespit edilmiştir. En küçük parçacık boyutu 420 nm olarak ve en büyük parçacık ise 2.41 µm olarak tespit edilmiştir. MR-1 numunesinin ortalama parçacık boyutu 1.33 µm olarak belirlenmiştir. Şekil 7.25e'de verilmekte olan elektron görüntüsü taranarak MR-2 numunesinin EDS analizi Co-Mo/γ-Al_2O_3: 14.67 / 15.98 / 69.35 olarak ölçülmüştür.

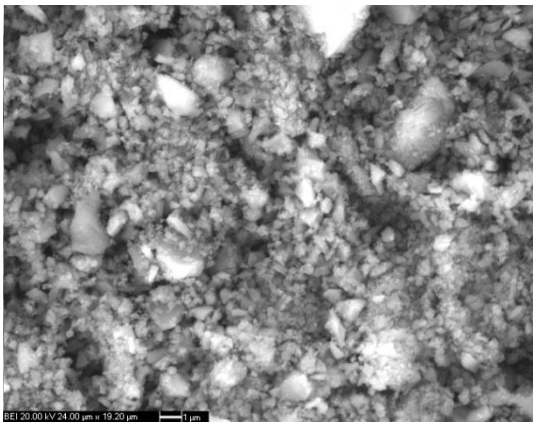
Şekil 7.26'de MR-3 numunesine ait mikro yapı görüntüleri incelendiğinde, en küçük parçacık boyutu 120 nm iken en büyük parçacık ise 1.8 µm olarak tespit edilmiştir.

Ortalama parçacık boyutu ise 533 nm'dir. Şekil 7.26e'de verilmekte olan elektron görüntüsü taranarak MT-3 numunesinin EDS analizi Ni/γ-Al_2O_3: 20.55 / 79.17 olarak ölçülmüştür.

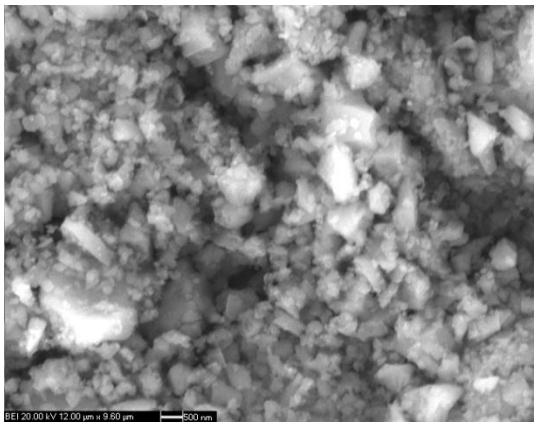
Şekil 7.27'de MR-4 numunesine ait mikro yapı görüntüleri incelendiğinde, en büyük parçacık ise 2.23 μm olarak tespit edilmiştir. Ortalama parçacık boyutu ise 766 nm'dir. Bununla beraber bu partiküller üzerinde kümeleşmiş halde 100-150 nm boyut aralığında parçaçıklar tespit edilmiştir. Şekil 7.27e'de verilmekte olan elektron görüntüsü taranarak MR-4 numunesinin EDS analizi Ni-Mo/γ-Al_2O_3: 12.86 / 13.01/ 74.13 olarak ölçülmüştür.

Şekil 7.28'da MR-5 numunesine ait mikro yapı görüntüleri incelendiğinde, en küçük parçacık boyutu 206 nm iken en büyük parçacık ise 3.10 μm olarak tespit edilmiştir. Ortalama parçacık boyutu ise 1.48 μm'dir. Şekil 7.28e'de verilmekte olan elektron görüntüsü taranarak MR-5 numunesinin EDS analizi Ni-Co/γ-Al_2O_3: 9.23 / 8.75 / 82.02 olarak ölçülmüştür.

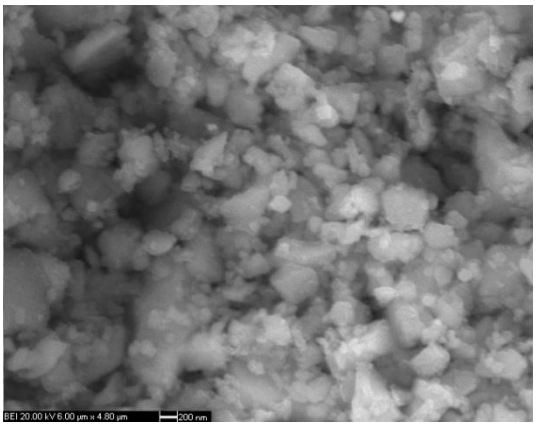
Şekil 7.29'da MR-6 numunesine ait mikro yapı görüntüleri incelendiğinde, en küçük parçacık boyutu 500 nm iken en büyük parçacık ise 3.27 μm olarak tespit edilmiştir. Ortalama parçacık boyutu ise 1.70 μm'dir. Bununla beraber büyük parçacıklar üzerinde ortalama 100 nm'lik boyutlu parçacıkların kümeleştiği tespit edilmiştir. Şekil 7.29e'de verilmekte olan elektron görüntüsü taranarak MR-6 numunesinin EDS analizi Ni-Co-Mo/γ-Al_2O_3: 7.56 / 7.43 / 14.68 / 70.33 olarak ölçülmüştür.



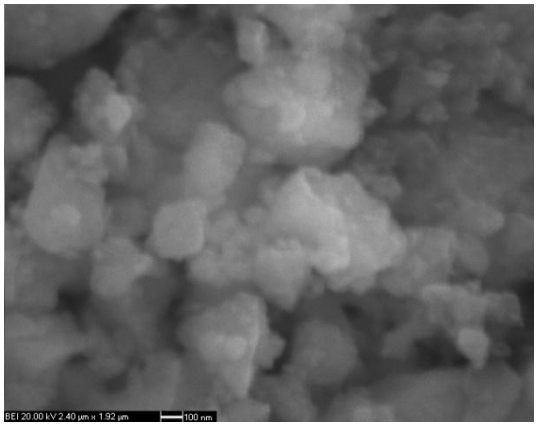
(a) X 5000



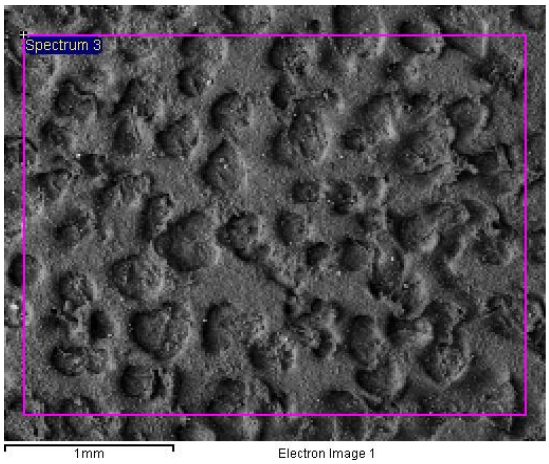
(b) X 10000



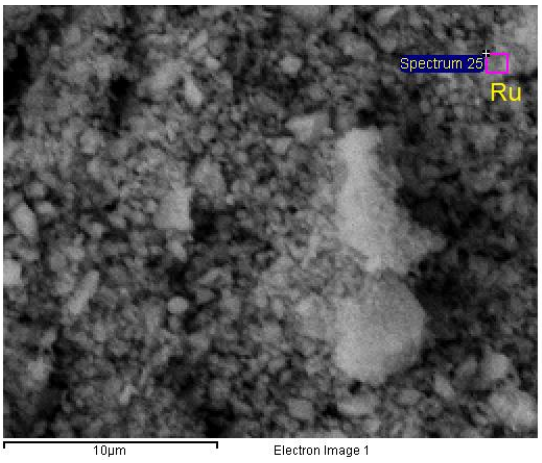
(c) X 20000



(d) X 40000

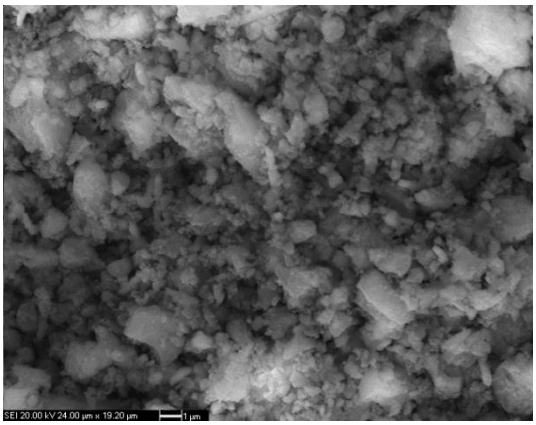


(e) Elektron görüntüsü (X 50)

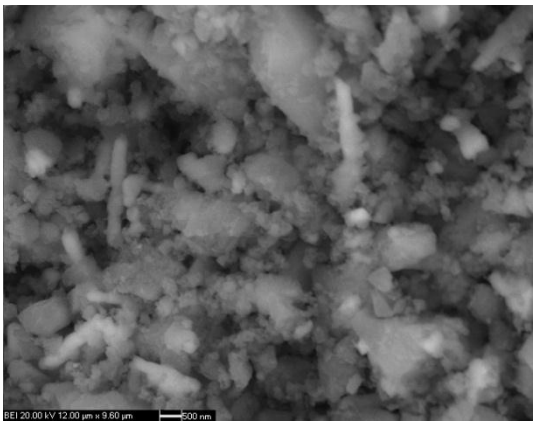


(f) Elektron görüntüsü (X 5000)

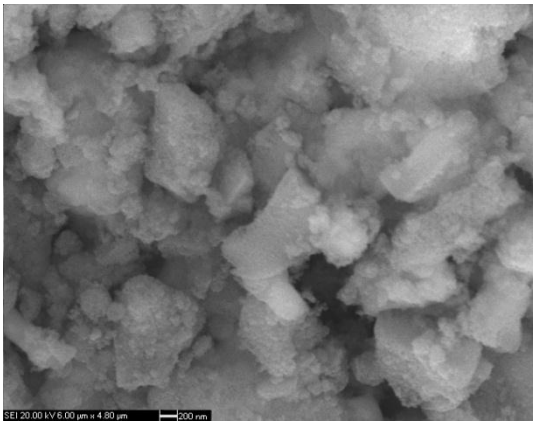
Şekil 7. 24 MR-1 numunesinin mikro yapı görüntüleri



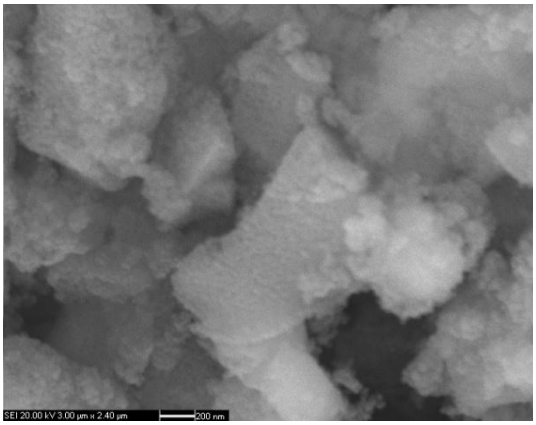
(a) X 5000



(b) X 10000



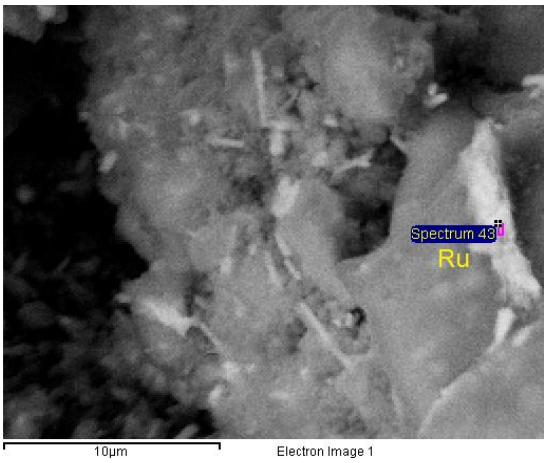
(c) X 20000



(d) X 40000

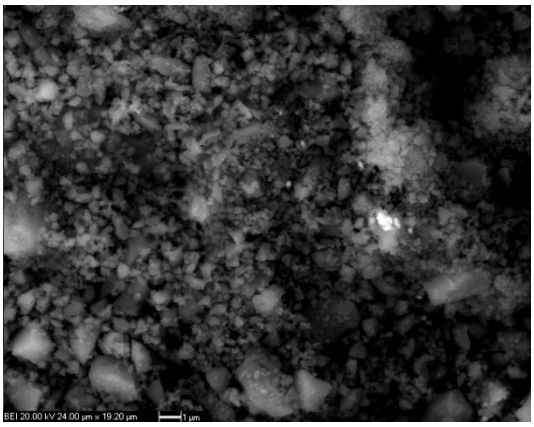


(e) Elektron görüntüsü (X 50)

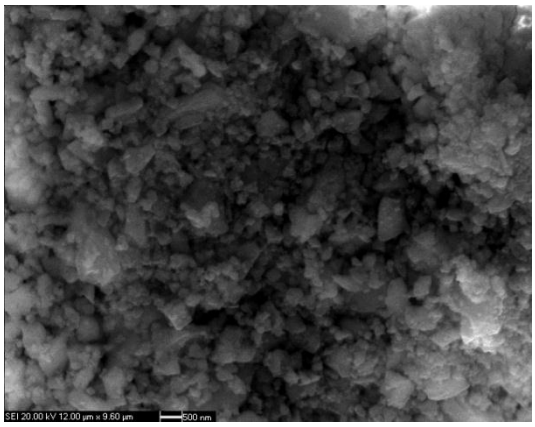


(f) Elektron görüntüsü (X 5000)

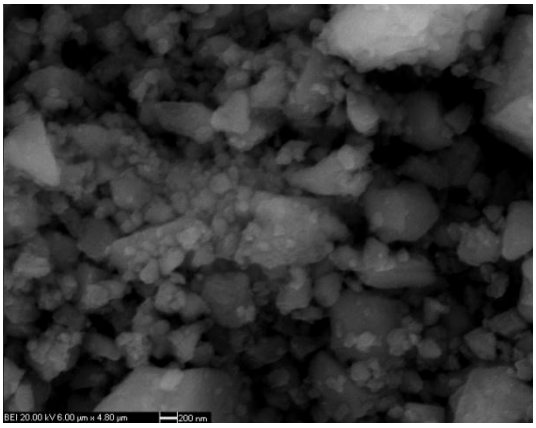
Şekil 7. 25 MR-2 numunesinin mikro yapı görüntüleri



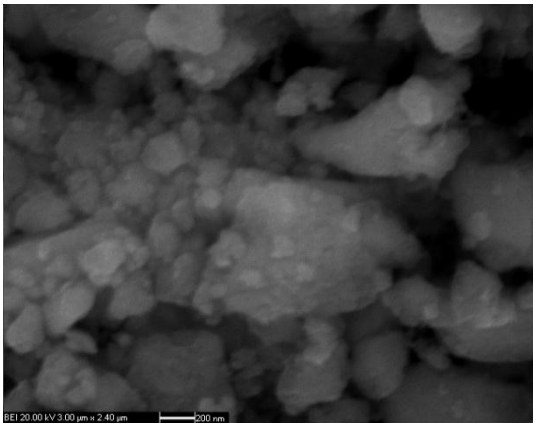
(a) X 5000



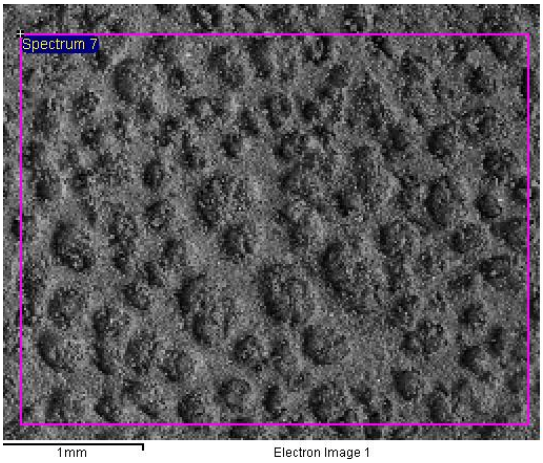
(b) X 10000



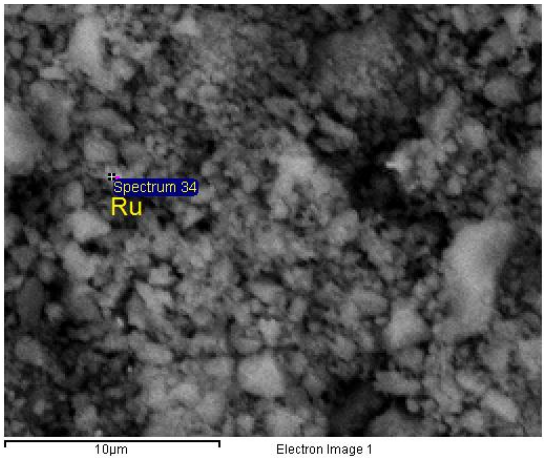
(c) X 20000



(d) X 40000

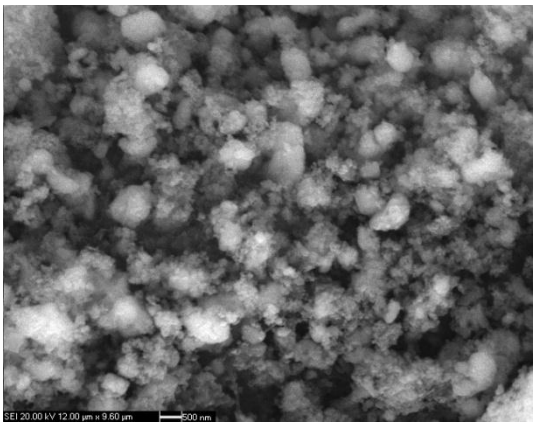


(e) Elektron görüntüsü (X 50)

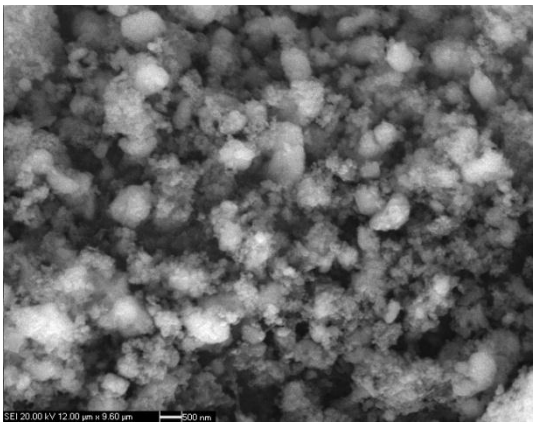


(f) Elektron görüntüsü (X 5000)

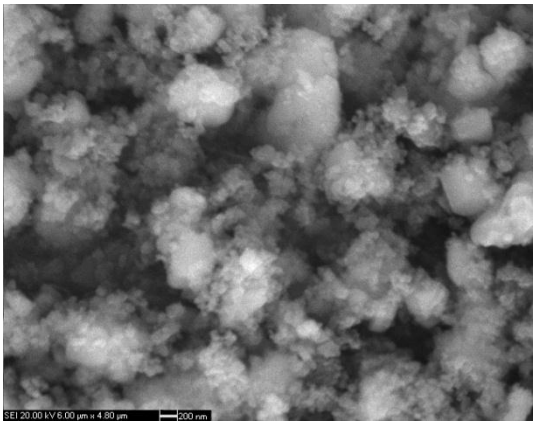
Şekil 7. 26 MR-3 numunesinin mikro yapı görüntüleri



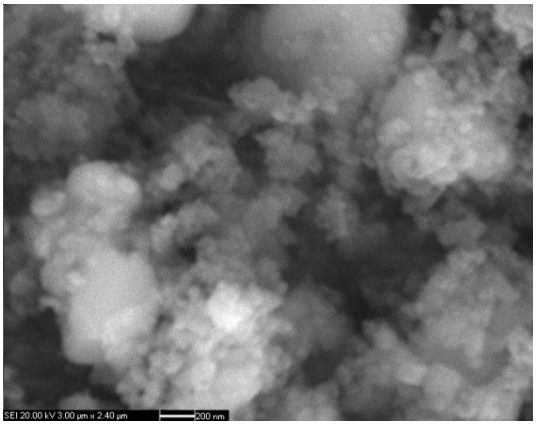
(a) X 5000



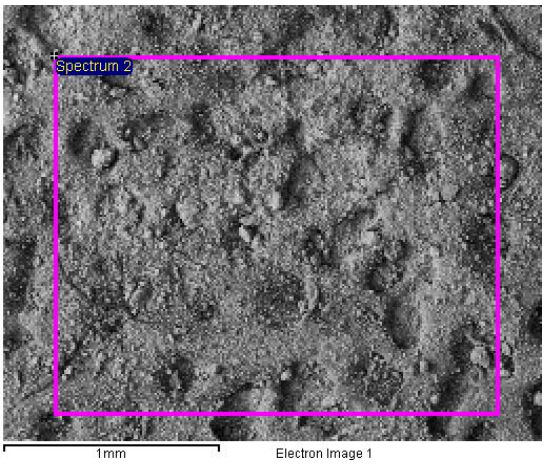
(b) X 10000



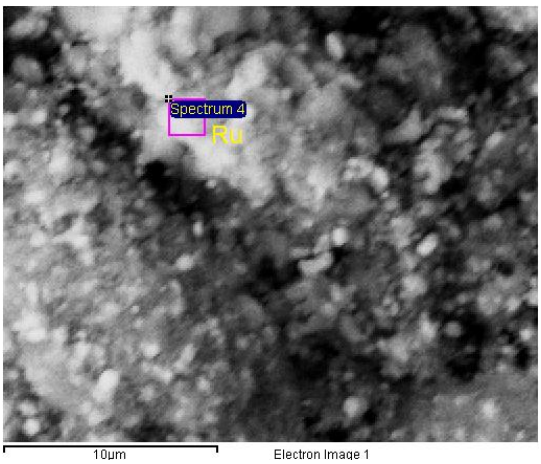
(c) X 20000



(d) X 40000

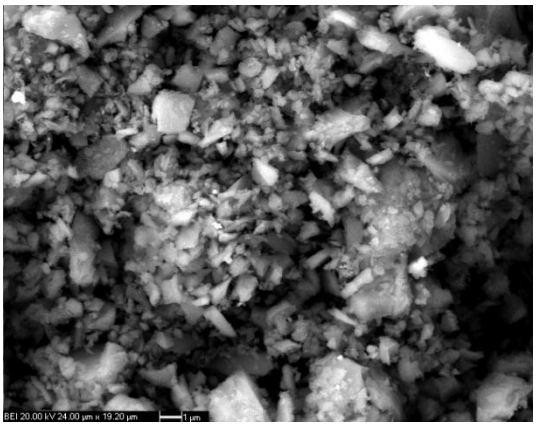


(e) Elektron görüntüsü (X 50)

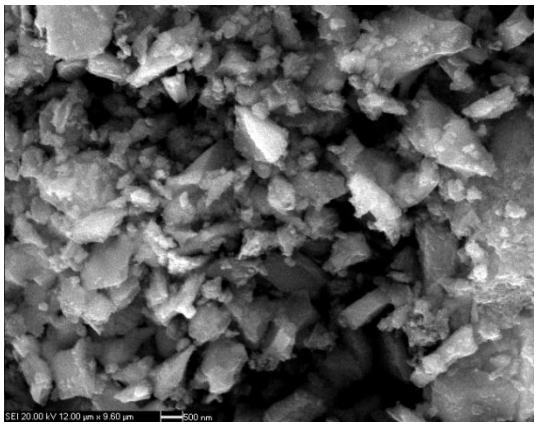


(f) Elektron görüntüsü (X 5000)

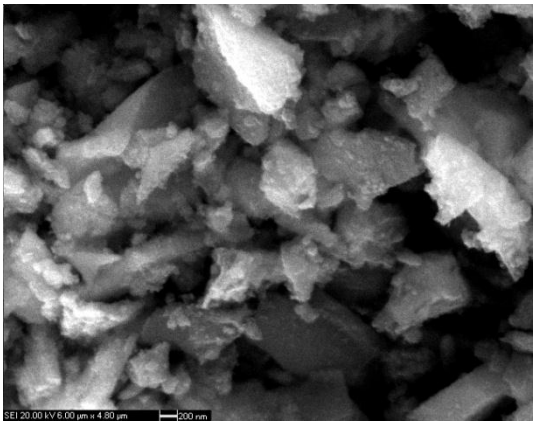
Şekil 7. 27 MR-4 numunesinin mikro yapı görüntüleri



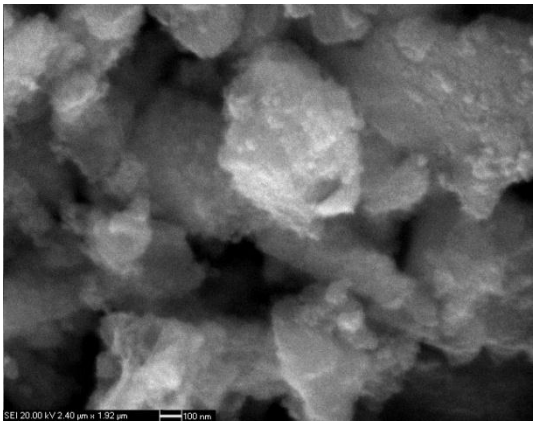
(a) X 5000



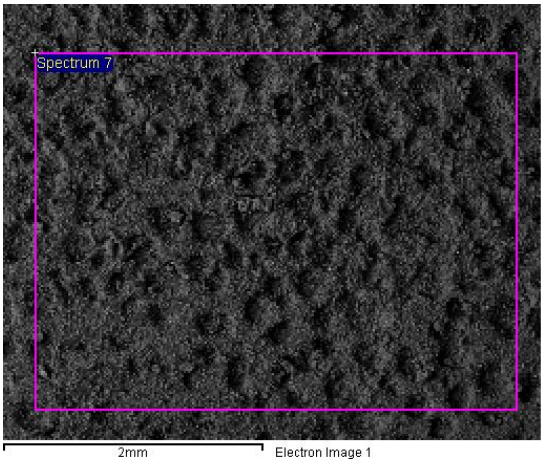
(b) X 10000



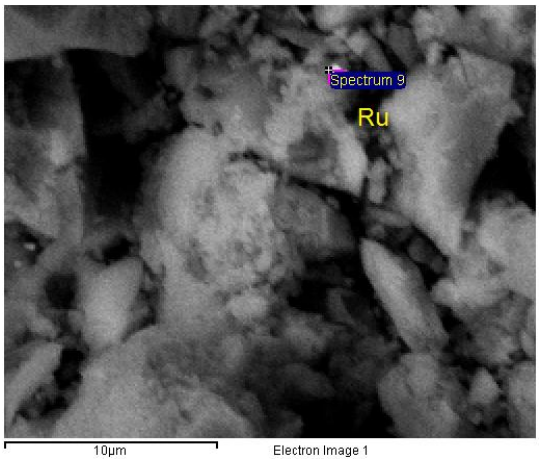
(c) X 20000



(d) X 50000

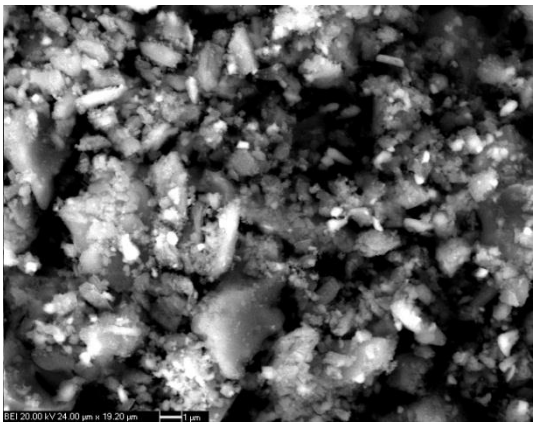


(e) Elektron görüntüsü (X 50)

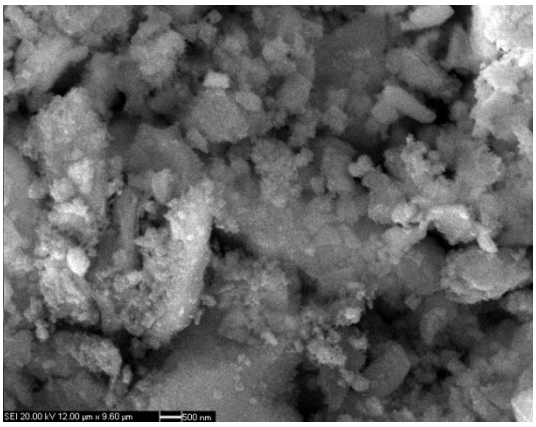


(f) Elektron görüntüsü (X 5000)

