T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PEROVSKİT KATALİZÖRLERDE METAN YANMASININ DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

Veysi BAŞHAN

DOKTORA TEZİ

Gemi İnşaatı ve Gemi Makineleri Mühendisliği Anabilim Dalı

Gemi İnşaatı ve Gemi Makineleri Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. Yasin ÜST

Haziran, 2021

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PEROVSKİT KATALİZÖRLERDE METAN YANMASININ DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

Veysi BAŞHAN tarafından hazırlanan tez çalışması 23.06.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gemi İnşaatı ve Gemi Makineleri Mühendisliği Anabilim Dalı, Gemi İnşaatı ve Gemi Makineleri Mühendisliği Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Yasin ÜST

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Yasin ÜST, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Seyfettin BAYRAKTAR, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Mehmet ÇAKIR, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Osman Azmi ÖZSOYSAL, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. İsmail EKMEKÇİ, Üye
İstanbul Ticaret Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Yasin ÜST sorumluluğunda tarafımca hazırlanan “Perovskit katalizörlerde metan yanmasının deneysel olarak incelenmesi” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Veysi BAŞHAN

İmza

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FDK-2018-3376 ve FBA-2018-3295 numaralı projeleri ile desteklenmiştir.

Aileme

ve

biricik eşime

TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimim sırasında örnek bilim insanı olarak yaptığı yönlendirmeler ile yaşadığım sıkıntıları aşmama yardımcı olan muhterem hocam Prof. Dr. Yasin ÜST, tez izleme komitemde tezime katkı sağlayan değerli hocam Prof. Dr. İsmail EKMEKÇİ'ye şükranlarımı sunuyorum. Birçok ihtiyacımda desteğini eksik etmeyen kıymetli hocam Prof. Dr. Bahri ŞAHİN'e teşekkür ederim. Gerek laboratuvar çalışmalarında gerekse de deneylerin gerçekleştirilmesinde yardımlarını esirgemeyen ve bilgilerini paylaşan Doç. Dr. Halit Eren FİGEN ve Yük. Müh. Esra Balkanlı Ünlü'ye şükranlarımı sunarım.

Doktora tezimin tamamlanması aşamasında katkılarını esirgemeyen değerli dostlarım ve meslektaşlarım Dr. Öğr. Üyesi Asım Sinan KARAKURT, Arş. Gör. Ahmet KAYA, Dr. Emrah GÜMÜŞ ve ismini zikredemediğim diğer meslektaşlarıma teşekkürü borç bilirim.

Son olarak insanın en uzun ve meşakkatli çalışmalarından birisi olan doktora tez çalışması boyunca genellikle zamanlarından çaldığım aileme ve eşime manevi destekleri için teşekkürlerimi sunarım.

Veysi BAŞHAN

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ ix

KISALTMA LİSTESİ x

ŞEKİL LİSTESİ xi

TABLO LİSTESİ xvii

ÖZET xix

ABSTRACT xxi

1 GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1

1.1.1 Katalizörler ve Katalitik Yanma 4

1.1.2 Perovskitler ve Uygulama Alanları 6

1.1.3 Metan Katalitik Yanma Mekanizması 11

1.1.4 Perovskit Oksit Katalizör Tasarımına Güncel Yaklaşımlar 16

1.1.5 Perovskit Katalizörlerde Yer Değiştirmenin Etkileri 17

1.1.6 Katalizör Hazırlama Yöntemlerinin Etkisi 21

1.1.7 Kükürtün Perovskit Katalizörler Üzerindeki Etkisi ve Sonuçları 30

1.1.8 Perovskit Oksitler ve Oksijen Eksikliğinin İlişkisi 31

1.1.9 Gözenekli Perovskit Oksitler 33

1.1.10 Nanoyapılı Perovskit Oksit Katalizörleri 37

1.1.11 Metanın Sentez Gaza Kısmi Oksidasyonundaki Gelişmeler 38

1.1.12 Literatür Değerlendirmesi ve Gelecekteki Yönelimler 48

1.2 Tezin Amacı 50

1.3 Hipotez 51

2 PEROVSKİT KATALİZÖR HAZIRLANMASI 52

2.1 Soy Metal Esaslı Katalizörler 52

2.2 Metal-oksit Katalizörler 52

2.3 Katalizör Hazırlama Yöntemleri 53

2.3.1 Katı-Hal Reaksiyonları 53

2.3.2 Birlikte Çöktürme Yöntemi 53

2.3.3 Emdirme Yöntemi 54

2.3.4 Sol-Jel Yöntemi 54

2.4 Destekli Katalizörler ve Temel İşlevleri 55
2.5 Perovskit Katalizörlerin Hazırlanması ve Monolite Kaplanması 56
2.5.1 Katalizörlerin Hazırlanma Adımları 57
2.5.2 Katalizörlerin Monolite Kaplanması 61
3 HAZIRLANAN KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYONLARI 68
3.1 Kordiyerit Monolitin Karakterizasyonu 68
3.2 Hazırlanan Perovskit Katalizörlerin Karakterizasyonu 70
3.2.1 Katalizörlerin SEM-EDS Analizleri 71
3.2.2 Katalizörlerin X-Işını Kristalografisi (XRD) Sonuçları 99
3.2.3 Katalizörlerin BET Analizi Sonuçları 104
3.2.4 Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz Sonuçları ... 106
4 METANIN KATALİTİK YANMA DENEYLERİ 108
4.1 Katalitik Mikro Reaktör Deney Düzeneği 108
4.2 Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR) Deneyleri 111
4.3 Metanın Farklı Şartlarda Katalitik Yanma Deneyleri 116
4.3.1 Boş Monolite Ait Katalitik Yanma Deney Sonuçları 119
4.3.2 LaCe Katalizörünün Metan Yanması Deney Sonuçları 120
4.3.3 LaCo Katalizörünün Metan Yanması Deney Sonuçları 125
4.3.4 CoCe Katalizörünün Metan Yanması Deney Sonuçları 127
4.3.5 $LaCo_{0.5}Ce_{0.5}$ Katalizörünün Metan Yanması Deney Sonuçları . 129
4.3.6 $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ Katalizörünün Deney Sonuçları 131
4.3.7 Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ Katalizörünün Deney Sonuçları 135
4.3.8 Tüm Katalizörlerin Performanslarının Karşılaştırılması 137
4.4 Gemilerde Katalitik Reaktör Kullanımının İncelenmesi 141
5 BULANIK DEMATEL UYGULAMALARI 149
5.1 Katalitik Yanmalı s-CO_2 Güç Çevrimi ve Bulanık DEMATEL 149
5.1.1 Bulanık DEMATEL Araştırma Yöntemleri 153
5.1.2 Bulanık Kümeler 153
5.1.3 Bulanık Kümelerin Entegrasyonu ve DEMATEL Yöntemi 156
5.1.4 s-CO_2 Güç Sistemleri ve Yöntemin Uygulanması 159
5.1.5 Önerilen Yöntemin s-CO_2 Güç Sistemine Uygulanması 162
5.1.6 Problemlerin Önlenmesi/Düzeltilmesi İçin Öneriler 168
5.1.7 s-CO_2 Güç Sisteminde Bulanık DEMATEL Sonuçları 171
5.2 Perovskit Katalizörler ve Bulanık DEMATEL 172

5.2.1 Bulanık DEMATEL ve Katalizör Hazırlanması 175
5.2.2 Katalizör Hazırlama Problemlerinin Bulguları ve Yorumları .. 180
5.2.3 Katalizör Hazırlama Sorunlarını Önlemek İçin Öneriler 181
5.2.4 Katalizör Hazırlamada Bulanık DEMATEL Sonuçları 184
6 SONUÇ VE ÖNERİLER **186**
KAYNAKÇA **192**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **229**

SİMGE LİSTESİ

Au	Altın
Al_2O_3	Alüminyum oksit
a.u.	Atomik birim
P/Po	Bağıl basınç
Fe	Demir
g	Gram
Kal.	Kalsinasyon
Ca	Kalsiyum
K	Kelvin
kJ	Kilo joule
kg	Kilogram
Co	Kobalt
Pc	Kritik basınç
Tc	Kritik sıcaklık
La	Lantan
Mg	Magnezyum
Mn	Mangan
MPa	Mega paskal
MW	Mega watt
CH_4	Metan
nm	Nanometre
Ni	Nikel
Nb	Niyobyum
Pd	Paladyum
Pt	Platinyum
Rh	Rodyum
°C	Santigrad derece
Ce	Seryum
Si	Silisyum
Sr	Stronsiyum
V	Volt
W	Watt

KISALTMA LİSTESİ

FID	Alev iyonizasyon dedektörü
FP	Alev pirolizi
WHRS	Atık ısı geri kazanım sistemi
BET	Brunauer-Emmett-Teller
MARPOL	Denizlerin gemilerden kirlenmesini önleme uluslararası sözleşmesi
EGR	Egzoz gaz resirkülasyonu
EPR	Elektron paramanyetik referans
ER	Eley-Rideal
ECA	Emisyon kontrol bölgesi
BNP	En iyi bulanık olmayan performans
EDS	Enerji dağılımlı X-Işını spektroskopisi
GC	Gaz kromatografisi
GHSV	Gaz saatlik boşluk hızı
AIP	Havadan bağımsız tahrik
DEMATEL	Karar verme deneme ve değerlendirme laboratuvarı
MS	Kütle spektrometresi
LH	Langmuir-Hinshelwood
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson
MVK	Mars-van Krevelen
CH_4	Metan
POM	Metan kısmi oksidasyonu
VOC	Organik uçucu bileşikler
PM	Partiküler madde
SCR	Seçici katalitik indirgeme
TPR	Sıcaklık programlı indirgeme
s-CO_2	Süperkritik karbondioksit
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TCD	Termal iletkenlik dedektörü
TG-DTA	Termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz
IMO	Uluslararası denizcilik örgütü
3DOM	Üç boyutlu sıralı makro gözenekler
XRD	X-ışını kristalografisi
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XAS	X-ışını soğurma spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Kalsiyum titanat ($CaTiO_3$)'ün (ABO_3) perovskit yapısı 7

Şekil 1.2 Katalizör tasarımının karşılıklı bağımlılığının şematik gösterimi 10

Şekil 1.3 MnCe-RP ve MnCe-CP üzerinden metan dönüşümü (Yazarların izniyle kullanılmıştır) [149] 24

Şekil 1.4 $LaCoO_3$'ten elde edilen katalizörlerin oksidasyon aktiviteleri [152].....25

Şekil 1.5 CeO_2 ve $CoAlO_x/CeO_2$ katalizörlerinin metan dönüşümü [155] 27

Şekil 1.6 Oksijen eksikliği olan $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ için sentetik yaklaşımın simülasyonu (Bu şekil yazarların izniyle kullanılmıştır) [204] 33

Şekil 1.7 Mezoporöz (kırmızı) ve geleneksel (siyah) $LaCoO_3$'ün sıcaklık programlı indirgeme (TPR) profilleri [212].....34

Şekil 1.8 LSMO katalizörlerine göre oksijen türleri analizi ve katalitik performanslar 36

Şekil 1.9 Nano dizi katalizörleri ve geleneksel nano toz katalizörlerinin diyagramatik bir taşıma modeli [223].....37

Şekil 1.10 Metanın kısmi oksidasyonunun termodinamik gösterimi ([241]'den uyarlanmıştır) 40

Şekil 1.11 Ni katalizörün yüzeyinde karbon birikiminin kapsülleyici ve bıyık biçimlerini gösteren mikrograf [284] 43

Şekil 1.12 Perovskit katalizörlerin gelecekte beklenen gelişmelerinin akış şeması.....49

Şekil 2.1 Seryum elementinin (sol) ve sitrik asitin (sağ) tartılması.....58

Şekil 2.2 100 ml su içerisinde solda (La-Ce) ortada (La-Co) sağda (Ce-Co) ve sitrik asitin karıştırılması 58

Şekil 2.3 Amonyum karbonat hazırlanması.....59

Şekil 2.4 Çözeltinin pH'ının yükseltilmesi ve pH metre ile ölçülmesi 60

Şekil 2.5 pH'ın yükseltilmesi ve çözeltinin renk değiştirmesi 60

Şekil 2.6 Kare gözenekli kordiyerit monolitlerin küçültülmesi 61

Şekil 2.7 Monolitlerin kaplanmadan önce tartılması.....62

Şekil 2.8 Lantan+ Kobalt katalizörünün ultrasonik kaplanması.....63

Şekil 2.9 Lantan+Seryum katalizörünün ultrasonik kaplanması.....63

Şekil 2.10 Monolitin el ile daldırılarak kaplanması 63

Şekil 2.11 Monolitlerin numaralandırılarak etüve konması 64

Şekil 2.12 Monolitlerin kalsinasyon fırınına konması.....65

Şekil 2.13 Gözeneği tıkanmış La-Co katalizörünün gözeneklerinin temizlenmesi....65
Şekil 2.14 SEM-EDS analizine gönderilen katalizör numuneleri....67
Şekil 3.1 Kordiyerit monolite ait XRD paterni [455]....69
Şekil 3.2 Kordiyerit monolitin elementel haritalanması (X50) [455]....70
Şekil 3.3 Quorum SC7620 püskürtmeli kaplayıcı....70
Şekil 3.4 Zeiss EVO® LS 10 SEM-EDS cihazı....71
Şekil 3.5 V1 (LaCe) katalizörüne ait SEM görüntüsü (60X)....72
Şekil 3.6 V1 (LaCe) katalizörüne ait SEM görüntüsü (1000X)....72
Şekil 3.7 V1 (LaCe) katalizörüne ait SEM görüntüsü (2500X)....73
Şekil 3.8 V1 (LaCe) katalizörüne ait SEM görüntüsü (5000X)....73
Şekil 3.9 V1 (LaCe) katalizörü nokta (point) analizi bölgeleri....74
Şekil 3.10 V1 (LaCe) katalizörü EDS spot 1 analiz sonuçları....74
Şekil 3.11 V1 (LaCe) katalizörü EDS spot 2 analiz sonuçları....75
Şekil 3.12 V1 (LaCe) katalizörü EDS spot 3 analiz sonuçları....75
Şekil 3.13 V1 (LaCe) katalizörü EDS spot 1, 2, 3 analiz sonuçları....76
Şekil 3.14 V1 (LaCe) katalizörü farklı nokta (point) analizi bölgeleri....76
Şekil 3.15 V1 (LaCe) katalizörü farklı bölge EDS spot 1 analiz sonuçları....77
Şekil 3.16 V1 (LaCe) katalizörü farklı bölge EDS spot 2 analiz sonuçları....77
Şekil 3.17 V1 (LaCe) katalizörü farklı bölge EDS spot 3 analiz sonuçları....78
Şekil 3.18 V1 (LaCe) katalizörü farklı bölge EDS spot 1, 2, 3 analiz sonuçları....78
Şekil 3.19 V1 (LaCe) katalizörü homojenite haritalandırılması....79
Şekil 3.20 V2 (LaCo) katalizörüne ait SEM görüntüsü (60X)....79
Şekil 3.21 V2 (LaCo) katalizörüne ait SEM görüntüsü (1000X)....80
Şekil 3.22 V2 (LaCo) katalizörüne ait SEM görüntüsü (5000X)....80
Şekil 3.23 V2 (LaCo) katalizörüne ait EDS point analizi....80
Şekil 3.24 V2 (LaCo) katalizörüne ait EDS spot 1 analizi....81
Şekil 3.25 V2 (LaCo) katalizörüne ait EDS spot 2 analizi....81
Şekil 3.26 V2 (LaCo) katalizörüne ait EDS spot 3 analizi....82
Şekil 3.27 V2 (LaCo) katalizörüne ait EDS spot 1, 2, 3 analizi....82
Şekil 3.28 V2 (LaCo) katalizörü homojenite haritalandırılması....83
Şekil 3.29 V3 (CoCe) katalizörüne ait SEM görüntüsü (60X)....83

Şekil 3.30 V3 (CoCe) katalizörüne ait SEM görüntüsü (1000X).....84
Şekil 3.31 V3 (CoCe) katalizörüne ait SEM görüntüsü (5000X).....84
Şekil 3.32 V3 (CoCe) katalizörüne ait EDS point analizi.....84
Şekil 3.33 V3 (CoCe) katalizörüne ait EDS spot 1 analizi 85
Şekil 3.34 V3 (CoCe) katalizörüne ait EDS spot 2 analizi 86
Şekil 3.35 V3 (CoCe) katalizörüne ait EDS spot 3 analizi 86
Şekil 3.36 V3 (CoCe) katalizörüne ait EDS spot 1, 2, 3 analizi 86
Şekil 3.37 V3 (CoCe) katalizörü homojenite haritalandırılması 87
Şekil 3.38 V4 ($LaCe_{0.5}Co_{0.5}$) katalizörüne ait SEM görüntüsü (1000X) 87
Şekil 3.39 V4 ($LaCe_{0.5}Co_{0.5}$) katalizörüne ait SEM görüntüsü (2000X) 88
Şekil 3.40 V4 ($LaCe_{0.5}Co_{0.5}$) katalizörüne ait SEM görüntüsü (5000X) 88
Şekil 3.41 V4 ($LaCe_{0.5}Co_{0.5}$) katalizörüne ait EDS point analizi 88
Şekil 3.42 V4 ($LaCe_{0.5}Co_{0.5}$) katalizörüne ait EDS spot 1 analizi.....89
Şekil 3.43 V4 ($LaCe_{0.5}Co_{0.5}$) katalizörüne ait EDS spot 2 analizi.....89
Şekil 3.44 V4 ($LaCe_{0.5}Co_{0.5}$) katalizörüne ait EDS spot 3 analizi.....90
Şekil 3.45 V4 ($LaCe_{0.5}Co_{0.5}$) katalizörüne ait EDS spot 1, 2, 3 analizi.....90
Şekil 3.46 V4 ($LaCe_{0.5}Co_{0.5}$) katalizörü homojenite haritalandırılması.....91
Şekil 3.47 V5 ($La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait SEM görüntüsü (1000X) 91
Şekil 3.48 V5 ($La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait SEM görüntüsü (2000X) 92
Şekil 3.49 V5 ($La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait SEM görüntüsü (5000X) 92
Şekil 3.50 V5 ($La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait EDS point analizi 92
Şekil 3.51 V5 ($La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait EDS spot 1 analizi.....93
Şekil 3.52 V5 ($La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait EDS spot 2 analizi.....93
Şekil 3.53 V5 ($La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait EDS spot 3 analizi.....94
Şekil 3.54 V5 ($La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait EDS spot 1, 2, 3 analizi.....94
Şekil 3.55 V5 ($La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörü homojenite haritalandırılması.....95
Şekil 3.56 V6 (Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait SEM görüntüsü (1000X).....95
Şekil 3.57 V6 (Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait SEM görüntüsü (2000X).....96
Şekil 3.58 V6 (Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait SEM görüntüsü (5000X).....96
Şekil 3.59 V6 (Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait EDS point analizi.....96
Şekil 3.60 V6 (Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait EDS spot 1 analizi.....97
Şekil 3.61 V6 (Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait EDS spot 2 analizi.....97