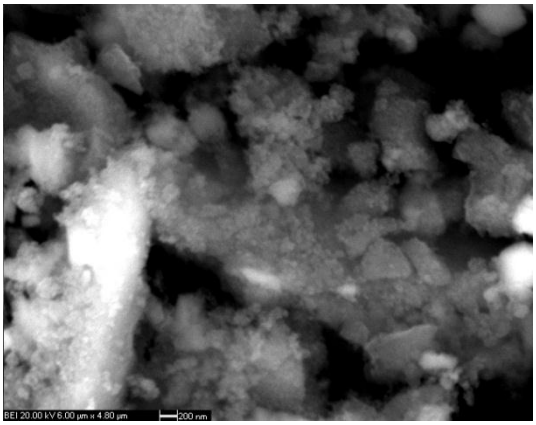
Şekil 7. 28 MR-5 numunesinin mikro yapı görüntüleri



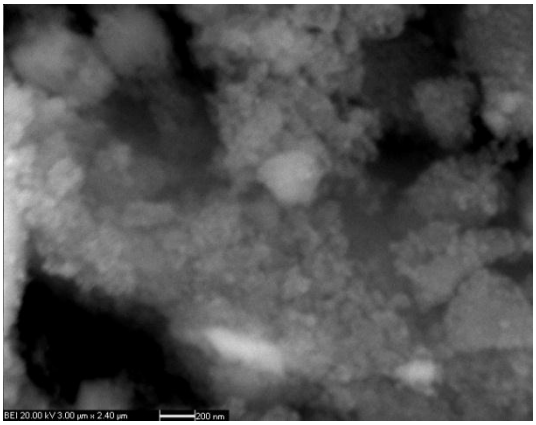
(a) X 5000



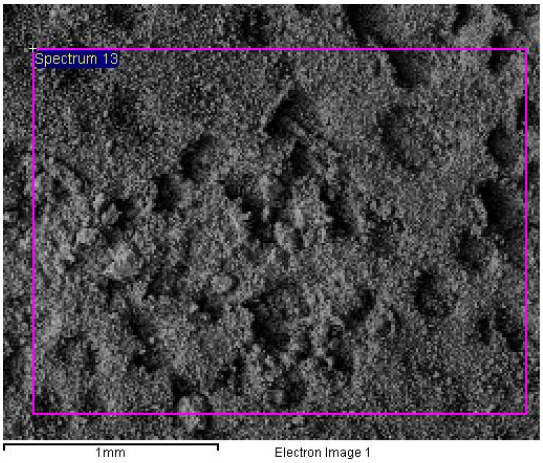
(b) X 10000

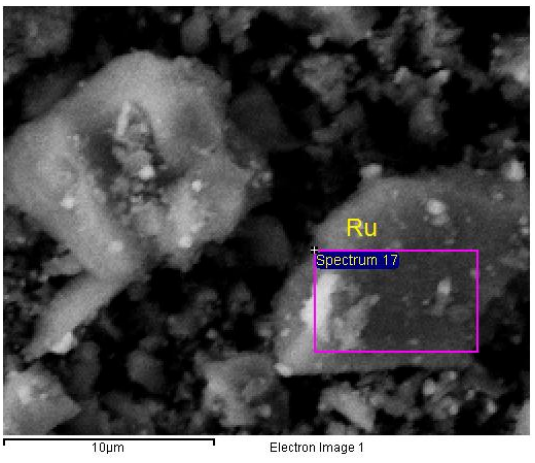


(c) X 20000



(d) X 40000





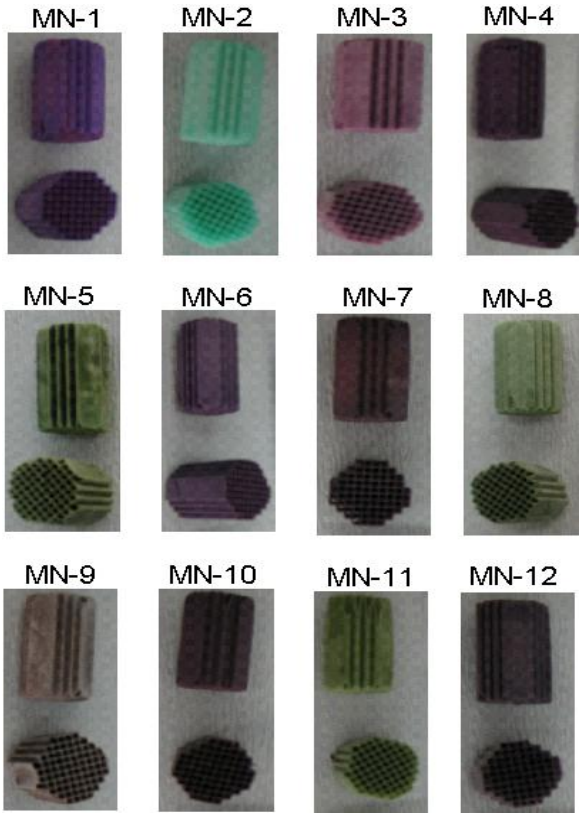
(e) Elektron görüntüsü (X 50) (f) Elektron görüntüsü (X 5000)

Şekil 7. 29 MR-6 numunesinin mikro yapı görüntüleri

Çöktürme yöntemi ile hazırlanmış olan katalizörlerin mikro yapı analiz sonuçları değerlendirildiğinde parçacık boyutlarınn nano ile mikron arasında değişkenlik gösterdiği görülmektedir. Parçacık boyutları incelendiğinde en küçük parçacık boyutuna sahip olan MR-4 kodlu Ru-Ni-Mo/γ-Al_2O_3 ve MR-6 kodlu Ru-Ni-Co-Mo/γ-Al_2O_3 bileşimindeki katalizörlerin olduğu belirlenmiştir. Sol jel ve çöktürme yöntemleri ile hazırlanan katalizörlerin parçacık boyut analiz sonuçları karşılaştırıldığında genel olarak sol jel yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin daha küçük boyutta oluştuğu belirlenmiştir.

7.1.3 Emdirme Yöntemi İle Hazırlanan Seramik Destekli Metal Oksit Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları

Emdirme yöntemi kullanılarak Co, Ni, Mo, Ru içerikli ve seramik destekli farklı bileşimlerde metal oksit katalizörlere değerli metal olarak rutenyum çöktürme yöntemi ile hazırlanmıştır (Şekil 7.30). Bu katalizörlerin kristal faz özellikleri XRD, elementel dağılımları ICP-OES analiz teknikleri kullanılarak belirlenmiştir.



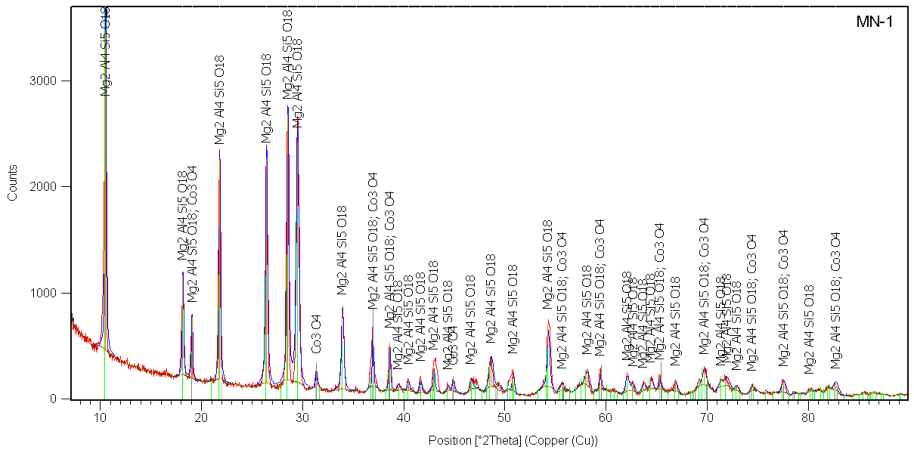
Şekil 7. 30 Emdirme yöntemi ile hazırlanan MN serisi katalizörleri

7.1.3.1 Emdirme Yöntemi İle Hazırlanan Seramik Destekli Metal Oksit Katalizörlerin Kristal Faz Analizleri

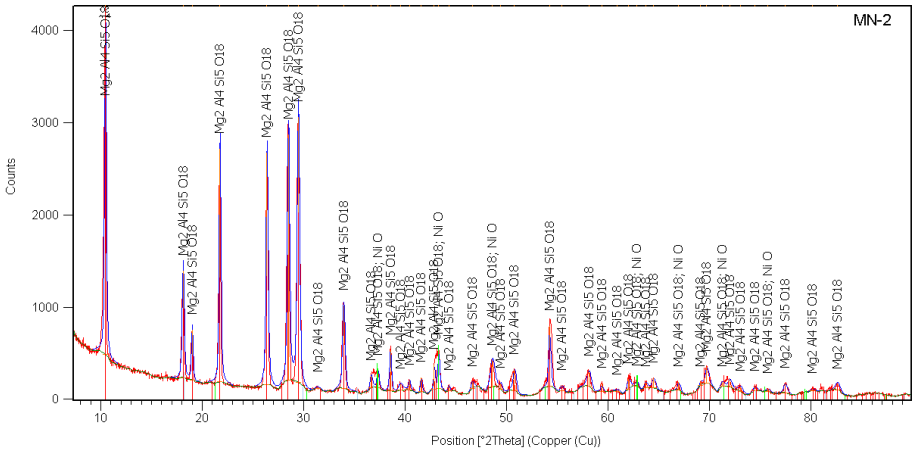
XRD diyagramı incelendiğinde MN-0 kodlu seramik desteğin kordierit ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) olduğu belirlenmiştir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan MN kodlu numunelerdeki seramik desteğin kordierit (PDF: 01-084-1221) ana fazı içerdiği bununla beraber farklı metal içeriklerine ait ikincil fazlar olarak Co_3O_4, NiO, Mo_8O_{23} ve $Ni(MoO_4)$ tespit edilmiştir. Kristal fazların eşleştiği PDF kart numaralı Çizelge 7.10'da verilmektedir.

Çizelge 7. 10 MN serisi katalizörlerin kristal fazları

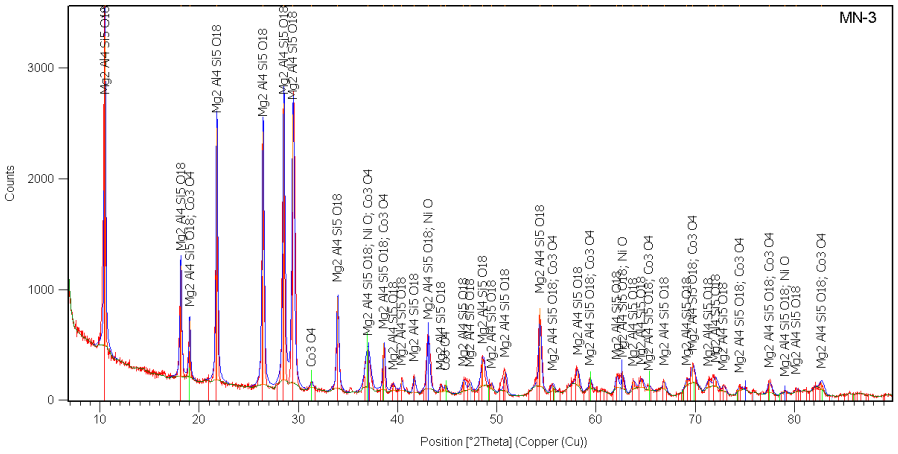
NUMUNE KODU	KRİSTAL FAZ (PDF KART NO)
MN-0	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (01-084-1221)
MN-1	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (01-084-1221), Co_3O_4 (01-074-1656)
MN-2	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (01-084-1221), NiO (01-089-3080)
MN-3	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (01-084-1221), NiO (01-089-7130), Co_3O_4 (01-076-1802)
MN-4	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (01-084-1221), Co_3O_4 (01-078-1969 Mo_8O_{23}(01-084-1247)
MN-5	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (01-084-1221), NiO (01-089-7130) Mo_8O_{23} (01-084-1247)
MN-6	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (01-084-1221),NiO (01-071-1179) Co_3O_4 (03-065-3103), Mo_9O_{26} (01-084-1466)



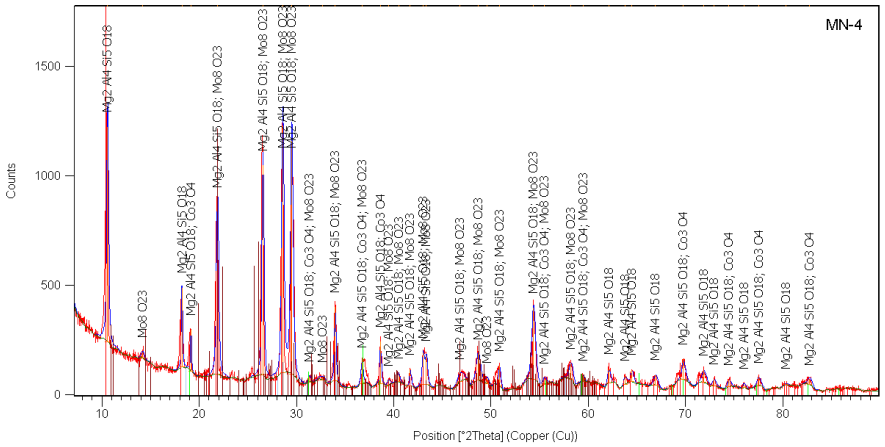
Şekil 7. 31 MN-1 numunesinin XRD paterni



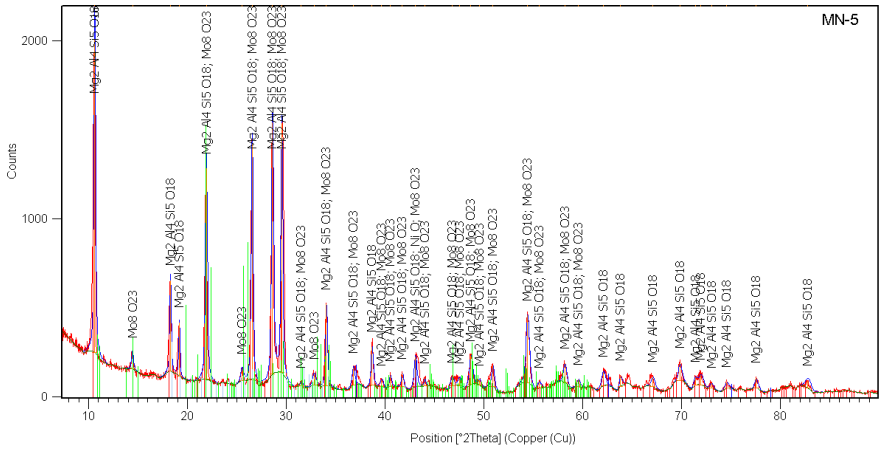
Şekil 7. 32 MN-2 numunesinin XRD paterni



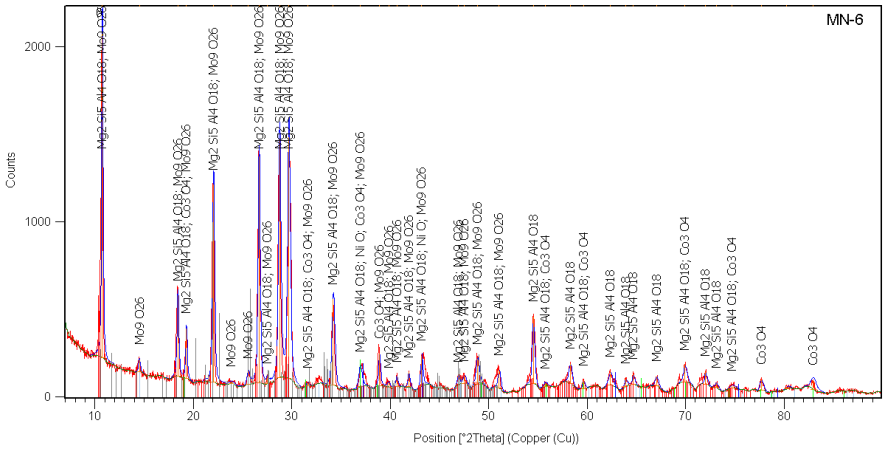
Şekil 7. 33 MN-3 numunesinin XRD paterni



Şekil 7. 34 MN-4 numunesinin XRD paterni



Şekil 7. 35 MN-5 numunesinin XRD paterni



Şekil 7. 36 MN-6 numunesinin XRD paterni

Seramik destek üzerinde bulunan metal fazların kristal boyutları Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Öncelikle, faz içindeki en yüksek şiddete sahip metal pikleri ve konumları (2θ°) tespit edilmiş ve bu piklerin yüksekliklerinin yarısının genişliği (FWHM) "Fit Profile" işlemi sonunda belirlenmiştir. Çizelge 7. 11 incelendiğinde MN-1 ve MN-2 bileşimlerine Mo, Ni veya Co metallerinin eklenmesi daha küçük kristal boyutlarında yapılar oluşmasına neden olmuştur.

Çizelge 7. 11 MN serisi katalizörlerin metal fazlarının kristal boyutları

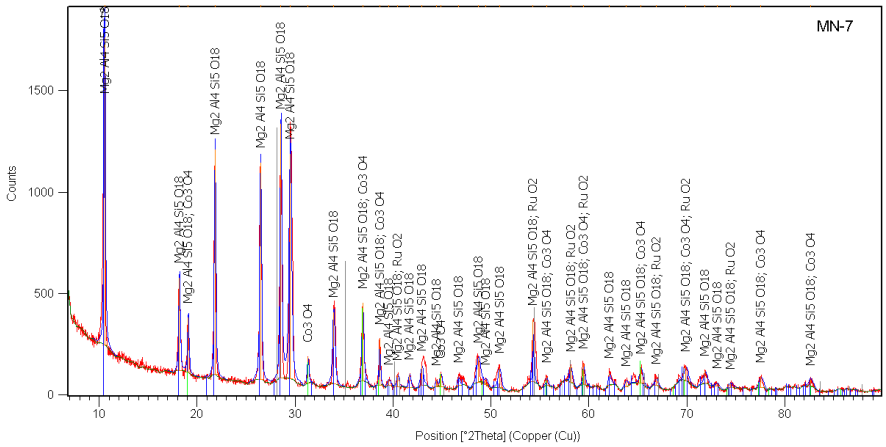
NUMUNE KODU	**KRİSTAL FAZ (PDF KART NO)**	**KRİSTAL BOYUT (nm)**
MN-1	Co_3O_4 (01-074-1656)	65.58 ± 4.70
MN-2	NiO (01-089-3080)	39.85 ± 7.27
MN-3	NiO (01-089-7130) Co_3O_4 (01-076-1802)	34.20 ± 2.04 35.75 ± 5.11
MN-4	Co_3O_4 (01-078-1969 Mo_8O_{23}(01-084-1247)	37.07 ± 2.33 33.42 ± 2.58
MN-5	NiO (01-089-7130) Mo_8O_{23} (01-084-1247)	28.92 ± 2.07 34.93 ± 0.94
MN-6	NiO (01-071-1179) Co_3O_4 (03-065-3103) Mo_9O_{26} (01-084-1466)	36.16 ± 1.42 24.92 ± 1.86 34.72 ± 2.11

Rutenyum-metal içerikli katalizörlerin XRD paternleri Şekil 7.37 - 7.42 verilmektedir. XRD paterni incelendiğinde ana fazın seramik destek olarak kullanılan kordierit (PDF: 01-084-1221) olduğu, Co, Ni ve Mo metallerin Co_3O_4, NiO, Mo_8O_{23} ve Ni(MoO_4) oksitli fazları ve değerli metal olarak katalizör bileşimine eklenen rutenyumun RuO_2 şeklinde

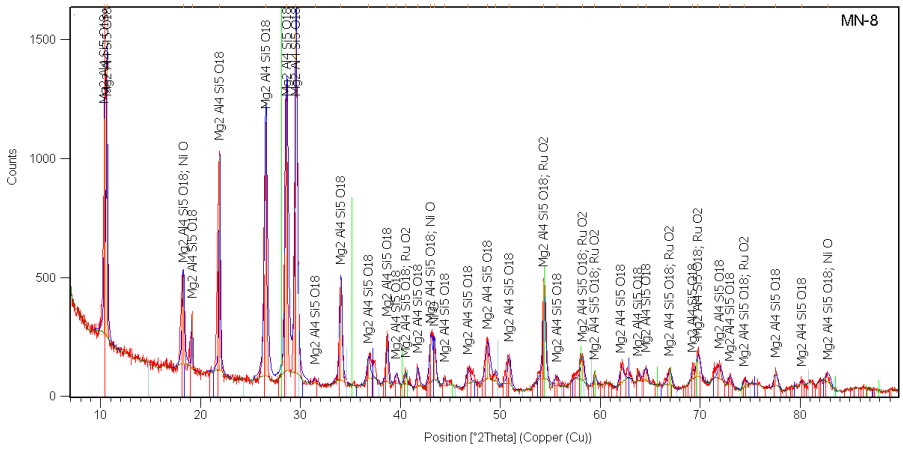
bulunduğu belirlenmiştir. Kristal fazların eşleştiği PDF kart numaralı Çizelge 7.12'de verilmektedir. Bununla beraber, hazırlanan katalizörlerdeki RuO_2 fazların 00-018-1139 (MN-7), 00-021-1172 (MN-8, MN-9, MN-11, MN-12) ve 01-073-1469 (MN-10) olmak üzere üç farklı PDF dosyası ile eşleştiği belirlenmiştir. Farklı RuO_2 fazlarının oluşması çöktürme yöntemi ile benzerlik göstermektedir.

Çizelge 7. 12 MN serisi rutenyum-metal içerikli katalizörlerin kristal fazları

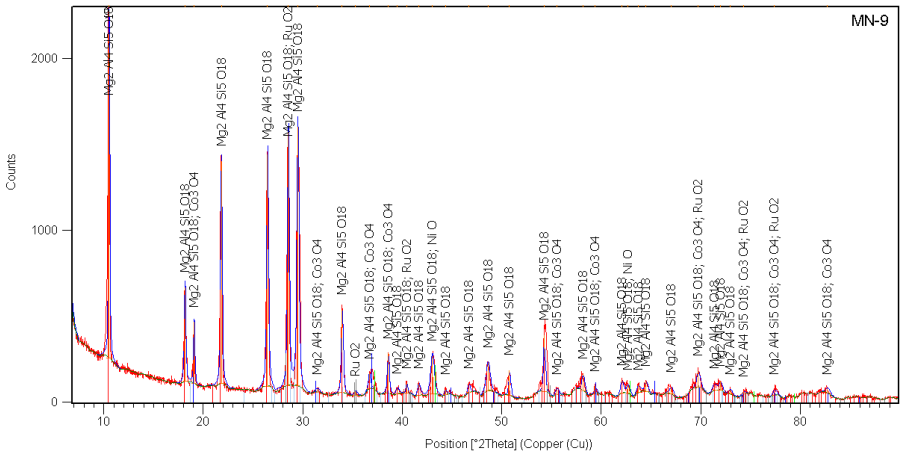
NUMUNE KODU	**KRİSTAL FAZ (PDF KART NO)**
MN-7	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (01-084-1221), Co_3O_4 (01-078-1969), RuO_2 (00-018-1139)
MN-8	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (01-084-1221), NiO (01-089-5881) RuO_2 (00-021-1172)
MN-9	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (01-084-1221), Co_3O_4 (01-076-1802) NiO (01-071-1179), RuO_2 (00-021-1172)
MN-10	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (01-084-1221), Co_3O_4 (01-076-1802) Mo_8O_{23} (01-084-1247), RuO_2 (01-073-1469)
MN-11	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (01-084-1221), $Ni(MoO_4)$ (01-086-0361) RuO_2 (00-021-1172)
MN-12	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (01-084-1221), Co_3O_4 (00-042-1467), $Ni(MoO_4)$ (01-086-0361) RuO_2 (00-021-1172)



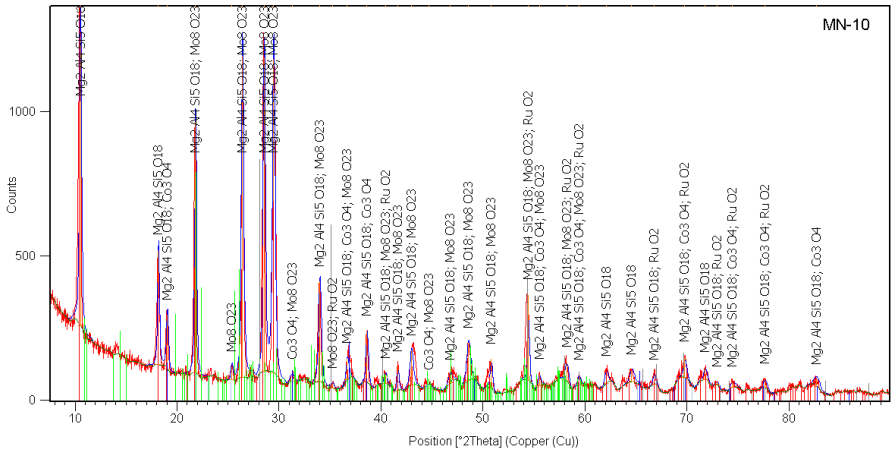
Şekil 7. 37 MN-7 numunesinin XRD paterni



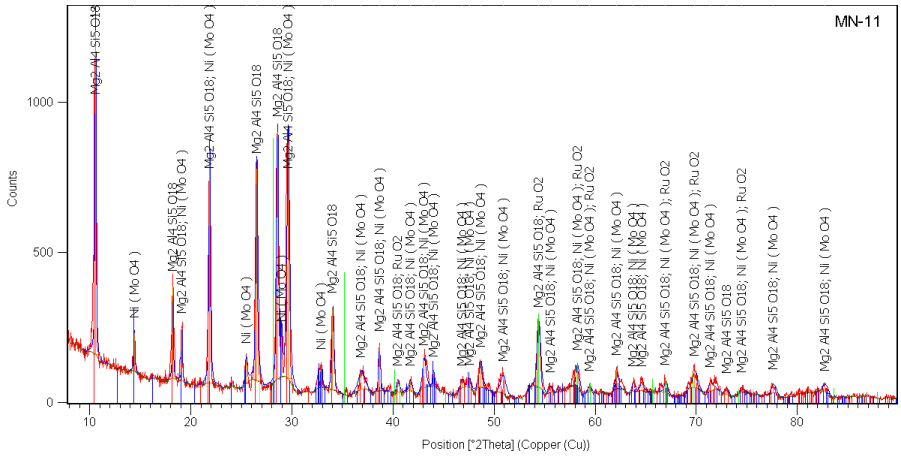
Şekil 7. 38 MN-8 numunesinin XRD paterni



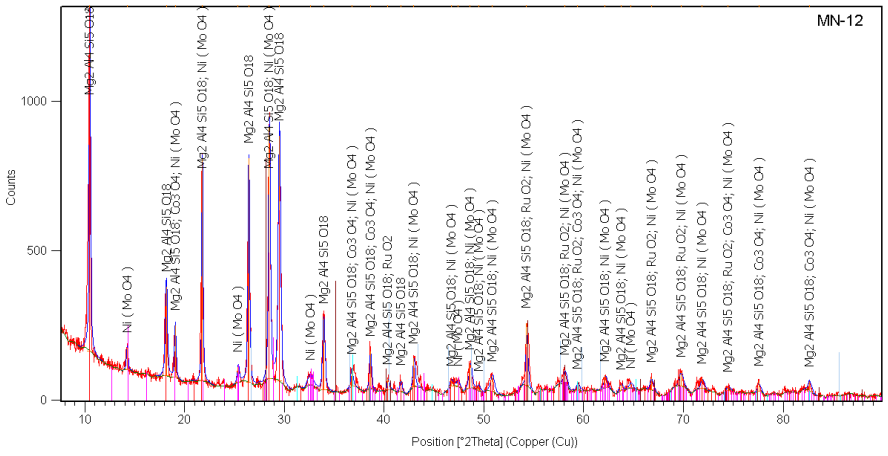
Şekil 7. 39 MN-9 numunesinin XRD paterni



Şekil 7. 40 MN-10 numunesinin XRD paterni



Şekil 7. 41 MN-11 numunesinin XRD paterni



Şekil 7. 42 MN-12 numunesinin XRD paterni

Çizelge 7. 13 MN serisi rutenyum-metal içerikli katalizörlerin kristal boyutları

NUMUNE KODU	KRİSTAL FAZ (PDF KART NO)	KRİSTAL BOYUT (nm)
MN -7	Co_3O_4 (01-078-1969)	39.27 ± 1.77
	RuO_2 (00-018-1139)	75.56 ± 2.77
MN -8	NiO (01-089-5881)	24.30 ± 0.28
	RuO_2 (00-021-1172)	37.45 ± 1.47
MN -9	Co_3O_4 (01-076-1802)	38.07 ± 3.75
	NiO (01-071-1179)	23.45 ± 3.96
	RuO_2 (00-021-1172)	43.72 ± 5.75
MN -10	Co_3O_4 (01-076-1802)	28.56 ± 0.31
	Mo_8O_{23} (01-084-1247)	37.04 ± 2.02
	RuO_2 (01-073-1469)	44.56 ± 3.28
MN -11	$Ni(MoO_4)$ (01-086-0361)	48.73 ± 3.26
	RuO_2 (00-021-1172)	26.71 ± 1.59
MN -12	RuO_2 (00-021-1172)	43.10 ± 2.31
	Co_3O_4 (00-042-1467)	37.62 ± 2.77
	$Ni(MoO_4)$ (01-086-0361)	42.83 ± 2.60

Çizelge 7.13'de seramik destek üzerinde bulunan metal fazları ve RuO_2'nin Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanmış kristal boyutları verilmektedir. Genel olarak, emdirme yöntemi kullanılarak seramik destekler üzerine katalizör kaplanmasında, Çizelge 7.13'de verilen bileşimlerde Ru metalinin bulunması, diğer metalik fazların kristal boyutlarında bir azalmasına neden olmuştur. Ayrıca, MN-11 ve MN-12 kodlu

numenelerde Ni ve Mo metalleri Ni(MoO_4) ortak fazını oluşturmalarından dolayı kristal boyutlarında artışlar meydan gelmiştir.