Şekil 3.62 V6 (Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait EDS spot 3 analizi.....98
Şekil 3.63 V6 (Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait EDS spot 1, 2, 3 analizi.....98
Şekil 3.64 V6 (Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörü homojenite haritalandırılması 99
Şekil 3.65 V1 (LaCe) katalizörüne ait XRD sonuçları 100
Şekil 3.66 V2 (LaCo) katalizörüne ait XRD sonuçları.....101
Şekil 3.67 V3 (CoCe) katalizörüne ait XRD sonuçları.....101
Şekil 3.68 V4 ($LaCe_{0.5}Co_{0.5}$) katalizörüne ait XRD sonuçları 102
Şekil 3.69 V5 ($La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait XRD sonuçları 103
Şekil 3.70 V6 (Pt- $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait XRD sonuçları.....103
Şekil 3.71 Micromeritics ASAP 2020 BET analiz cihazı.....104
Şekil 3.72 Perkin Elmer Diamond TG/DTA cihazı.....106
Şekil 3.73 Kullanılmış $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörüne ait kütle kayıp grafiği.....106
Şekil 3.74 Kullanılmış Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörüne ait kütle kayıp grafiği 107
Şekil 4.1 Deneysel sistemin iki boyutlu şematik gösterimi 109
Şekil 4.2 Deneysel sistemin basit üç boyutlu gösterimi 109
Şekil 4.3 Katalitik reaktör deney düzeneği.....110
Şekil 4.4 Reaktör çıkışındaki kondanserlerin teknik ve normal görünümü.....110
Şekil 4.5 Akış kontrol cihazlarının kalibrasyonunun yapıldığı cihaz.....111
Şekil 4.6 Hiden Analytical, QGA kütle spektrometresi 112
Şekil 4.7 V1 (LaCe) katalizörüne ait TPR profili ve oluşan su miktarı.....113
Şekil 4.8 V2 (LaCo) katalizörüne ait TPR profili 113
Şekil 4.9 V3 (CoCe) katalizörüne ait TPR profili.....114
Şekil 4.10 V4 ($LaCo_{0.5}Ce_{0.5}$) katalizörüne ait TPR profili 114
Şekil 4.11 V5-V6 ($La_{0.5}Ce_{0.5}Co$, Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörlerine ait TPR profili..115
Şekil 4.12 V1-V5 katalizörleri TPR profilleri 115
Şekil 4.13 V1-V5 katalizörleri TPR profillerinin karşılaştırılması.....116
Şekil 4.14 Agilent 7820A gaz kromatografi cihazı 117
Şekil 4.15 GC'nin metan yanmasına uygun metot ile kalibrasyonu 118
Şekil 4.16 %2 metan ile O_2 ve N_2 karışımının GC'de ölçümü.....119
Şekil 4.17 %2 metan okunduğunu gösteren GC sonucu.....119
Şekil 4.18 %4 metan okunduğunu gösteren GC sonucu.....119
Şekil 4.19 Boş monolitin farklı sıcaklıklarda metanı dönüştürme miktarı 120

Şekil 4.20 LaCe katalizörü %2 metan düşük debi metan dönüşümü 121
Şekil 4.21 LaCe katalizörü %2 metan yüksek debi metan dönüşümü.....122
Şekil 4.22 LaCe katalizörü %4 metan düşük debi metan dönüşümü 122
Şekil 4.23 LaCe katalizörü metan dönüşümlerinin karşılaştırılması 123
Şekil 4.24 LaCe katalizörü metan ortalama dönüşümlerinin karşılaştırılması ..124
Şekil 4.25 LaCe katalizörünün tüm şartlarda yanma sonu ürünleri.....125
Şekil 4.26 LaCo katalizörü metan dönüşümlerinin karşılaştırılması.....126
Şekil 4.27 LaCo katalizörünün tüm şartlarda yanma sonu ürünleri 127
Şekil 4.28 CoCe katalizörü metan dönüşümlerinin karşılaştırılması.....128
Şekil 4.29 CoCe katalizörünün tüm şartlarda yanma sonu ürünleri 129
Şekil 4.30 $LaCo_{0.5}Ce_{0.5}$ katalizörü metan dönüşümleri karşılaştırılması 130
Şekil 4.31 $LaCo_{0.5}Ce_{0.5}$ katalizörünün tüm şartlarda yanma sonu ürünleri.....130
Şekil 4.32 İndirgenmiş $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörünün %2 metan düşük debi şartlarında metan dönüşümleri 131
Şekil 4.33 İndirgenmiş $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörünün %2 metan düşük debi şartlarında yanma sonu ürünleri 132
Şekil 4.34 İndirgenmemiş $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörünün %2 metan düşük debi şartlarında metan dönüşümleri 133
Şekil 4.35 İndirgenmemiş $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörünün 850 °C'ye çıkarıldıktan sonra tekrar kullanılmasıyla metan dönüşümü miktarı.....133
Şekil 4.36 İndirgenmemiş $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörünün farklı şartlarda reaksiyon sonu ürünleri 134
Şekil 4.37 İndirgenmiş, İndirgenmemiş ve indirgenmemiş 850 °C'ye çıkarıldıktan sonra tekrar kullanılmasıyla $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörünün metan dönüşüm karşılaştırması.....135
Şekil 4.38 Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörünün metan dönüşümü 136
Şekil 4.39 Pt-$LaCo_{0.5}Ce_{0.5}$ katalizörünün tüm şartlarda yanma sonu ürünleri ...137
Şekil 4.40 %2 Metan düşük debide katalizörlerin performans karşılaştırması..138
Şekil 4.41 %2 Metan yüksek debide katalizörlerin performans karşılaştırması 139
Şekil 4.42 %4 Metan düşük debide katalizörlerin performans karşılaştırması..140
Şekil 4.43 Tüm katalizörlerin %2 metan düşük debide yanma sonu ürünleri ..141
Şekil 4.44 Gemilerde katalitik ve ısı geri kazanımlı s-CO_2 güç sistemi.....142
Şekil 4.45 Katalitik yanma odalı, saf oksijen ile çalışan s-CO_2 güç sistemi.....144
Şekil 4.46 Denizaltılarda havadan bağımsız tahrikli s-CO_2 güç sistemi 144

Şekil 4.47 Bir yük gemisinin egzoz hatlarının şematik gösterimi 145
Şekil 4.48 Gemi makine dairesi ve egzoz çıkışlarının yerleşim planı 147
Şekil 4.49 Dizel motorlarda katalizör düzeneğinin kurulması.....148
Şekil 4.50 Dizel motorlarda soy metalli katalizörlerin emisyon ıslahı 148
Şekil 5.1 Üçgen bulanık sayı gösterimi.....154
Şekil 5.2 Bulanık derecelendirmeler ve üyelik işlevleri 155
Şekil 5.3 Bulanık DEMATEL yönteminin akış sırası [489], [502].....156
Şekil 5.4 s-CO_2 koşullarında katalitik yanma odası ve ısı değiştiricinin deneysel olarak test edilmesinin 3D şematik diyagramı.....159
Şekil 5.5 Deneysel s-CO_2 test düzeneğinin çalışma koşullarının çizimi.....159
Şekil 5.6 s-CO_2 sistemindeki problemlerin neden-etki etkileşim diyagramı 166
Şekil 5.7 Katalizör hazırlama problemlerinin neden-etki diyagramı.....179
Şekil 5.8 Kobalt (sol), lantan (orta) ve seryum (sağ) elementleri 181
Şekil 5.9 Elementleri tartan hassas terazi 182
Şekil 5.10 Amonyum karbonat ile çözeltinin pH'ının ayarlanması 183
Şekil 5.11 Katalizör kalsinasyon fırını.....184

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 Katalizörlerin reaksiyonlara göre sınıflandırılması 6

Tablo 1.2 A, B ve X pozisyonlarında perovskit yapı elemanları [39] 8

Tablo 1.3 Perovskitlerin katalizör olarak uygulamaları [55] 9

Tablo 1.4 Reaktanların etkisini gösteren bazı kinetik modeller 15

Tablo 1.5 Reaksiyon çıktılarının etkisini gösteren bazı kinetik modeller 16

Tablo 1.6 Perovskitler, ABO_3 ve A_2BO_4'ün katalizör tasarımı stratejisi [53] 17

Tablo 1.7 Perovskit yapılı karışık metal oksitlerin sentezi için kullanılan bazı genel yöntemler [73] 22

Tablo 1.8 Metanın $LaFeO_3$ perovskit monolitik katalizörlerine light-off dönüşümü sıcaklıkları [153].....26

Tablo 1.9 $La_{1-x}Ca_xMnO_{3\pm y}$'nin fizikokimyasal özellikleri [167].....29

Tablo 1.10 Bazı perovskit sentez yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları ([54], [156], [168]'den modifiye edilmiştir).....30

Tablo 1.11 BET yüzey alanları, oksijen türlerinin oranları, katalitik aktiviteler, spesifik reaksiyon hızları ve aktivasyon enerjisi (Ea) [219].....36

Tablo 1.12 Metan kısmi oksidasyonunda Nikel, Kobalt katalizörleri ile ilgili literatür çalışmalarının kapsamlı derlenmesi.....46

Tablo 1.13 Bazı perovskit katalizörlerin metan dönüşüm performansları [22] ..47

Tablo 2.1 Perovskit katalizör hazırlanmasında kullanılan kimyasal özellikleri ...57

Tablo 2.2 Hazırlanan katalizör türleri.....57

Tablo 2.3 LaCe kalsinasyonlar ve katalizörlerin kaplama miktarları 66

Tablo 2.4 LaCo kalsinasyonlar ve katalizörlerin kaplama miktarları 66

Tablo 2.5 CoCe kalsinasyonlar ve katalizörlerin kaplama miktarları.....66

Tablo 2.6 $LaCe_{0.5}Co_{0.5}$ kalsinasyonlar ve katalizörlerin kaplama miktarları.....66

Tablo 2.7 $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ kalsinasyonlar ve katalizörlerin kaplama miktarları 67

Tablo 3.1 Kordiyerit monolitin teknik özellikleri.....68

Tablo 3.2 Kordiyerit monolitin kristalografik özellikleri [455].....69

Tablo 3.3 Katalizörlerin BET yüzey alanları.....105

Tablo 5.1 Dil terimleri ile bulanık sayılar arasındaki karşılık gelen ilişki.....154

Tablo 5.2 Katalitik rejeneratif s-CO_2 güç sistemlerinin işletme sorunları.....161

Tablo 5.3 İlk doğrudan ilişki bulanık matrisi 163

Tablo 5.4 Normalize edilmiş ilk direkt ilişki bulanık matrisi 163
Tablo 5.5 Toplam ilişkisel bulanık matris 164
Tablo 5.6 T matrisinin durulaştırılmış eşik değerleri.....164
Tablo 5.7 $ri, cj, ri + cj, ri - cj$ bulanık değerleri 165
Tablo 5.8 $ri, cj, ri + cj, ri - cj$'nin net değerleri 165
Tablo 5.9 s-CO_2 güç sistemi sorunlarına önleyici/düzeltici yaklaşımlar.....170
Tablo 5.10 Katalizörü hazırlarken karşılaşılan en yaygın sorunlar 176
Tablo 5.11 Doğrudan bulanık matris.....177
Tablo 5.12 Normalleştirilmiş doğrudan ilişki bulanık matrisi.....178
Tablo 5.13 Toplam-ilişki bulanık matrisi.....178
Tablo 5.14 T-matrisinin bulanıklaştırılmış eşik değerleri 178
Tablo 5.15 $ri, cj, ri + cj, ri - cj$ bulanık değerleri 179
Tablo 5.16 $ri, cj, ri + cj, ri - cj$'nin net değerleri 179

ÖZET

Perovskit Katalizörlerde Metan Yanmasının Deneysel Olarak İncelenmesi

Veysi BAŞHAN

Gemi İnşaatı ve Gemi Makineleri Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Yasin ÜST

Denizaltıların havadan bağımsız tahrik gerçekleştirebilmesi, daha uzun süre su altında kalabilmesi ve termal sistemlerle yerlerinin tespit edilememesi için önerilen alternatif güç sistemlerinden biri yenilikçi ve hibrit katalitik yanma odasına sahip süperkritik karbondioksit güç sistemleridir. Ayrıca bu güç sistemleri ticari gemilerin emisyonlarının azaltılabilmesi için de oldukça etkilidir. Bu sebeplerle, bu tez çalışmasında detaylı literatür araştırması yapılmış, sol-jel yöntemi ile Lantan, Seryum, Kobalt ve Platinyum elementleri kullanılarak altı farklı perovskit katalizör hazırlanmış ve kordiyerit monolitlere kaplanmıştır. Katalizörlerin kristal faz özellikleri XRD, mikro yapıları SEM-EDS, yüzey alanları BET, sıcaklıkla azalan karbon miktarları TG-DTA analiz yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Katalizörlerin sıcaklık programlı indirgenme (TPR) deneyleri yapılmıştır. Katalizörlerin 400-850 °C sıcaklıkları arasında 50 °C aralıklarla, %2 metan düşük debi (306 ml/dk), %2 metan yüksek debi (615 ml/dk) ve %4 metan düşük debi (304 ml/dk) şartlarında deneyleri mikro reaktörde gerçekleştirilerek

sıcaklığa bağlı performansları ve reaksiyon sonu ürünleri tespit edilmiştir. Katalitik yanma odasına sahip süperkritik karbondioksit güç sistemi ve katalizör hazırlama aşamaları bulanık DEMATEL yöntemi ile değerlendirilmiştir. Bulanık DEMATEL yöntemiyle katalitik yanma odalı s-CO_2 deney sistemlerinde ve katalizör hazırlama proseslerinde karşılaşılan problemler neden-etki gruplarına ayrılmıştır. Hazırlanan katalizörlere soy metal olan platinyumun eser miktarda eklenmesi performansı oldukça yükseltmiştir. 850 °C sıcaklıkta birçok katalizörlerde %100 metan dönüşümü elde edilmiştir. Başarılı bir şekilde hazırlanan katalizörlerin kaplamaları çok iyi derecede gerçekleştirilmiş, karakterizasyonlar ve metan katalitik yanma performanslarının sonuçlarının tezin amacına tamamen uygun olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Denizaltı, gemi, katalizör, metan, katalitik yanma

ABSTRACT

Experimental Investigation of Methane Combustion over Perovskite Catalysts

Veysi BAŞHAN

Department of Naval Architecture and Maritime Engineering

Doctor of Philosophy Thesis

Advisor: Prof. Dr. Yasin ÜST

One of the alternative power systems proposed for submarines to perform air-independent propulsion, stay underwater for a longer time, and not be noticed with thermal systems is supercritical carbon dioxide power systems with innovative and hybrid catalytic combustion chambers. In addition, these power systems are very effective in reducing the emissions of commercial ships. Therefore, in this thesis study, six different type of perovskite catalysts were prepared by sol-gel method using Lanthanum, Cerium, Cobalt and Platinum elements and coated on cordierite monoliths by conducting a detailed literature search. Crystal phase properties of catalysts, microstructures, surface areas, carbon amounts decreasing with temperature were determined using XRD, SEM-EDS, BET, TG-DTA analysis methods respectively. TPR tests of the catalysts were carried out. The experiment of catalysts between 400-850 °C at 50 °C intervals, under 2% methane low flow rate, 2% methane high flow rate, and 4% methane low flow rate conditions were performed in the microreactor, and their temperature-dependent performances and end-of-reaction products were

determined. Supercritical carbon dioxide power systems with catalytic combustion chamber and catalyst preparation stages were evaluated by fuzzy DEMATEL method. With the Fuzzy DEMATEL method, the s-CO_2 test systems with catalytic combustion chamber and the problems encountered in catalyst preparation processes are divided into cause-effect groups. Even the addition of the noble metal platinum in trace amounts has improved the performance considerably. 100% conversion of methane has been achieved in many catalysts at a temperature of 850 °C. The coatings of the successfully prepared catalysts were carried out very well and the results of the methane catalytic combustion performances were found to be completely suitable for the purpose of the thesis.