7.1.3.2 Emdirme Yöntemi İle Hazırlanan Seramik Destekli Metal Oksit Katalizörlerin Yüzey Alanı Analizleri

Emdirme yöntemi ile hazırlanmış ve katalizörlerin yüzey alanlarının belirlenmesi için sonuçları Çizelge 7.14'te verilen, çok noktalı BET analizi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 7. 14 MN serisi katalizörlerin BET yüzey alanları

NUMUNE KODU	**BET YÜZEY ALANI (m^2/g katalizör ± %5)**
MN - 0	4.20
MN - 1	29.90
MN - 2	39.90
MN - 3	25.42
MN - 4	21.29
MN - 5	22.74
MN - 6	31.17
MN - 7	34.76
MN - 8	27.71
MN - 9	38.68
MN - 10	37.62
MN - 11	24.63
MN - 12	23.18

Katalizör ile kaplanmamış olan seramik desteğin yüzey alanı 4.20 m^2/g iken, uygulanan yöntemle seramik destek üzerindeki katalizör numunelerinin yüzey alanları ortalama olarak 7.1 kat arttığı ve birbirlerine yakın değerlerde olduğu görülmektedir. Analiz sonuçları incelendiğinde; MN-2 kodlu katalizör 39.90 m^2/g.katalizör ile en yüksek yüzey alanına sahip iken, ortalama yüzey alanı 29.75 m^2/g.katalizör olduğu belirlenmiştir.

7.1.3.3 Emdirme Yöntemi İle Hazırlanan Seramik Destekli Metal Oksit Katalizörlerin Elementel Analizleri

Emdirme yöntemi ile hazırlanan farklı metal içerikli katalizör numunelerinin elementel analizleri ICP-OES tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Çizelge 7. 15 emdirme yöntemi yöntemi ile hazırlanmış farklı metal içerikli katalizörlerin ICP-OES analiz sonuçları verilmektedir.

7.1.3.4 Emdirme Yöntemi İle Hazırlanan Seramik Destekli Metal Oksit Katalizörlerin Mikro Yapı Analizleri

Boş seramik desteğin EDS analizi sonucunda, kordierit yapısına ait % 13.15 MgO, % 34.80 Al_2O_3 ve % 52.06 SiO_2 bulunmuştur. Çizelge 6.5'te verilen kimyasal bileşimi ile uyumluluk göstermektedir. Ayrıca seramik desteğin iç yüzeyinin 5000 büyütmedeki SEM görüntüleri incelendiğinde, 1 µm'den küçük kristal yapıları dikkat çekmektedir (Şekil 7.43). Kanal içi elementel haritalama incelemeleri sonucunda ise Al, Mg ve Si elementlerinin yapıda homojen olarak dağıldığı görülmektedir (Şekil 7.43d).

Şekil 7.44a-7.55a'da verilmek olan 50 büyütmedeki kanal üstü SEM görüntüleri incelediğinde kare kesitli kanal köşelerinde metal yoğunluğunun arttığı ve kümeleşmiş metal oksit bölgeleri tespit edilmiştir.

Şekil 7.44a-7.55b'de kanal içi yatay kesit görüntülerinin boş seramik desteğin görüntüleri ile karşılatırıldığında net bir şekilde gözüken kristalimsi yapılar arasındaki boşlukların, emdirme işlemi sonunda metal oksitler ile kapladığı görülmektedir.

Çizelge 7. 15 MN serisi katalizörlerin ICP-OES analiz sonuçları

NUMUNE KODU	KATALİZÖR	BİLEŞİM (% ağ.)
MN-1	Co	2.33
MN-2	Ni	1.65
MN-3	Ni-Co	1.22 - 1.20
MN-4	Co-Mo	2.00 - 2.14
MN-5	Ni-Mo	1.29 - 1.35
MN-6	Ni-Co-Mo	0.84 - 0.83 - 1.76
MN-7	Ru-Co	0.05 - 2.44
MN-8	Ru-Ni	0.01 - 1.39
MN-9	Ru-Ni-Co	0.02 - 0.30 - 0.30
MN-10	Ru-Co-Mo	0.02 - 1.61 - 1.68
MN-11	Ru-Ni-Mo	0.02 - 2.34 - 2.40
MN-12	Ru-Ni-Co-Mo	0.02 - 1.03 - 0.97 - 2.13

Şekil 7.44-7.55c'de verilmekte olan seçili bölgelerdeki EDS analiz sonuçları neticesinde; MN-1 ve MN-2'nin destek yüzeyi üzerinde sırasıyla % 3.53 Co ve % 2.06 Ni içerdiği, MN-

3'ün yüzeyinin % 4.3 metal oksitle kaplanmış olup, % 49.69 Co ve % 50.31 Ni fazının olduğu tespit edilmiştir.

% 63.23 Co ve % 36.77 Mo içerdeği belirlenen MN-4 yüzeyinin % 8.77'lik oranla metal oksit kaplı olduğu belirlenmiştir. % 61.20 Ni ve % 38.80 Mo içerdeği belirlenen MN-5 yüzeyinin % 9.11'lik oranla metal oksit kaplı olduğu belirlenmiştir.

MN-6'nın yüzeyinin % 7.21 metal oksitle kaplanmış olup, % 34.52 Co, % 36.92 Ni ve % 28.55 Mo içerdiği tespit edilmiştir.

MN-7'nin yüzeyinin % 7.01 metal oksitle kaplanmış olup, % 96.09 Co ve % 3.91 Ru içerdiği tespit edilmiştir.

% 97.90 Ni ve % 2.10 Ru içerdeği belirlenen MN-8 yüzeyinin % 8.65'lik oranla metal oksit kaplı olduğu belirlenmiştir.

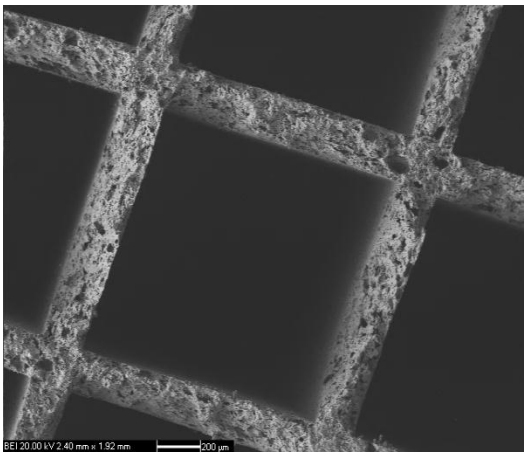
MN-9'un yüzeyinin % 3.15 metal oksitle kaplanmış olup, % 49.84 Co, % 49.29 Ni ve % 0.87 Ru içerdiği tespit edilmiştir.

MN-10'un yüzeyinin % 3.63 metal oksitle kaplanmış olup, % 53.95 Co , % 40.53 Ni ve % 5.52 Ru içerdiği tespit edilmiştir.

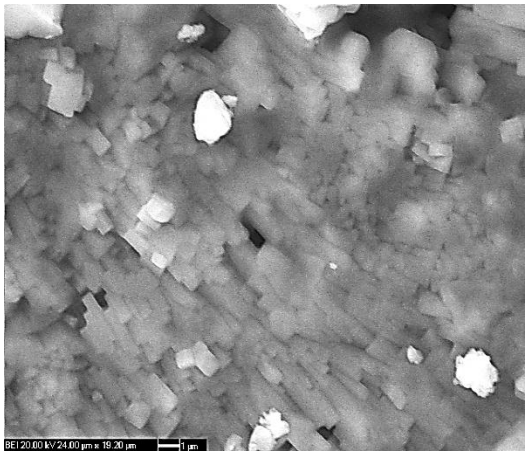
% 59.69 Ni, % 34.40 Mo ve % 5.92 Ru içerdeği belirlenen MN-11 yüzeyinin % 16.67'lik oranla metal oksit kaplı olduğu belirlenmiştir.

% 35.98 Ni, % 29.83 Co, % 27.12 Mo ve % 7.07 Ru içerdeği belirlenen MN-12 yüzeyinin % 11.73'lik oranla metal oksit kaplı olduğu belirlenmiştir.

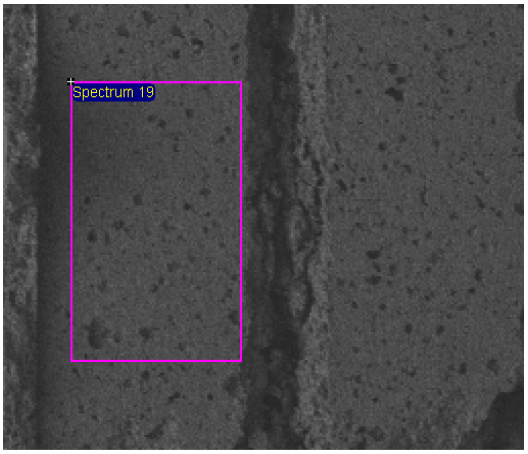
Şekil 7.44-7.55d'de verilen kanal içi elementel haritalama incelemeleri sonucunda, elementlerin seramik desteğin kanal iç yüzeylerinde homojen dağıldığı görülmekle birlikte kanal içindeki köşe bölgelere yaklaştıkça metal yoğunluğunun artığı dolayısıyla kaplamamnın ilk önce köşe noktalardan başlayarak kanal boyunca yüzeyde devam ettiği anlaşılmıştır. Bu durum, Şekil 7.44-7.55a'da verilmekte olan SEM görüntüleri ile örtüşmektedir.



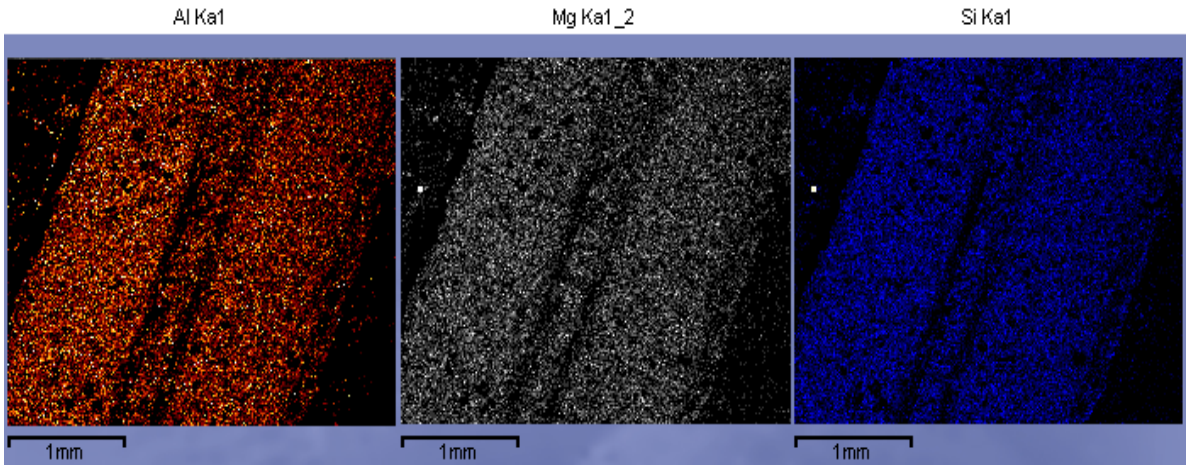
(a) X 50



(b) X 5000

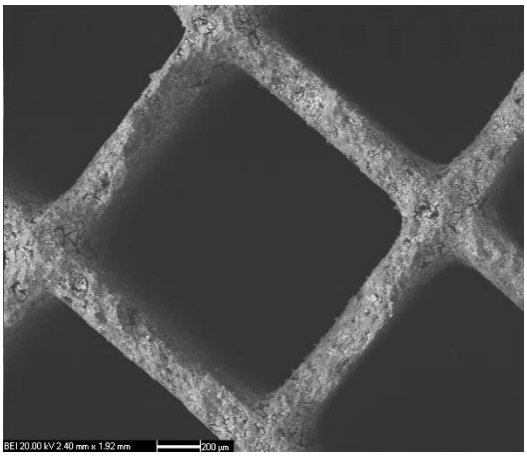


(c) Elektron Görüntüsü (X 50)

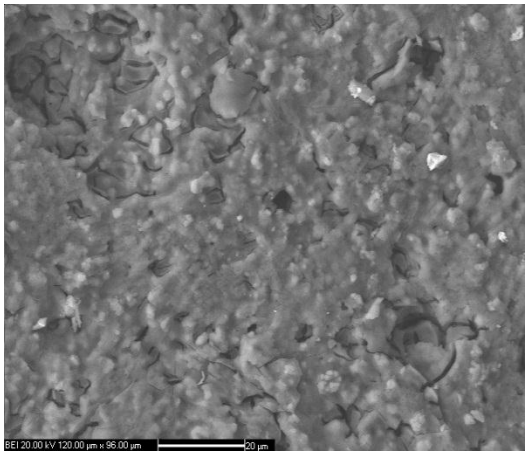


(d) Kanal içi elementel haritalanması (X 50)

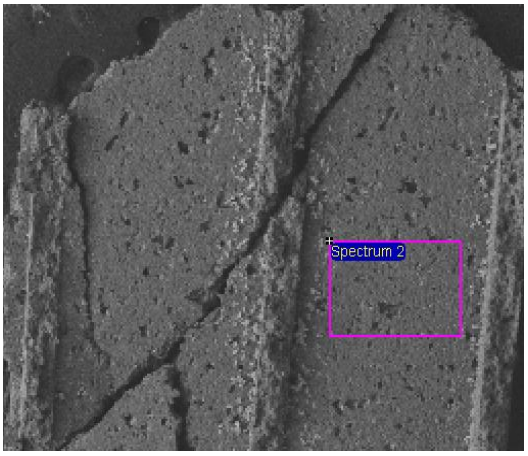
Şekil 7. 43 Seramik desteğin mikro yapı görüntüleri



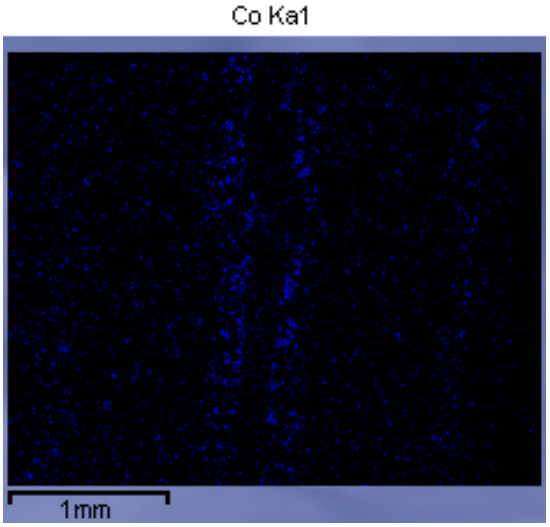
(a) X 50



(b) X 1000

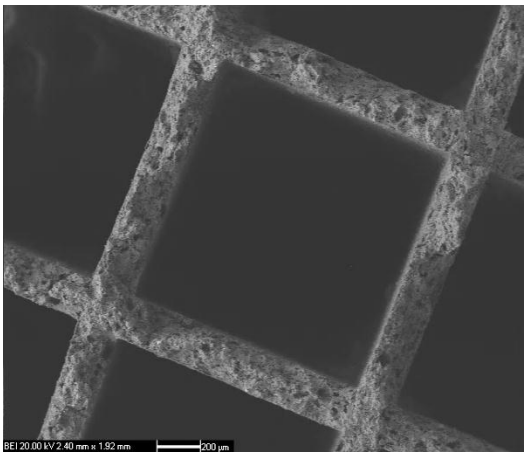


(c) Elektron Görüntüsü (X 50)

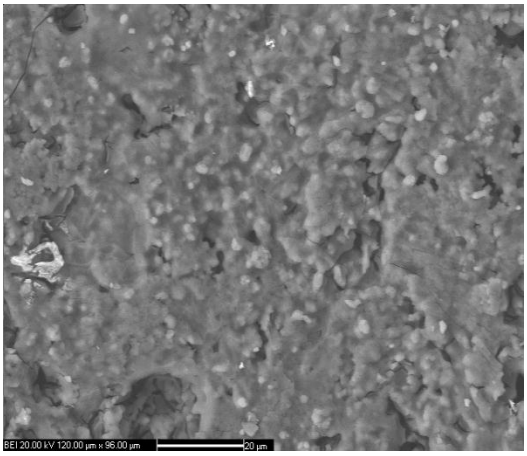


(d) Kanal içi elementel haritalanması (X 50)

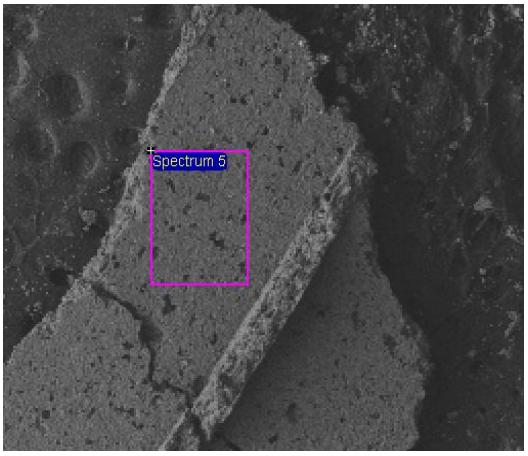
Şekil 7. 44 MN-1 numunesinin mikro yapı görüntüleri



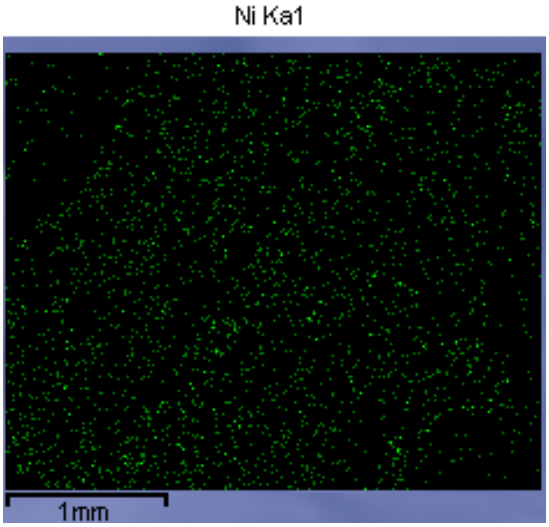
(a) X 50



(b) X 1000

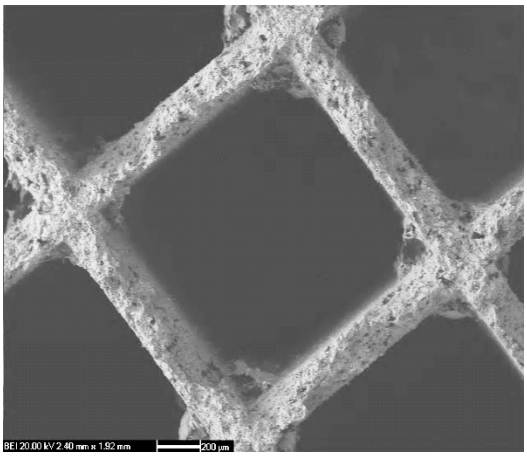


(c) Elektron Görüntüsü (X 50)

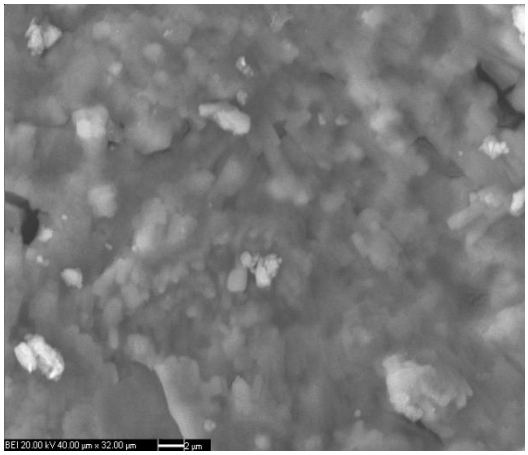


(d) Kanal içi elementel haritalanması (X 50)

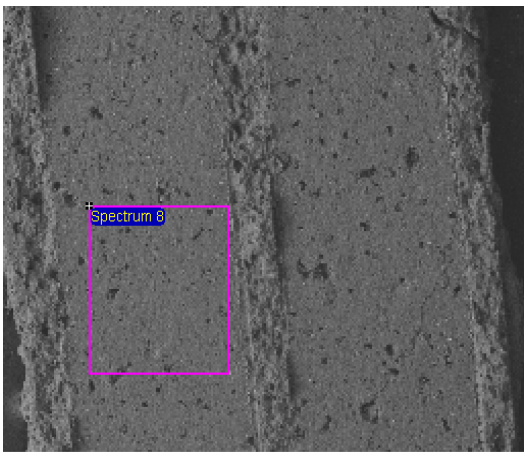
Şekil 7. 45 MN-2 numunesinin mikro yapı görüntüleri



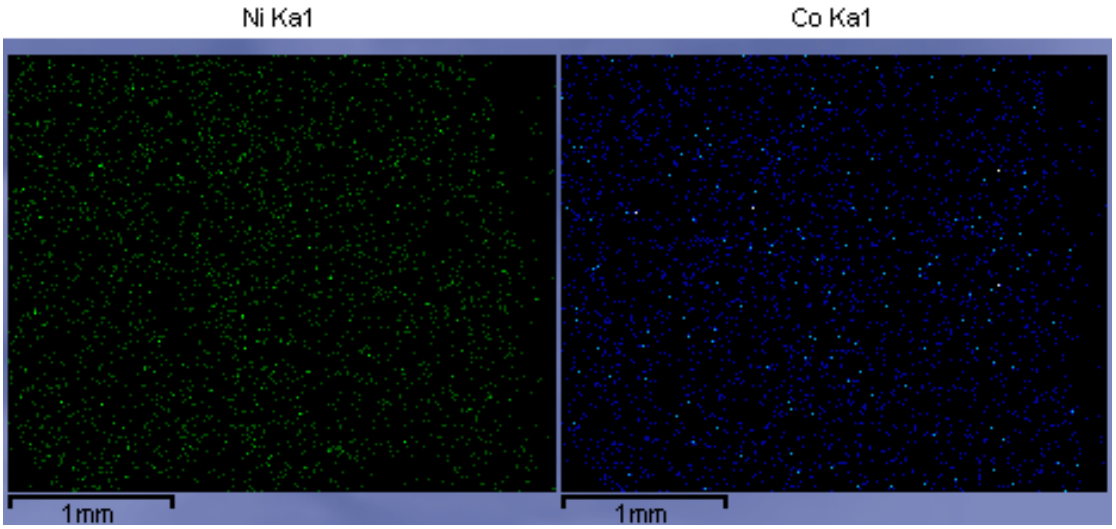
(a) X 50



(b) X 3000

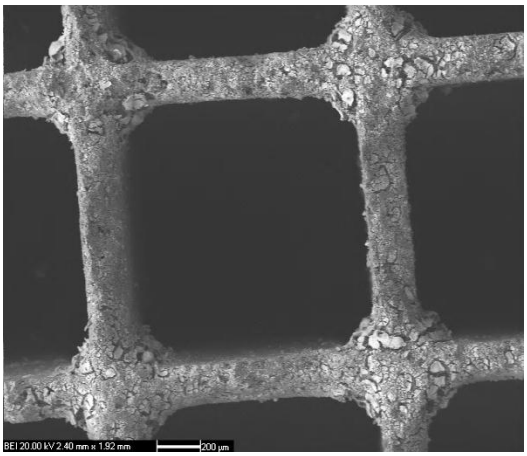


(c) Elektron Görüntüsü (X 50)

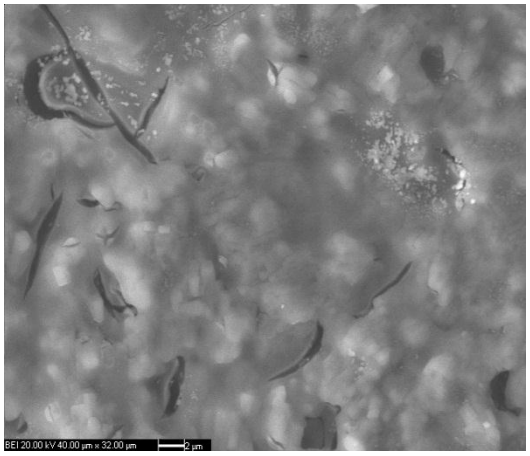


(d) Kanal içi elementel haritalanması (X 50)

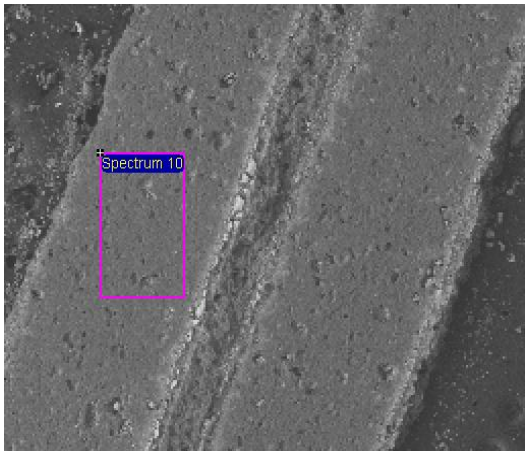
Şekil 7. 46 MN-3 numunesinin mikro yapı görüntüleri



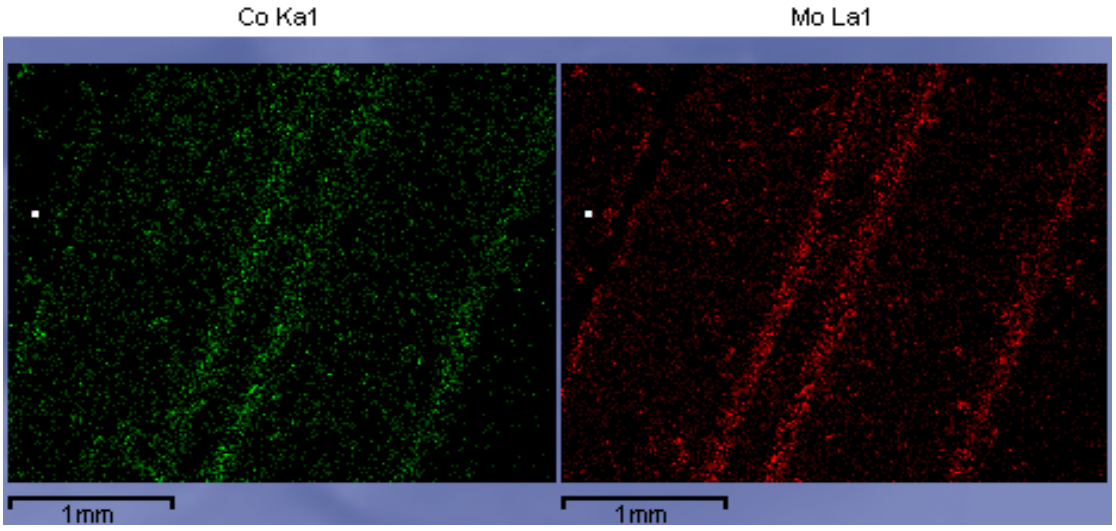
(a) X 50



(b) X 3000

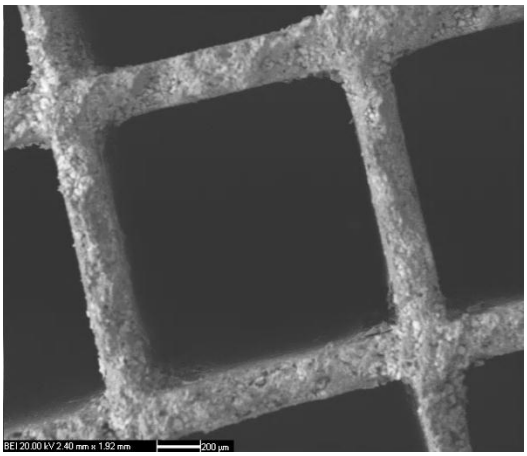


(c) Elektron Görüntüsü (X 50)

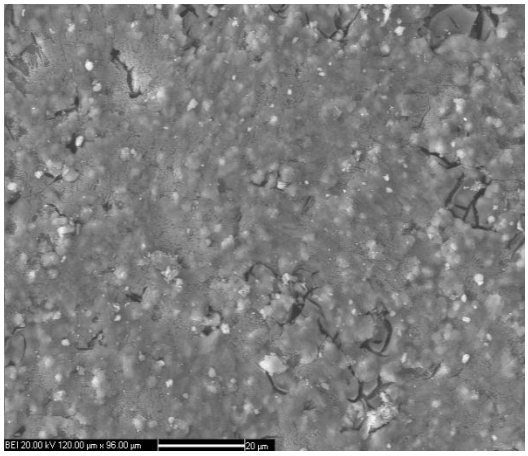


(d) Kanal içi elementel haritalanması (X 50)

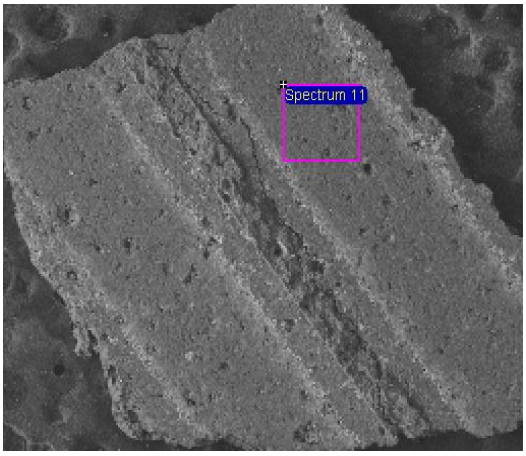
Şekil 7. 47 MN-4 numunesinin mikro yapı görüntüleri



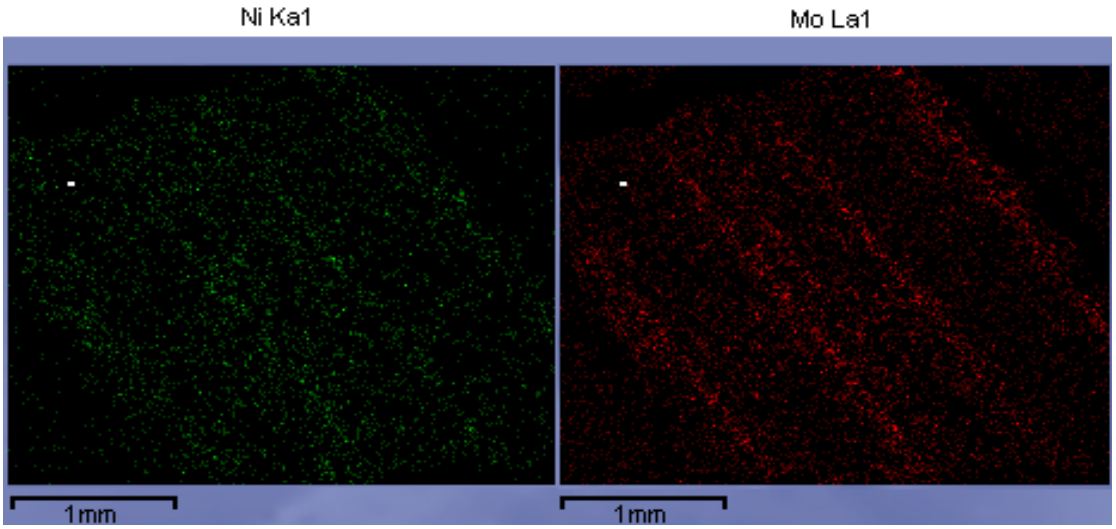
(a) X 50



(b) X 1000

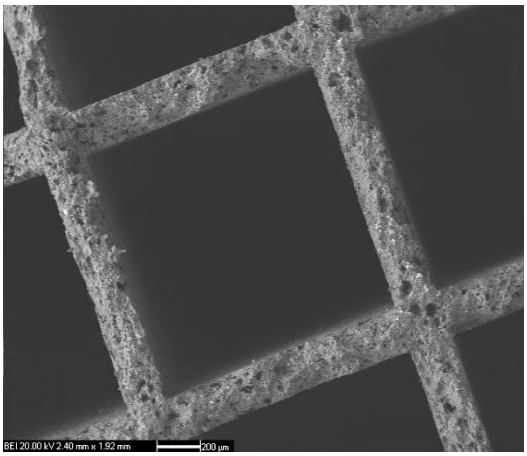


(c) Elektron Görüntüsü (X 50)

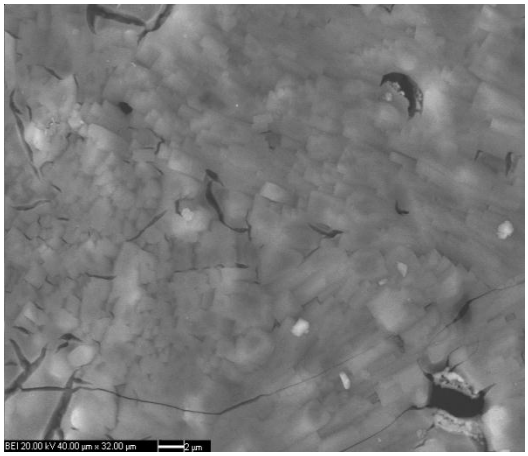


(d) Kanal içi elementel haritalanması (X 50)

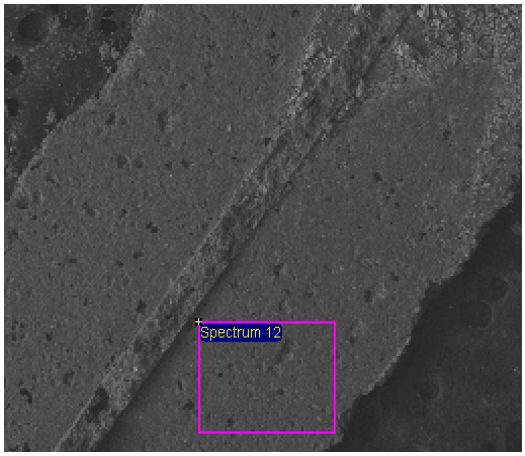
Şekil 7. 48 MN-5 numunesinin mikro yapı görüntüleri



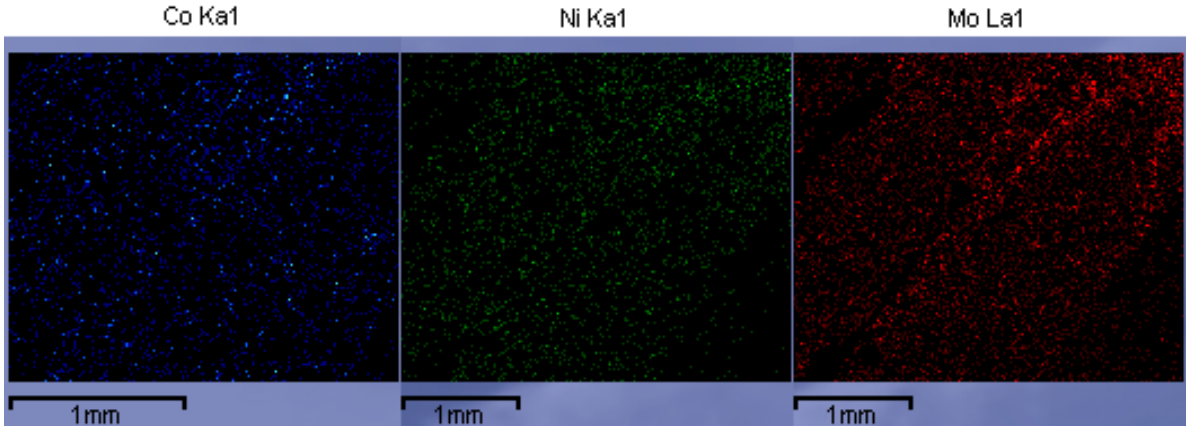
(a) X 50



(b) X 3000

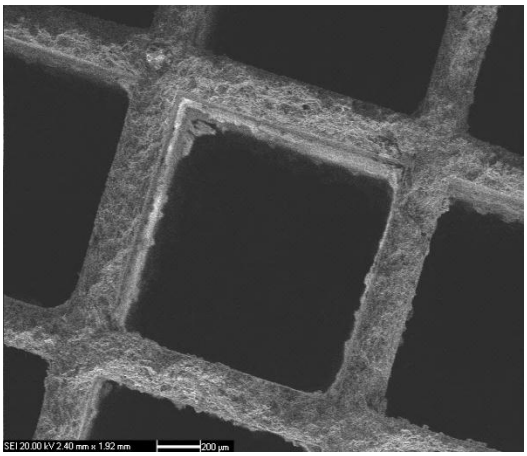


(c) Elektron Görüntüsü (X 50)

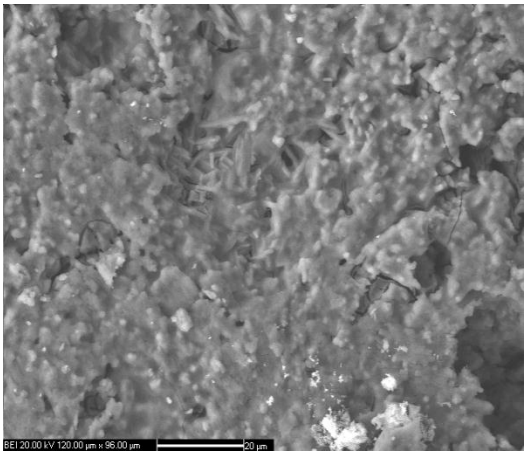


(d) Kanal içi elementel haritalanması (X 50)

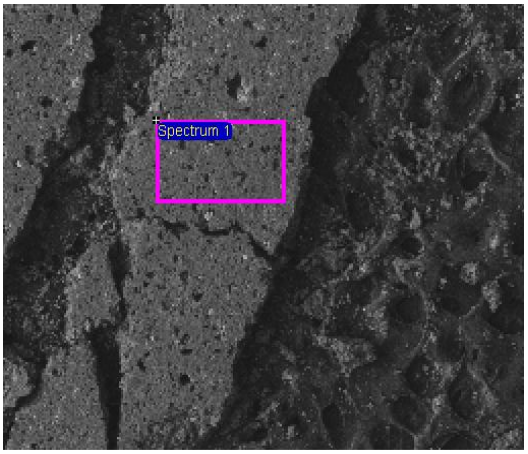
Şekil 7. 49 MN-6 numunesinin mikro yapı görüntüleri



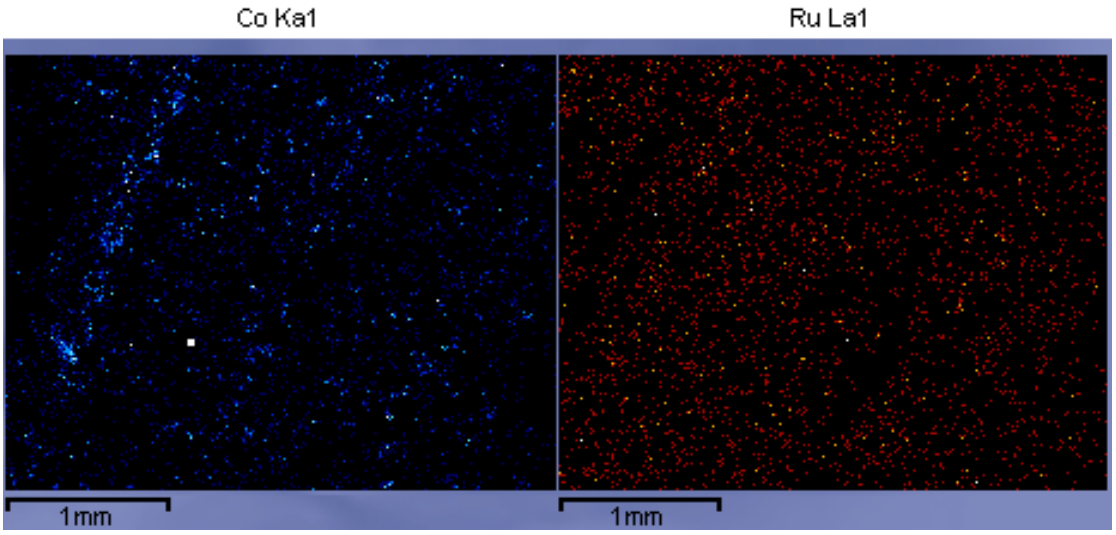
(a) X 50



(b) X 1000

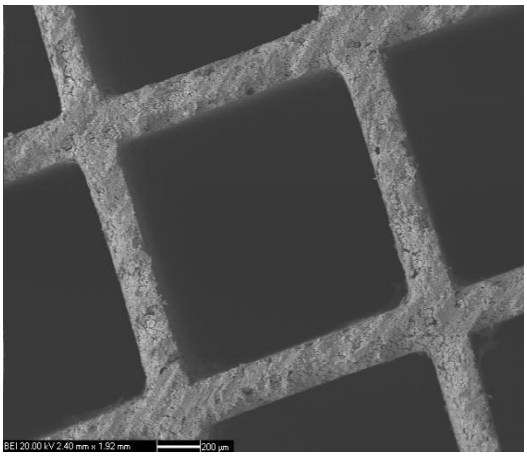


(c) Elektron Görüntüsü (X 50)

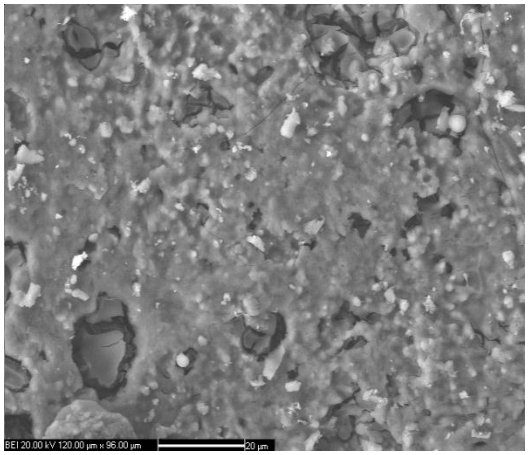


(d) Kanal içi elementel haritalanması (X 50)

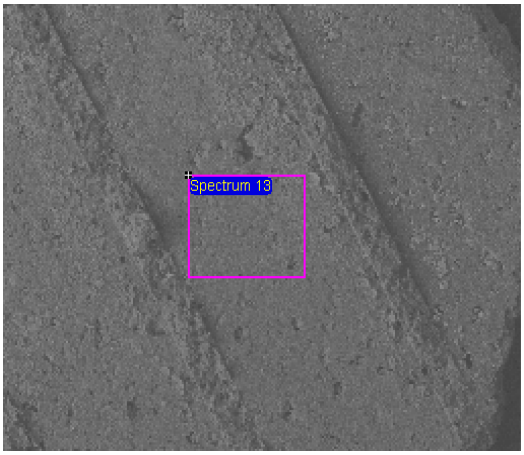
Şekil 7. 50 MN-7 numunesinin mikro yapı görüntüleri



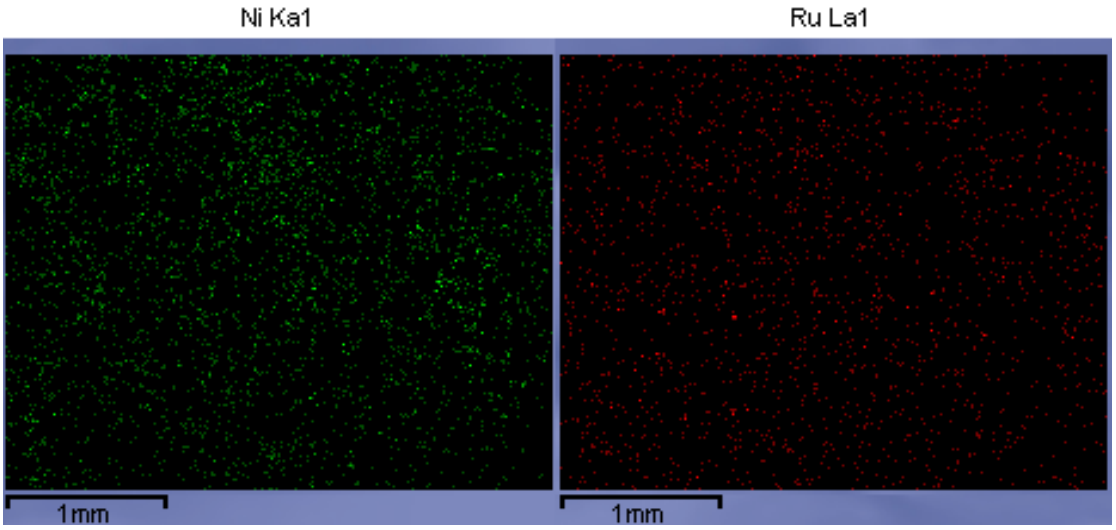
(a) X 50



(b) X 1000

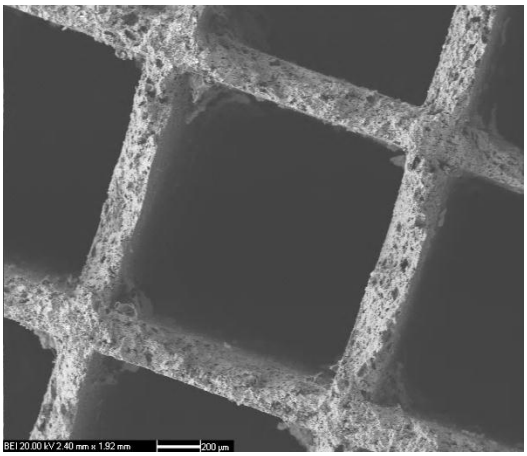


(c) Elektron Görüntüsü (X 50)

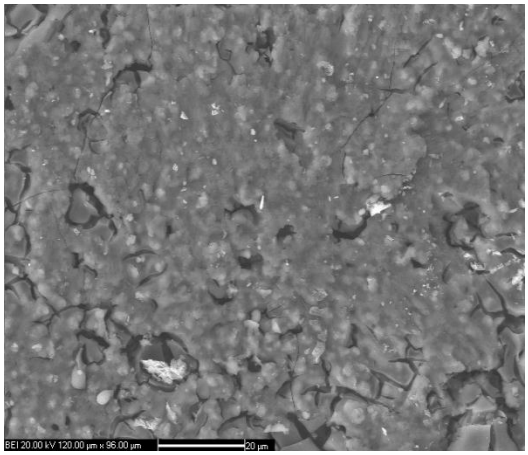


(d) Kanal içi elementel haritalanması (X 50)

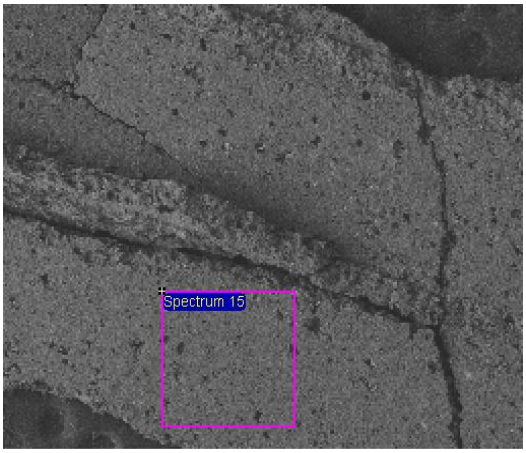
Şekil 7. 51 MN-8 numunesinin mikro yapı görüntüleri



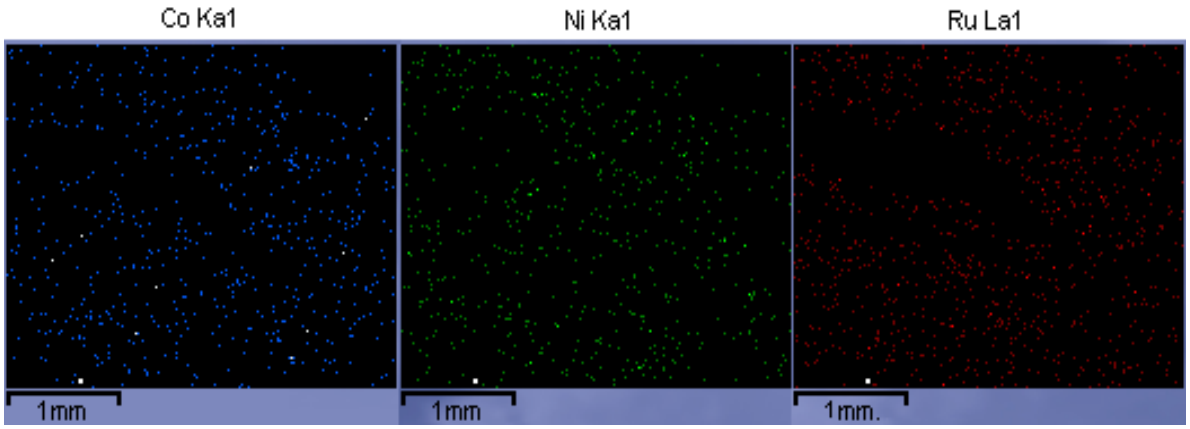
(a) X 50



(b) X 1000

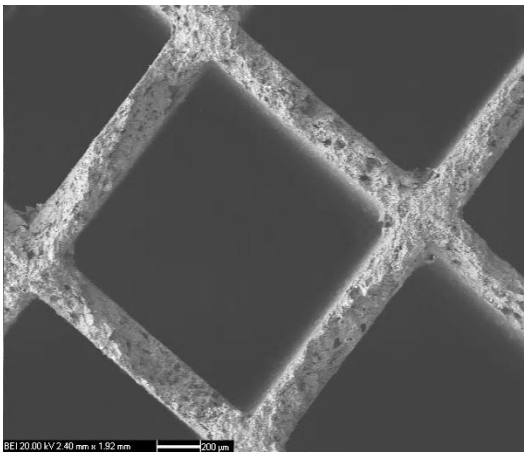


(c) Elektron Görüntüsü (X 50)

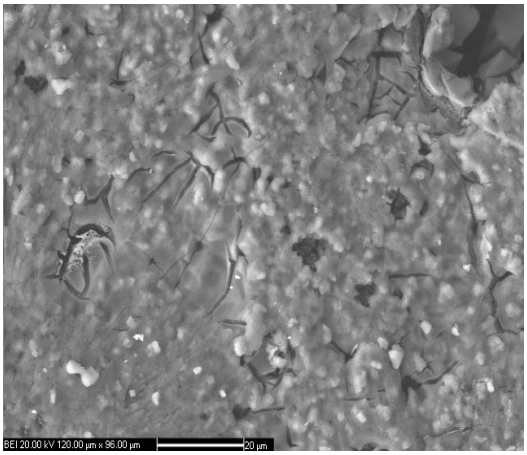


(d) Kanal içi elementel haritalanması (X 50)

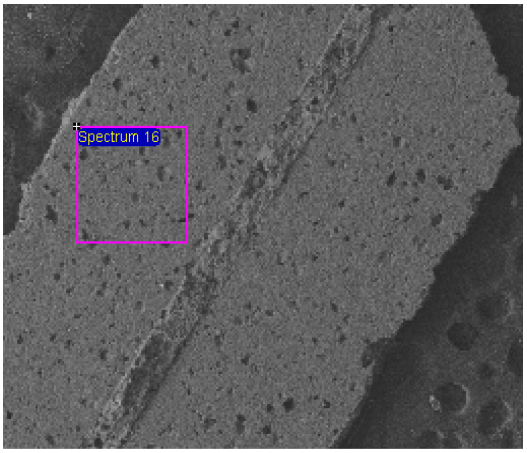
Şekil 7. 52 MN-9 numunesinin mikro yapı görüntüleri



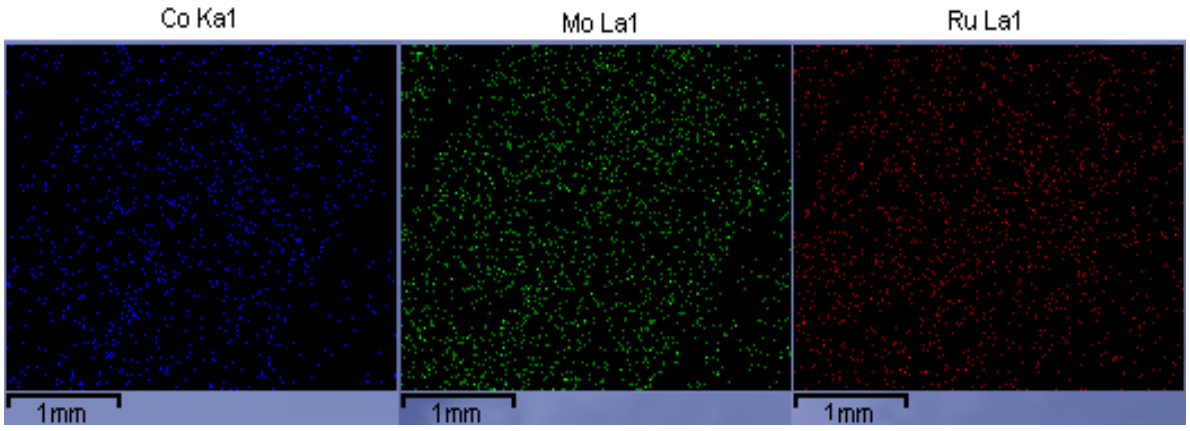
(a) X 50



(b) X 1000

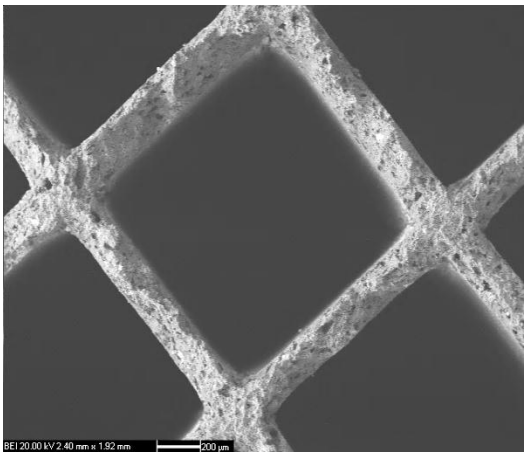


(c) Elektron Görüntüsü (X 50)

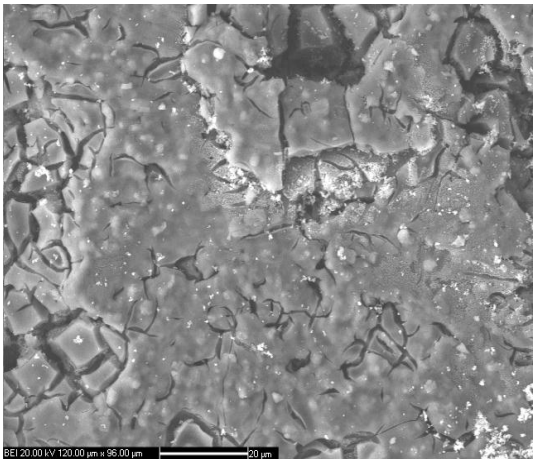


(d) Kanal içi elementel haritalanması (X 50)

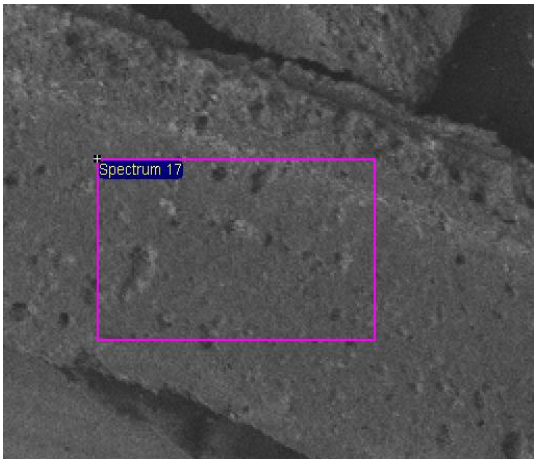
Şekil 7. 53 MN-10 numunesinin mikro yapı görüntüleri