Keywords: Submarine, ship, catalyst, methane, catalytic combustion

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Metan (CH_4) tüm dünyada endüstriyel bir yakıt olarak kullanılmakta [1] ve en temiz fosil enerji kaynaklarından biri olarak kabul edilmektedir [2]. Bununla birlikte, metan doğrudan yandığında, yanma sıcaklığı yaklaşık 1200 °C'ye ulaşır ve istenmeyen NOx ve CO emisyonlarına neden olur [3]. Son zamanlarda, doğal gazla çalışan kara taşıtı [4] ve gemi sayılarındaki [5] artış, metan kaynaklı emisyonlarda artışa neden olmuştur. Bu nedenle, bilim insanlarının uğraşması gereken acil konulardan biri, enerji verimliliği gereklilikleri ve Kyoto gibi sıkı uluslararası emisyon düzenlemeleri açısından metan kullanımlarının etkinliğini artırmak için yasal gerekliliklerdir [6]. Ayrıca doğal gaz bazlı elektrik üretiminin çevreyi kömür kaynaklı elektrik üretiminden daha az kirlettiği, daha küçük bir karbon ayak izi yarattığı ve sonuçta atmosfere daha düşük emisyonlar saldığı bilinmektedir [7]. Gür [7], katı oksit yakıt hücrelerinde (SOFC) metan dönüşümünü incelemiş ve doğal gazın (esas olarak metan) elektrokimyasal dönüşüm ile elektriğe dönüştürülmesinin çevresel faydalarını, yüksek dönüşüm verimliliklerini, üretilen güç başına birim emisyon başına daha düşük karbondioksit emisyonları, önemli ölçüde daha düşük NOx üretimi olarak belirtmiştir. Ayrıca bu sistemlerde, gürültüsüz, hareketsiz parça ve az yer kaplayan çevre dostu dönüşüm gerçekleştiğini belirtmiştir. Bu bağlamda, nispeten düşük sıcaklıklarda metanın katalitik yanmasının metan kullanım verimliliğini arttırdığı ve atmosferi kirleten emisyonları azalttığı da bildirilmiştir [8]–[10]. Katalitik yanma, yukarıda bahsedilen hemen hemen tüm zorlukların üstesinden gelmek için kullanılabilir. Bu amaçla çeşitli katalizörler, desteklenen paladyum oksitler [11], platin oksitler veya rodyum oksitler [12] kullanılır ve metan oksidasyonu için çok iyi katalitik aktivite sergilerler. Tüm bunların yanında hem metan katalitik yanması hem de uçucu organik bileşiklerin (VOC) oksidasyonu için soy metal katalizörlerin endüstriyel uygulamaları yüksek maliyet, sinterleme ve zehirlenmeye yatkınlık nedeniyle sınırlıdır. Katkı (doping) kullanarak, soy olmayan metal oksitler, nispeten yüksek aktiviteleri ve gözenekli yapıların

tasarımını ve sentezini geliştirerek metan ve/veya uçucu organik bileşiklerin (VOC) oksidasyonu için çok daha düşük maliyetlerinden dolayı soy metal katalizörlerden daha fazla tercih edilmiştir [13]–[15]. Soy olmayan metal katalizörler arasında perovskit tipi katalizörler (ABO_3), metan ve VOC'ların katalitik yanması için özel yapıları ve özellikleri nedeniyle en iyi katalitik malzemelerden biridir. Doroftei vd. [16], basit nanokristalin $SrMnO_3$ perovskitinin, alifatik hidrokarbonların düşük sıcaklıktaki (T <500 °C) yanma reaksiyonlarında umut verici bir katalizör olarak kabul edilebileceğini belirtmiştir. Ayrıca Doroftei [17], soy metal bazlı katalizörler ile rekabet edebilen yarı iletken oksidik bileşiklerin katalitik aktivitesinin öneminin altını çizen bir çalışma yapmıştır. Benzer şekilde, perovskitler, hazırlama yöntemleri geliştirerek, sentez sıcaklıkları düşürülerek ve daha geniş bir yüzey alanına sahip desteğe yüklenerek, soy metal bazlı katalizörlere kıyasla spesifik yüzey alanını arttırdıktan sonra daha aktif olabilirler [18], [19]. Karışık metal oksitler ile karşılaştırıldığında, perovskit tipi katalizörler daha yüksek termal kararlılık özelliklerine, yapılarında geçiş metali iyonlarının olağandışı değerlik durumlarına ve düşük sıcaklıklarda yüksek aktivitenin redoks özelliklerine sahiptirler. Ayrıca, A veya B bölgesi katyonları genellikle katalizörün performansını arttırmak için daha fazla kusur bölgesi ve oksijen boşluğu üretecek olan diğer iyonlarla birleştirilir [18]–[20]. Metal oksit destekli PdO katalizörleri 450 °C'nin altında aktif olmadığından, katalitik yanma üzerinde uzun süreli çalışmaları sınırlıdır. Schwartz ve Pfefferle [21], bu durumun nedenini oksijenin mevcut Pd bölgelerine geçmesini engelleyen ve böylece katalitik oksidasyonu önleyen destekler üzerinde hidroksil birikintilerinin oluşması olarak açıklamıştır. Son zamanlarda nanomateryal sentez teknolojisinin gelişmesiyle, nano yapılı perovskit tipi ABO_3 malzemeleri egzoz emisyonlarının kontrolünde kullanılacak katalizörler olarak dikkat çekmiştir [22]. Bu perovskitler, paladyum bazlı katalizörlere kıyasla mükemmel hidrotermal stabilite ve kükürt direnci sergilerler. Metanın katalitik oksidasyonunda kullanılan soy metallere bir alternatif olarak gösterilirler çünkü nispeten ucuzdurlar. Ponce vd. [23] $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (x=0-0.5) tipi perovskit katalizörlerinin, 473-1073 K sıcaklıkları arasında metan katalitik yanmasında iyi aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir. Literatürde, manganez, lantan ve kobalt esaslı perovskitler kabul

görmüş ve yanma reaksiyonları için olağanüstü katalitik performans sergiledikleri belirtilmiştir [24]–[26]. Royer vd. [27] perovskit sentezi, yüzey ve kütle karakterizasyonu, oksidasyon reaksiyonları, indirgeme reaksiyonları açısından, ayrıca hidrojen ve sentez gazı (syngas) üretimi için seçici oksidasyon reaksiyonları ve reform reaksiyonlarında perovskitler ile ilgili ilerlemeleri gösteren kapsamlı bir derleme çalışması gerçekleştirmişlerdir. Labhasetwar vd. [28] Mn, Ru, Fe ve Co esaslı çeşitli perovskitleri ve bunların ikame edilmiş (substituted) bileşimlerini dizel partikül oksidasyonu, üç yollu kataliz, N_2O ayrışması, VOC'ların oksidasyonu ve düşük sıcaklıklı CO oksidasyonu açısından incelemişlerdir. Zhu vd. [29] yaptıkları çalışmada La esaslı perovskit oksitlerin geliştirilmesine odaklanmışlardır. La bazlı perovskitleri oksijen indirgeme reaksiyonları ve heterojen kataliz için elektro-katalizörler olarak incelemişlerdir. Konsolakis [30], katalitik performansları ve yüzey kimyası yönlerini dikkate alarak, asil olmayan metal oksit katalizörlerini esas alıp N_2O ayrışması konusundaki ilerlemeleri incelemiştir. Polo-Garzon ve Wu [31] perovskitlerin asit bazlı katalitik özelliklerini incelemeyi amaçlayan çalışmaları derlemişlerdir. Ayrıca yüzey rekonstrüksiyonunun ve partikül şeklinin perovskitler üzerindeki asit bazlı kataliz etkisini ortaya koymaya odaklanmışlardır. Kamata [32], perovskitlerin sıvı faz yapılarını, fiziko-kimyasal özelliklerini ve benzersiz katalitik özelliklerini özetlemişlerdir. Ek olarak reaksiyon mekanizmalarını, kinetikleri, spektroskopiyi, katalizör stabilitesi/geri dönüştürülebilirliği ve heterojen yapıları incelemişlerdir. Sengodan vd. [33] hidrojen üretimi için hidrokarbonların yeniden düzenlenmesi ve kısmen oksitlenmesi için performans gösteren katalizörleri gözden geçirmişlerdir. Adsorbe edilen oksijen miktarı, B sahalarındaki iyonların kafes oksijen aktivitesi ve redoks spesifikasyonları, perovskit oksitlerin katalitik özellikleri ile yakından ilişkilidir. Bu bağlamda, bu tezde, perovskitler hakkında kısa temel bilgiler verildikten sonra, metanın katalitik yanma mekanizmasından bahsedilmiştir. Ayrıca tezde, redoks özellikleri, oksijen hareketliliğinin tasarımı, nano ölçekli yapıların oluşumu, güncel gelişmeler, oksijeni eksik perovskit oksitler ve gözenekli perovskit oksitler hakkında detaylı bilgiler verilmiştir. Ek olarak, bu tezde, metan katalitik oksidasyonu için nano yapılandırılmış perovskit oksitler

üzerinde durulmuş, güncel çalışmalar, ilerlemeler ve yakın gelecekte ele alınması gereken güncel sorunlar özetlenmiştir.

1.1.1 Katalizörler ve Katalitik Yanma

Katalizör, bir reaksiyon hızını etkileyen -arttıran veya azaltan- ancak reaksiyondan herhangi bir değişime uğramadan çıkan maddedir. Bir katalizör genellikle reaksiyon için farklı bir moleküler yol ("mekanizma") teşvik ederek reaksiyon hızını değiştirir. Katalizörler sadece reaksiyon hızını etkilerler, reaksiyon dengesini etkilemezler. Ticari kimyasal katalizörler oldukça önemlidirler. Endüstriyel ürünlerin neredeyse üçte birinde hammadde ve ürün arasında katalitik bir süreç gerçekleşmektedir. Katalitik reaksiyonlar genellikle sıvı-katı ara yüzeyinde meydana geldiğinden, reaksiyon hızı açısından yüzey alanının büyük olması neredeyse her zaman önemlidir. Birçok katalizörde gerekli olan bu yüksek yüzey alanı genellikle iç gözenekli yapılarla sağlanır. Diğer bir deyişle, katı; çok ince gözenekler içerir ve bu gözeneklerin yüzeyi yüksek reaksiyon hızları için gereken alanı sağlamış olur. Bazı gözenekli katalizörlerin sahip olduğu alan şaşırtıcı derecede büyüktür. Tipik bir silika-alümina katalizörü, 0.6 cm^3/g'lık bir gözenek hacmine ve 4 nm'lik bir ortalama gözenek yarıçapına sahiptir. Bu gözenekli katalizörlere karşılık gelen yüzey alanı 300 m^2/g'dır. Bu gözenekler, katalitik olarak aktif yüzeyin yakınında bulunan çeşitli moleküllerin reaksiyonda kalma sürelerini, esas olarak yalnızca istenen yanma sonrası ürün molekülleri kalacak şekilde kontrol edebilmektedir. Bazı durumlarda katalizörler kendilerinden daha az aktif bir madde olan ve destek (support) olarak adlandırılan bir madde üzerine dağılmış küçük parçacıklardan oluşur. Bu katalizörlerdeki aktif maddeler genellikle saf metal veya metal alaşımıdır. Bu tür katalizörlere "destekli katalizör" denmektedir. Katalizörler ayrıca aktifliklerini arttıran ve "promoter" adı verilen az miktarda aktif içerikler de barındırabilir. Desteklenen katalizörlere örnek olarak, dizel otomobillerdeki yataklı katalitik konvertör, petrol reformasyonunda kullanılan alümina destekli platin katalizörü ve kükürt dioksidin sülfirik asit imalinde kullanılan silika destekli vanadyum pentoksit gösterilebilir [35].

Katalitik bir reaksiyonun meydana gelmesi için, en az bir reaktanın ve sıklıkla tüm reaktanların yüzeye tutturulması gerekir. Bu işleme “adsorpsiyon” denmektedir ve iki farklı prosesle gerçekleşmektedir: Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon. Fiziksel adsorpsiyon yoğuşmaya benzemektedir. Süreç ekzotermiktir ve adsorpsion ısısı nispeten azdır (1-15 kcal/mol). Gaz molekülleri ile katı yüzey arasındaki çekim kuvvetleri zayıftır. Kimyasal reaksiyonun hızını daha çok kimyasal adsorpsiyon etkilemektedir. Tıpkı fiziksel adsorpsiyon gibi kimyasal adsorpsiyon da ekzotermiktir fakat kimyasal adsorpsiyon ısısı genellikle bir kimyasal tepkime ısısı ile aynı büyüklüktedir (40-400 kJ/mol). Eğer bir katalitik reaksiyonda kimyasal adsorpsiyon var ise bu reaksiyonun buna uygun sıcaklık aralığında gerçekleşmesi gerekmektedir. Katalitik teoriye belirgin bir katkı sağlayan Taylor, bir reaksiyonun tüm katı yüzey üzerinde katalizlenmediğini, yalnızca belirli aktif bölgelerde veya merkezlerde gerçekleştiğini ileri sürmüştür [34]. Bu bölgeleri, yüzey düzensizlikleri, dislokasyonlar, kristal kenarları ve tane sınırları boyunca oluşan çatlaklardan dolayı oluşan katılarda doymamış atomlar olarak görselleştirmiştir. Bazı araştırmacılar ise katı yüzeyin diğer özelliklerinin de önemli olduğunu belirtmişlerdir. Aktif bölge, adsorbe edilmiş bir atom veya molekül ile güçlü kimyasal bağlar oluşturabilen katalizör yüzeyinde bir nokta olarak tanımlanabilir [35]. Bir katalizörün aktivitesini ölçmek için kullanılan parametrelerden biri “Turnover Frekansı” (TOF) olarak adlandırılmıştır. TOF, deney koşullarında bir aktif bölge için saniyede reaksiyona giren molekül sayısı olarak tanımlanmıştır. Platin gibi metal bir katalist bir desteğin üzerine çöktürüldüğünde, metal atomları aktif bölgeler olarak kabul edilir.

1.1.1.1 Katalizörlerin Sınıflandırılması ve Katalitik Reaksiyon Basamakları

Katalizörleri sınıflandırmanın yaygın bir yolu, katalize oldukları tepkime türüne göredir. Aşağıda Tablo 1.1’de temsili reaksiyonların bir listesi ve bunlara karşılık gelen katalizörler bulunmaktadır.

Tablo 1.1 Katalizörlerin reaksiyonlara göre sınıflandırılması

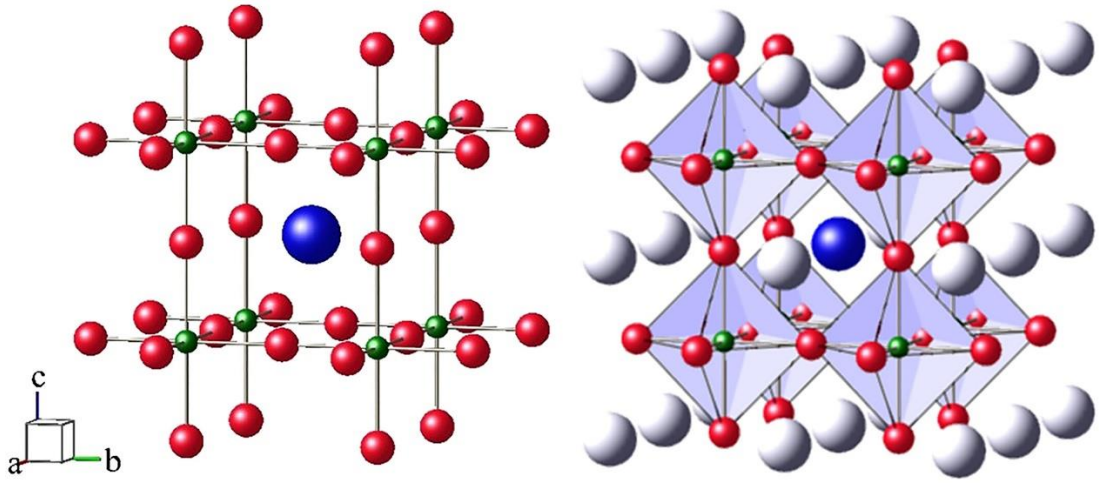
Reaksiyon	Katalizör
Halojenasyon - Dehalojenasyon	$CuCl_2$, AgCl, Pd
Hidrasyon - Dehidrasyon	AI_2O_3, MgO
Alkilasyon - Dealkilasyon	$AICI_3$, Pd, Zeolitler
Hidrojenasyon - Dehidrojenasyon	Co, Pt, Cr_2O_3, Ni
Oksidasyon	Cu, Ag, Ni, V_2O_5
İzomerasyon	$AICI_3$, Pt/AI_2O_3, Zeolitler

Katalitik reaksiyon hızı, dizideki en yavaş adımın oranı ile sınırlıdır. Katalitik reaksiyonun basamakları sırasıyla aşağıdaki gibidir [35].

1. Katalizörden katalizör peletinin dış yüzeyine reaktantların (örneğin A türlerinin) kütle transferi (difüzyon).
2. Reaktanın gözenek ağzından (katalizör gözeneklerinden) iç katalitik yüzeyin yakın çevresine difüzyonu.
3. Reaktif A'nın katalizör yüzeyine adsorpsiyonu
4. Katalizörün yüzeyindeki reaksiyon (örneğin $A \rightarrow B$)
5. Ürünlerin (örneğin B) yüzeyden desorpsiyonu
6. Ürünlerin peletin iç kısmından dış yüzeydeki gözenek ağzına difüzyonu.
7. Ürünlerin harici pelet yüzeyinden dökme sıvısına kütle transferi

1.1.2 Perovskitler ve Uygulama Alanları

Perovskit, $CaTiO_3$ bileşimli minerallere verilen addır. Literatürden görülebileceği gibi, perovskit minerali 1830'larda Gustav Rose tarafından keşfedilmiştir ve Kont Lev Aleksevich von Perovski tarafından "perovskit" olarak adlandırılmıştır [36]. Perovskitler genellikle Şekil 1.1'de gösterildiği gibi ABO_3 yapılarına sahiptir. Bu malzemeler 1950'lerde katalizör olarak kullanılmaya başlanmıştır [37]–[39]. Ayrıca Tablo 1.2'de perovskit yapısındaki stabil elementler gösterilmektedir ve bu elementlerin çoğu hem A hem de B pozisyonlarında bulunabilir.



Şekil 1.1 Kalsiyum titanat ($CaTiO_3$)'ün (ABO_3) perovskit yapısı

İdeal perovskit tipi yapı kübiktir. A katyonunun 12 koordinatı vardır, daha küçük katyon B'nin 6 koordinatı vardır [40]. Kısaca, A-pozisyonundaki katyon 12 oksijen atomu ile çevrilidir ve B-pozisyonundaki katyon ise 6 oksijen atomu ile çevrilidir [41]. Diğer bir deyişle; perovskit tipi bir oksit, 12 oksijen atomunun koordinatlarına sahiptir. Ayrıca, A pozisyonunu işgal eden büyük iyonik çaplı katyonlara, 6 oksijen atomu ve B pozisyonlarını işgal eden daha küçük yarıçaplı katyonlara sahip bir ABO_3 tipi kristal yapıya sahiptir [42]. Şekil 1.1'deki (sol taraf BS: Tool [43] ve sağ taraf VESTA [44] ile çizilmiş) yapı, kübik bir hücrenin köşelerinde TiO_6 oktahedra ve merkezinde kalsiyumdan oluşur.

Tablo 1.2 A, B ve X pozisyonlarında perovskit yapı elemanları [39]

A X H															A X H	He
A B Li	B Be											X B	X C	X N	X O	X F	Ne
A B Na	A B Mg											B Al	B Si	P	X S	X Cl	Ar
A B K	A B Ca	B Sc	A B Ti	B V	A B Cr	A B Mn	A B Fe	A B Co	A B Ni	A B Cu	A B Zn	Ga B	Ge B	As	X Se	X Br	Kr
A Rb	A B Sr	A B Y	A B Zr	B Nb	B Mo	B Tc	B Ru	A B Rh	Pd	A B Ag	A B Cd	A B In	A B Sn	A B Sb	Te B	X B I	Xe
A Cs	A B Ba	A B La	Hf B	B Ta	B W	B Re	B Os	B Ir	B Pt	A B Au	A B Hg	A B Ti	A B Pb	A B Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

A B Ce	A B Pr	A B Nd	A B Pm	A B Sm	A B Eu	A B Gd	A B Tb	A B Dy	A B Ho	A B Er	A B Tm	A B Yb	A B Lu
A B Th	A B Pa	A B U	A B Np	A B Pu	A B Am	Cm	B Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

Literatürde bu materyallerin katalitik özellikleri hakkında birçok çalışma bulunmaktadır [45], [46]. Perovskit tipi metal oksitler, katalitik ve elektriksel özellikleri nedeniyle endüstrinin temel alanlarında çeşitli amaçlar için kullanılırlar. Bunlardan bazıları aşağıda listelenmiştir [47]:

- Doğal gaz veya metanın katalitik yanması [48]–[50].
- Dizel araç egzozlarındaki katalitik konvertörlerle emisyonların azaltılması ve kontrolü [51], [52].
- Katı oksit yakıt pilleri için elektrot olarak kullanılması [53].
- Membran özellikleri sağlayacak şekilde kullanılması [54].

Bu uygulama alanları aşağıdaki Tablo 1.3'de kısaca görülebilir.