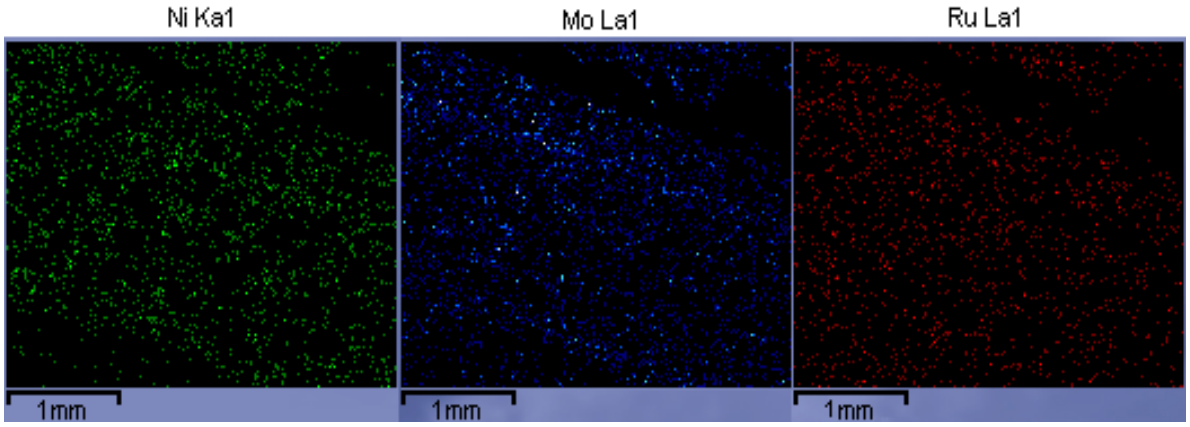
(a) X 50



(b) X 1000

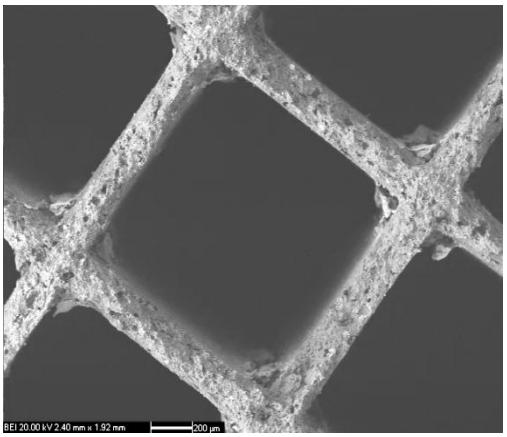


(c) Elektron Görüntüsü (X 50)

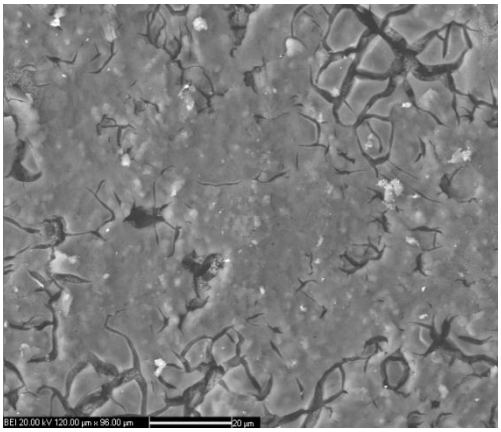


(d) Kanal içi elementel haritalanması (X 50)

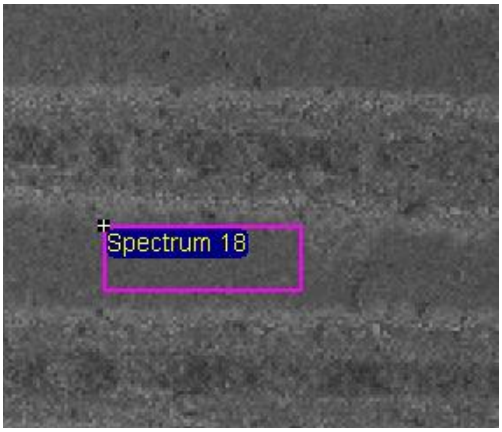
Şekil 7. 54 MN-11 numunesinin mikro yapı görüntüleri



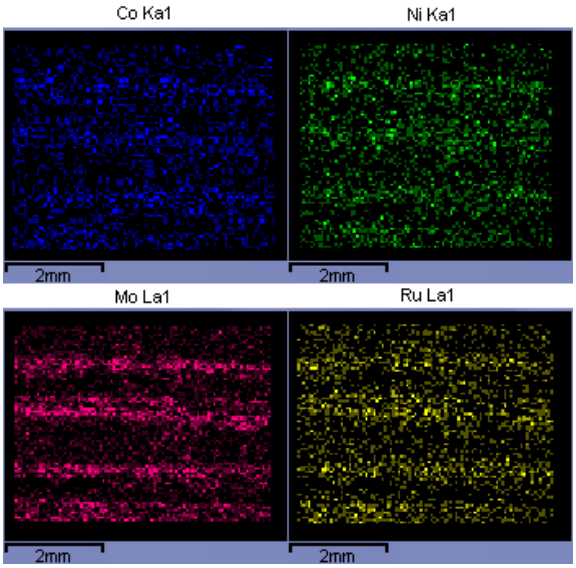
(a) X 50



(b) X 1000



(c) Elektron Görüntüsü (X 50)

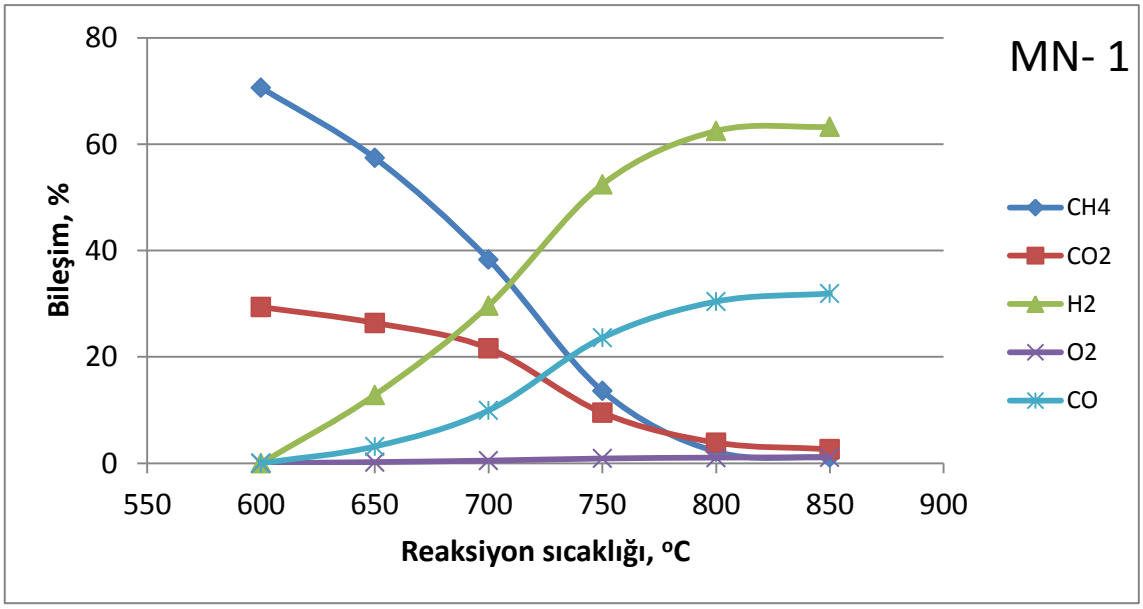


(d) Kanal içi elementel haritalanması (X 50)

Şekil 7. 55 MN-12 numunesinin mikro yapı görüntüleri

7.2 Seramik Destekli Metal-Oksit Katalizörlerin Performans Sonuçları

Şekil 7.56'da seramik kordierit destek üzerindeki Co/γ-Al_2O_3 içerikli MN-1 katalizör numunesinin farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimleri verilmektedir. İlk çalışma sıcaklığı olan 600 °C'de hidrojen ve karbon monoksit oluşumu gözlenmemekte ve ürün gaz bileşiminde % 29.36 karbondioksit bulunmaktadır. Sıcaklığın 650 °C'ye artışı ile hidrojen oluşumu başlamış ve farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimlerinde % 12.8 (700 °C), % 52.4 (750 °C), % 62.48 (800 °C) ve % 63.25 (850 °C) hidrojen tespit edilmiştir. Görüldüğü gibi 800 °C'den sonra hidrojen miktarında belirgin bir artış gözlenmemiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak hidrojen yüzdesindeki artışa paralele olarak CO miktarı artmakta buna karşın CH_4 ve CO_2 miktarları azalmaktadır.



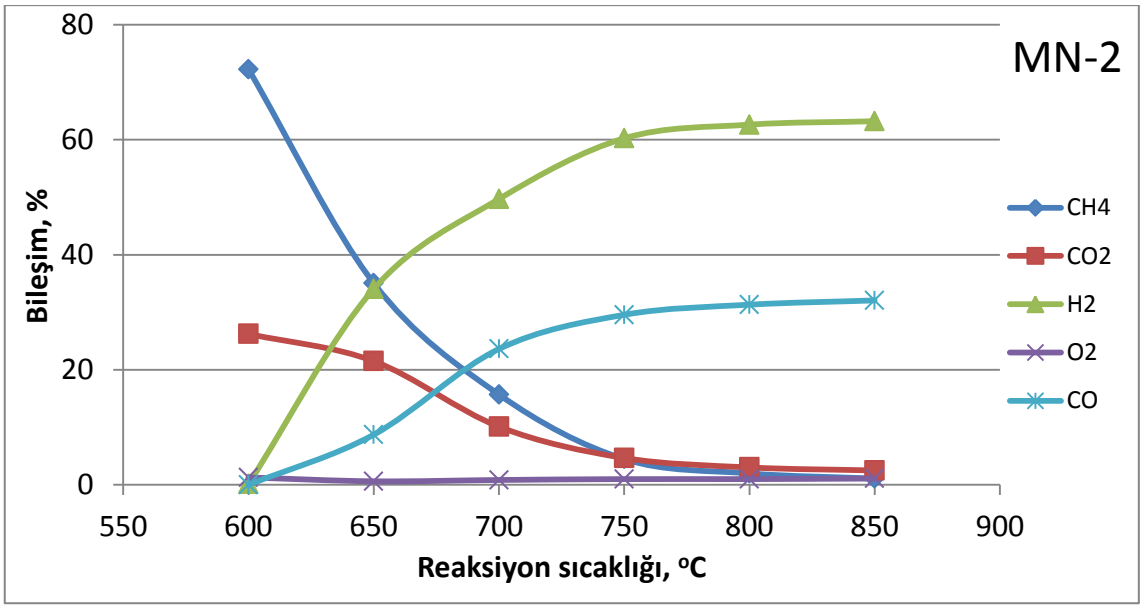
Şekil 7. 56 MN-1 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimi

Farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimi değerleri temel alınarak MN-1 katalizörü için CH_4 dönüşümü, H_2 seçimliliği, CO seçimliliği ve H_2/CO oranı hesaplanmış, reaksiyon adımları ve bu reaksiyonların gerçekleşme oranları belirlenmiştir (Çizelge 7.16). Katalizörün etkinliğini temel göstergesi olan metan dönüşümü, hidrojen ve karbon monoksit seçimlilik değerleri sıcaklık artışına paralel olarak artmaktadır. En düşük reaksiyon sıcaklığı olan 600 °C'de % 100 gerçekleşme oranı ile sadece metanın tam yanma reaksiyonunun meydana geldiği görülmektedir. 650 ve 700 °C'de tam yanma reaksiyonunu ile beraber metanın kısmi yanması ve 2. yan reaksiyon (R4, Çizelge 5.1)

gerçekleşmektedir. 750 °C'den itibaren metanın kısmı yanma reaksiyonu % 71.31 gerçekleşme oranında olup, sıcaklık artışıyla beraber 800 °C'de % 88.69 ve 850 °C'de % 91.51 oranı ile ana reaksiyon olarak sürmektedir. Reaksiyon sıcaklığın 800°C'den 850 °C'ye artırılması ile metan dönüşümünde ve reaksiyon ürünleri bileşimde önemli bir fark oluşmamıştır. Ancak, 850 °C'ye kadar kısmi yanma ana reaksiyonu ve tam yanma reaksiyonu ile 2. yan reaksiyon (R4) gerçekleşmekte iken 850 °C'ye ulaşıldığında 2. yan reaksiyon (R4) yerini 1. yan reaksiyon (R3) almıştır. Böylelikle özellikle, CO seçimliliği belirgin bir şekilde artmasına rağmen metan dönüşümü, hidrojen miktarı ve H_2 seçimliliği çok fazla artmamıştır.

Çizelge 7. 16 MN-1 katalizörü için performans sonuçları

SICAKLIK (°C)	**CH_4 Dönüşümü**	**H_2 Seçimliliği**	**CO Seçimliliği**	**H_2 /CO Oranı**	**Reaksiyon Gerçekleşme Oranı (%)**			
					R1	**R2**	**R3**	**R4**
600	29.36	-	-	-	-	100.00	-	-
650	33.97	21.71	10.67	4.07	10.67	78.29	-	11.04
700	45.15	47.01	31.47	2.99	31.47	52.99	-	15.54
750	70.87	79.23	71.31	2.22	71.31	20.77	-	7.92
800	94.04	91.12	88.69	2.05	88.69	8.88	-	2.43
850	96.93	91.51	92.38	1.98	91.51	7.25	0.87	-



Şekil 7. 57 MN-2 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimi

Şekil 7.57'te seramik kordierit destek üzerindeki Ni/ γ-Al_2O_3 içerikli MN-2 katalizör numunesinin farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimleri verilmektedir. Benzer şekilde ilk çalışma sıcaklığı olan 600 °C'de hidrojen ve karbon monoksit oluşumu gözlenmemekte ve ürün gaz bileşiminde % 26.25 karbondioksit bulunmaktadır. Sıcaklığın 650 °C'ye artışı ile hidrojen oluşumu başlamış ve ürün bileşimlerinde % 49.69 (700 °C), % 60.24 (750 °C), % 62.62 (800 °C) ve % 63.22 (850 °C) hidrojen tespit edilmiştir. Görüldüğü gibi 800 °C'den sonra hidrojen miktarında belirgin bir artış gözlenmemiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak ürün bileşimindeki H_2 ve CO miktarı artmakta buna karşın CH_4 ve CO_2 miktarları azalmaktadır. Farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimi değerleri temel alınarak MN-2 katalizörü için CH_4 dönüşümü, H_2 seçimliliği, CO seçimliliği ve H_2/CO oranı hesaplanmış, reaksiyon adımları ve bu reaksiyonların gerçekleşme oranları belirlenmiştir (Çizelge 7.17). Katalizörün etkinliğini temel göstergesi olan metan dönüşümü, hidrojen ve karbon monoksit seçimlilik değerleri sıcaklık artışına paralel olarak artmaktadır.

En düşük reaksiyon sıcaklığı olan 600 °C'de % 100 gerçekleşme oranı ile sadece metanın tam yanma reaksiyonunun meydana geldiği görülmektedir. 650°C'de tam yanma reaksiyonunu ile beraber metanın kısmi yanması ve 2. yan reaksiyon (R4, Çizelge 5.1) gerçekleşmektedir. 700°C'den itibaren metanın kısmı yanma reaksiyonu %

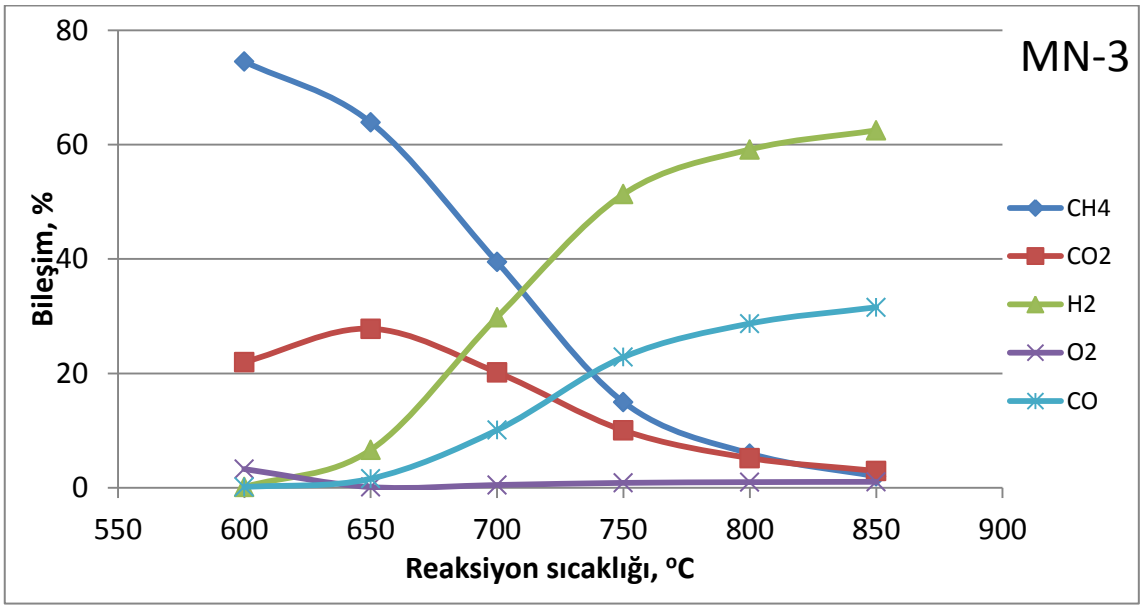
70.02 gerçekleşme oranında olup, sıcaklık artışıyla beraber 750°C'de % 86.34, 800 °C'de % 91.12 ve 850 °C'de % 91.42 oranı ile ana reaksiyon olarak sürmektedir. Reaksiyon sıcaklığın 800°C'den 850 °C'ye artırılması ile metan dönüşümünde ve reaksiyon ürünleri bileşimde kayda değer bir fark oluşmamıştır.

Çizelge 7. 17 MN-2 katalizörü için performans sonuçları

SICAKLIK (°C)	**CH_4 Dönüşümü**	**H_2 Seçimliliği**	**CO Seçimliliği**	**H_2 /CO Oranı**	**Reaksiyon Gerçekleşme Oranı (%)**			
					R1	**R2**	**R3**	**R4**
600	26.65	-	-	-	-	100.00	-	-
650	46.31	56.31	28.88	3.90	28.88	43.69	-	27.44
700	68.24	73.64	70.02	2.10	70.02	26.36	-	3.62
750	88.40	87.96	86.34	2.04	86.34	12.04	-	1.61
800	94.50	91.12	91.16	2.00	91.12	8.84	0.05	-
850	96.94	91.42	92.75	1.97	91.42	7.25	1.33	-

Ayrıca, 800 °C'ye kadar kısmi yanma ana reaksiyonu ve tam yanma reaksiyonu ile 2. yan reaksiyon (R4) gerçekleşmekte iken 800 °C'ye ulaşıldığında 2. yan reaksiyon (R4) yerini 1. yan reaksiyon (R3) almıştır. Böylelikle özellikle, CO seçimliliği belirgin bir şekilde arttığı ancak metan dönüşümü, hidrojen miktarı ve H_2 seçimliliği değerlerinin buna göre daha az artmış olduğu hesaplanmıştır.

Şekil 7.58'te seramik kordierit destek üzerindeki Ni-Co/ γ-Al_2O_3 içerikli MN-3 katalizör numunesinin farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimleri verilmektedir. Benzer olarak, 600 °C'de hidrojen ve karbon monoksit oluşumu gözlenmemekte ve ürün gaz bileşiminde % 22.03 karbondioksit bulunmaktadır. Reaksiyon 650 °C'de gerçekleştiğinde hidrojen oluşumu başlamış ve ürün bileşimlerinde % 29.81 (700 °C), % 51.32 (750 °C), % 59.15 (800 °C) ve % 62.49 (850 °C) hidrojen tespit edilmiştir. 800 °C'den sonra hidrojen miktarında belirgin bir artış gözlenmemektedir. Sıcaklık bağlı hidrojen yüzdesindeki artışa paralel olarak CO miktarı artmakta buna karşın CH_4 ve CO_2 miktarları azalmaktadır.



Şekil 7. 58 MN-3 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimi

Ürün bileşimi değerleri temel alınarak, MN-3 katalizörü için farklı sıcaklıklardaki CH_4 dönüşümü, H_2 seçimliliği, CO seçimliliği ve H_2/CO oranı hesaplanmış, reaksiyon adımları ve bu reaksiyonların gerçekleşme oranları belirlenmiştir. Çizelge 7.18'de verildiği üzere metan dönüşümü, hidrojen ve karbon monoksit seçimlilik değerleri sıcaklık artışına paralel olarak artmaktadır.

600 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonlarda % 100 gerçekleşme oranı ile sadece metanın tam yanma reaksiyonunun meydana gelmektedir. 650 ve 700 °C'de tam yanma reaksiyonunu ile beraber metanın kısmi yanması ve 2. yan reaksiyon (R4, Çizelge 5.1)'da gerçekleşmeye başlamıştır. 750 °C'den itibaren metanın kısmı yanma

reaksiyonu; % 69.50 gerçekleşme oranı ile ana reaksiyon olmaya başlamış ve sıcaklık artışıyla beraber 800 °C'de % 84.70 ve 850 °C'de % 90.60 oranı ile ana reaksiyon olarak sürmektedir. Reaksiyon sıcaklığın 800°C'den 850 °C'ye artırılması ile metan dönüşümünde ve reaksiyon ürünleri bileşimde önemli bir artışa sebep olmuştur.

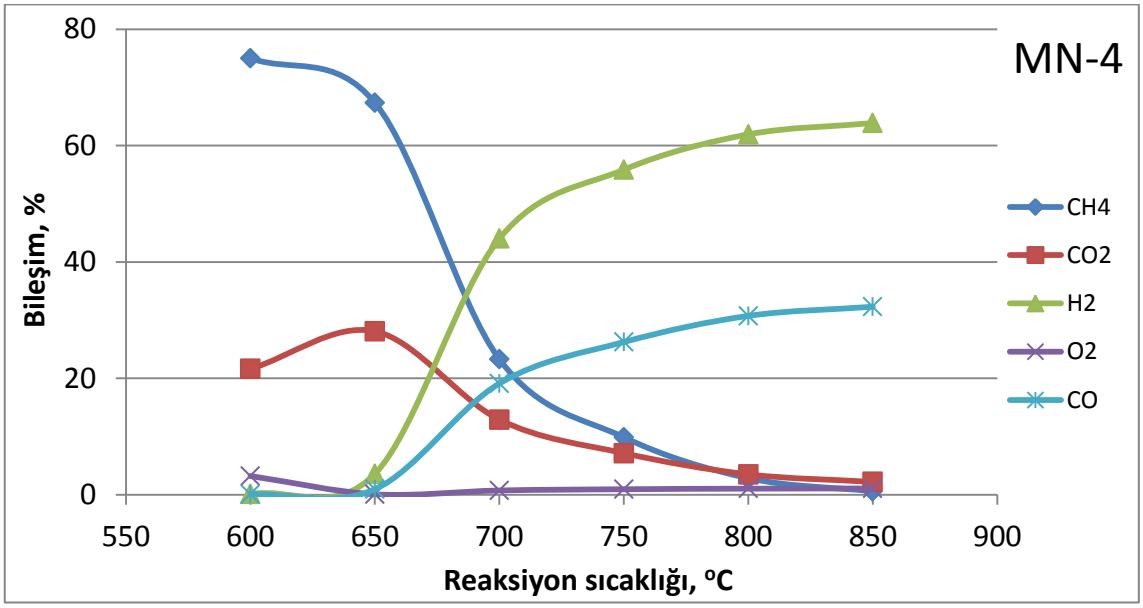
Çizelge 7. 18 MN-3 katalizörü için performans sonuçları

SICAKLIK (°C)	**CH_4 Dönüşümü**	**H_2 Seçimliliği**	**CO Seçimliliği**	**H_2 /CO Oranı**	**Reaksiyon Gerçekleşme Oranı (%)**			
					R1	**R2**	**R3**	**R4**
600	22.77	-	-	-	-	100.00	-	-
650	31.51	11.26	5.38	4.19	5.38	88.74	-	5.88
700	43.39	49.28	33.32	2.96	33.32	50.72	-	15.97
750	68.68	78.13	69.50	2.25	69.50	21.87	-	8.63
800	85.01	87.27	84.70	2.06	84.70	12.73	-	2.56
850	94.56	90.60	91.50	1.98	90.60	8.50	0.89	-

Ayrıca, 800 °C'ye kadar kısmi yanma ana reaksiyonu ve tam yanma reaksiyonu ile 2. yan reaksiyon (R4) gerçekleşmekte iken 850 °C'ye ulaşıldığında 2. yan reaksiyon (R4) yerini 1. yan reaksiyon (R3) almıştır. Böylelikle özellikle, CO seçimliliğinde de belirgin bir şekilde artış gözlenmiştir.

Şekil 7.59'da seramik kordierit destek üzerindeki Co-Mo/γ-Al_2O_3 içerikli MN-4 katalizör numunesinin farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimleri verilmektedir. Benzer şekilde, 600 °C'de hidrojen ve karbon monoksit oluşumu gözlenmemekte ve ürün gaz bileşiminde % 22.77 karbondioksit bulunmaktadır. Reaksiyon 650 °C'de gerçekleştiğinde hidrojen oluşumu başlamış ve ürün bileşimlerinde % 44.01 (700 °C), % 55.85 (750 °C), % 61.92 (800 °C) ve % 63.87 (850 °C) hidrojen tespit edilmiştir. 850 °C'ye ulaşılması ile metan

dönüşümündeki belirgin artışa paralel olarak hidrojen ve karbonmonoksit miktarlarında da önemli bir artış gözlenmektedir.



Şekil 7. 59 MN-4 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimi

Ürün bileşimi değerleri temel alınarak, MN-4 katalizörü için farklı sıcaklıklardaki CH_4 dönüşümü, H_2 seçimliliği, CO seçimliliği ve H_2/CO oranı hesaplanmış, reaksiyon adımları ve bu reaksiyonların gerçekleşme oranları belirlenmiştir. Çizelge 7.19'de de verildiği üzere metan dönüşümü, hidrojen ve karbon monoksit seçimlilik değerleri sıcaklık artışına paralel olarak artmaktadır.

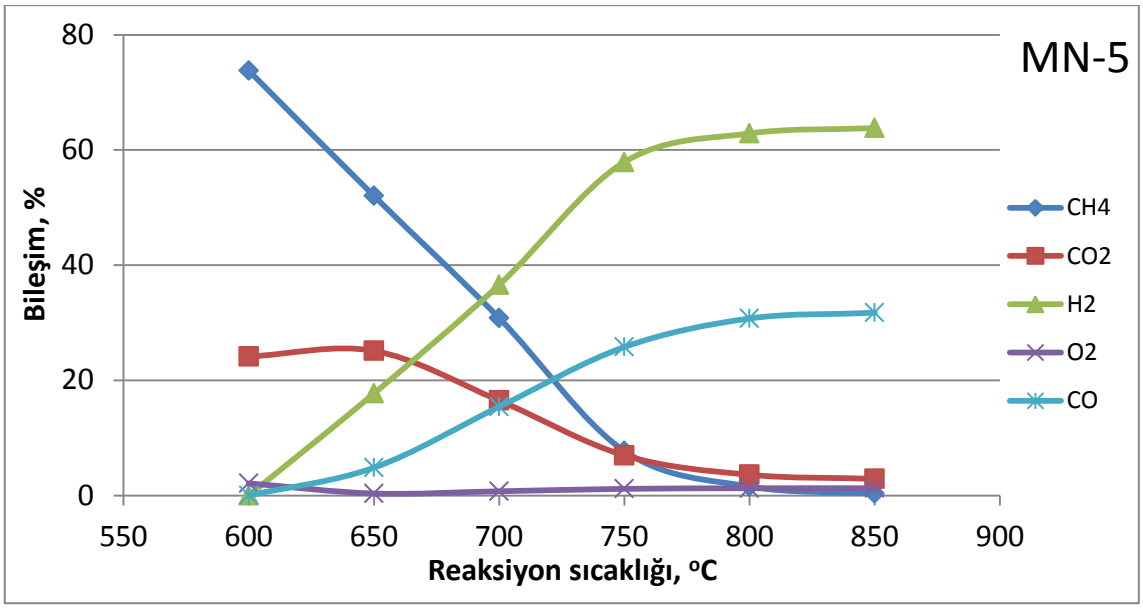
600 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonlarda % 100 gerçekleşme oranı ile sadece metanın tam yanma reaksiyonunun meydana gelmektedir. 650 °C'de tam yanma reaksiyonunu ile beraber metanın kısmi yanması ve 2. yan reaksiyon (R4, Çizelge 5.1)'da gerçekleşmeye başlamıştır. 700 °C'den itibaren metanın kısmı yanma reaksiyonu; % 59.70 gerçekleşme oranı ile ana reaksiyon olmaya başlamış ve sıcaklık artışıyla beraber 750 °C'de % 78.64, 800 °C'de % 89.81 ve 850 °C'de % 92.60 oranı ile ana reaksiyon olarak sürmektedir. Reaksiyon sıcaklığın 800°C'den 850 °C'ye artırılması ile metan dönüşümü ve reaksiyon ürünleri bileşimindeki artış devam etmiştir. Bununla birlikte, 800 °C'ye kadar kısmi yanma ana reaksiyonu ve tam yanma reaksiyonu ile 2. yan reaksiyon (R4) gerçekleşmekte iken 850 °C'ye ulaşıldığında 2. yan reaksiyon (R4) yerini

1. yan reaksiyon (R3) alarak, CO seçimliliği yükselmiş ve tam yanma reaksiyonu oranına paralel olarak karbondioksit miktarında belirgin bir azalma gözlenmiştir.