Tablo 1.3 Perovskitlerin katalizör olarak uygulamaları [55]

Katalitik Reaksiyon	Perovskit Örnekleri
CO, hidrokarbonlar ve alkollerin katalitik yanması	(La, Sr)CoO_3, (La, Sr)MnO_3
NOx eliminasyonu (indirgeme, ayrışma, emilim)	(La, Sr)MnO_3, YBa_2Cu_3Ox, La_2CuO_4
Metanın oksidatif bağlanması	$PbTiO_3$, $LaMnO_3$
Elektrod (oksijen)	(La, Sr)CoO_3
Gaz sensör, alkol, CO, oksijen, nem	(La, Sr)CoO_3, $LaNiO_3$
Membran reaktör Metan ile karbonmonoksit, H_2	(La, Sr) (Ga,Fe) O_x (Ba, Sr) (Fe, Mn) O_x

Dahası, perovskitler genellikle süper iletken olarak [56], termo elektrikli cihazlarda [57], nano elektronikte kalın film dirençleri olarak [58], çok hassas bir foto elektrik anahtarı (photoswitch) olarak [59], dielektrik rezonatörler olarak [60], kalın film termistörleri olarak [61], polikristalin organik ve inorganik mikro teller (microwires) olarak [62], çok katmanlı seramik kapasitörler için [63], amino asitlerin tespiti için elektrokimyasal sensör olarak [64], lityum hava pilleri için katalizör olarak [65], ultrasonik güç çeviricileri olarak [66] ve hidrokarbonların (HC) hidrojenasyonu (organik bileşiklere hidrojen eklenmesi) ile hidrojenolizi (katalitik redüksiyon) için [67] kullanılırlar.

Voorhoeve vd. [68] D.B. Meadowcraft [69]'a atıfta bulunarak, kobalt içeren perovskit malzemelerinin elektrot oksidasyon redüktörleri olarak kullanıldığına ve aynı zamanda otomobil egzoz emisyonlarının azaltılmasında da kullanılabileceğine dair öncü bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarında, birkaç farklı perovskit örneğinin platin ile karşılaştırılmasıyla, perovskitlerin katalitik aktivitelerinin oldukça iyi olduğunu göstermişlerdir. Bu çalışmadan sonra bilim adamları, nispeten düşük maliyetleri nedeniyle perovskitleri yanma katalizörü olarak kullanmaya başlamışlardır ve bu konularla ilgili bilimsel

çalışmaların sayısı artmıştır. Ayrıca, katalizörün aktivitesinin, kullanılan hazırlama yöntemiyle yakından ilişkili olduğu bilinmektedir. Literatürde katalizör hazırlama ile ilgili bazı yöntemler vardır. Bu yöntemlerin bazıları aşağıda listelenmiştir [40], [70]:

- Sitrat
- Sol–jel
- Seramik
- Vakumla kurutma
- Alev hidrolizi
- Piroliz
- Püskürtmeyle kurutma (spray drying)



Şekil 1.2 Katalizör tasarımının karşılıklı bağımlılığının şematik gösterimi

Normal bir katalizör tasarımı birbirine bağlı üç ilke tarafından yönetilir: hazırlama, karakterizasyon ve katalitik aktivite. Şekil 1.2'de gösterilen bu üç ilke arasında üçgen bir ilişki, katalizör tasarımında birçok yazar tarafından gösterilmiştir. İyi reaksiyon ve yüksek metan dönüşümü çoğunlukla yüksek katalizör yüzey alanı ve katalizör hazırlama tekniğiyle ilgilidir. Örneğin, perovskit oksitler yukarıda belirtilen seramik yöntemiyle hazırlandığında yüksek kalsinasyon sıcaklıklarına ihtiyaç duyulacaktır ve yüksek sıcaklıklar, katalizörlerin düşük yüzey alanına sahip olmasına neden olur. Bu nedenle, genellikle bu yöntem tercih edilmez. Seramik yönteminden nispeten daha düşük sıcaklıklarda 20 m^2/g yüzey alanı elde etmek için dondurarak kurutma ve sitrat yöntemleri kullanılabilir

[40]. Leanza vd. [71] , $La_{1-x}M_xCoO_{3+\delta}$ genel formülüne sahip perovskit katalizörleri, çeşitli bileşimlerde alev hidroliz yöntemiyle sentezlemişlerdir. Zhong vd. [72] nano parçacık büyüklüğünde perovskit tipi kompleks oksitleri ($LaFe_{1-y}A_yO_{3-\lambda}$) (A = Mn, Al ve Co) sol-jel yöntemi ile hazırlamışlardır. Hazırladıkları katalizörler, X-ışını kırınımı (XRD), sıcaklık programlı indirgeme (Temperature Programmed Reduction-TPR), Termogravimetrik analiz (TG) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) teknikleri ile karakterize edilmiştir. Nanoparçacık boyutlu perovskit tipi kompleks oksit aktivitesi, katalizörlerin metan yanması açısından test edilmiş ve benzer bileşime sahip daha büyük boyutlu partikül oksitler ile karşılaştırılmıştır. Nano boyutlu parçacıklı katalizörlerin daha fazla aktivite gösterdiği ifade edilmiştir.

1.1.3 Metan Katalitik Yanma Mekanizması

Tek bir mekanizma, alkanlar, alkenler, aromatikler ve benzer perovskitler üzerindeki çeşitli hidrokarbonların oksidasyon kinetiklerini tam olarak açıklayamaz. Bu nedenle, farklı moleküller ve katalizörler için çeşitli reaksiyon mekanizmaları ve reaksiyon sıraları kullanılır. Suprafasiyal ve intrafasiyal, organik maddelerin perovskit oksitler üzerinde oksidasyonunun meydana geldiği iki reaksiyon yoludur. Suprafasiyal reaksiyonlar, yüzeydeki adsorbe türler arasında daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Suprafasiyal reaksiyonların reaksiyon hızı, yüzey geçiş metal iyonlarının elektronik konfigürasyonları ile ilgilidir. Aksine, intrafasiyal (arayüzey) reaksiyonları nispeten yüksek sıcaklıklarda meydana gelir. İntrafasiyal reaksiyonların reaksiyon hızı temel olarak bir geçiş metali iyonuna bitişik oksijen boşluklarının termodinamik stabilitesi ile ilgilidir. Yine de bu oksijen türlerinin tam ve seçici oksidasyondaki rolü ve çeşitli seramik perovskit fazları üzerinde yanmaya katılımları henüz tam olarak anlaşılamamıştır. Başka bir reaksiyon yolu, hem oksijen hem de CH_x türlerinin yüzey bölgelerinde adsorbe edildiği yöntemdir. Langmuir-Hinshelwood kinetiği, aktiviteyi arttırmak için çoğunlukla asil metallerle katkılı perovskitler olan daha yüksek hidrokarbonların oksidasyonunda ortaya çıkar. Aksine, metan için oksidasyon, bu molekülü aktive etme zorluğu ile uyumlu olan Rideal-Eley (RD) mekanizması ile devam eder [73]. Ladavos ve Pomonis [74], stokiyometrik oksijen içeriği olan nitrat ve sitrat

yöntemleriyle hazırlanan iki perovskit serisi $La_{1-x}Sr_xNiO_{4-\lambda}$ üzerinde metanın katalitik yanmasını araştırmışlardır. Yazarlar biri gaz fazından oksijen kullanan ve düşük sıcaklıklarda aktif olan, diğeri ise yüksek sıcaklıklarda perovskit kafesinden oksijen alan bir intrafasiyal proses önermişlerdir. Klvana vd. [75] $La_{0.66}Sr_{0.34}Ni_{0.3}Co_{0.7}O_3$ ve $La_{0.4}Sr_{0.6}Fe_{0.4}Co_{0.6}O_3$ perovskitlerde metan yanması açısından kinetik modelleri incelemişlerdir. Basit bir birinci dereceli model ve iki terimli (dönemli) model test edilmiştir. Yazarlar, $La_{0.66}Sr_{0.34}Ni_{0.3}Co_{0.7}O_3$ perovskit için deneysel verilerin birinci dereceden modelle uyumlu olduğunu bulmuşlardır. Najjar vd. [76] metan yanması üzerine perovskit tipi $La_{1-x}Ln_xMnO_{3+\delta}$ oksitler üzerinde bir çalışma yürütmüşlerdir. Yazarlar, sürecin görünüşte Ln nadir toprak katkısının bileşimine ve kimyasal yapısına bağlı olduğunu belirtmişlerdir. İncelenen örnekler arasında, $La_{0.8}Eu_{0.2}MnO_{3.11}$ en yüksek katalitik performansı göstermiştir. Metanın çeşitli katalizör tipleri ile yanma mekanizmasını anlamak için kapsamlı bilimsel çalışmalar yapılmıştır. Soy metaller ve geçiş metali oksit bazlı katalizörler metanın katalitik oksidasyonunda sıklıkla kullanılır. Çoğu zaman, paladyum bazlı katalizörler metan oksidasyonu için yüksek aktivite göstermiştir [77], [78], [11]. Chin vd. [79] teorik ve deneysel bakış açılarıyla birlikte C-H bağ aktivasyonu için kinetik ve izotopik yöntemler oluşturmuştur. C-H aktivasyonunun katalitik reaktivitesi, Pd'nin kimyasal durumu, oksijen merkezleri ve yüzeyde oksijen ile kaplanan alanlarla ilişkilidir. Ayrıca, oksijenin kimyasal potansiyelinin C-H bağı aktivasyonu ile ilişkili olduğuna dikkat çekmişlerdir. Soy metal esaslı katalizörlere ek olarak, metan katalitik oksidasyonunda tek metal oksit esaslı katalizörlerin de kullanıldığını belirtmişlerdir. Feng vd. [80] bakır oksidin (CuO), çalışmadaki iyi stabilite, maliyet etkinliği ve basitlik gibi nedenlerle metan katalitik oksidasyonunda umut verici bir katalizör olduğunu belirtmiştir. Águila vd. [81] desteklenen bakır katalizörlerindeki bir dizi CuO türünün aktivitesini ve metanın bütün oksidasyonu sırasında reaksiyon çıktılarıyla birlikte CO_2 ve H_2O varlığının etkisini araştırmışlardır. Águila vd. [82] çeşitli CuO ve CeO_2 monometalik ve bimetalik katalizörlerin CO oksidasyon aktivitesi üzerindeki Al_2O_3, ZrO_2 ve SiO_2'nin etkilerini araştırmışlardır. Park ve Ledford [83], izole Cu yüzey fazının, metan oksidasyonundaki etkileşimi için kristal CuO'ya kıyasla daha aktif olduğunu ileri

sürmüşlerdir. Co_3O_4'ün metan oksidasyonu için oldukça iyi bir katalizör olduğu gösterilmiştir, ancak 550 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda sinterlendiği bilinmektedir. Bu durum katalitik performansı önemli ölçüde azaltır. Chen vd. [84] sinterleme işleminden mümkün olduğunca kaçınılması gerektiğini veya en kötü ihtimalle, kobalt iyonlarını stabilize etmek için desteklerin kullanılması gerektiğini belirtmişlerdir. Ulla vd. [85] doyurma (impregnation) yoluyla hazırlanan ve 1073 °C'de 10 saat süreyle kalsine edilen ağırlıkça %3 ila %12 Co içeren çok sayıda Co/MgO katalizörü hazırlamışlardır. Metan yanmasında bu katalizörlerin katalitik davranışının kobalt yükü ile arttırılabileceği bulunmuştur. Xiao vd. [86] doyurma yöntemi kullanılarak farklı desteklere sahip çeşitli Co bazlı katalizörler hazırlamışlardır. Katalizörleri, XRD, LR ve IR ile karakterize etmişlerdir. Metan oksidasyonu için katalitik performanslar bir mikro reaktörde değerlendirilmiştir. ZrO_2 destekli Co katalizörünün TiO_2, Al_2O_3, MgO destekli katalizörler ve hatta yığın (bulk) Co_3O_4 arasında en yüksek aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur. Zavyalova vd. [87] düşük sıcaklıkta yanma sentezi ile birkaç nano ölçekli Co_3O_4/c-Al_2O_3 katalizörü hazırlamışlardır. Yazarlar, ortaya çıkan katalizörlerin katalitik performansının, yakıtların ve kobalt öncüllerinin yanma tutumuyla ilişkili olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca sentez sırasında en yüksek hızlarda ve en düşük sıcaklıklarda yanma ile elde edilen katalizörlerin en yüksek performansa sahip olduklarını belirtmişlerdir. Benzersiz redoks özellikleri sayesinde, manganez oksit metan tam yanmasında olağanüstü katalitik aktivite göstermiştir [88], [89]. Zhang vd. [89] metanın katalitik yanmasında kullanım için çeşitli bileşimlere sahip bir dizi MnOx-NiO kompozit oksit katalizörü hazırlamışlardır. XRD, XPS, XAS gibi farklı karakterizasyonlar ile MnOx (m)-NiO katalizörünün mükemmel aktiviteye sahip olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar farklı Co/Mn oranlarına sahip mangan Co-oksitler hazırlamışlar ve metanın katalitik yanması açısından değerlendirmişlerdir. Katalizörlerin aktivite ve termal kararlılıktaki gelişmeleri rapor edilmiştir [90], [91]. Ayrıca, Li vd. [92] yüksek Brunauer – Emmett – Teller (BET) yüzey alanlarına sahip Co-Ce-O kompozit oksitler hazırlamışlardır ve Co_3O_4'e Ce ilavesinin sadece Co_3O_4 aktivitesini arttırmakla kalmayıp aynı zamanda termal stabilitesini de önemli ölçüde artırabileceğini açıklamışlardır. Tao vd. [4] $NiCo_2O_4$ katalizörünü

incelemişlerdir ve değerli metal katalizörlerden daha üstün katalitik performans gösterdiğini ortaya koymuşlardır.

Ek olarak, perovskit tipi katalizörler üzerindeki metan yanması konusu hala birçok üniversite ve laboratuvardaki bilim adamları tarafından incelenmekte ve tartışılmaktadır. Literatürde metan yanması için önerilen kinetik modelleri dört tipte sınıflandırmak mümkündür [93]: Langmuir - Hinshelwood modeli (LH), Eley-Rideal modeli (ER), Mars-van Krevelen modeli (MVK) ve iki dönemli (two term) model. Perovskit yapısındaki olağan değişiklikler göz önüne alındığında, aşağıdaki noktalar reaksiyon mekanizmasının farklılaşma olasılığı ile de değişebilir:

- LH için: Oksijen ve ayrıca metanın disosiyatif veya moleküler adsorpsiyonu arasındaki yüzey reaksiyonu.
- ER için: Oksijen ve gaz halindeki metanın ayırıcı adsorpsiyonu arasındaki yüzey reaksiyonu.
- MVK için: Reaksiyon, alternatif oksidasyon ve katalizör yüzeyinin indirgenmesi yoluyla gerçekleşir.
- İki dönemli model için: İki çeşit oksidasyon oluşur; kafes oksijen ve adsorbe edilmiş oksijen üzerinden.

Deneysel sonuçlara uygulanan birçok regresyon analizinin bir sonucu olarak, bazı mekanizmaların belirli sıcaklık aralıklarında iyi bir uyum içinde olduğu, ancak daha yüksek sıcaklıklarda anlamsız olduğu bilinmektedir. Ayrıca, çoğunlukla soy metaller ve metal oksitler üzerindeki organik bileşiklerin oksidasyonunu tanımlamak için kullanılan ER ve MVK mekanizma modelleri, 0,998 ve 0,997'lik R^2 reaksiyonları için pozitif parametreler verir [11], [75], [94], [95]. Bununla birlikte, bu mekanizmalar mevcut iki aktif bölge katalizöründe meydana gelen katalitik reaksiyonları netleştirmek için kullanılamaz. Peña ve Fierro'nun [96] çalışmalarında perovskit tipi katalizörlerin kinetiği araştırılmış ve perovskitlerin ayrıntılı kimyasal yapıları verilmiştir. Gaz halindeki metanın perovskit yüzeyinde ayrıştırıcı adsorbe edilmiş oksijen türleri ile reaksiyona girdiği Eley-Rideal (ER) mekanizması önerilmiştir. Auer ve Thyrion [97], bir $La_{0.9}Ce_{0.1}CoO_3$ perovskit

katalizörü üzerinde metanın tamamen yanmasının kinetik bir modeli üzerinde çalışmışlardır. Analiz sonuçlarında MVK mekanizmalarının metan yanması için daha uygun bir mekanizma olduğu gösterilmiştir. Stojanovic vd. [98] $LaCr_{1-x}Ni_xO_4$ katalizörü üzerinde metan oksidasyonu için katalitik aktivitenin x değeri ile monoton olarak arttırıldığını ve ana yüzey reaktifleri olarak Ni-O-Ni topluluklarını öneren bir MVK modeli ile iyi bir uyum içinde olduğunu bildirmişlerdir. Saracco vd. [99] perovskit katalizör olan $LaMn_{1-x}Mg_xO_3$'ü metanın oksidasyonu açısından test etmişlerdir. ER mekanizması, Mg katkılı $LaMnO_3$ ile $LaMnO_3$ katalizörleri için deneysel kinetiği sağlamıştır. $LaMnO_3$'ün aksine, $LaMn_{0.8}Mg_{0.2}O_3$'teki katalitik yanmanın, çalışma sıcaklığına bağlı olarak iki farklı tipte adsorbe edilmiş oksijen türü içerdiği bulunmuştur. Literatürde mevcut diğer bazı kinetik modeller Tablo 1.4'de bulunabilir. Tablo 1.4'de reaktanların etkisini dikkate alan oran denklemleri sunulmaktadır. Disosiyatif (DER) veya ayrışmayan (NER) adsorpsiyonu ile iki ER modeli önerilmiştir. Arai vd. [100] metanın oksijen ile yüzeyden veya kafesten reaksiyona girebileceğini ve karşılık gelen oran denkleminin LAT ile gösterildiğini belirtmiştir. Oksijenin ayrıştırıcı adsorpsiyonu (LD) ile bir Langmuir-Hinshelwood – Hougen-Watson (LHHW) modeli ve reaksiyonun birinci ve n'inci sırada olduğu iki MVK mekanizması da önerilmiştir.

Tablo 1.4 Reaktanların etkisini gösteren bazı kinetik modeller

Tür	Katalizör	Hız Denklemi
DER	Perovskit [101] [102] CuO/Al_2O_3 [103]	$r = \frac{k_{sr} P_{CH_4} \sqrt{K_{O_2} P_{O_2}}}{1+\sqrt{K_{O_2} P_{O_2}}}$
NER	NiO/Al_2O_3 [104]	$r = \frac{k_{sr} K_{O_2} P_{CH_4} P_{O_2}}{1+K_{O_2} P_{O_2}}$
LAT	Perovskit [46],[99], [104]	$r = \frac{k_{sr} P_{CH_4} \sqrt{K_{O_2} P_{O_2}}}{1+\sqrt{K_{O_2} P_{O_2}}} + k_L P_{CH_4}$
LD	Pt/Al_2O_3 [48]	$r = \frac{k_{sr} K_{CH_4} P_{CH_4} \sqrt{K_{O_2} P_{O_2}}}{\left(1+K_{CH_4} P_{CH_4} + \sqrt{K_{O_2} P_{O_2}}\right)^2}$
Birinci derece MVK	Perovskit [98] Pt/Al_2O_3 [106]	$r = \frac{k_1 k_2 P_{O_2} P_{CH_4}}{k_1 P_{O_2} + \nu k_2 P_{CH_4}}$
n'inci derece MVK	Perovskit [75]	$r = \frac{k_1 k_2 P_{O_2}{}^n P_{CH_4}}{k_1 P_{O_2}{}^n + \nu k_2 P_{CH_4}}$

Reaksiyon çıktılarının etkisinin dikkate alındığı bazı denklemler Tablo 1.5'de verilmiştir.

Tablo 1.5 Reaksiyon çıktılarının etkisini gösteren bazı kinetik modeller

Katalizör	Hız Denklemi
PdO/Al_2O_3 [95]	$r_{CH_4} = k\left(P_{CH_4}\right)^1\left(P_{O_2}\right)^{0.1}\left(P_{H_2O}\right)^{-0.8}$
PdO/Al_2O_3[107]	$r_{H_2O} = \frac{kP_{CH_4}}{1+K_{H_2O}P_{H_2O}}$
CuO/Al_2O_3 [103]	$r_{CH_4} = \frac{k\left(K_{O_2}P_{O_2}\right)^{0.5}P_{CH_4}}{1+\left(0.5K_{O_2}P_{O_2}\right)^{0.5}+K_{CO_2}P_{CO_2}+K_{H_2O}P_{H_2O}}$

1.1.4 Perovskit Oksit Katalizör Tasarımına Güncel Yaklaşımlar

Şekil 1.1'de gösterildiği gibi geleneksel ABO_3 tipi perovskit oksitler, Pm3m-Oh uzay grubuna sahip ideal bir kübik birim hücredir [108]. Peña ve Fierro [96], periyodik tablonun bir perovskit tipi oksit yapısında stabilize olduğunu ve aynı zamanda $A_{1-x}A'_xB_{1-x}B'_xO_3$ formülünün bileşiklerinin, kısmi ikame ile çok bileşenli perovskitlerin sentezi olasılığı nedeniyle A ve B konumlarındaki katyonların ikame edildiğini belirtmişlerdir. Perovskitdeki A veya B bölgesinin ikamesi ayrıca kristal yapıdaki metal iyonlarının oksidasyon durumlarını değiştirir ve boş oksijen yapılarının oluşmasına yol açar. Aşağıdaki Tablo 1.6'da gösterildiği gibi, geçiş metallerinin ve boş pozisyonlarının oksidasyon durumu, tipi ve sayısı, katalitik aktiviteyi kontrol eden oldukça önemli parametrelerdir.

Tablo 1.6 Perovskitler, ABO_3 ve A_2BO_4'ün katalizör tasarımı stratejisi [53]

1.B-site elemanlarının seçimi Oksidasyon aktivitesi esas olarak B elementi tarafından belirlenir. Örneğin: Co, Mn>Ni>Fe>Cr
2. Değerlik ve boşluk kontrolü Örneğin: $[(1-x)A^{3+}, xA'^{2+}]$ $[(1-x)\ B^{3+}\ , xB^{4+}]O_3$ gibi olağandışı değerlik oluşumu
3. B-site elemanlarının sinerjistik etkileri Örneğin: $LaMn_{1-x}Cu_xO_3$ >> $LaMnO_3$, La_2CuO_4
4. İnce parçacıklar oluşturarak veya destekler üzerinde dağıtarak yüzey alanının artması Örneğin: "sitrat yöntemi" ve ZrO_2 üzerinde dağılan $LaCoO_3$ gibi homojen çökelme

1.1.5 Perovskit Katalizörlerde Yer Değiştirmenin Etkileri

Perovskit benzeri kafes metal iyonlarının kısmi ikamesi, katalitik performansı modüle etmek için en önemli araçlardan biridir. Çalışmalar incelendiğinde, en uygun seviyelerde doping/kısmi ikame işleminin genellikle yanma aktivitesi üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğu anlaşılmıştır. Katkılı perovskit oksitler için, araştırmalar iki bölüme ayrılabilir: Biri soy metal ikameli perovskit-oksit katalizörü ve diğeri soy metal iyonları perovskit oksitleri şeklinde belirtilebilir.

1.1.5.1 Paladyum Katkılı Perovskit Katalizörleri

Pd, dizel araçların egzozlarının iyileştirilmesi için otomotivdeki katalitik konvertörlerde emisyonların azaltılması ve kontrol edilmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Soy metallerin Pt, Pd ve Rh bir perovskit yapısına dâhil edilmesi, sadece katalizörün aktivitesini arttırmakla kalmaz, aynı zamanda metali sinterleme, metal destek etkileşimine ve uçuculuğa karşı dengeler. Çoğunlukla B pozisyonunda ikame edilen küçük miktarlarda soy metaller bile, egzoz temizleme işlemlerinde perovskitlerin verimliliğini ve seçiciliğini arttırır. Pd katkılı perovskit için yapılan araştırmalar, otomotiv egzoz atmosferlerindeki ve sıcaklıklarındaki değişikliklerden dolayı metalik Pd partiküllerinin perovskit kristalinde iyonlar olarak dağıtılabilmesi ve böylece bir otomotiv katalizörünün otomatik olarak yenilenmesini sağlaması sonucunu doğurmuştur [109], [42], [110].

Nishihata vd. [110] benzinle çalışan araçlarda kullanılmak üzere perovskitin Pd katkılı katalitik performansını incelemişlerdir. Cimino vd. [111] farklı paladyum yükleri olan Pd-$LaMnO_3$ monolitik katalizörleri hazırlamışlardır ve metan yanmasında test etmişlerdir. Yeni katalizörlerin sadece Pd veya $LaMnO_3$'ten daha geniş bir çalışma aralığına sahip oldukları bulunmuştur. Tzimpilis vd. [112] kombine sol-jel ve yanma sentezi ile Pd içeren perovskit tipi katalizörler hazırlamışlardır. Bu katalizörler, XRD, transmisyon elektron mikroskopisi (TEM), X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve BET spesifik yüzey alanı ile karakterize edilmiştir. $La_{0.91}Mn_{0.85}Ce_{0.24}Pd_{0.05}O_z$ ve $La_{1.034}Mn_{0.966}Pd_{0.05}O_z$ katalizör fazları en aktif olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte, Pd ilavesinin perovskit tipi oksitlerde metan oksidasyonu üzerindeki performans etkisi, ihtilaflı görüşler nedeniyle literatürde daha fazla tartışmaya ihtiyaç duymaktadır. Pd-$LaMnO_3$'ün yüksek sıcaklıkta aktive edilmediği [111] veya azaltılmadığı [113] sürece Pd-$LaMnO_3$'ün $LaMnO_3$'e kıyasla üstünlük göstermediği ileri sürülmüştür. Pd/$La_{0.95}Ce_{0.05}$CoO3'ün $La_{0.95}Ce_{0.05}Co_{0.95}Pd_{0.05}O_3$'ten daha fazla aktiviteye sahip olduğu söylenmiştir, ancak tam tersine, Kucharczyk ve Tylus, Pd'nin $LaCoO_3$ [114] ve $LaMnO_3$'e [115] eklenmesinin ve dâhil edilmesinin aktiviteyi geliştirdiğini iddia etmişlerdir. Bu karışıklık düşünüldüğünde, bazı belirsiz durumların, katalizörlerin sentez işleminden veya ön işleminden kaynaklandığı söylenebilir. Dolayısıyla, bu türlerin daha ayrıntılı bir karakterizasyonunu yapmak, katalitik performans üzerindeki etkileri daha da detaylı değerlendirmek ve katalizörü geliştirmeye devam etmek için yararlı olabilir.

1.1.5.2 Gümüş Katkılı Perovskit Katalizörleri

Song vd. [116] gümüşün (Ag) $LaMnO_3$, $LaCoO_3$, $LaFeO_3$, $LaNiO_3$ ve $LaFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$ perovskitlere eklenmesinin, metan yanmasındaki katalitik aktiviteyi önemli ölçüde arttırdığını göstermişlerdir. Machocki vd. [117] metan oksidasyonundaki aktivite değişiminden sorumlu faktörleri tanımlamak için gümüş modifiye edilmiş manganez-lantan oksitlerin karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Gümüş içeren katalizörlerde, birim yüzey alanı başına aktivitede dikkate değer bir artış 800 K üzerinde meydana gelmiş ve burada yeni bir oksijen kaynak yüzeyi ortaya çıktığı belirtilmiştir. Ayrıca, yazarlar Ag varlığında Mn-O bağ gücünün

zayıfladığını, kafes boyunca oksijen hareketliliğinin arttığını ve oksijenin Ag'ye geçişinin gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Fabbrini vd. [118] metalik Ag'nin sinterleme katalizörü direncinin geliştirilmesinde önemli bir rol oynadığını belirtmişlerdir. En dayanıklı numunelerin, hazırlık sırasında en yüksek sıcaklıkta yeterli bir süre kalsine edilmiş numuneler olduğunu belirtmişlerdir. Buchneva vd. [119] Ag'nin perovskit kafesine katılma derecesinin genellikle zayıf olduğunu ve uygun Ag kristal boyutuna ulaşılması şartıyla, muhtemelen katalitik aktivitesini sergileyen ekstra çerçevenin metalik Ag olarak gerçekleşeceğini beyan etmişlerdir. Buchneva vd. [120] ayrıca Ag ilavesinin, hem sol-jel sitrat hem de alev sprey piroliz yöntemleri ile hazırlanan katalizör kafesleri boyunca artan Mn^{n+} indirgenebilirliği ve oksijen hareketliliğine yol açtığını, böylece katkısız örneklere göre katalitik performansta bir artışa yol açtığını göstermişlerdir. Kucharczyk ve Tylus [121], monolitik bir metal destek üzerine bırakılan $LaMnO_3$ perovskit La'nın Ag ile kısmi ikamesinin, metanın oksidasyonunda katalitik aktiviteyi arttırdığını göstermişlerdir. $La_{1-x}Ag_xMnO_3$ perovskitteki optimum gümüş içeriğinin (x), metanın yanması ve karbon monoksitin oksidasyonu için sırasıyla 0.2'ye eşit olduğunu ve 0.1 ile 0.3 arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Ayrıca, Zhang vd. [122] $Sr_{0.95}Ag_{0.05}Co_{0.9}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ katalizörünü sentezleyerek aynı fakat Ag içermeyen perovskit tipi membran ile karşılaştırmışlar ve sonuç olarak Ag-katkılı perovskitte, geliştirilmiş sinterleme özelliğinin, daha iyi mekanik mukavemetin ve artan elektrik iletkenliğinin bulunduğunu göstermişlerdir. Rong vd. [123] hassas bir metanol gazı sensörü olarak kullanılmak üzere, öncüler olarak moleküler baskılı teknoloji ile birleştirilen sol-jel yöntemi kullanılarak Ag-katkılı $LaFeO_3$ hazırlamışlardır. Hernández vd. [124] katalize edilmiş benzin partikül filtreleri için değişken Ag yükleri olan Ag ile modifiye edilmiş manganit (LaSrAgMn) ve ferrit (LaSrAgFe) perovskitler sentezlemişlerdir.

1.1.5.3 Perovskitlerin Soy Olmayan Metal İyonları ile Katkılandırılmasının Etkileri

Geçmişten günümüze, ABO_3 perovskitlerde A'^{2+} ve A'^{4+} gibi katkı maddelerinin etkisi kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır [125], [126], [100], [23]. Metal iyonu B'nin doğal yapısal özellikleri nedeniyle, eski sübstitüent B iyonunun kısmen

oksidasyonuna neden olurken, ikincisi kısmi azalmaya yol açabilir. Ayrıca manganit üzerinde oksijenlenmeye (oxygenation) neden olabilir. Bu bağlamda, düşük değerlikli A ikame edicileri arasında, stronsiyum (Sr) katkılı perovskit katalizörleri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Literatürde, metan oksidasyonu için Sr-ikameli perovskit tipi katalizörler $A_{1-x}A'_xBO_3$ (A = La, Nd, Sm, B=Fe, Co, Ni, Mn) hazırlanmıştır [127], [128], [23]. B bölgesi metal iyonlarının yapısının, özellikle $LaMnO_3$ ve $LaFeO_3$ esaslı katalizörler için Sr katkılı perovskit merkezli olduğu bilinmektedir. Ponce vd. [23] metan oksidasyonu için $La_{1-x}Sr_xMnO_3$(x=0-0.5) oksitleri üzerinde bir çalışma yürütmüşlerdir ve Mn^{4+}'nın stabilitesinin katalitik aktivitede önemli belirleyici faktörlerden biri gibi göründüğünü göstermişlerdir. Oliva vd. [129] $La_{1-x}M_xMnO_{3+\delta}$ (M=Ce, Sr) genel formülüne sahip bazı nano-yapılandırılmış perovskit benzeri katalizörlerin fiziksel-kimyasal özelliklerini elektron paramanyetik rezonans (EPR) kullanarak araştırmışlardır. -O-Mn^{3+}-O-Mn^{4+}-O- elektron değişimi ile elektron hareketliliği arasındaki değişimin güçlü bir şekilde katkı özelliklerine bağlı olduğu bulunmuştur. Kalsiyum ayrıca La^{3+} iyonik yarıçapına benzerliği nedeniyle yüksek yapısal stabilitesi ile katalitik aktiviteyi artırabilir. Ciambelli vd. [49] metan oksidasyonu için $La_{1-x}Ca_xFeO_3$ serisini incelemiş ve ikame edilmiş örneklerin katalitik aktivitesinin, katkısız olanlardan daha fazla olmadığı belirtilmiştir. Bununla birlikte, bu konudaki literatür incelendiğinde, aksine, Pecchi vd. [130] Ca katkılı $LaFeO_3$'ün katalitik performansının Ca ikamesi ile düzeldiğini göstermişlerdir. Bu iyileşmeye, La'nın Ca tarafından kısmi ikamesi ile ilgili olan alışılmamış oksidasyon durumlarının (Fe^{4+}) neden olduğu görülmektedir. Bunların dışında seryumun (Ce) perovskit oksitlerin katalitik aktivitesini değiştirmek için yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir [127], [128], [131]. Ce'nin Mn veya kobalt bazlı perovskit oksitlerde La yerine ikame edilmesinin katalitik performansı arttırdığı belirtilmektedir [127], [128]. Alifanti vd. [132] karışık Co-Mn perovskitin genellikle iyi aktivite sergilediğini, ancak genellikle $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ (x = 0.1 ve 0.2) veya $La_{0.9}Ce_{0.1}MnO_3$'den daha düşük olduğunu göstermişlerdir. Campagnoli vd. [10] A ve/veya B pozisyonundaki katkı (doping) etkisine odaklanmışlardır. $LaFeO_3$ katalizörlerinin Ce katyonunun, artan oksijen hareketliliği nedeniyle suprafasiyal aktivitenin baskılanması nedeniyle arayüzey (intrafasiyal) aktivitesini

biraz arttırabildiği bulunmuştur. Xiang vd. [133] sol-jel yöntemiyle bir dizi $La_{1-x}Ce_xFeO_3$ (x = 0-0.5) perovskit oksit hazırlamışlardır ve XRD, BET, SEM ile karakterize etmişlerdir. $LaFeO_3$'ün performansının perovskit A bölgesine seryum eklenerek büyük ölçüde iyileştirildiğini belirtmişlerdir. Ayrıca, Zhao vd. [134] metal kobaltın (Co) ikame edilmesinin hidrojen üretim kapasitesini ve karbon oluşumuna karşı direnci hafifçe arttırdığını göstermişlerdir.

1.1.6 Katalizör Hazırlama Yöntemlerinin Etkisi

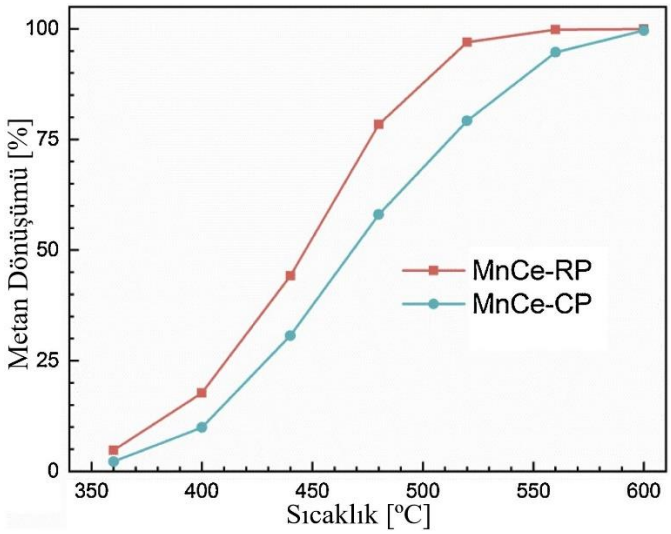
Katalizör hazırlama yöntemi, katalizörün aktivitesinin ve dayanıklılığının belirlenmesinde büyük öneme sahiptir. Önceden belirtildiği üzere; perovskit bir katalizörün katalitik aktivitesi; dayanıklılığı ve stabilitesi, morfolojisi, parçacık boyutu ve kristallik gibi önemli özellikleri ile güçlü bir şekilde ilişkilidir [135]–[138]. Tablo 1.7'de görülebileceği gibi, geçmişten günümüze perovskit oksitlerin sentezi için çeşitli stratejiler geliştirilmiştir. Uygulama alanına bağlı olarak, bu yöntemlerden biri tercih edilir. Katalitik uygulamalar için, spesifik yüzey alanı ve kristal yapı çok önemli bir rol oynar. Bu nedenle, bu malzemelerin katalitik uygulamalar için sentezi her zaman yüksek yüzey alanına sahip kristalli malzemelerin elde edilmesine odaklanmıştır. Ne yazık ki, yüksek sıcaklık reaksiyonlarında yer alan sol-jel [120], sitrat [139], katı hal reaksiyonu ve birlikte çökeltme [140], [141] polimerize olabilen kompleks 141 [142] gibi iyi bilinen yöntemler gözenek yapılarının tahrip edilmesinden ötürü daha düşük yüzey alanlarına ($<10\ m^2\ g^{-1}$) neden olur.