Çizelge 7. 19 MN-4 katalizörü için performans sonuçları

SICAKLIK (°C)	**CH_4 Dönüşümü**	**H_2 Seçimliliği**	**CO Seçimliliği**	**H_2 /CO Oranı**	**Reaksiyon Gerçekleşme Oranı (%)**			
					R1	**R2**	**R3**	**R4**
600	22.37	-		0.00	-	100.00	-	-
650	30.10	6.13	3.20	3.84	3.20	93.87	-	2.94
700	57.89	68.78	59.70	2.30	59.70	31.22	-	9.08
750	77.18	83.72	78.64	2.13	78.64	16.28	-	5.08
800	92.36	90.50	89.81	2.02	89.81	9.50	-	0.68
850	98.35	92.60	93.66	1.98	92.60	6.34	1.06	-

Şekil 7.60'ta seramik kordierit destek üzerindeki Ni-Mo/γ-Al_2O_3 içerikli MN-5 katalizör numunesinin farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimleri verilmektedir. Çalışmaların 600 °C'de yapıldığı reaksiyon sonuçlarına göre hidrojen ve karbon monoksit oluşumu gözlenmemekte ve ürün gaz bileşiminde ise % 24.13 karbondioksit bulunmaktadır. 650 °C'den itibaren hidrojen oluşumu başlamış ve ürün bileşimlerinde % 36.57 (700 °C), % 57.90 (750 °C), % 62.87 (800 °C) ve % 63.80 (850 °C) hidrojen tespit edilmiştir. Sıcaklığın 850 °C'ye ulaşılması ile metan dönüşümündeki belirgin artışa paralel olarak hidrojen ve karbonmonoksit miktarlarında da az da olsa bir artış gözlenmektedir.



Şekil 7. 60 MN-5 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimi

Ürün bileşimi değerleri temel alınarak, MN-5 katalizörü için farklı sıcaklıklardaki CH_4 dönüşümü, H_2 seçimliliği, CO seçimliliği ve H_2/CO oranı hesaplanmış, reaksiyon adımları ve bu reaksiyonların gerçekleşme oranları belirlenmiştir. Çizelge 7.20'de verildiği üzere metan dönüşümü, hidrojen ve karbon monoksit seçimlilik değerleri sıcaklık artışına paralel olarak artmaktadır.

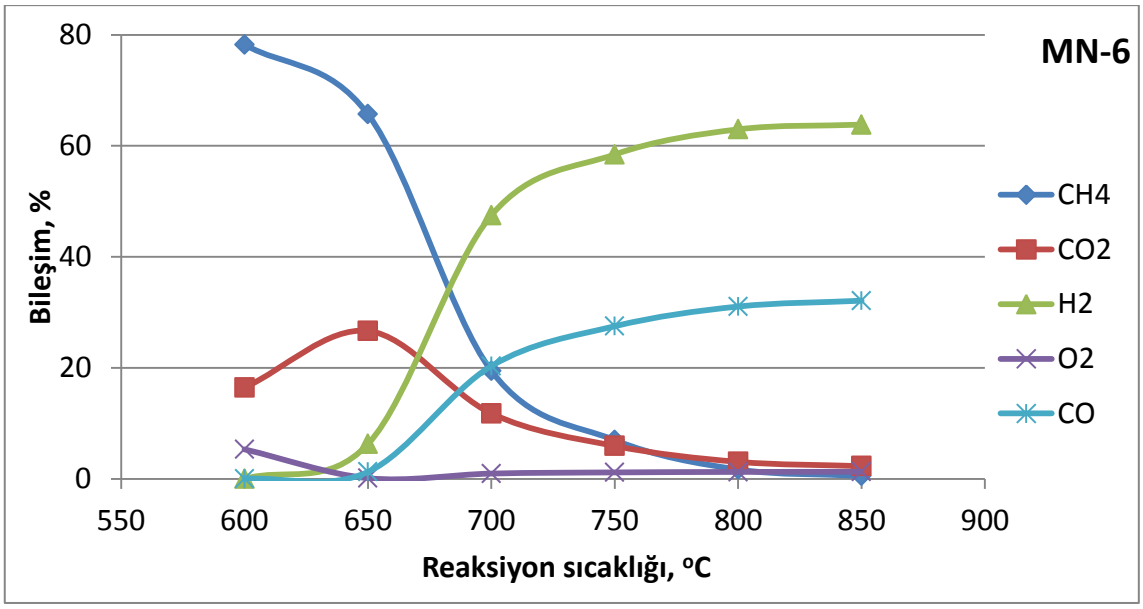
600 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonlarda % 100 gerçekleşme oranı ile sadece metanın tam yanma reaksiyonunun meydana gelmektedir. 650 °C'de tam yanma reaksiyonunu ile beraber metanın kısmi yanması ve 2. yan reaksiyon (R4, Çizelge 5.1)'da gerçekleşmeye başlamıştır. 700 °C'den itibaren metanın kısmı yanma reaksiyonu; % 48.30 gerçekleşme oranı ile ana reaksiyon olmaya başlamış ve sıcaklık artışıyla beraber 750 °C'de % 78.74, 800 °C'de % 89.53 ve 850 °C'de % 91.67 oranı ile ana reaksiyon olarak sürmektedir. Reaksiyon sıcaklığın 800°C'den 850 °C'ye artırılması ile metan dönüşümünde ve buna paralel olarak hidrojen miktarında önemli bir artışa gözlenmiştir. Ayrıca, 850 °C'de gerçekleşen reaksiyonda kısmi yanma ana reaksiyonu ve tam yanma reaksiyonu ile 2. yan reaksiyon (R4) gerçekleşmeye devam etmiş, böylelikle hidrojen seçimliliğindeki artış devam etmiştir.

Çizelge 7. 20 MN-5 katalizörü için performans sonuçları

SICAKLIK (°C)	CH_4 Dönüşümü	H_2 Seçimliliği	CO Seçimliliği	H_2 /CO Oranı	Reaksiyon Gerçekleşme Oranı (%)			
					R1	R2	R3	R4
600	24.65	-	-	-	-	100.00	-	-
650	36.53	29.57	16.13	3.67	16.13	70.43	-	13.44
700	50.87	57.33	48.30	2.37	48.30	42.67	-	9.04
750	80.92	88.44	78.75	2.25	78.75	11.56	-	9.69
800	95.67	91.57	89.53	2.05	89.53	8.43	-	2.04
850	99.09	92.15	91.67	2.01	91.67	7.85	-	0.49

Şekil 7.61'de seramik kordierit destek üzerindeki Ni-Co-Mo/γ-Al_2O_3 içerikli MN-6 katalizör numunesinin farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimleri verilmektedir. 600 °C'de gerçekleşen reaksiyonlarda hidrojen ve karbon monoksit oluşumu gözlenmemekte ve ürün gaz bileşiminde % 16.44 karbondioksit bulunmaktadır. Reaksiyon 650 °C'de gerçekleştiğinde hidrojen oluşumu başlamış ve ürün bileşimlerinde % 6.27 (650°C), % 47.49 (700 °C), % 58.45 (750 °C), % 62.98 (800 °C) ve % 63.83 (850 °C) hidrojen tespit edilmiştir. 800 °C'den sonra hidrojen miktarında belirgin bir artış gözlenmemektedir. Sıcaklık bağlı hidrojen yüzdesindeki artışa paralel olarak CO miktarı artmakta buna karşın CH_4 ve CO_2 miktarları azalmaktadır.

Ürün bileşimi değerleri temel alınarak, MN-6 katalizörü için farklı sıcaklıklardaki CH_4 dönüşümü, H_2 seçimliliği, CO seçimliliği ve H_2/CO oranı hesaplanmış, reaksiyon adımları ve bu reaksiyonların gerçekleşme oranları belirlenmiştir. Çizelge 7.21'de verildiği üzere metan dönüşümü, hidrojen ve karbon monoksit seçimlilik değerleri sıcaklık artışına paralel olarak artmaktadır.



Şekil 7. 61 MN-6 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimi

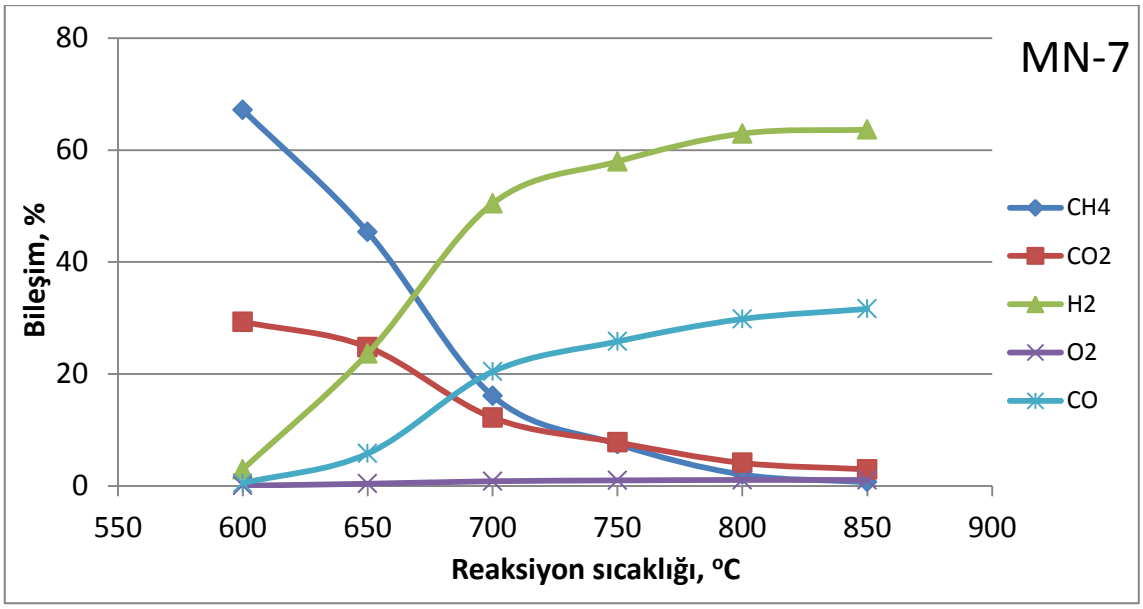
600 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonlarda % 100 gerçekleşme oranı ile sadece metanın tam yanma reaksiyonunun meydana gelmektedir. 650 °C'de tam yanma reaksiyonunu ile beraber metanın kısmi yanması ve 2. yan reaksiyon (R4, Çizelge 5.1)'da gerçekleşmeye başlamıştır. 700°C'den itibaren metanın kısmı yanma reaksiyonu; % 63.30 gerçekleşme oranı ile ana reaksiyon olmaya başlamış ve sıcaklık artışıyla beraber 750 °C'de % 82.77, 800 °C'de % 91.03 ve 850 °C'de % 92.81 oranı ile ana reaksiyon olarak sürmektedir. Reaksiyon sıcaklığın 800°C'den 850 °C'ye artırılması ile metan dönüşümünde ve reaksiyon ürünleri bileşimde önemli bir artışa sebep olmuştur. Ayrıca, 800 °C'ye kadar kısmi yanma ana reaksiyonu ve tam yanma reaksiyonu ile 2. yan reaksiyon (R4) gerçekleşmekte iken 850 °C'ye ulaşıldığında 2. yan reaksiyon (R4) yerini 1. yan reaksiyon (R3) almıştır. Böylelikle özellikle, CO seçimliliğindeki artışa paralel olarak karbondioksit miktarının azaldığı gözlenmiştir.

Şekil 7.62'da seramik kordierit destek üzerindeki Ru-Co/ γ-Al_2O_3 içerikli MN-7 katalizör numunesinin farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimleri verilmektedir. Diğer katalizör numunelerinden farklı olarak 600 °C'de hidrojen (% 2.96) ve karbon monoksit (%0.49) oluşumu gözlenmeye başlamıştır.

Çizelge 7. 21 MN-6 katalizörü için performans sonuçları

SICAKLIK (°C)	CH_4 Dönüşümü	H_2 Seçimliliği	CO Seçimliliği	H_2 /CO Oranı	Reaksiyon Gerçekleşme Oranı (%)			
					R1	R2	R3	R4
600	17.36	-	-	-	-	100.00	-	-
650	29.81	11.23	4.47	5.02	4.47	88.77	-	6.76
700	62.27	73.97	63.30	2.34	63.30	26.03	-	10.67
750	82.74	87.45	82.28	2.13	82.28	12.55		5.17
800	95.31	92.33	91.03	2.03	91.03	7.67	-	1.29
850	98.52	92.81	93.36	1.99	92.81	6.64	0.54	-

Ancak yine de ve ürün gaz bileşiminde % 29.32 karbondioksit bulunmaktadır ve ana reaksiyon bu sıcaklıkta metanın tam yanmasıdır. Reaksiyon 650 °C'de gerçekleştiğinde hidrojen oluşumu önemli miktarda artmış ve ürün bileşimlerinde % 23.66 (650 °C), % 50.44 (700 °C), % 57.95 (750 °C), % 62.93 (800 °C) ve % 63.64 (850 °C) hidrojen tespit edilmiştir. 800 °C'den sonra hidrojen miktarında belirgin bir artış gözlenmemektedir. Sıcaklık artışa paralel olarak ürün bileşimindeki H_2 ve CO yüzdeleri artmakta buna karşın CH_4 ve CO_2 miktarları azalmaktadır.



Şekil 7. 62 MN-7 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimi

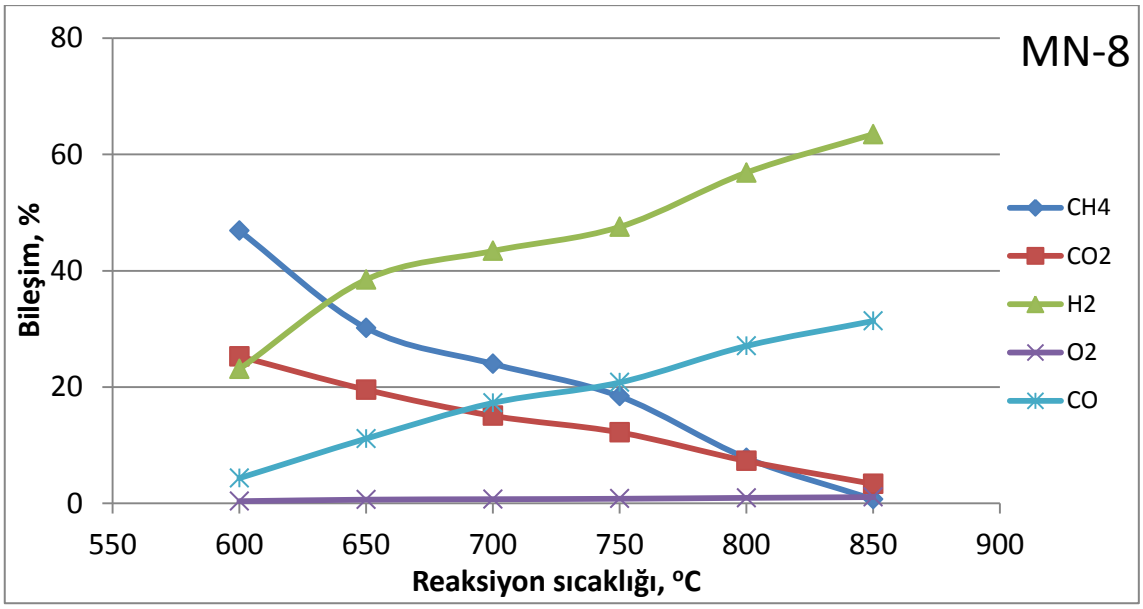
Ürün bileşimi değerleri temel alınarak, MN-7 katalizörü için farklı sıcaklıklardaki CH_4 dönüşümü, H_2 seçimliliği, CO seçimliliği ve H_2/CO oranı hesaplanmış, reaksiyon adımları ve bu reaksiyonların gerçekleşme oranları belirlenmiştir. Çizelge 7.22'de de verildiği üzere metan dönüşümü, hidrojen ve karbon monoksit seçimlilik değerleri sıcaklık artışına paralel olarak artmaktadır.

600 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonlarda % 95.03 gerçekleşme oranı metanın tam yanma reaksiyonu ile kısmi yanma reaksiyonu ve 2. yan reaksiyon (R4, Çizelge 5.1) meydana gelmektedir. 700 °C'den itibaren metanın kısmı yanma reaksiyonu; % 62.60 gerçekleşme oranı ile ana reaksiyon olmaya başlamış ve sıcaklık artışıyla beraber 750 °C'de % 76.84, 800 °C'de % 87.86 ve 850 °C'de % 91.44 oranı ile ana reaksiyon olarak sürmektedir. Reaksiyon sıcaklığın 800°C'den 850 °C'ye artırılması ile metan dönüşümünde ve reaksiyon ürünleri bileşimde önemli bir artışa sebep olmuştur. Ayrıca, 850 °C'ye ulaşıldığında da kısmi yanma ana reaksiyonu ve tam yanma reaksiyonu ile 2. yan reaksiyon (R4) gerçekleşmeye devam etmiş, ancak hidrojen seçimliliğinde az miktardaki bir düşüşe rağmen ürün bileşimdeki hidrojen miktarı artmaya devam etmiştir.

Çizelge 7. 22 MN-7 katalizörü için performans sonuçları

SICAKLIK (°C)	CH_4 Dönüşümü	H_2 Seçimliliği	CO Seçimliliği	H_2 /CO Oranı	Reaksiyon Gerçekleşme Oranı (%)			
					R1	R2	R3	R4
600	30.74	4.97	1.65	6.03	1.65	95.03	-	3.32
650	40.28	38.68	18.91	4.09	18.91	61.32	-	19.77
700	66.96	77.31	62.60	2.47	62.60	22.69	-	14.71
750	81.79	86.28	76.84	2.25	76.84	13.72	-	9.44
800	94.34	92.71	87.86	2.11	87.86	7.29	-	4.85
850	98.06	91.98	91.44	2.01	91.44	8,02	-	0.54

Şekil 7.63'de seramik kordierit destek üzerindeki Ru-Ni/γ-Al_2O_3 içerikli MN-8 katalizör numunesinin farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimleri verilmektedir. 600 °C'de hidrojen (% 23.11) ve karbon monoksit (% 4.35) oluşumu gözlenmeye başlamıştır. Ancak, ürün gaz bileşiminde % 25.82 karbondioksit bulunmaktadır ve ana reaksiyon bu sıcaklıkta metanın tam yanmasıdır. Reaksiyon 650 °C'de gerçekleştiğinde hidrojen oluşumundaki artış devam etmekte ve ürün bileşimlerinde % 38.47 (650 °C), % 43.39 (700 °C), % 47.54 (750 °C), % 56.87 (800 °C) ve % 63.46 (850 °C) hidrojen tespit edilmiştir. Reaksiyonun 850 °C'de gerçekleştirilmesi ile özellikle metan dönüşümünde büyük bir artış gözlenmiştir.



Şekil 7. 63 MN-8 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimi

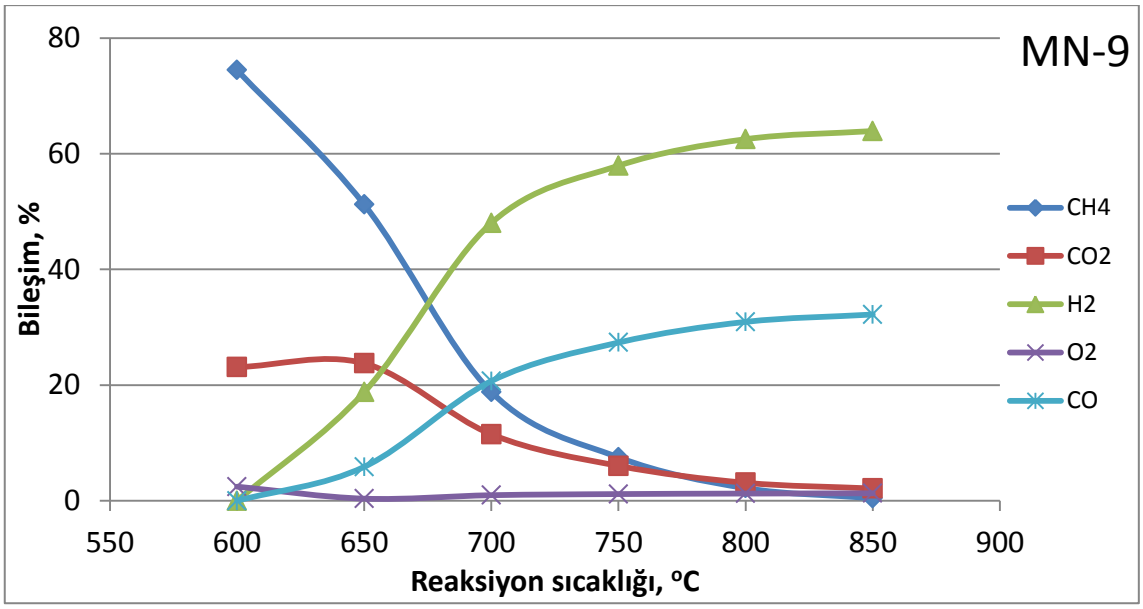
Ürün bileşimi değerleri temel alınarak, MN-8 katalizörü için farklı sıcaklıklardaki CH_4 dönüşümü, H_2 seçimliliği, CO seçimliliği ve H_2/CO oranı hesaplanmış, reaksiyon adımları ve bu reaksiyonların gerçekleşme oranları belirlenmiştir. Çizelge 7.23'de de verildiği üzere metan dönüşümü, hidrojen ve karbon monoksit seçimlilik değerleri sıcaklık artışına paralel olarak artmaktadır.

600 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonlarda % 61.01 gerçekleşme oranı metanın tam yanma reaksiyonu ile kısmi yanma reaksiyonu ve 2. yan reaksiyon (R4, Çizelge 5.1) meydana gelmektedir. 700 °C'den itibaren metanın kısmı yanma reaksiyonu; % 54.41 gerçekleşme oranı ile ana reaksiyon olmaya başlamış ve sıcaklık artışıyla beraber 750 °C'de % 62.99 800 °C'de % 78.45 ve 850 °C'de % 90.32 oranı ile ana reaksiyon olarak sürmektedir. Reaksiyon sıcaklığın 800°C'den 850 °C'ye artırılması ile metan dönüşümünde ve reaksiyon ürünleri bileşimde önemli bir artışa sebep olmuştur. Ayrıca, 850 °C'ye ulaşıldığında da kısmi yanma ana reaksiyonu ve tam yanma reaksiyonu ile 2. yan reaksiyon (R4) gerçekleşmeye devam etmiş ve hidrojen ile karbonmonoksit seçimliliklerinde yüksek artışlar meydana gelmiştir.

Çizelge 7. 23 MN-8 katalizörü için performans sonuçları

SICAKLIK (°C)	CH_4 Dönüşümü	H_2 Seçimliliği	CO Seçimliliği	H_2 /CO Oranı	Reaksiyon Gerçekleşme Oranı (%)			
					R1	R2	R3	R4
600	38.73	38.99	14.68	5.31	14.68	61.01	-	24.30
650	50.42	62.66	36.30	3.45	36.30	37.34	-	26.37
700	57.41	67.09	53.41	2.51	53.41	32.91	-	13.68
750	64.19	72.02	62.99	2.29	62.99	27.98	-	9.02
800	81.49	82.74	78.75	2.10	78.75	17.26	-	3.99
850	97.97	91.39	90.32	2.02	90.32	8,61	-	1.07

Şekil 7.64'de seramik kordierit destek üzerindeki Ru-Ni-Co/γ-Al_2O_3 içerikli MN-9 katalizör numunesinin farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimleri verilmektedir. 600 °C'de hidrojen ve karbon monoksit oluşumu gözlenmemekte ve ürün gaz bileşiminde % 23.10 karbondioksit bulunmaktadır. Reaksiyon 650 °C'de gerçekleştiğinde hidrojen oluşumu başlamış ve ürün bileşimlerinde % 48.03 (700 °C), % 57.93 (750 °C), % 62.52 (800 °C) ve % 63.92 (850 °C) hidrojen tespit edilmiştir. 850°C'de gerçekleştirilen reaksiyonlarda metan dönüşümünde önemli bir artış gözükmekle birlikte hidrojen miktarındaki artış çok fazla yükselmemiştir. Sıcaklık bağlı hidrojen yüzdesindeki artışa paralel olarak CO miktarı artmakta buna karşın CH_4 ve CO_2 miktarları azalmaktadır.



Şekil 7. 64 MN-9 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimi

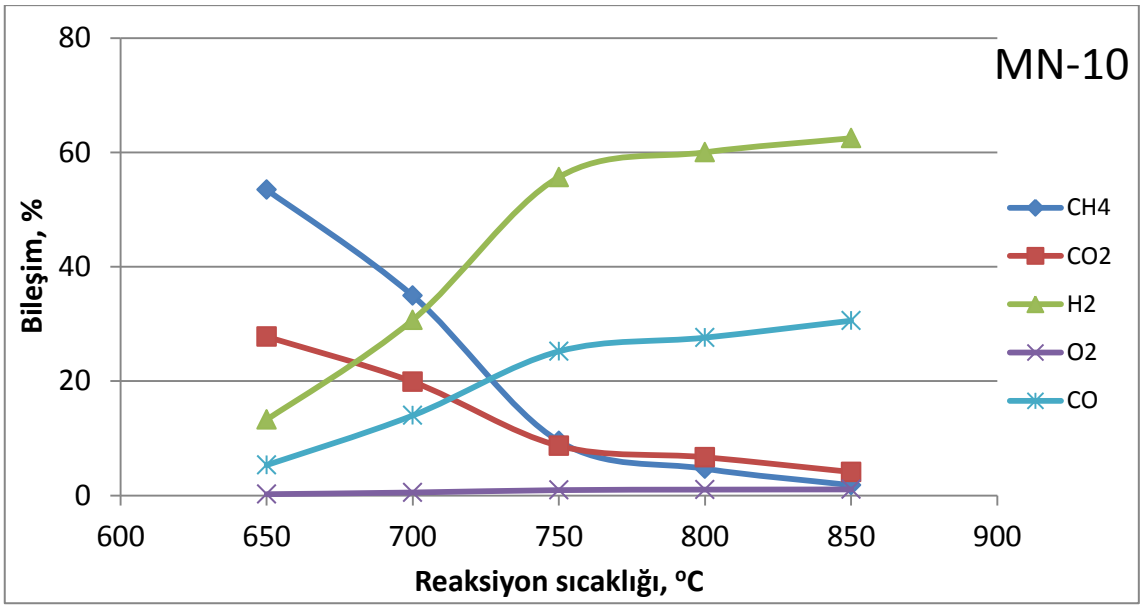
Ürün bileşimi değerleri temel alınarak, MN-9 katalizörü için farklı sıcaklıklardaki CH_4 dönüşümü, H_2 seçimliliği, CO seçimliliği ve H_2/CO oranı hesaplanmış, reaksiyon adımları ve bu reaksiyonların gerçekleşme oranları belirlenmiştir. Çizelge 7.24'de de verildiği üzere metan dönüşümü, hidrojen ve karbon monoksit seçimlilik değerleri sıcaklık artışına paralel olarak artmaktadır.

600 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonlarda % 100 gerçekleşme oranı ile sadece metanın tam yanma reaksiyonunun meydana gelmektedir. 650°C'de tam yanma reaksiyonunu ile beraber metanın kısmi yanması ve 2. yan reaksiyon (R4, Çizelge 5.1)'da gerçekleşmeye başlamıştır. 700 °C'den itibaren metanın kısmı yanma reaksiyonu; % 64.29 gerçekleşme oranı ile ana reaksiyon olmaya başlamış ve sıcaklık artışıyla beraber 750 °C'de % 81.92, 800 °C'de % 90.85 ve 850 °C'de % 93.10 oranı ile ana reaksiyon olarak sürmektedir. Reaksiyon sıcaklığın 800°C'den 850 °C'ye artırılması ile metan dönüşümünde ve reaksiyon ürünleri bileşimde önemli bir artışa sebep olmuştur. Ayrıca, 800 °C'ye kadar kısmi yanma ana reaksiyonu ve tam yanma reaksiyonu ile 2. yan reaksiyon (R4) gerçekleşmekte iken 850 °C'ye ulaşıldığında 2. yan reaksiyon (R4) yerini 1. yan reaksiyon (R3) almıştır. Böylelikle, CO seçimliliği bir miktar daha artmıştır.