Tablo 1.7 Perovskit yapılı karışık metal oksitlerin sentezi için kullanılan bazı genel yöntemler [73]

Metot	**Kompozisyon**	**BET Yüzey Alanı (m^2/g)**
Seramik	$LaAMnO_3$ (A=Na, K, Rb)	<3
Mikrodalga	$LaBO_3$ (B= Cr, Co, Ni)	-
Reaktif öğütme (reactive grinding)	$LaCoFeO_3$	10-105
Birlikte çökeltme	$LaMnO_3$	15
Kompleksleştirme	$LaCoO_3$	20
Dondurarak kurutma	$La_xSr_{1-x}Ni_yCo_{1-y}O_3$	2-20
Püskürtmeli kurutma	$LaMnCuO_3$	21
Yanma	$LaBO_3$ (Cr, Mn, Fe)	18-25
Patlama	$LaBO_3$ (B=Fe, Co, Ni, Cr) $LaACoO_3$ (A=Ca, Sr, Ba, Ce)	20-35
Buharlaştırma	$LaBO_3$ (Co, Mn, Fe, Cu, Ni, Cr)	<5
Alev hidrolizi	$LaBO_3$ (Co, Mn, Fe)	<20
Bir destek üzerine dağıtma	$LaCoO_3$/ Maddenin Mobil Kompozisyonu No. 41 (MCM-41)	340

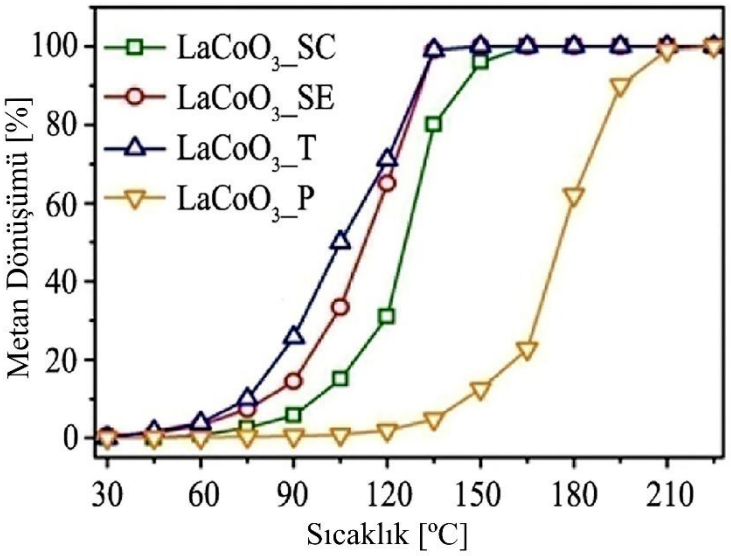
Buchneva vd. [119], alev pirolizi (FP) ve sol-jel yöntemleri ile hazırlanan bir dizi Ag katkılı $LaCoO_3$ ve $LaMnO_3$ perovskit katalizörünün karakterizasyonunu

gerçekleştirmişlerdir. Alev pirolizi yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörlerin yüksek yüzey alanına sahip iyi faz saflığı gösterdiği bildirilmiştir. Ek olarak, alev pirolizi yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin aktivitesinin, aynı nominal bileşime sahip sol-jel yöntemi ile hazırlananlardan daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Ayrıca, La'nın Ag için kısmi ikamesi, hem sol-jel hem de alev pirolizi ile hazırlanan katalizörler için önemli ölçüde daha yüksek aktivite ile sonuçlanmıştır ve katalitik performans, Ag ikame edicilerinin artmasıyla artmıştır. Yani, hazırlama yöntemindeki fark kısmi ikamedeki katalitik aktivitedeki artışı olumsuz etkilememiştir. Gözenek yapılarının tahrip olması nedeniyle ortaya çıkan yukarıda bahsedilen yüzey alanı azaltma problemi, üç boyutlu sıralı makro gözenekler (3DOM) oluşturabilen kolloidal kristal şablonlama (CCT) yöntemi ile ele alınabilir. 3DOM malzemeleri, tek dağılımlı (monodispers) silika, polimetil metakrilattan (PMMA) oluşan kolloidal kristaller tarafından hazırlanır [143], [144]. Arandiyan vd. [145], toluen oksidasyonu için [146] Pt/3DOM $Ce_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}O_2$, yüksek derecede aktif ve kararlı Au-Pd/3DOM Co_3O_4 nano katalizör ve 3DOM $InVO_4$ ve destek kromu [147], [148] sentezlemişlerdir. Bu çalışmalar metan ve toluenin yanmasında mükemmel performans göstermiştir, bu yüzden bu malzemelerin kimyasal özelliklerine olan ilgi artmıştır. Zhong vd. [149] redoks çökeltme (RP) ve birlikte çökeltme (CP) hazırlama yöntemlerinin, zayıf metan yanması için Mn-Ce katalizörlerinin fiziko-kimyasal özellikleri ve katalitik aktivitesi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Yazarlar, hacimce %1 metan, hacimce %10 oksijen, N_2 dengesi, toplam akış hızı 100 ml/dak. ve WSHV (Weight Hourly Space Velocity)= 30,000 ml/(h.g) reaksiyon koşulları altında MnCe-RP'nin 446 °C'de CO_2'ye %50 metan dönüşümü gerçekleştirdiğini, MnCe-CP'nin ise aynı dönüşümü 469 °C'de gerçekleştirdiği belirtilmiştir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3 MnCe-RP ve MnCe-CP üzerinden metan dönüşümü (Yazarların izniyle kullanılmıştır) [149]

Son zamanlarda yapılan diğer çalışmaların öneminin altını çizmek gerekir. Lee vd. [150] sert şablonlama yöntemi (hard templating), katı hal yöntemi ve sol-jel yöntemi ile hazırlanan üç farklı $LaAlO_3$ perovskit katalizörünü incelemişlerdir. Çalışmanın sonucu olarak, sol-jel yöntemiyle hazırlanan katalizörün, daha fazla kristalliği nedeniyle en yüksek kafes oksijen türüne sahip olduğunu belirtmişlerdir. Miniajluk vd. [151] sol-jel, kimyasal yanma, sprey piroliz ve solvotermal gibi 4 farklı hazırlama yöntemiyle $LaMnO_3$ ve $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ perovskitleri sentezlemişlerdir. Yazarlar, sentez yönteminin, elde edilen katalizörlerin özelliklerini ve literatürde teorik olarak bilinen aktivitelerini etkilediğini doğrulamıştır. Ayrıca, yazarlar solvotermal yöntemin zayıf metan oksidasyonu için yüksek katalitik aktiviteye yol açan nispeten daha iyi yüzey alanına izin verdiğini belirtmişlerdir. Wang vd. [152] CO oksidasyonu için farklı kompleks yapıcılar ile şablonlama (templating), birlikte çökeltme ve sol-jel yöntemi ile $LaCoO_3$ perovskit oksitler hazırlamışlardır. Sonuçları, karbon şablonlama yöntemi ile hazırlanan numunenin CO oksidasyonu için en iyi aktiviteyi gösterdiğini sunmaktadır. Aşağıdaki Şekil 1.4'de sitrik asit ($LaCoO_3$_SC) kullanılarak sol-jel yöntemiyle, bir etilen glikol/metanol karışımı ($LaCoO_3$_SE) kullanılarak sol-jel yöntemiyle, karbon-geçici yöntem ($LaCoO_3$_T) ve birlikte çökeltme yöntemiyle ($LaCoO_3$_P) hazırlanan katalizörlerin metan dönüşümleri gösterilmiştir.



Şekil 1.4 $LaCoO_3$'ten elde edilen katalizörlerin oksidasyon aktiviteleri [152]

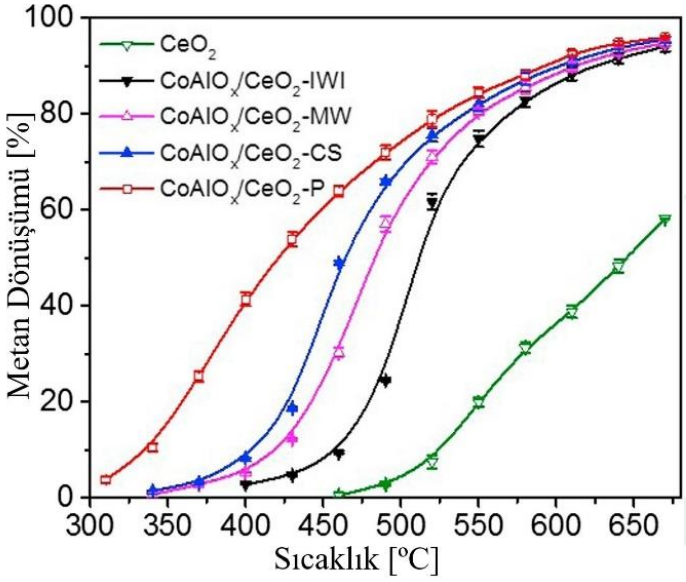
Kucharczyk vd. [153] metan yanmasında $LaFeO_3$ perovskitlerin kalsinasyon sıcaklığının etkisini araştırmışlardır. Yazarlar, metan yanmasındaki en yüksek katalitik aktivitenin, $LaFeO_3$'ün 700 °C'de kalsine edilmesiyle gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Makalelerinde kalsinasyon sıcaklığının metan dönüşümü üzerindeki etkisini açıkça gösteren bilgilere aşağıdaki Tablo 1.8'de yer verilmiştir. (Havadaki metanın konsantrasyonu %1'dir ve GHSV 5800 h^{-1}'dir).

Tablo 1.8 Metanın $LaFeO_3$ perovskit monolitik katalizörlerine light-off dönüşümü sıcaklıkları [153]

Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	**Metanın Dönüşüm Sıcaklığı Açısından Katalitik Aktivite** (°C)		
	T_{10}	T_{50}	T_{90}
650	484	600	660
700	475	577	638
750	475	595	652
750	520	608	671
800	494	589	646
850	500	602	660
650 (R)*	480	570	640
700 (R)*	465	562	623
750 (R)*	500	600	660
(R)* indirgeme işleminden sonra katalizör			

Ding vd. [154] metan oksidasyonu için $LaMnO_3$ perovskit katalizörlerini geliştirmek için etkili ve hafif bir sitrik asit yedirme/dağlama (etching) yaklaşımı kullanmışlardır. Gözenekliliğin/porozitenin iyileştirilmesi sayesinde spesifik yüzey alanının arttığını ve yanma performansının yükseldiğini vurgulamışlardır. Fan vd. [155] doyurma (impregnation) (IWI), yerinde yetiştirilen mikrodalga (MW), doyurma yanması (CS) ve plazma yöntemi (P) olmak üzere 4 farklı yöntemle metan oksidasyonu için $CoAlOx/CeO_2$ katalizörleri hazırlamışlardır. Literatürdeki diğer birçok makalede olduğu gibi, yazarlar da benzer şekilde, hazırlama yönteminin katalitik performansta hayati bir rol oynadığını

belirtmişlerdir. Çalışmaları sonucunda plazma hazırlama yönteminin metan katalitik yanmasında daha iyi aktivite gösterdiğini bulmuşlardır. Şekil 1.5, yazarların CeO_2 ve CoAlOx/CeO_2 katalizörleri üzerindeki reaksiyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak metan dönüşümlerini göstermektedir. Reaksiyon koşullarını şu şekilde belirtmişlerdir (hacimce %10 metan, hacimce %25 oksijen ve denge gazı olarak Ar, 24,000 mL $g^{-1}h^{-1}$ boşluk hızı ile). Boşluk hızı (space velocity) genellikle reaktanların akış hızı/reaktör hacmi olarak ifade edilmektedir.



Şekil 1.5 CeO_2 ve $CoAlO_x/CeO_2$ katalizörlerinin metan dönüşümü [155]

Yukarıda belirtilen hazırlama yöntemleri aşağıdaki gibi özetlenebilir [156]:

- Reaktif öğütme yöntemi, yüksek yüzey alanı nanokristal perovskit ve nanokristalin aglomeratları (Aglomerat, pigment taneciklerinin köşelerinden noktasal temaslarla birbirlerine tutunarak oluşturdukları, iç boşluklarında hava bulunan gevşek pigment topağıdır) içeren karışık oksitlerin hazırlanmasında kullanılır [157]–[159].
- Hidrotermal sentez, normal basınçta (<1 atm) ve sıcaklıkta (<100 °C) çözülmeyen malzemelerden çözücü koşullarında yüksek basınç ve sıcaklık koşullarında kristal büyümesini kolaylaştıran perovskit hazırlama yöntemidir [156]. Bu yöntem literatürde kapsamlı olarak çalışılmıştır [160]–[162].

- Çok bileşenli sistemin çökelmesine eş çökelme denir [58], [163], [164]. Bu yöntem, hızlı hazırlanması, bileşimin kolay kontrolü ve partikül büyüklüğü nedeniyle en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir [156].
- Sol-jel yöntemi, sıvı fazdan kolloidal nano parçacıkların hazırlanması için bilinen bir prosedürdür ve endüstride nano malzemelerin üretimi için sıklıkla kullanılır [72], [156], [165], [166].

Batis vd. [167] saf ve kalsiyum ikameli lantan manganit perovskitin metan yanmasında fiziko kimyasal özelliklerinin rolünü anlamak için $La_{1-x}Ca_xMnO_{3\pm y}$ ($0 \leq x \leq 1$; $-0.04 \leq y \leq 0.24$) oksitleri hazırlamışlardır. Yazarlar, aşağıda Tablo 1.9'daki gibi $La_{1-x}Ca_xMnO_{3\pm y}$ 'nin fiziko kimyasal özelliklerini bildirmişlerdir. Tablo 1.9'da gösterilen yüzey alanı değerleri, 973 K'de 24 saat kalsine edilen numuneler için elde edilenlerdir. Bu yüzey alanı değerleri yaklaşık 6 ile 17 m^2/g arasında değişmektedir. Kalsiyum ile lantan ikamesi, $x=0.6$ ikame seviyesi için yüzey alanının yaklaşık iki kat artmasına neden olmuştur. Bu sonuçlar, perovskit yapıdaki lantan ve kalsiyumun birlikte bulunmasının, yaklaşık $x=0.6$'lık bir optimum konsantrasyona ulaşılana kadar daha yüksek yüzey alanı değerleri için pozitif bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir.

Tablo 1.9 $La_{1-x}Ca_xMnO_{3\pm y}$'nin fizikokimyasal özellikleri [167]

x (miktar)	**Simetri**	**Formül**	**Mn^{4+}** (%)	**Yüzey Alanı** (m^2/g)	**Elementel kimyasal bileşim** (mol/mol Mn)		
					La	Ca	Mn
0.0	Altıgen R-3c	$LaMnO_{3.24}$	48	6.5	1.00	0	1
0.1	Altıgen R-3c	$La_{0.9}Ca_{0.1}MnO_{3.19}$	49	9.5	0.90	0.11	1
0.2	Altıgen R-3c	$La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_{3.14}$	49	10.5	0.79	0.21	1
0.3	Altıgen R-3c	$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_{3.10}$	50	9.8	0.70	0.30	1
0.4	Altıgen R-3c	$La_{0.6}Ca_{0.4}MnO_{3.06}$	51	10.0	0.58	0.39	1
0.5	Ortorombik (dik eksenli) Pbnm	$La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_{3.05}$	60	11.2	0.50	0.50	1
0.6	Ortorombik Pbnm	$La_{0.4}Ca_{0.6}MnO_{3.03}$	66	16.7	0.41	0.60	1
0.7	Ortorombik Pbnm	$La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_{3.00}$	70	14.8	0.30	0.70	1
0.8	Ortorombik Pbnm	$La_{0.2}Ca_{0.8}MnO_{2.99}$	77	11.3	0.21	0.79	1
0.9	Ortorombik Pbnm	$La_{0.1}Ca_{0.9}MnO_{2.97}$	84	12.6	0.09	0.90	1
1.0	Ortorombik Pbnm	$CaMnO_{2.96}$	92	7.4	0.00	1.00	1

Bazı perovskit sentez yöntemlerinin avantaj ve dezavantajlarının kısa bir özeti aşağıdaki Tablo 1.10'da bulunabilir.

Tablo 1.10 Bazı perovskit sentez yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları ([54], [156], [168]'den modifiye edilmiştir)

	Avantajlar	**Dezavantajlar**	**Ana Karakteristikler** 1) Partikül boyutu 2) Aglomerasyon 3) Saflık 4)Kalsinasyon sıcaklığı
Katı hal sentezi	Yüksek spesifik yüzey alanı, yüksek kristallik, yüksek verim	Kötü sinterleme özellikleri, kontrol edilemeyen partükül boyutu[160], [169]–[171]	1) >1000 nm, 2) Orta, 3) Zayıf, 4) 1100-1400 °C [172]–[175]
Reaktif öğütme	Yüksek spesifik yüzey alanı, nanokompozit hazırlanabilmesi	Aglomerasyon, demirin kirlenmesi [176], [177]	-
Hidrotermal	Yüksek kristallik, iyi partikül boyutu, düşük aglomerasyon	Uzun süreli reaksiyon süresi, sıkı basınç ve sıcaklık, pahalılık [178], [179]	1) >100 nm, 2) Düşük, 3) Çok yüksek, 4)Sonradan kalsinasyon gerektirmez [180], [160], [181], [182]
Birlikte çökeltme	Yüksek saflık, partikül boyutunun kolay kontrolü, şekil ve kompozisyon, yüksek verim, ucuzluk	Yüksek kalsinasyon sıcaklığı, sıvı ve katı atıklar, çok adımlı proses [158], [161], [164], [183]	1) >10 nm, 2) Yüksek, 3) Yüksek, 4) ~800 °C [184], [181], [183], [185]
Sol-jel	Çok yüksek kristallik, yönetilebilir moleküler düzey kompozisyon homojenliği ve dağılımı	Yüksek kalsinasyon sıcaklığı, düşük yüzey alanı, sıvı ve katı atıklar [162], [186], [187]	1) >10 nm, 2) Orta, 3) Mükemmel, 4)800-1000°C [188]–[191]

1.1.7 Kükürtün Perovskit Katalizörler Üzerindeki Etkisi ve Sonuçları

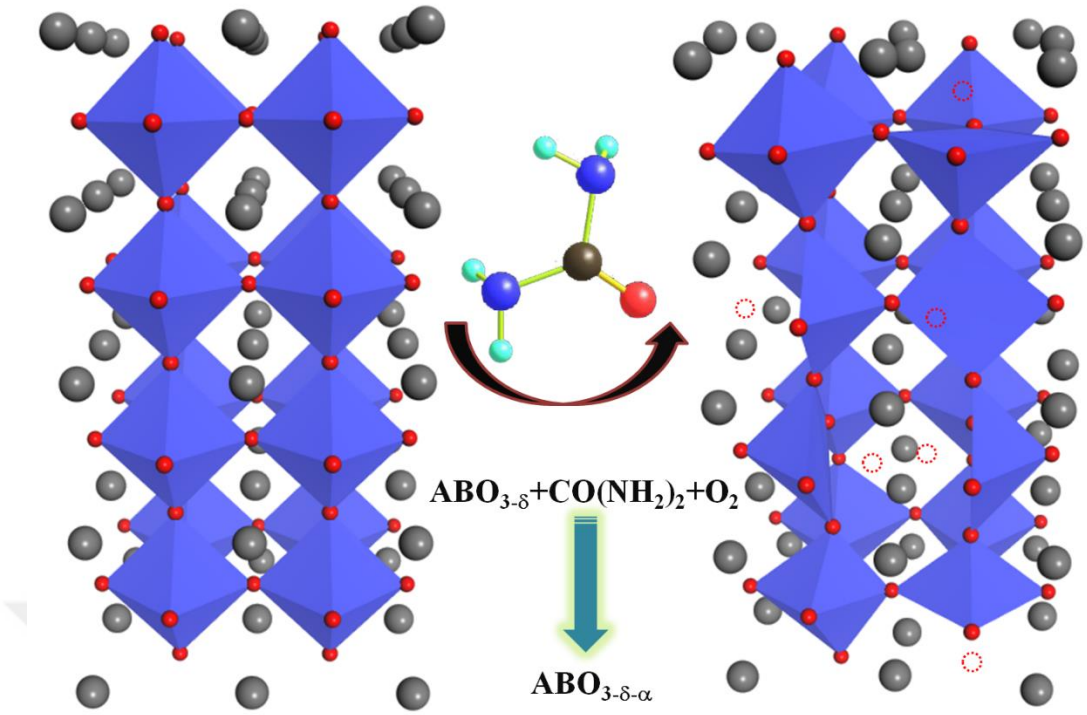
Metanın katalitik yanmasıyla ilgili en önemli zorluklardan biri, katalizör zehirlenmesine neden olan kükürt bileşiğidir [120], [192]. SO_2 ile etkileşimden kaynaklanan zehirlenme mekanizması literatürde detaylı olarak incelenmiştir. SO_2 adsorpsiyonundan sonra, sıcaklığa ve katalizör formülasyonuna bağlı olarak sülfatlar, sülfitler ve/veya sülfürler oluşturan ve aktif oksijen ile kolayca reaksiyona giren kararsız yüzeylerin oluştuğu anlaşılmaktadır [84]. Zhu vd. [193]

SO_2'nin $LaCoO_3/Al_2O_3$ film modeli katalizörü ile oksidasyon ve zehirlenme mekanizması üzerinde çalışmışlardır. $LaCoO_3$'ün perovskit yapısının sülfit nüfuzu ile tahrip edildiğini ve katalitik aktivitenin kaybına yol açan bazı yeni fazların oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca, yazarlar katalizör tabakasındaki kükürt konsantrasyonunun sıcaklık ve zamanla arttığını ve numunenin 700 °C'nin üzerindeki bir sıcaklıkta ve 9 saatten uzun bir süre zehirlendikten sonra; $LaCoO_3$ katmanındaki sülfür dağılımının homojen hale geldiğini belirtmişlerdir. Soy metallerle doping yapmanın veya geçiş metal iyonlarının kullanılmasının kükürt zehirlenmesine karşı direnci arttırdığı bilinmektedir [120], [119], [194]–[196]. Rosso vd. [197] perovskit yapısında kromun literatürdeki diğer krom içermeyen perovskitlerle karşılaştırılarak rolünü incelemişlerdir. Perovskitin SO_2'yi adsorbe ettiğini (yüzeyde tuttuğunu) ve kromun asidik yapısı nedeniyle kükürt zehirlenmesine daha dirençli hale geldiğini belirtmişlerdir. Ayrıca Rosso vd. [198] $LaMn_{1-x}Mg_xO_3$.yMgO (x=0, 0.2, 0.5; y=2, 6, 17) katalizörleri hazırlamışlardır ve katalitik aktivite üzerindeki etkisini araştırmak için yüksek sıcaklıkta metan yanmasında SO_2 varlığında test etmişlerdir. MgO'nun tüm $LaMn_{1-x}Mg_xO_3$.yMgO katalizörlerinin kükürt zehirlenmesini yavaşlattığı belirlenmiştir. Ek olarak, $LaMn_{1-x}Mg_xO_3$.17MgO katalizörleri kükürt zehirlenmesine karşı en yüksek direnci göstermiştir. Bunların bozulması, 32 gün boyunca 800 °C'de 200 ppmv (parts per million by volume) yani hacimce milyonda bir parça SO_2'ye maruz bırakıldıktan sonra belirginleşmiştir. Başka bir çalışmada Kurt vd. [199] Pd/$LaMnO_3$,$LaCoO_3$ ve Pd/$LaCoO_3$ perovskitleri incelemiş ve çeşitli yöntemlerle katalizörleri karakterize ederek analiz etmişlerdir. Perovskitin sülfatlaşmasının, yüzey sülfit/sülfat ve dökme benzeri sülfat türlerinin oluşumuna neden olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca, yazarlar $LaMnO_3$ ve $LaCoO_3$'e Pd ilavesinin sülfür adsorpsiyon potansiyelini önemli ölçüde arttırdığını belirtmiştir. Li vd. [200] sol-jel yöntemi ile hazırlanan Pd katkılı lantanit perovskit katalizörlerinin seryum eklenerek kükürt direncinin arttırılmak istendiğini belirtmişlerdir.

1.1.8 Perovskit Oksitler ve Oksijen Eksikliğinin İlişkisi

Perovskit oksitlerin katalitik özellikleri sadece metal katyonları ve spesifik yüzey alanı gibi yaygın olarak bilinen argümanlardan değil, aynı zamanda yapısal

kusurlardan ve anyon redoks kimyasından da etkilendiği bildirilmiştir [96], [201]. Oksijen boşluğu çoğu zaman metanın katalitik oksidasyonunda büyük öneme sahiptir. Kafes oksijenin hareketliliğinin iyileştirilmesi, perovskit tipi katalizör performansını iyileştirir. Falcón vd. [202] oksijeni eksik $SrFeO_{3-\sigma}$ ($0.02<\sigma<0.26$) perovskitler üzerinde çalışmışlar ve katalizörleri X-ışını, nötron tozu kırınımı, spesifik SEM, XPS vb. karakterizasyon yöntemleri ile karakterize etmişlerdir. Hazırlanan katalizörleri metan oksidasyonu açısından test etmişler ve çoğu oksijen kusurlu numune için önemli ölçüde daha yüksek bir katalitik performansın gözlendiğini göstermişlerdir. Bunun nedenini, katalizörlerin yapılarında çok sayıda oksijen boşluğu içermesine bağlamışlardır. Du vd. [203] katalizörlere oksijen kusurları ekleyerek $CaMnO_3$'ün elektro katalitik aktivitesini arttırmak için kolay bir strateji rapor etmişlerdir. Ayrıca, 0.25'e yakın δ ve 3.5'e yakın ortalama Mn değerine sahip oksijen eksikli $CaMnO_{3-\delta}$'nın en fazla oksijen azalma reaksiyonu katalitik performansını gösterdiğini belirtmişlerdir. Wang vd. [204] $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ elektronik yapısını optimize etmek için kobalt perovskit ve üre arasındaki topokimyasal reaksiyonları (katı elemanların yüzeylerinde oluşan reaksiyon) kontrol eden bir kusur mühendislik (defect engineering) yolu geliştirmişlerdir. Aşağıda Şekil 1.6'da gösterildiği gibi (kırmızı küreler oksijeni, gri olanlar La ve Sr atomlarını, kırmızı noktalı çizgileri olan beyaz küreler oksijen boşlarını ifade etmektedir). Yazarlar üreyi oksijen kusurlarının üretilmesi için indirgeyici olarak ve ayrıca hava içeren oksijeni perovskitin aşırı azaltılmasını önlemek için kullanmışlardır. García de la Cruz vd. [205] $La_{1-x}Sr_xNiO_3$ karışık oksitleri hazırlamışlardır ve metanın oksidasyonunda test etmişlerdir. Yazarlar, Sr'nin La ile oksit stokiyometrisini, Sr içeren fazları değiştirerek kısmi ikamesinin, Ni^{II}/Ni^{III} oksidasyon durumları ve yüzey boşluğu ile oksijen boşluklarının bir karışımını verdiğini açıklamışlardır.

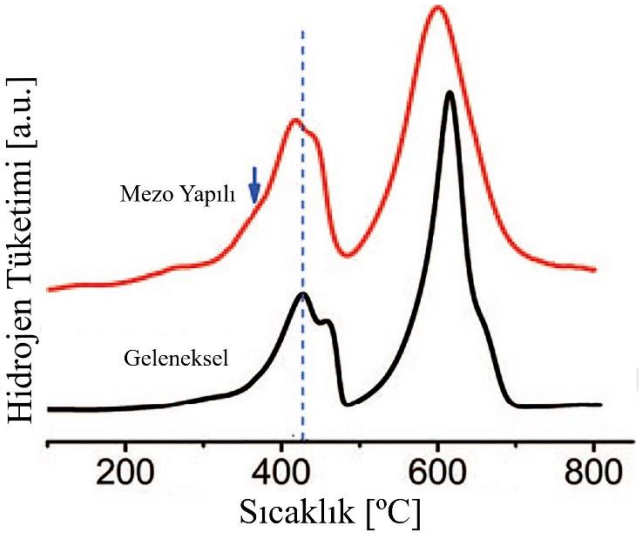


Şekil 1.6 Oksijen eksikliği olan $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ için sentetik yaklaşımın simülasyonu (Bu şekil yazarların izniyle kullanılmıştır) [204]

1.1.9 Gözenekli Perovskit Oksitler

Bilindiği gibi katalizörlerin fiziksel dokusal özellikleri genellikle yüzey alanındaki artışla ilişkilidir. Yapısal özelliklerin perovskit katalitik aktivitede çok önemli bir faktör olduğu kanıtlanmıştır. Literatürde, spesifik yüzey alanlarını optimize etmek için kendiliğinden yayılan yüksek sıcaklık sentezi [206], [207] ve solvotermal sentez [208, s.], [209] gibi sentez yolları üzerinde kapsamlı çalışmalar bulunmaktadır. Aruna vd. [210] katı oksit yakıt hücresi katot malzemelerini $Ln_{1-x}Sr_xMnO_3$ (Ln=Pr, Nd ve Sm; x=0, 0.16 ve 0.25) ile genel formülasyonlar olarak incelemişlerdir. Yanma sonuçları nadir toprak manganitlerinin yüzey alanının 13-40 m^2/g arasında olduğunu göstermiştir. Ayrıca stronsiyum ikamesinin tüm nadir toprak manganitlerinde elektriksel iletkenlik değerlerini arttırdığını gözlemlemişlerdir. Nanoteknolojideki büyük ilerleme nedeniyle, çok iyi tanımlanmış gözenekliliğe sahip malzemeler, perovskitlerin dokusal yapıları için yepyeni bir strateji sağlamıştır. Nano-döküm (nanocasting), geleneksel işlemlerle sentezlenmesi zor oksit malzemeler oluşturmak için güçlü yöntemlerden biridir [211]. Wang vd. [212] şablon olarak sipariş edilen mezo gözenekli kübik (Ia3d)

vinil silikat kullanılarak nano-döküm stratejisi ile yüksek BET yüzey alanları (96.7 $m^2 g^{-1}$) ile mezoporöz $LaCoO_3$ perovskit sentezlemişlerdir. Bu malzeme, tam metan oksidasyonunda geleneksel dökme $LaCoO_3$ perovskitden çok daha yüksek aktivite göstermiştir. Yazarların TPR profilleri aşağıda Şekil 1.7'de gösterilmektedir.



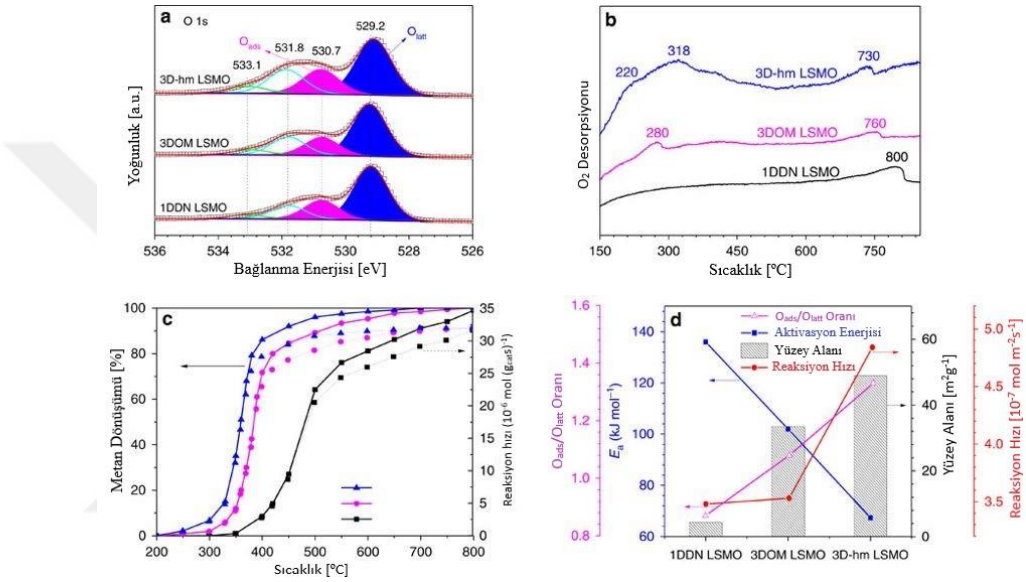
Şekil 1.7 Mezoporöz (kırmızı) ve geleneksel (siyah) $LaCoO_3$'ün sıcaklık programlı indirgeme (TPR) profilleri [212]

Zhang vd. [213] yüksek değerlikli durum (state) katyonlarının varlığının düşük sıcaklıklarda oksijenin desorpsiyonu için yararlı olduğunu ileri sürmüşlerdir. Ayrıca, yüksek değerli B katyonlarının yüksek içeriği, B katyonlarına bağlı oksijenin reaktivitesini artıracaktır. Bu nedenle, daha yüksek aktivite sağlayan yüksek yüzey alanlı mezo-gözenekli oksidin yüzeyinde daha aktif oksijen türleri ve daha aktif bölgeler ortaya çıkar. Buna rağmen, yazarlar, ilk metan reaktivite testinden sonra, gözenekli $LaCoO_3$'ün (69.5 m^2/g) yüzey alanlarında, katalitik oksidasyon sırasında partiküllerin küçük bir kısmının sinterlenmesinden kaynaklanan muhtemel hafif bir düşüş gözlemlendiğinin altını çizmişlerdir. Reaksiyonlar sırasında meydana gelen küçük dokusal bozulma, katalizörlerin gücü ile yakından ilişkili olduğu için dikkate alınmalıdır. Ayrıca, Nie vd. [214], bir sitrik asit yanması ile kombine bir sitrik asit yanmasına sahip mezo/makro gözenekli $NiO/LaNiO_3$ kompozit katalizörleri hazırlamışlardır ve sitrik asit yanma hazırlama prosedürüyle elde edilen $LaNiO_3$'ten daha yüksek bir yüzey alanı nedeniyle yüksek metan katalitik reaksiyon performansı göstermiştir. Ayrıca,

katalizör yüzeyi üzerinde NiO partiküllerinin oluşumu, C-H bağının aktivasyonu için faydalıdır, bu nedenle katalitik oksidasyonu kolaylaştırır. Mezo-gözenekli katalizörlerin iyi tanımlanmış gözenek yapısı, stabil aktiviteleri için hayati bir argümandır. Mezo-gözenekli yapının sağlamlığının sağlanması nispeten önemli bir konudur ve yakın gelecekte incelenmesi gerekmektedir. Velev vd. [215] şablon (template) olarak bir kolloid kristal kullanarak son derece düzenli, üç boyutlu birbirine bağlı silika yapıları hazırlamak için benzersiz bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu çalışmadan sonra, düzenli yapılara sahip malzemelere olan ilgi artmış ve yakın geçmişte birçok araştırmacı tarafından yoğun araştırmalar yapılmıştır [216]–[218]. Gözenek yapılarının tahrip olmasını ve ilişkili yüzey alanlarının azaltılmasını önlemek için araştırmacılar, yukarıda belirtilen kolloidal kristal şelatlama yöntemi kullanılarak üç boyutlu bir makro gözenekli (3DOM) yapı katalizörünün oluşturulabileceğini önermişlerdir. Wang vd. [219] altıgen mezo-yapılandırılmış nanopartiküller vermek üzere gözenekli bir $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ (LSMO) perovskit katalizörünün sıralı sekansının (sequence) sökülmesinin, katalitik metan yanması için daha aktif olan yeni bir kristal faset ürettiğini göstermişlerdir. Yazarlar ayrıca, altıgen yapı taşlarının bir yapısı ile parçalanma işleminin retrospektif işlemine benzer şekilde, üç boyutlu sıralı makro gözenekli (3DOM) yapıların kontrollü bir şekilde toplanabileceğini belirtmişlerdir. Son olarak, yazarlar hekzapod (altı bacaklı) şeklindeki perovskit katalizörünün mükemmel düşük sıcaklıkta metan reaksiyon aktivitesi gösterdiğini belirtmişlerdir. Yazarın sonuçları (BET yüzey alanları, oksijen türlerinin oranları, katalitik aktiviteler, spesifik reaksiyon hızları ve 1D gözeneksiz (1DDN), 3DOM ve hekzapod şekilli nanopartiküllerin (3D-hm LSMO) örneklerinin görünür aktivasyon enerjisi (Ea)) Tablo 1.11 ve Şekil 1.8'de ((a) O 1s XPS spektrumları, (b) O_2-TPD profilleri, (c) 1DDN, 3DOM ve 3d-hm LSMO numuneleri için metan yanma aktiviteleri ve (d) aktivasyon enerjisi ve reaksiyon hızının yüzey oksijen bileşimi ile ilişkisi (adsorbe edilmiş oksijen (Oads)/Olatt oranı) ve LSMO örnekleri için BET yüzey alanı.) özetlenmiştir.

Tablo 1.11 BET yüzey alanları, oksijen türlerinin oranları, katalitik aktiviteler, spesifik reaksiyon hızları ve aktivasyon enerjisi (Ea) [219]

Katalizör	BET Yüzey Alanı (m^2/g)	Mn^{4+}/Mn^{3+} molar oran	Metan Yanma Aktivitesi (°C)			375 °C'de spesifik reaksiyon oranı		Ea (kJ/mol)
			$T_{10\%}$	$T_{50\%}$	$T_{90\%}$	r_a $(molg_{cat}^{-1}\ s^{-1})$	$r'_{a(mol\ m^{-2}/s)}$	
1DDN LSMO	4.32	1.13	402	480	690	1.50 x 10-6	3.48 x 10-7	136
3DOM LSMO	33.5	1.44	342	385	510	1.18 x 10-5	3.53 x10-7	102
3D-hm LSMO	48.9	1.51	310	360	438	2.36 x 10-5	4.84 x 10-7	67.3



Şekil 1.8 LSMO katalizörlerine göre oksijen türleri analizi ve katalitik performanslar

3DOM perovskit esaslı katalizörlerin katalitik aktivitesini arttırmak için, yüksek yüzey alanlı 3DOM perovskit çerçevesinde desteklenen yüksek oranda dağılmış asil metal nanoparçacıkları başarıyla üretilmiştir. Bu katalizörlerin metan yanması için süper katalitik performans sergilediği bildirilmiştir [3], [146], [220]–[222]. Arandiyan vd. [220] dimetoksi tetraetilen glikol destekli gaz köpürme indirgeme ile 3DOM $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ 'ün yüksek yüzey alanı üzerinde desteklenen yüksek oranda dağılmış Ag nanoparçacıkları üretmişlerdir. Ayrıca yazarlar, bu gözenekli malzemelerin metan yanması için süper katalitik performans gösterdiğini belirtmişlerdir.