Çizelge 7. 24 MN-9 katalizörü için performans sonuçları

SICAKLIK (°C)	CH_4 Dönüşümü	H_2 Seçimliliği	CO Seçimliliği	H_2 /CO Oranı	Reaksiyon Gerçekleşme Oranı (%)			
					R1	R2	R3	R4
600	23.68	-	-	-	-	100.00	-	-
650	36.65	31.68	19.81	3.20	19.81	68.32	-	11.87
700	63.13	74.58	64.30	2.32	64.30	25.42	-	10.28
750	81.64	86.73	81.92	2.12	81.92	13.27	-	4.81
800	93.96	91.81	90.85	2.02	90.85	8.19	-	0.96
850	98.71	93.10	93.81	1.98	93.10	6.19	0.71	-

Şekil 7.65'de seramik kordierit destek üzerindeki Ru-Co-Mo/γ-Al_2O_3 içerikli MN-10 katalizör numunesinin farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimleri verilmektedir. 650 °C'de hidrojen ve karbon monoksit oluşumu gözlenmeye başlanmış ve ürün bileşimlerinde % 13.26 (650 °C), % 30.71 (700 °C), % 55.68 (750°C), % 60.02 (800°C) ve % 62.48 (850 °C) hidrojen tespit edilmiştir. 800 °C'den sonra hidrojen miktarında az da olsa bir artış gözlenmiştir. Sıcaklık bağlı hidrojen yüzdesindeki artışa paralel olarak CO miktarı artmakta buna karşın CH_4 ve CO_2 miktarları azalmaktadır.



Şekil 7. 65 MN-10 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimi

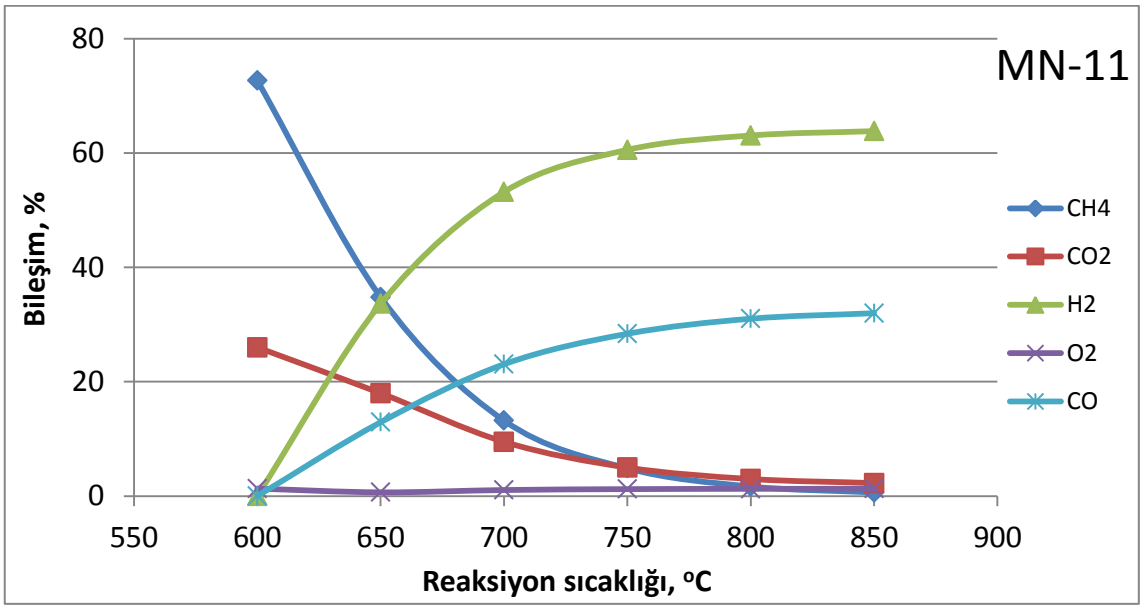
Ürün bileşimi değerleri temel alınarak, MN-10 katalizörü için farklı sıcaklıklardaki CH_4 dönüşümü, H_2 seçimliliği, CO seçimliliği ve H_2/CO oranı hesaplanmış, reaksiyon adımları ve bu reaksiyonların gerçekleşme oranları belirlenmiştir. Çizelge 7.25'de verildiği üzere metan dönüşümü, hidrojen ve karbon monoksit seçimlilik değerleri sıcaklık artışına paralel olarak artmaktadır.

600 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonlarda % 100 gerçekleşme oranı ile sadece metanın tam yanma reaksiyonunun meydana gelmektedir. 650 ve 700 °C'de tam yanma reaksiyonunu ile beraber metanın kısmi yanması ve 2. yan reaksiyon (R4, Çizelge 5.1)'da gerçekleşmeye başlamıştır. 750 °C'den itibaren metanın kısmı yanma reaksiyonu; % 74.37 gerçekleşme oranı ile ana reaksiyon olmaya başlamış ve sıcaklık artışıyla beraber 800 °C'de % 80.50 ve 850 °C'de % 88.15 oranı ile ana reaksiyon olarak sürmektedir. Reaksiyon sıcaklığın 800°C'den 850 °C'ye artırılması ile metan dönüşümünde ve reaksiyon ürünleri bileşimde önemli bir artışa sebep olmuştur. Ayrıca, 850 °C' de de kadar kısmi yanma ana reaksiyonu ve tam yanma reaksiyonu ile 2. yan reaksiyon (R4) gerçekleşmeye devam etmiş. Böylelikle özellikle, metan dönüşümünde ve hidrojen seçimliliğinde de belirgin bir şekilde artış gözlenmiştir.

Çizelge 7. 25 MN-10 katalizörü için performans sonuçları

SICAKLIK (°C)	CH_4 Dönüşümü	H_2 Seçimliliği	CO Seçimliliği	H_2 /CO Oranı	Reaksiyon Gerçekleşme Oranı (%)			
					R1	R2	R3	R4
650	38.22	20.04	16.08	2.49	16.08	79.96	-	3.96
700	49.23	45.35	41.32	2.20	41.32	54.65	-	4.03
750	78.12	82.14	74.37	2.21	74.37	17.86	-	7.76
800	88.00	87.52	80.50	2.17	80.50	12.48	-	7.02
850	95.07	90.11	88.15	2.04	88.15	9.89	-	1.96

Şekil 7.66'de seramik kordierit destek üzerindeki Ru-Ni-Mo/γ-Al_2O_3 içerikli MN-11 katalizör numunesinin farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimleri verilmektedir. Benzer olarak 600 °C'de hidrojen ve karbon monoksit oluşumu gözlenmemekte ve ürün gaz bileşiminde % 26.01 karbondioksit bulunmaktadır. Reaksiyon 650 °C'de gerçekleştiğinde hidrojen oluşumu başlamış ve ürün bileşimlerinde % 33.663 (650 °C), % 53.19 (700 °C), % 60.55 (750 °C), % 63.06 (800 °C) ve % 63.83 (850 °C) hidrojen tespit edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının, 800°C'den 850 °C'ye arttırılması ile metan dönüşümünde belirgin bir artış gözlenmekle birlikte hidrojen miktarı bu mertebede artmamıştır. Genel olarak sıcaklığa bağlı hidrojen yüzdesindeki artışa paralel olarak CO miktarı artmakta buna karşın CH_4 ve CO_2 miktarları azalmaktadır.



Şekil 7. 66 MN-11 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimi

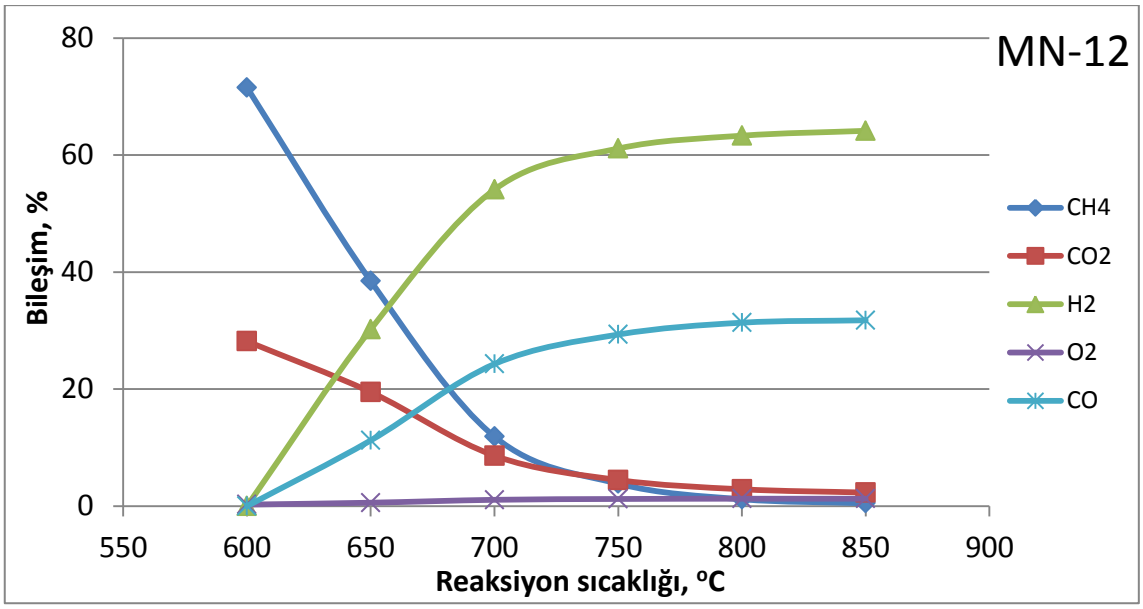
Ürün bileşimi değerleri temel alınarak, MN-11 katalizörü için farklı sıcaklıklardaki CH_4 dönüşümü, H_2 seçimliliği, CO seçimliliği ve H_2/CO oranı hesaplanmış, reaksiyon adımları ve bu reaksiyonların gerçekleşme oranları belirlenmiştir. Çizelge 7.26'de verildiği üzere metan dönüşümü, hidrojen ve karbon monoksit seçimlilik değerleri sıcaklık artışına paralel olarak artmaktadır.

600 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonlarda % 100 gerçekleşme oranı ile sadece metanın tam yanma reaksiyonunun meydana gelmektedir. 650°C'de tam yanma reaksiyonunu ile beraber metanın kısmi yanması ve 2. yan reaksiyon (R4, Çizelge 5.1)'da gerçekleşmeye başlamıştır. 700 °C'den itibaren metanın kısmı yanma reaksiyonu; % 70.85 gerçekleşme oranı ile ana reaksiyon olmaya başlamış ve sıcaklık artışıyla beraber 750°C'de % 85.05, 800 °C'de % 91.21 ve 850 °C'de % 93.16 oranı ile ana reaksiyon olarak sürmektedir. Reaksiyon sıcaklığın 800°C'den 850 °C'ye artırılması ile metan dönüşümünde önemli bir artışa sebep olmuştur, ancak reaksiyon ürünleri bileşimdeki hidrojen miktarı daha az artmıştır. Ayrıca, 800 °C'ye kadar kısmi yanma ana reaksiyonu ve tam yanma reaksiyonu ile 2. yan reaksiyon (R4) gerçekleşmekte iken 850 °C'ye ulaşıldığında 2. yan reaksiyon (R4) yerini 1. yan reaksiyon (R3) almıştır. Böylelikle özellikle, CO seçimliliğinde de belirgin bir şekilde artış gözlenmiştir.

Çizelge 7. 26 MN-11 katalizörü için performans sonuçları

SICAKLIK (°C)	CH_4 Dönüşümü	H_2 Seçimliliği	CO Seçimliliği	H_2 /CO Oranı	Reaksiyon Gerçekleşme Oranı (%)			
					R1	R2	R3	R4
600	26.35	-	-	-	-	100.00	-	-
650	47.04	54.39	41.78	2.60	41.78	45.61	-	12.61
700	71.13	81.72	70.85	2.31	70.85	18.28	-	10.87
750	87.31	90.71	85.05	2.13	85.05	9.29	-	5.66
800	95.31	92.72	91.21	2.03	91.21	7.28	-	1.50
850	98.18	93.16	93.36	2.00	93.16	6.64	0.20	-

Şekil 7.67'de seramik kordierit destek üzerindeki Ru-Ni-Co-Mo/γ-Al_2O_3 içerikli MN-12 katalizör numunesinin farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimleri verilmektedir. 600 °C'de hidrojen ve karbon monoksit oluşumu gözlenmemekte ve ürün gaz bileşiminde % 28.18 karbondioksit bulunmaktadır. Reaksiyon 650 °C'de gerçekleştiğinde hidrojen oluşumu başlamış ve ürün bileşimlerinde % 30.22 (650 °C), % 54.11 (700 °C), % 61.11 (750 °C), % 63.31 (800 °C) ve % 64.15 (850 °C) hidrojen tespit edilmiştir. 800 °C'den sonra metan dönüşümündeki artışa paralel olarak ürün bileşimindeki hidrojen ve karbonmonoksit miktarlarında da artışlar ve karbondioksit miktarında ise azalma gözlenmektedir.



Şekil 7. 67 MN-12 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki ürün bileşimi

Ürün bileşimi değerleri temel alınarak, MN-12 katalizörü için farklı sıcaklıklardaki CH_4 dönüşümü, H_2 seçimliliği, CO seçimliliği ve H_2/CO oranı hesaplanmış, reaksiyon adımları ve bu reaksiyonların gerçekleşme oranları belirlenmiştir. Çizelge 7.27'da verildiği üzere metan dönüşümü, hidrojen ve karbon monoksit seçimlilik değerleri sıcaklık artışına paralel olarak artmaktadır.

600 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonlarda % 100 gerçekleşme oranı ile sadece metanın tam yanma reaksiyonunun meydana gelmektedir. 650 °C'de tam yanma reaksiyonunu ile beraber metanın kısmi yanması ve 2. yan reaksiyon (R4, Çizelge 5.1)'da gerçekleşmeye başlamıştır. 700 °C'den itibaren metanın kısmı yanma reaksiyonu; % 50.83 gerçekleşme oranı ile ana reaksiyon olmaya başlamış ve sıcaklık artışıyla beraber 750 °C'de % 86.78, 800 °C'de % 91.58 ve 850 °C'de % 93.619 oranı ile ana reaksiyon olarak sürmektedir. Reaksiyon sıcaklığın 800°C'den 850 °C'ye artırılması ile metan dönüşümünde ve reaksiyon ürünleri bileşimdeki hidrojen miktarında artışa sebep olmuştur. Ayrıca, 850 °C' de de kadar kısmi yanma ana reaksiyonu ve tam yanma reaksiyonu ile 2. yan reaksiyon (R4) gerçekleşmeye devam etmiş. Böylelikle özellikle, metan dönüşümünde ve hidrojen seçimliliğinde de belirgin bir şekilde artış gözlenmiştir. MN-12 katalizörü ile 850 °C'de gerçekleşen reaksiyonlarda ürün bilieşimdeki en fazla hidrojen miktarına (% 64.15) ulaşılmıştır.

Çizelge 7. 27 MN-12 katalizörü için performans sonuçları

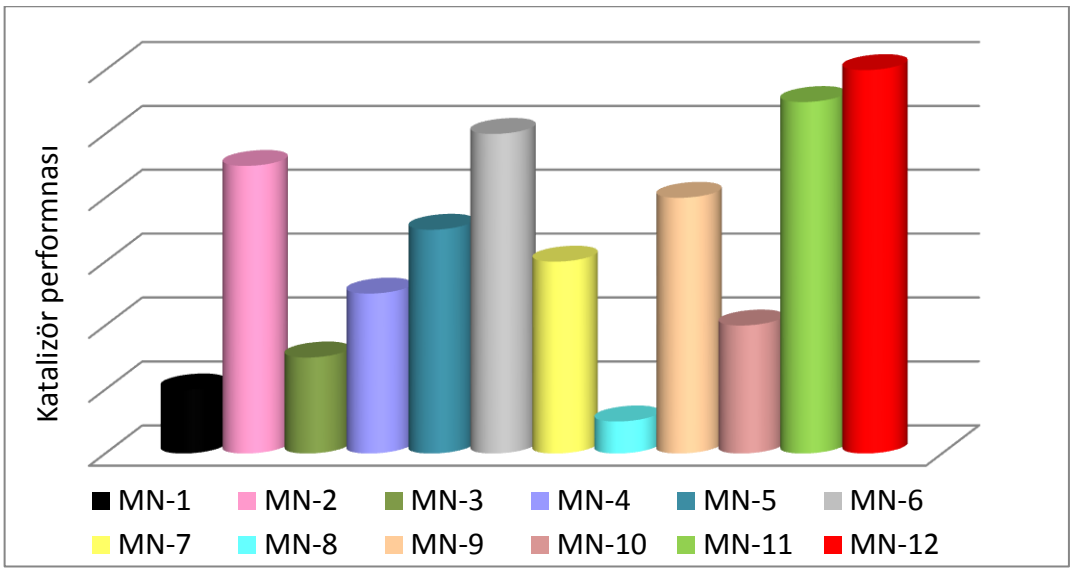
SICAKLIK (°C)	CH_4 Dönüşümü	H_2 Seçimliliği	CO Seçimliliği	H_2 /CO Oranı	Reaksiyon Gerçekleşme Oranı (%)			
					R1	R2	R3	R4
600	28.26	-	-	-	-	100.00	-	-
650	44.41	49.17	36.58	2.69	36.58	50.83	-	12.59
700	73.47	82.19	73.82	2.23	73.82	17.81	-	8.37
750	89.79	90.41	86.78	2.08	86.78	9.59	-	3.63
800	96.68	92.46	91.58	2.02	91.58	7.54	-	0.88
850	98.58	94.09	93.19	2.02	93.19	5.91	-	0.91

Sonuç olarak, metandan hidrojen üretimi amacıyla sentezlenmiş olan katalizörlerin genel olarak 700°C'den itibaren hedeflenmiş olan kısmı yanma reaksiyonu, ana reaksiyon adımı olmuş ve diğer reaksiyonların gerçekleşme yüzdeleri azalmaya başlamıştır. Reaksiyon sıcaklığı 650°C'den 700 °C'ye artırıldığında hidrojen üretimi % 116.32 artmıştır. Reaksiyon sıcaklığında 800 °C'den 850°C'ye artış sonucunda hidrojen üretiminin sadece % 2.70 arttığı belirlenmiştir. Bu nedenle hidrojen üretiminin optimum reaksiyon sıcaklığı 800 °C olarak tespit edilmiştir.

7.3 Seramik Destekli Metal-Oksit Katalizörlerin Performans Sonuçlarının Merit Analizi ile Değerlendirilmesi

Çizelge 7.16-7.27'de verilmekte olan metal oksit katalizörlerin CH_4 dönüşüm, H_2 seçimliliği, CO seçimliliği ve ana reaksiyon gerçekleşme oranları (R1, %) temel alınarak performans sonuçlarının karşılaştıralabilmesi amacıyla optimum reaksiyon sıcaklığı olarak belirlenen 800 °C'de Merit Analizi gerçekleştirilmiştir. Merit Analiz sonuçları Çizelge 7.28'de verilmektedir. Değerlendirilen parametreler 1 ile 12 arasında numaralandırılmış ve farklı sıcaklıklardaki her bir katalizörün merit faktörler hesaplanarak katalizörlerin performans sıralaması yapılmıştır (Şekil 7.68).

Şekil 7.68'te verilmekte olan katalizör performans sıralaması sonuçları incelendiğinde, en aktif 4 katalizörün Ru-Ni-Co-Mo (M-12), Ru-Ni-Mo (MN-11), Ni-Co-Mo (MN-6) ve Ni (MN-2) olduğu belirlenmiştir. Bununla beraber, bu katalizörlerin hidrojen üretim verimleri sırasıyla % 94.97, % 94.59, % 94.46 ve % 93.94 olduğu hesaplanmıştır. Görüldüğü üzere, Ru-Ni (MN-8) diğerleri içerisinde daha az aktivite gösteren katalizör olduğu belirlenmekle birlikte bu katalizör kullanıldığında % 85.30'luk hidrojen üretim verimi elde edilmiştir. Diğer katalizörlerin (MN-1, MN-3, MN-4, MN-5, MN-7, MN-9, MN-10) ise hidrojen üretim verimleri % 88 – 93 aralığında değişmekte ve Merit Analizine göre performans sıralamasında orta sevide yer almaktadırlar.



Şekil 7. 68 Metal oksit katalizörlerin 800°C'deki performans sıralaması

Çizelge 7. 28 MN serisi katalizörlerin 800°C'deki Merit Analiz sonuçları

KATALİZÖR	CH_4 Dönüşümü	H_2 Seçimliliği	CO Seçimliliği	R1 Gerçekleşme Oranı	Merit Faktörü
MN-1	1	1	1	5	0.026
MN-2	8	6	10	10	0.109
MN-3	3	3	4	3	0.042
MN-4	5	5	7	7	0.077
MN-5	11	7	6	6	0.096
MN-6	9	9	9	9	0.115
MN-7	7	11	5	4	0.087
MN-8	2	2	2	1	0.022
MN-9	6	8	8	8	0.096
MN-10	4	4	3	2	0.042
MN-11	10	12	11	11	0.141
MN-12	12	10	12	12	0.147

BÖLÜM 8

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bugüne kadar metandan hidrojen üretimi için çeşitli soy ve soy olmayan metal içerikli katalizörler sentezlenmiş olup performans analizleri gerçekleştirilmiştir. Ulusal ve uluslararası makale, tez, patent, v.b çalışmalar incelendiğinde Ni, Co, Ce, La, Zr, Th, Y, Ru, Ir, Pd, Pt, Rh, Sr, B ve Ca metal içerikli katalizörlerle yapılan çalışmalara sıklıkla rastlanmaktadır. Ancak Mo içeren katalizörler sadece toz formunda çalışılmış olup, seramik destek (monolithic honeycomb) üzerine emdirilmiş Mo içerikli katalizörlerin sentezlenmesi ve özellikle CH_4'ün kısmı oksidasyonuyla H_2 üretimindeki performanslarını inceleyen çalışmalar mevcut değildir.

Bu tez çalışmasında genel olarak, seramik destek üzerine sol-jel yöntemiyle emdirilmiş Ni ve Co temelli katalizörlerin bileşimlerine Mo ve Ru katkısının, H_2 üretim verimine etkisi incelenmiştir. Öncelikle, farklı bileşimlerde 12 adet toz katalizör hazırlanmış ve yapısal özellikleri belirlenmiştir. Yakıt işlemcide kullanılmak üzere geliştirilen toz katalizörlerin, yüksek akış hızlarında ve daha etkin kullanılabilmeleri amacıyla destek üzerinde hazırlanmıştır. Performans testleri gerçekleştirilmiş ve Merit Analizi neticesinde yapılan sıralama ile en aktif katalizör bileşimleri belirlenmiştir.

- Co, Ni, Ni-Co, Co-Mo, Ni-Mo, Ni-Co-Mo, Ru-Co, Ru-Ni, Ru-Ni-Co, Ru-Co-Mo, Ru-Ni-Mo ve Ru-Ni-Co-Mo bileşimindeki toz katalizörlerin; seramik destek üzerinde hazırlandıklarında kristal fazların değişmediği belirlenerek, benzer kristal düzleme ve boyutuna sahip katalizörler hazırlanmıştır. Toz ve seramik destek

üzerindeki katalizörlerin yüzey alanları incelendiğinde, BET yüzey alanlarının oldukça yakın olduğu tespit edilmiştir. Böylelikle, seramik destekli katalizörlerin toz katalizörlerden farklı karakteristik özellikler taşımadığı ve sol-jel emdirme yöntemiyle başarıyla sentezlendikleri kanıtlanmıştır. Seramik destekli katalizörlerin sentezlenmesi için en çok kullanılan yöntem, hazırlanmış olan toz katalizörlerin sonraki aşamada suspansiyonlarının hazırlanarak destek üzerine ıslak emdirilmesidir. Dolayısıyla tez çalışmasında uygulanan tek adımlı ve pratik olan sol-jel emdirme yöntemi ile aynı karakteristik özelliklerde destek katalizörlerin hazırlanması mümkün olmuştur.

- Mikroyapı analizleri, katalizörlerin seramik kanallar içerisinde beklendiği gibi köşe noktalarda yığılma ve kanal çeperlerinde ise homojen bir dağılıma işaret etmektedir.

- Co, Ni, Ni-Co, Co-Mo, Ni-Mo, Ni-Co-Mo, Ru-Co, Ru-Ni, Ru-Ni-Co, Ru-Co-Mo, Ru-Ni-Mo ve Ru-Ni-Co-Mo içerikli destekli katalizörlerin performas testleri 600, 650 700, 750, 800 ve 850 °C sıcaklıklarda boru tipi reaktörde gerçekleştirilmiştir. Yapılan 600 ve 650°C'deki çalışmalarda tam yanma reaksiyonunun gerçekleştiği, ancak 700 °C'den itibaren kısmi yanma reaksiyonunun ana reaksiyon adımı olduğu belirlenmiştir. Sıcaklıkta 800 °C'den 850°C'ye artış sonucunda ise hidrojen üretiminin sadece % 2.70 artması sebebiyle; hidrojen üretiminin optimum reaksiyon sıcaklığı 800 °C olarak belirlenmiştir.

- CH_4 dönüşümü, H_2 seçimliliği, CO seçimliliği ve ana reaksiyon gerçekleşme oranları (R1, %) temel alınarak performans sonuçlarının karşılaştırılabilmesi amacıyla optimum reaksiyon sıcaklığı olarak belirlenen 800 °C'de Merit Analizi gerçekleştirilmiştir. Katalizör performans sıralaması Ru-Ni-Co-Mo, Ru-Ni-Mo, Ni-Co-Mo, Ni, Ru-Ni-Co, Ni-Mo, Ru-Co, Co-Mo, Ru-Co-Mo, Ni-Co, Co, Ru-Ni olarak tespit edilmiştir. Ni katalizörüne ikinci metal olarak Co ve Mo katkısı katalizör performansını artırmış. Bununla bereber, Co-Mo yerine Ru-Mo ilavesinin katalizörlerin performanslarını iyileştirdiği belirlenmiştir. Ayrıca Ru-Ni-Mo katalizörüne Co ilavesi ile performans artışı devam etmiştir. Genellikle Ni

temelli katalizörün, Co temelli katalizörlere göre daha etkin olduğu belirlenmiştir.

- Ru-Ni-Co-Mo, Ru-Ni-Mo, Ni-Co-Mo, Ni, Ru-Ni-Co, Ni-Mo, Ru-Co, Co-Mo, Ru-Co-Mo, Ni-Co, Co, Ru-Ni katalizörlerinin kullanıldığı ve 800 °C'de gerçekleştirilen metanın kısmi oksidasyonu ile hidrojen üretim verimleri sırasıyla; % 94.97, 94.59, 94.46, 93.94, 93.78, 94.30, 94.40, 92.89, 90.02, 88.73, 93.73 ve 85.30 olarak hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi sıralamada en sonda yer alan katalizörün kullanılabilceği yakıt işlemcide dahi hidrojen verimi en az % 85 mertebesindedir. Literatürde rastlanan yüksek performans göstermiş bulunan katalizörlerin çoğundan daha iyi olduğu belirlenmiştir.
- Merit analizi sonucunda belirlenen en aktif katalizörün seramik destekli ve MN-12 kodlu Ru-Ni-Co-Mo katalizörü olduğu ve 850 °C'deki reaksiyonun % 96.23 verimle hidrojen üretimi, % 98.58 CH_4 dönüşümü ve % 94.09 H_2 ve % 93.19 CO seçimlilikleri ile gerçekleştiği belirlenmiştir.

Sonuç olarak, metanın kısmi oksidsyonun ile hidrojen üretiminde nikel katalizörlerin özellikle molibden ve rutenyum içermesi durumunda aktivitelerinin arttığı görülmüştür. Bu katalizörlerin hidrojen üretimi açısından içinde bulunulan "geçiş döneminde", hidrokarbonlardan hidrojen üretimi çalışmalarında geleneksel seramik destekli katalizör hazırlama yöntemlerine kıyasla daha pratik uygulanabilen sol-jel emdirme yöntemi ile sentezlenmeleri önerilmektedir.

Ru-Ni-Co-Mo ve Ru-Ni-Mo içerikli katalizörler en iyi performans sırası ile yakıt işlemcide yüksek verimle kullanılabilecek ve ticarileşme potansiyeli bulunan katalizörler olarak rahatlıkla önerilebilir.

KAYNAKLAR

[1] British Petrol (2012). Statistical Review of World Energy, London.

[2] Winter, C.J., (2009). "Hydrogen Energy: Abundant, Efficient, Clean: A Debate over the Energy-System-Of-Change", International Journal of Hydrogen Energy, 34:S1-S52.

[3] Veziroğlu, T.N., (2000). "Quarter century of hydrogen movement 1974-2000", International Journal of Hydrogen Energy, 25:1143-1150.

[4] Hoffmann, P., (2001). Tomorrow's Energy, The MIT Press, Massachuttes.

[5] Muradov, M., (2002). "Hydrogen From Fossil Fuels Without CO_2 Emissions", 1-16, Derleyen: Padro, C.E.G. ve Lau, F., Advances in Hydrogen Energy, Kluwer Academic Plenum Publisher, New York.

[6] Momirlan, M. ve Veziroglu, T.N., (2005). "The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet", International Journal of Hydrogen Energy, 30:795-802.

[7] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), (2001). Climate Change 2000: The Scientific Bases, Cambridge University Press, Cambridge.

[8] Edinger, R. ve Kaul, S., (2003). Sustainable Mobility: Renewable Energies for Powering Fuel Cell Vehicles, Praeger Publishers, Westport.

[9] Atılgan, İ., (2000). "Türkiye'nin Enerji Potansiyeline Bakış", G.Ü. Müh. Mim. Fak. Dergisi, 15:31-47.

[10] Veziroğlu, T.N. ve Barbir, F., (1998). Hydrogen Energy Technologies, In Emerging Technology Series, United Nations Industrial Development Organization, Vienna.

[11] Baykara, S.Z., (2005). "Hydrogen as fuel: a critical Technology ?", International Journal of Hydrogen Energy, 30: 545-553.

[12] Bockris, J.O.M., (1999). "Hydrogen economy in the future", International Journal of Hydrogen Energy, 24:1-15.

[13] Sherif, S.A., Barbir, F. ve Veziroğlu, T.N., (2005). "Towards a Hydrogen Economy", The Electricity Journal, 18:62-76.

[14] Pant, K.K. ve Gupta, R.B., (2008). “Chapter 1. Fundamentals and Use of Hydrogen as a Fuel”, Derleyen: Gupta, R.B., Hydrogen Fuel : Production, Transport and Storage, Taylor and Francis, New York.

[15] Riis,T., Hagen, E.F., Vie, J.S.P. ve Ulleberg, Q., (2006). Hydrogen production and storage, International Energy Agency Publications, Paris.

[16] Sherif, S.A., Barbir, F. ve Veziroğlu, T.N., (2003). “Principles of hydrogen energy production, storage and utilization”, Journal of Scientific and Industrial Research, 62:46-63.

[17] Baykara, S.Z., (2002). “Sudan Hidrojen Üretimi ve Enerji Sektöründe Hidrojen”, 1. Ulusal Hidrojen Kongresi, 16 Temmuz 2002, Ankara.

[18] Hart, D., (2000). “Sustainable energy conversion: Fuel cells-the competitive option?", Journal of Power Sources, 86:23-27.

[19] Brown, L.F., (2001). “A comperative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles", International Journal of Hydrogen Energy, 26:381-397.

[20] Ghenciu, A.F., (2002). “Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems”, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 6:389–399.

[21] Shekhawat, D., Spivey, J.J. ve Berry, D.A., (2011). “Introduction to Fuel Procesing”, 1-9, Derleyenler: Shekhawat, D., Spivey, J.J. ve Berry, D.A., Fuel Cells: Technologies For Fuel Processing, Elsevier, Amsterdam.

[22] Ahmed, S. ve Krumpelt, M., (2001). “Hydrogen from Hydrocarbon Fuels for Fuel Cells”, International Journal of Hydrogen Energy, 26:291–301.

[23] Peppley, B.A., Amphlett, J.C., Kearns, L.M. ve Mann, R.F., (1999). “Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al2O_3. Part 1: the reaction network”, Applied Catalysis A: General, 179:21-29.

[24] Peppley, B.A., Amphlett, J.C., Kearns, L.M. ve Mann, R.F., (1999). “Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al_2O_3. Part 2: A comprehensive kinetic model”, Applied Catalysis A: General, 179:31-49.

[25] Amphlett, J.C., Mann, R.F. ve Peppley, B.A., (1996). “On-Board Hydrogen Production for Steam Reformation/PEM Fuel Cell Vehicle Power Plants”, International Journal of Hydrogen Energy, 21:673-678.

[26] Rostrup-Nielsen, J.R. ve Hansen, J.B., (2011). “Steam Reforming for Fuel Cells”, 49-71, Derleyenler: Shekhawat, D., Spivey, J.J. ve Berry, D.A., Fuel Cells: Technologies For Fuel Processing, Elsevier, Amsterdam.

[27] Zhai, X., Ding, S., Liu, Z., Jin, Y. ve Cheng Y., (2011). “Catalytic performance of Ni catalysts for steam reforming of methane at high space velocity”, International Journal of Hydrogen Energy, 36:482-489.

[28] Haynes, D.J. ve Shekhawat, D., (2011). “Oxidative Steam Reforming”, 129-190, Derleyenler: Shekhawat, D., Spivey, J.J. ve Berry, D.A., Fuel Cells: Technologies For Fuel Processing, Elsevier, Amsterdam.

[29] Boyano, A., Blanco-Marigorta, A.M., Morousk, T. ve Tsatsaronis, G., (2011). “Exergoenvironmental analysis of a steam methane reforming process for hydrogen production”, Energy, 36:2202-2214.

[30] Salhi, N., Boulahouache, A., Petit, C., Kiennemann, A. ve Rabia, C., (2011). “Steam reforming of methane to syngas over $NiAl_2O_4$ spinel catalysts”, International Journal of Hydrogen Energy, 36:11433-11439.

[31] Yang, J., Ryu, J.H., Lee, K.Y., Jung, N., Park, J.C., Chun, D.H., Kim, H.J., Yang, J.H., Lee, H.T., Cho, I. ve Jung H., (2011). “Combined pre-reformer/reformer system utilizing monolith catalysts for hydrogen production”, International Journal of Hydrogen Energy, 36:8850-8856.

[32] Gokon, N., Yamawaki, Y., Nakazawa, D. ve Kodama, T., (2011). “Kinetics of methane reforming over Ru/γ-Al2O3-catalyzed metallic foam at 650-900 °C for solar receiver-absorbers”, International Journal of Hydrogen Energy, 36:203-215.

[33] Gou, Y., Zhou, L. ve Kameyama, H., (2011). “Steam reforming reactions over a metal-monolithic anodic alumina-supported Ni catalyst with trace amounts of noble metal”, International Journal of Hydrogen Energy, 36:5321-5333.

[34] Li, Y., Li, D. ve Wang, G., (2011). “Methane decomposition to CO_x-free hydrogen and nano-carbon material on group 8–10 base metal catalysts: A review”, Catalysis Today, 162:1–48.

[35] Petersson, L.J. ve Westerholm, R., (2001). “State of the art of multi-fuel reformers for fuel cell vehicles: problem identication and research needs”, International Journal of Hydrogen Energy, 26:243-264.

[36] Freni, S., Calogero, G. ve Cavallaro, S., (2000). “Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions”, Journal of Power Sources, 87:28–38.

[37] Navarro, R.M., Alvarez-Galvan, M.C., Villoria, J.A., Gonzalez-Jimenez, I.D., Rosa, F. Ve Fierro, J.L.G., (2007). “Effect of Ru on $LaCoO_3$ Perovskite-derived Catalyst Properties Tested in Oxidative Reforming of Diesel”, Applied Catalysis B: Environmental, 73:247-258.

[38] Requries, J., Barrio, V.L., Cambra, J.F., Guemez, M.B., Arias, P.L., Parola, V.L., Pena, M.A. ve Fierro, J.L.G., (2008). “Effect of Redox Additives over Ni/Al_2O_3 Catalysts on Syngas Production via Methane Catalytic Partial Oxidation”, Fuel 87:3223–3231.

[39] Smith, M.W. ve Shekhawat, D., (2011). “Catalytic Partial Oxidation”, 73-128, Derleyenler: Shekhawat, D., Spivey, J.J. ve Berry, D.A., Fuel Cells: Technologies For Fuel Processing, Elsevier, Amsterdam.

[40] Silva, F.A, Resende, K.A., Da Silva, A.M., De Souza, K.R., Mattos, L.V., Montes, M., Souza-Aguiar, E.F., Noronha, F.B. ve Hori, C.E., (2012). "Syngas production by partial oxidation of methane over $Pt/CeZrO_2/Al_2O_3$ catalysts", Catalysis Today, 180:111-116.

[41] Asencios, Y.J.O., Nascente, P.A.P. ve Assaf, E.M., (2012). "Partial oxidation of methane on $NiO–MgO–ZrO_2$ catalysts", Fuel, 97:630-637.

[42] Alibrando, A., Hahm, H.S. ve Wolf, E.E., (1997). "Partial oxidation of methane to synthesis gas on a Rh/TiO_2 catalyst in a fast flow porous membrane reactor", Catalysis Letters, 49:1-12.

[43] Wang, W., Ji, S., Pan, D. ve Li C., (2011). "A novel particle/monolithic two-stage catalyst bed reactor and their catalytic performance for oxidative coupling of methane", Fuel Processing Technologies, 92:541-546.

[44] York, A.P., Xiao, T. ve Green, M.L.H, (2003). "Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas", Topics in Catalysis, 22:345-358.

[45] Boullosa-Eiras, S., Zhao, T., Vanhaecke, E., Chen, D. ve Holmen, A., (2011). "Partial oxidation of methane to synthesis gas on $Rh/Zr_xCe_{1-x}O_2–Al_2O_3$", Catalysis Today, 178:12-24.

[46] Lodeng, R., Bjorgum, E., Enger, B.C., Eilertsen, J.L., Holmen, A., Krogh, B., Boe, I.A., Ronnekleiv, M. ve Rytter, E., (2011). "A Fixed-Bed Reactor Study of Catalytic Partial Oxidation over Rh/Al_2O_3: An Indication of a Direct Pathway to CO", Topics in Catalysis, 54:873-880.

[47] Mihai, O., Chen, D. ve Holmen A., (2011). "Catalytic Consequence of Oxygen of Lanthanum Ferrite Perovskite in Chemical Looping Reforming of Methane", Industrial and Engineering Chemistry Research, 50:2613-2621.

[48] Enger, B.C., Lodeng, R. ve Holmen, A., (2010). "Effects of Noble Metal Promoters on In Situ Reduced Low Loading Ni Catalysts for Methane Activation", Catalyst Letter, 134:13-23.

[49] Lintz, H.G. ve Reitzmann, A., (2007). "Alternative Reaction Engineering Concepts in Partial Oxidations on Oxidic Catalysts", Catalysis Reviews, 49:1-32.

[50] Enger, B.C., Lodeng, R. ve Holmen, A., (2008). "A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts", Applied Catalysis A: General, 346:1-27.

[51] Schwiedernoch, R., Tischer, S., Correa, C. ve Deutschmann, O., (2003). "Experimental and numerical study on the transient behavior of partial oxidation of methane in a catalytic monolith", Chemical Engineering Science, 58: 633-642.

[52] Makarshin, L.L, Andreev, D.V., Gribovskyi, A.G. ve Parmon, V.N., (2011). "Catalytic partial oxidation of methane in microchannel reactors with co-current and countercurrent reagent flows: An experimental comparison", Chemical Engineering Journal, 178:276-281.

[53] Zhu, Q., Zhao, X. ve Deng, Y., (2004). “Advances in the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas”, Journal of Natural Gas Chemistry, 13:191-203.

[54] Specchia, S., Negro, G., Saracco, G. ve Specchia, V., (2007). “Fuel processor based on syngas production via short contact time catalytic partial oxidation reactors”, Applied Catalysis B: Environmental, 70:525-531.

[55] Kobayashi, Y., Horiguchi, J., Kobayashi, S., Yamazaki, Y., Omata, K., Nagao, D., Konno, M. ve Yamada, M., (2011). “Effect of NiO content in mesoporous NiO–Al_2O_3 catalysts for high pressure partial oxidation of methane to syngas”, Applied Catalysis A: General, 395:129-137.

[56] Horiguchi, J., Kobayashi, Y., Kobayashi, S., Yamazaki, Y., Omata, K., Nagao, D., Konno, M. ve Yamada, M., (2011). “Mesoporous NiO–Al_2O_3 catalyst for high pressure partial oxidation of methane to syngas”, Applied Catalysis A: General, 392:86-92.

[57] Yu, C., Weng, W., Shu, Q., Meng, X., Zhang, B., Chen, X. ve Zhou, X., (2011). “Additive effects of alkaline-earth metals and nickel on the performance of Co/γ-Al_2O_3 in methane catalytic partial oxidation”, Journal of Natural Gas Chemistry, 20:135–139.

[58] Zhu, T. ve Stephanopoulos, M.F., (2001). “Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni–CeO_2”, Applied Catalysis A: General, 208:403–417.

[59] Semelsberger, T.A., Brown, L.F., Borup, R.L. ve Inbody, M.A., (2004) “Equilibrium Products from Autotermal Processes for Generating Hydrogen-rich Fuel-Cell Feeds”, International Journal of Hydrogen Energy; 29:1047-1064.

[60] Laosiripojana, N. ve Assabumrungrat, S., (2006). “Hydrogen Production from Steam and Autothermal Reforming of LPG over High Surface Area Ceria”, Journal of Power Sources, 158:1348-1357.

[61] Gökaliler, F., Çağlayan, B.S., Önsan, Z.İ. ve Aksoylu A.E., (2008). “Hydrogen Production by Autothermal Reforming of LPG for PEM Fuel Cell Applications”, International Journal of Hydrogen Energy, 33:1383-1391.

[62] Simeone, M., Salemme, L. ve Menna, L., (2012). “Methane autothermal reforming in a reverse flow reactor on Rh/Al_2O_3 catalyst”, International Journal of Hydrogen Energy, 37:9049-9057.

[63] Mosayebi, Z., Rezaei, M., Ravandi, A.B. ve Hadian, N., (2012). “Autothermal reforming of methane over nickel catalysts supported on nanocrystalline $MgAl_2O_4$ with high surface”, International Journal of Hydrogen Energy, 37:1236-1242.

[64] York, A.P.E., Xiao, T., Green, M.L.H. ve Claridge, J.B., (2007). “Methane Oxyforming for Synthesis Gas Production”, Catalysis Reviews, 49:511-560.

[65] Akbari, M.H., Ardakani, A.H.S. ve Tadbir, M.A., (2011). “A microreactor modeling, analysis and optimization for methane autothermal reforming in fuel cell applications”, Chemical Engineering Journal, 166:1116-1125.

[66] Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F. ve Weitkamp, J., (2008). Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim.

[67] Twigg, V.T., (1996). Catalyst Handbook, Manson Publishing, London.

[68] Rothenberg, G., (2008). Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim.

[69] Fogler, S.H., (2006). Elements of Chemical Reaction Engineering, Prentice Hall, New Jersey.

[70] Campanati, M., Fornasari, G. ve Vaccari, A., (2003). "Fundamentals in the Preparation of Heterogeneous Catalysts", Catalysis Today, 77:299-314.

[71] Satterfield, C.N., (1991). Heterogeneous Catalysis in Practice, McGraw Hill, New York.

[72] Liu, W., (2007). "Multi-scale catalyst design", Chemical Engineering Science, 62:3502-3512.

[73] Pierre, A.C., (2002). Introduction to Sol-Gel Processing, Kluwer Academic Publishers, Chicago.

[74] Sherrington, D.C. ve Kybett, A.P., (2001). Supported Catalysts and Their Applications, Royal Society of Chemistry, Cambridge.

[75] Farrauto, R.J., Liu, Y., Ruettinger, W., Ilinich, O., Shore, L. ve Giroux, T., (2007). "Precious Metal Catalysts Supported on Ceramic and Metal Monolithic Structures for the Hydrogen Economy", Catalysis Reviews, 49:141-196.

[76] Heck, R.M., Gulati, S. ve Farrauto, R.J., (2001). "The application of monoliths for gas phase catalytic reactions", Chemical Engineering Journal, 82:149-156.

[77] Avila, P., Montes, M. ve Miro, E.E., (2005). "Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies", Chemical Engineering Journal, 109:11-36.

[78] Nijhuis, T.A., Beers, A.E.W., Vergunst, T., Hoek, I., Kapteijn, F. ve Moulijn, J.A., (2001). "Preparation of monolithic catalysts", Catalysis Reviews, 43:345-380.

[79] Wolffenbutte, B.M.A., Nijhuis, T.A., Stankiewicz, A. ve Moulijn, J.A., (2001). "Influence of water on fast hydrogenation reactions with monolithic and slurry catalysts", Catalysis Today, 69:265-273.

[80] Kapteijn, F., Nijhuis, T.A., Heiszwolf, J.J. ve Moulijn, J.A., (2001). "New non-traditional multiphase catalytic reactors based on monolithic structures", Catalysis Today, 66:133-144.

[81] Cybulski, A. ve Moulijn, J.A., (2006). Structured Catalysts and Reactors, Taylor and Francis, New York.

[82] Ma, D., Mei, D., Li, X., Gong, M. ve Chen, Y., (2006). "Partial Oxidation of Methane to Syngas over Monolithic Ni/γ-Al_2O_3 Catalyst-Effects of Rare Earths and Other Basic Promoters", Journal of Rare Earths 24: 451-455.

[83] Enger, B.C., Lodeng, R. ve Holmen, A., (2008). “A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts”, Applied Catalysis A: General, 346:1-27.

[84] Kolb, G., (2008). Fuel Processing. Wiley-VCH Weinheim.

[85] Qi, A., Peppley, B. ve Karan, K., (2007). “Integrated fuel processors for fuel cell application: A review”, Fuel Processing Technology, 88:3-22.

[86] Calo, E., Giannini, A. ve Monteleone, G., (2010). “Small stationary reformers for H_2 production from hydrocarbons”, International Journal of Hydrogen Energy, 35:9828-9835.

[87] Karstedt, J., Ogrzewalla, J., Severin, C. ve Pischinger, S., (2011). “Development and DOE optimization of a HT-PEM fuel cell APU system with onboard fuel”, Journal of Power Sources, 196:9998-10009.

[88] Jalowiecki-Duhamel, L., Zarrou, H. ve D’Huysser, A., (2008). “Hydrogen production at low temperature from methane on cerium and nickel based mixed oxides”, International Journal of Hydrogen Energy, 33:5527-5534.

[89] Profeti, L.P.R., Ticianelli, E.A. ve Assaf, M., (2008). “Co/Al_2O_3 catalysts promoted with noble metals for production of hydrogen by methane steam reforming”, Fuel, 87:2076-2081.

[90] Yongdan, L.P., Chen, J. ve Lin, J.Y.S., (2011). “Methane decomposition to COx-free hydrogen and nano-carbon material on group 8–10 base metal catalysts: A review”, Catalysis Today, 162:1-48.

[91] Soloviev, S.O., Kapran, A.Y., Orlyk, S.N. ve Gubareni, E.V., (2011). “Carbon dioxide reforming of methane on monolithic Ni/Al_2O_3-based catalysts”, Journal of Natural Gas Chemistry, 20:184-190.

[92] Sinaki, M.Y., Matida, E.A. ve Hamdullahpur, F., (2011). “Kinetic model of homogeneous thermal decomposition of methane and ethane”, International Journal of Hydrogen Energy, 34:3710-3716.

[93] Kirillov, V.A., Fedorova, Z.A., Danilova, M.M., Zaikovskii, V.I., Kuzin, N.A., Kuzmin, V.A., Krieger, T.A. ve Mescheryakov, V.D., (2011). “Porous nickel based catalysts for partial oxidation of methane to synthesis gas”, Applied Catalysis A: General, 401:170-175.

[94] De Rogatis, L., Montini, T., Cognigni, A., Olivi, L. ve Fornasiero, P., (2009). “Methane partial oxidation on NiCu-based catalysts”, Catalysis Today, 145:176-185.

[95] Corbo, P. ve Migliardini, F., (2007). “Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts”, International Journal of Hydrogen Energy, 32:55-66.

[96] Koh, A.C.W, Chen, L., Leong, W.K,, Johnson, B., Khimyak, T. ve Lin, J., (2007). “Hydrogen or syngas production via te partial oxidation of methane over

supported nickel-cobalt catalysts", International Journal of Hydrogen Energy, 32:725-730.

[97] Requies, J., Barrio, V.L., Cambra, J.F., Guemez M.B., Arias, P.L., La Parola V., Pena, M.A. ve Fierro, J.L.G., (2008). "Effect of redox additives over Ni/Al_2O_3 catalysts on syngas production", Fuel, 87:3223-3231.

[98] Ma, Y., Xu, Y., Demura, M., Chun, D.H., Xie, G. ve Hirano, T., (2006). "Catalytic activity of atomized Ni3Al powder for hydrogen generation by methane steam reforming", Catalysis Letters, 112:31-36.

[99] Huang, T., Huang, M.C., (2008). "Effect of Ni content on hydrogen production via steam reforming of methane over Ni/GDC catalysts", Chemical Engineering Journal, 145:149-153.

[100] Xu, J., Yeung, C.M.Y., Ni, J., Meunier, F., Acerbi, N., Fowles, M. ve Tsang, S.C., (2008). "Methane steam reforming for hydrogen production using low water-ratios without carbon formation over ceria coated Ni catalysts", Applied Catalysis A: General, 345:119-127.

[101] Rauschert Technical Ceramics, Catalytic Carriers-Material and Physical Characteristics, www.rauschert.de, 11 Temmuz 2011.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Halit Eren FİGEN

Doğum Tarihi ve Yeri : 02.09.1978, İstanbul

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : hfigen@yildiz.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2005
Lisans	Kimya Mühendisliği	İstanbul Teknik Üniversitesi	1999
Lise	Fen	Pertevniyal Lisesi	1994

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2002	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2000	Hoechst Marion Roussel İlaç San. A.Ş.	Üretim Mühendisi
1999	Yeşil Ilgaz Gıda San. A.Ş.	Mesul Müdür

YAYINLARI

Makale

1. **Figen H.E**., Baykara S.Z., "Preparation and Characterization of Co-Mo/γ-Al_2O_3, Ni-Mo/γ-Al_2O_3 and (Co/Ni)-Mo/γ-Al_2O_3 Metal Oxides by Sol-Gel Process",Acta Physica Polonica A, 121 (1) pp 225-228, 2012.

2. Yarbay Z.R., **Figen H.E**., Baykara S.Z., Effects Of Cobalt And Nickel Substitution On Physical Properties Of Perovskite Type Oxides Prepared By The Sol-Gel Citrate Method, Acta Physica Polonica A, 121 (1) pp 44-46, 2012.

3. **Figen H.E.,** Piskin S., A Kinetic Study of Kurnakovite Dehydration: Coats-Redfern Model and Kinetic Compensation Effect, International Review of Chemical Engineering, 2 (1) pp. 198-202, 2010.

4. Baykara S.Z., **Figen E.H.,** Kale A., Veziroğlu T.N., "Hydrogen from hydrogen sulphide in the Black Sea", International Journal of Hydrogen Energy, 32 (9), 1246-1251, 2007.

Bildiri

1. Yarbay Şahin R.Z, **Figen E.H**., Baykara S.Z., "Synthesis and Characterization of $La_xMe_{1-x}CoO_3$ Catalyst Prepared by Sol-Gel Method", 4th National Catalyst Conference (NCC-4), Kocaeli, March 21-24, 2012.

2. Atanur O.M., Ozalp G.Y, Piskin M.B., **Figen H.E.,** Yazici S.M., "Investigation of Structural Properties of Ammonia Borane And Its Waste Product", International Conference on Hydrogen Production (ICH2P-11), June 19-22, 2011, Thessaloniki, Greece.

3. Piskin M.B., **Figen H.E.,** "Dehydroxylation Reaction Kinetic Mechanism of Inderite Mineral", International Conference on Chemistry and Chemical Process (ICCCP

2011) Proceedings p.50-54, May 28-29, 2011,Bangkok,Thailand.

4. **Figen H.E.,** Baykara S.Z., Preparation and Characterization of Co-Mo/γ-Al_2O_3, Ni-Mo/γ-Al_2O_3 and (Co/Ni)-Mo/γ-Al_2O_3 Metal Oxides Prepared by Sol-Gel Process, Advances in Applied Physics and Materials Science (APMAS 2011), Antalya, Turkey, May 12-15, 2011.

5. Yarbay Z.R., **Figen H.E.,** Baykara S.Z., Effects Of Cobalt And Nickel Substitution On Physical Properties Of Perovskite Type Oxides Prepared By The Sol-Gel Citrate Method, Advances in Applied Physics and Materials Science (APMAS 2011), Antalya, Turkey, May 12-15, 2011.

6. **Figen H.E.,** Piskin S, "Kissinger model application of dehydration reaction of kurnokovite mineral: Non-isothermal differential thermal analysis", 6th Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries (EMCC-6),Antalya, Turkey, 7-12 March, 2010.

7. **Figen H.E.,** Piskin S, "A Kinetic Study of Kurnakovite Dehydration: Coats-Redfern Model and Kinetic Compensation Effect", 1st Conference on Chemical Engineering and Advanced Materials (CEAM) Virtual Forum, Naples – Italy, 23 November - 8 December 2009.

8. **Figen H.E.,** Dere Özdemir Ö., Piskin S., "Vibrational Spectroscopic Study of the Mg-Borate Minerals: Kurnakovite and Inderite in Kırka Deposits", 4th International Boron Symposium, Eskisehir-Turkey, 15-17 October 2009.

9. Kanturk A., Yılmaz S.M., **Figen H.E.,** Piskin M.B., "Characterization of Waste Chip Magnesium Chip: As a Hydrogen Storage Material", HYPOTHESIS VIII, Lisbon-Portugal, 1-3 April, 2009.

10. Dere Ö., **Figen H.E.,** Pişkin M.B., "Investigation of Vitrification Process Of Galvanic Sludge: As A Raw Material For Glass Industry", 7th International Industrial Minerals Symposium and Exhibition, Kusadası, Turkey, 25-27 February, 2009.

11. **Figen H.E.,** Kanturk, A., Guldal N.O., Baykara S.Z., Piskin S. "Crystallographic Structure of $LiCoO_2$ based Ruthenium Catalyst for Sodium Borohydride Hydrolysis", XXI Congress of the International Union of Crystallography, Osaka, Japan, 23-31 August, 2008.

12. Sarı M., Kanturk A., Dere Ö., **Figen H.E.,** Piskin S., "The crystal phase characterization of by-products from sodium borohydride ($NaBH_4$) production via high and low pressure process (HPP-LPP) by XRD analysis", XXI Congress of the International Union of Crystallography, Osaka, Japan, 23-31 August, 2008.

13. Kanturk A., Sarı M., Piskin M. B., Dere Ö., **Figen H.E.,** "Crystal Structure Refinement of Waste-Chip Magnesium by Rietveld Analysis of X-Ray Powder Diffraction Data", XXI Congress of the International Union of Crystallography,

Osaka, Japan, 23-31 August, 2008.

14. **Figen H.E.,** Güldal N., Baykara S.Z., "On-Board Hydrogen Production and Catalyst Manufacturing for Fuel Processors", European Technology Platform for Sustainable Chemistry: SusChem Stakeholder Workshop & 2nd Brokerage Event, 29-30.January 2008, Berlin-Germany.

15. **Figen H.E.,** Kantürk A., Pişkin S, "Production of Hydrogen from Boron Minerals and Different Compounds & Development Fuel Cell System", European Technology Platform for Sustainable Chemistry: SusChem Stakeholder Workshop & 2nd Brokerage Event, 29-30.January 2008, Berlin-Germany.

16. Güldal N, **Figen E.H,** Baykara SZ, "Catalytic hydrolysis of alkaline NaBH4 solutions for hydrogen generation", 2nd International Hydrogen Energy Congress and Exhibition, Istanbul, Turkey, 13-15 July 2007.

17. Kantürk A, Sarı M., **Figen H.E.,** Pişkin S., "A New Quantitative Application of FT-IR/ATR: Sodium Borohydride Concentration in Discharged Borate Solution" 2nd International Hydrogen Energy Congress and Exhibition, Istanbul, Turkey, 13-15 July 2007.

18. Baykara S.Z., **Figen E.H.,** Kale A., Veziroğlu T.N., "Hydrogen from H_2S in the Black Sea", Proc. 15th World Hydrogen Energy Conference, Yokohama, Japan, June 27-July 2 2004.

19. Baykara S.Z., **Figen E.H.,** "Seyir Halinde Hidrojen Üretimi", 2.Ulusal Hidrojen Konferansı Bildiriler Kitabı, S.99, 9 Temmuz 2003, Ankara

Proje

1. "Hydrogen production from H_2S decomposition in micro-structured proton-conducting solid oxide membrane reactors", BS-ERA.NET Project-028, (2011-2014), Araştırmacı.

2. "Muhtelif yakıtlı, düşük emisyonlu yakıt işlemci geliştirilmesi ve seyir hali koşullarında denenmesi", YTU-APK (No: 27-07-01-07), (2007-2011), Araştırmacı.

3. "Bor Kaynaklı Sodyum Tetrahidroborattan Hidrojen Üretimi", DPT (No:23-DPT-07-01-02), (2003-2010), Araştırmacı.

4. "Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücreli Taşıtlar İçinSeyir Halinde Yakıt Dönüşümü ile Hidrojen Üretim Seçeneklerinin İncelenmesi", YTÜ -APK (No:23-07-01-05), (2003-2005), Araştırmacı.

ÖDÜLLERİ

1. TÜBİTAK Yayın Teşvik Ödülü (2007)

2. XXI Congress of the International Union of Crystallography (IUCr 2008) Osaka, Japonya, Kongre Katılım Ücreti Bursu (25000 Japon Yeni)

3. 6th EFCATS Summer School, Öğrenci Katılım Desteği Bursu, (2010)