1.1.10 Nanoyapılı Perovskit Oksit Katalizörleri

Nanoyapılı perovskit katalizörlerinin morfolojisinin katalitik performans üzerinde büyük etkisi vardır. Perovskit oksit bazlı katalizörlerin ince hazırlanmış mezo-gözenekli ve makro-gözenekli yapıları, katalitik oksidasyon performansını arttıran çok hızlı ve büyük miktarda gaz difüzyonuna izin verir. Yapılandırılmış nano dizi perovskit katalizörleri, dizi yapılarının sıralı makro gözenekli kanalları nedeniyle etkili bir gaz difüzyonu ve katalitik oksidasyon da sağlayabilir [22]. Geleneksel partikül formundaki perovskit esaslı monolit katalizörleri, düzensiz gözenek yapıları, spesifik olmayan aktif bölgeleri ve kötü ıslak kaplama (washcoat) adhezyonları nedeniyle düşük sıcaklıklarda güvenli katalitik reaksiyona sahiptir. Nano seri perovskit katalizörlerinin bu sorunların üstesinden geleceği öngörülmektedir. Guo vd. [223] çıplak monolitik yapıları ultra verimli, termal olarak kararlı, fiziksel ve kimyasal olarak iyi tanımlanmış nano-yapı dizileriyle tam olarak birleştirerek değerli metal ve metal oksitlerin kullanımını 10-40 kat azalttığını belirtmişlerdir. Nano-dizi katalizörlerin ve geleneksel nano-toz katalizörlerin şematik taşıma modeli Şekil 1.9'da gösterilmektedir.



Şekil 1.9 Nano dizi katalizörleri ve geleneksel nano toz katalizörlerinin diyagramatik bir taşıma modeli [223]

İyi tanımlanmış yapısal ve jeomorfolojik şekiller sadece daha aktif bölgeler ve gelişmiş malzeme kullanım verimliliği sağlamaz, aynı zamanda heterojen

reaksiyonların etkinliğini önemli ölçüde arttıran çok daha kısa bir difüzyon uzunluğunu ve gaz-katı etkileşimi için daha doğrudan bir yolu desteklerler [223]. Guo vd. [224] hidrotermal sentez ve radyo frekansı (RF) magnetron püskürtme yönteminde dizilmiş TiO_2/(La, Sr) MnO_3 kompozit nanorod dizi katalizörleri, Si ve cam substratları başarıyla üretmişlerdir. Katalizörleri elektron mikroskopisi, EDS, XRD ve BET yöntemleriyle karakterize etmişlerdir. TiO_2/(La, Sr) MnO_3 kompozit nanorod katalizörünün çevresel uygulamalar için umut verici bir nanokatalizör olduğu gösterilmiştir. Wang vd. [225, s.] kolloidal biriktirme sentezi ile birleştirilmiş bir hidrotermal strateji ile üç boyutlu (3-D) bal peteği kordiyerit substratlarında çekirdek kabuğu nanorod dizilerini yükseltmek için ZnO/perovskit ($LaBO_3$, B = Mn, Co, Ni) kullanmışlardır. Geleneksel yıkama kaplı (washcoat) perovskit katalizörlerine kıyasla, benzer bir $LaMnO_3$ yüküne (4.3 mg) sahip toz kaplı perovskit katalizöre göre 25 °C'nin altında propan oksidasyonu için geliştirilen bir katalitik performans gözlenmiştir. La bazlı perovskit nano partiküllerinde iyi dağılım, boyut kontrolü ve bunların ZnO nanorod dizi desteğiyle ara yüzü, katalitik performansın artmasına katkıda bulunabileceği belirtilmiştir. Yazarlar ayrıca çalışmalarının düşük sıcaklıklı hidrokarbon oksidasyonu için geliştirilmiş katalitik performansa sahip yeni bir Pt grubu metal (PGM) serbest katalizör sağlayabileceğini belirtmektedir. Kısaca, dağılmış perovskit nano parçacıkları, çekirdek kabuğu ZnO/perovskit kompozitlerini elde etmek için substratlara köklenen büyük ölçekli ZnO nanorod dizileri üzerinde homojen olarak kaplanmıştır.

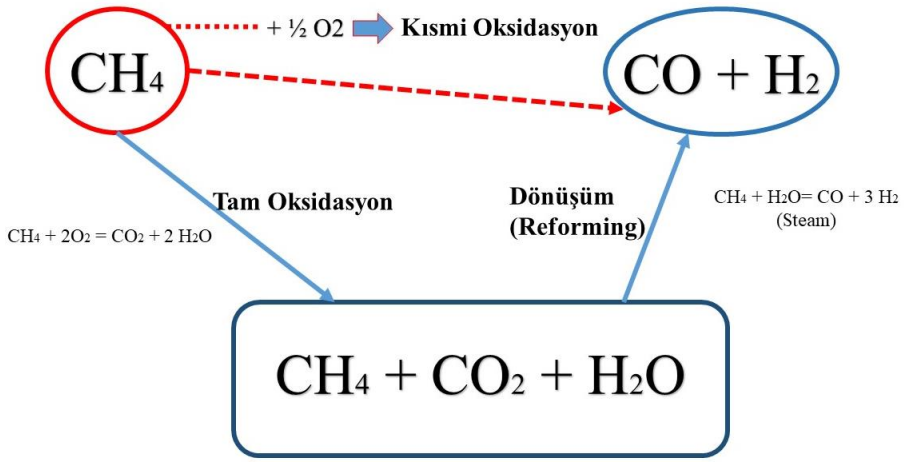
1.1.11 Metanın Sentez Gaza Kısmi Oksidasyonundaki Gelişmeler

Doğal gaz, ticari hidrojen ve sentez gazı veya hidrojen ve karbon monoksit karışımı olan sentez gazı üretmek için en yaygın olarak kullanılan ham maddelerden biridir [226]. Doğal gaz, pazarın kullanım alanlarından uzak bir konumda bulunduğundan, doğal gaz arzının kolaylaştırılması için önce Fischer-Tropsch sentezi ile sıvı hidrokarbonlara dönüştürülen sentez gazına (syngas) dönüştürülür. Fosil yakıtlardan veya yenilenebilir kaynaklardan hidrojen ve syngas üretmek için farklı reform süreçleri vardır. Nikolaidis ve Poullikkas [227], fosil yakıtlar ve yenilenebilir kaynaklar dikkate alındığında en çok kullanılan

hidrojen üretim yöntemlerini gösteren kapsamlı bir karşılaştırmalı çalışma yürütmüşlerdir. Bu yöntemlerin büyük kısmı şu şekilde gösterilebilir: buhar reform yöntemi, kısmi oksidasyon yöntemi ve fosil yakıtlar için ototermal reform (dönüşüm) yöntemi. Benzer şekilde, termokimyasal işlemler ve biyolojik işlemler gibi biyokütle prosesi ve elektroliz, termoliz ve foto elektroliz gibi su ayırma yöntemleri örneklendirilebilir. Ayrıca literatürde hidrojen üretim yöntemlerinin genel değerlendirilmesi ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır [228]–[232]. Ancak bu bölümde metan kısmi oksidasyonu incelenmiştir. Literatürde katalitik metan kısmi oksidasyonu ile ilgili ilk çalışmaların 1929 yılında Liander [233], 1933 yılında Padovani ve Franchetti [234] ve ardından 1946'da Prettre vd. [235] tarafından çalışıldığı anlaşılmaktadır. Metanın kısmi oksidasyonunun termodinamik temsili Şekil 1.10'da görülebilir. Metanın bir aşamalı reaksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Denklem 1.1):

$$CH_4 + {}^1/_2\, O_2 \rightarrow CO + 2H_2 \;\; \Delta H_r = -36 \;\; kJ/mol \qquad (1.1)$$

Yıllar önce Texaco ve Shell tarafından geliştirilen katalitik olmayan kısmi oksidasyon süreci de vardır [236]. Bu yaklaşım, yüksek sıcaklık ve basınçlarda yüksek sentez gazı verimliliği sağlamıştır. Homojen süreçlerde, aşırı sıcaklıklar, uzun kalma süresi ve aşırı kok oluşumu reaksiyonun kontrol edilebilirliğini azaltır [237]. Pt, Rh, Ir ve Pd, metanın kısmi oksidasyonunda sıklıkla değerli (asil) metaller olarak kullanılır. Ni ve Co katalizörleri de asil olmayan metaller olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Literatürde metanın kısmi oksidasyonuyla ilgili birçok çalışma vardır. Çalışmalar ayrıntılı olarak incelendiğinde, birçok çalışmanın reaksiyon mekanizmasına odaklandığı açıkça görülmektedir [238]–[241]. Ayrıca reaktör konfigürasyonu [242]–[244], reaktör simülasyonu [245]–[249] ve farklı katalizör sentezleri [250]–[256] konularıyla ilgili çalışmalar mevcuttur.



Şekil 1.10 Metanın kısmi oksidasyonunun termodinamik gösterimi ([241]'den uyarlanmıştır)

Chu vd. [257] katalizörün hazırlanması, karakterizasyonu ve reaktivitesi göz önüne alınarak metanın kısmi oksidasyonunda NiO/baryum hegzaalüminat üzerinde bir çalışma gerçekleştirmiştir. Yazarlar 850 °C'de %95 metan dönüşümü ve %98 CO seçiciliğinin meydana geldiğini belirtmişlerdir. Çalışmadaki Ni katalizörünün yüzey alanının 15 m^2/g'nin üzerinde olduğu ve hatta akış aktivitesi ve katalizörün seçiciliğinin 100 saatlik bir süre sonra bile değişmediği belirtilmiştir. Torniainen vd. [258] bir ototermal akış reaktöründe Rh, Pt, Ir, Pd, Pd-La_2O_3, Fe, Co, Re, Ru, Ni gibi desteklenen katalizörlere sahip Al_2O_3 monolitleri üzerinde metan katalitik oksidasyonu üzerinde çalışmışlardır. Sonuçlarında Rh'nin sentez gazı reaksiyonu için daha uygun olduğu, Pt'nin ise olefinlerin üretimi için en iyi olduğu belirtilmektedir. Sadykov vd. [259] derleme çalışmalarında hidrokarbonların sentez gaza seçici oksidasyonunu dikkate alarak monolit katalizörlerin tasarımına ve temel parametrelerine odaklanmışlardır. Schwiedernoch vd. [260] Rh/alümina katalizörü ile katalitik monolitler üzerinde deneysel ve sayısal bir çalışma gerçekleştirmiştir. Yazarlar, katalitik yanma monolitlerindeki geçici işlemlerin simülasyon kodu için Detchem monolit kodunu kullanmışlardır.

1.1.11.1 Metan Kısmi Oksidasyonunda Sentez Gazı (Syngas) Sentezlemek için Perovskit Katalizörleri

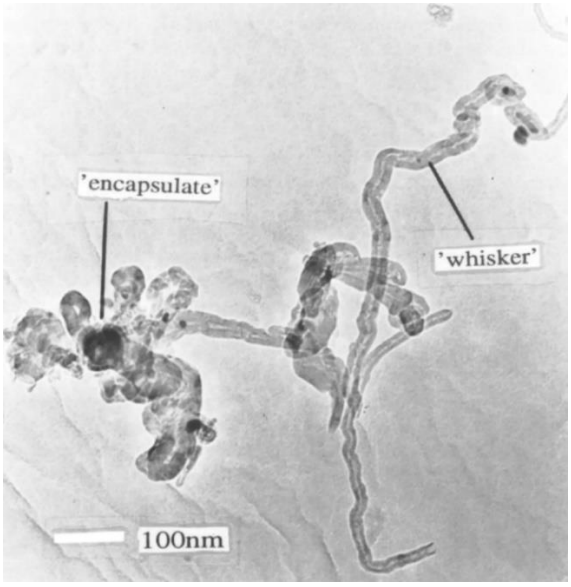
Metan kısmi oksidasyonunda üç ana katalizör tipinin sentez gazına yönelik kullanımının yoğunlaştığı görülmektedir. Bunlar desteklenen Ni, Co veya Fe katalizörleri formundadır. Desteklenen soy metal katalizörler ve geçiş metali karbür katalizörleri de sıklıkla kullanılmaktadır. 1990 yılında Ashcroft vd. [261] lantanit rutenyum oksitler, saf RuO_2 ve Al_2O_3 üzerinde desteklenen Ru katalizörlerini 1050 K ve 1 atm'de test etmişlerdir. Yazarlar metan dönüşüm düzeylerini %90'dan fazla ve sentez gazı seçiciliğini %94-99 aralığında bildirmişlerdir. Vernon vd. [262] farklı koşullar altında metanın kısmi oksidasyonunu bir dizi geçiş metali katalizörü üzerinde denemişlerdir. Alümina üzerinde desteklenen veya karışık metal oksit öncüllerinde bulunan Ni, Ru, Rh, Pd, Ir ve Pt metallerin sistemi dengeye getirebileceği belirtilmiştir. Dissanayake vd. [250] ağırlıkça %25 Ni/Al_2O_3 ile bir çalışma gerçekleştirmiş ve ön kalsine katalizör yatağının üç farklı bölgeden oluştuğunu ortaya koymuştur. Birincisi, metan/O_2/He besleme karışımıyla temas ettirilerek metanın CO_2 ve H_2O'ya tamamen oksidasyonu için sadece ılımlı aktiviteye sahip $NiAl_2O_4$'tür. İkinci bölge NiO'dur ki burada metanın CO_2'ye tamamen oksidasyonu meydana gelir ve bu da yatağın bu kısmında bir ekzotermik reaksiyon ile sonuçlanır. İkinci bölgede oksijenin tamamen tüketilmesinin bir sonucu olarak, katalizör yatağının üçüncü kısmı azaltılmış bir faz Ni/Al_2O_3'ten oluşur. Vermeiren vd. [263] H-Y zeolitlerinde desteklenen Ni'yi ilk inceleyen ve metanın oksi reform reaksiyonu ile ilgili olarak Al_2O_3, SiO_2, SiO_2-$A1_2O_3$ ve SiO_2-ZrO_2 'de desteklenen Ni (ağırlıkça %1 ve %5) ile karşılaştırmışlardır. H-Y zeolit üzerindeki Ni, ağırlıkça %5 Ni içeren diğer katalizöre kıyasla CO'ya biraz daha düşük seçicilik vermiştir. Hickman ve Schmidt [264], 10^{-4} ila 1^{-2} saniye arasındaki sürelerde Pt ve Pt-Rh kaplı monolitlerde atmosfer basıncında havadaki katalitik metan kısmi oksidasyonu ile H_2 ve CO üretimini incelemişlerdir. Choudhary vd. [265] öncü çalışmalarında, CoO-nadir toprak oksit katalizörlerinin (özellikle CoO-Yb_2O_3), 700 °C'nin altındaki düşük sıcaklıklarda ve 300 °C'ye kadar düşük sıcaklıklarda çok yüksek verimlilikle metan kısmi oksidasyonu ile CO'ya ve H_2'de yüksek aktivite ve seçicilik sergilediği gösterilmiştir. Benzer şekilde başka bir makalede Choudhary vd. [266] farklı

molar oranlara (Co/Mg = 1-10) sahip azaltılmış CoO-MgO katalizörleri hazırlamışlardır ve metanın kısmi oksidasyonunda yüksek aktivite ve seçicilik yaptığını göstermişlerdir. Ayrıca Choudhary vd. [267] lantanit oksitler üzerinde desteklenen Ni üzerinde bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. NiO'nun oluşturduğu aktif bölgelerin azaldığını ve reaksiyonun 810-830 K civarında başladığını gözlemlemişlerdir. Bazı katalizörlerde ($NiO-Gd_2O_3$, $NiO-Tb_4O_7$ ve $NiO-Dy_2O_3$) karbon birikiminin hızla ilerlediğini tespit etmişlerdir. Ayrıca yazarların katalizörün metan aktivasyonu ile indirgenmesinin ve nihayetinde indirgeme derecesinin katalizör aktivitesini ve seçiciliğini düzenleyen önemli bir faktör olduğu ileri sürülmüştür. Ayrıca, asil metaller kullanılarak yapılan öncü metanın kısmi oksidasyonu çalışmalarına da yer vermek gerekmektedir. Literatürde metan kısmi oksidasyonunun simülasyonu üzerine yapılan ilk çalışmalardan biri Hickman ve Schmidt [268] tarafından gerçekleştirilmiştir. 19 majör adsorpsiyon, desorpsiyon ve yüzey aşaması kullanılarak simüle edilen yüksek Pt ve Rh yükleri ile kaplı alümina köpük monolitleri üzerinde çalışmalarını yürütmüşlerdir. Hickman ve Schmidt [269] 'in bir başka makalesinde, daha fazla H_2 ve daha az H_2O ürettiği için Rh'nin Pt'den önemli ölçüde daha iyi olduğu belirtilmektedir. de C. Roseno vd. [270] Pechini'nin yöntemi olarak da bilinen polimerize kompleks yol ile perovskit tipi karışık oksitler $LaCrO_3$, $La_{0.95}Sr_{0.05}CrO_3$ ve $Nd_{0.95}CrO_3$ hazırlamışlardır. Yazarlar stokiyometri dışı ve A bölgesinin doğasının metan kısmi oksidasyonunun katalitik özellikleri üzerindeki etkisini değerlendirmeyi amaçlamışlardır. XRD analizleri, perovskitin kristal yapısında hiçbir değişiklik gözlenmediğini göstermiştir. Fonseca vd. [226] perovskit türevli lantan destekli katalizörler üzerinde metan kısmi oksidasyonu (POM) üzerinde bir çalışma yürütmüşlerdir. Hem titanyumun hem de demirin kobalt azaltımını kolaylaştırmak ve daha aktif ve kararlı katalizörler üretmek için yararlı olduğunu bulmuşlardır. Reaksiyonun sonunda, kobalt esaslı perovskitten ($LaCoO_3/TiO_2$) türetilen katalizörün en aktif ve seçici olduğunu belirtmişlerdir. Costa vd. [271] metan kısmi oksidasyonunda uygulanan Ni, La, Nb bazlı katalizörler üzerinde çalışmışlardır. Yazarlar, uzun süreli katalitik testlerin, $LaNiO_3$'e niyobyum ilavesinin, daha büyük bir nikel yüzey alanı ile ilişkili olarak Ni ağırlığı başına metan dönüşümünü arttırdığını göstermiştir. Duan vd. [272] nano-döküm

(nanocasting) yöntemiyle mezo gözenekli $LaNiO_3$ perovskit sentezlemişlerdir. Yazarlar, $LaNiO_3$ yapısının geleneksel muadillerine göre üstün katalitik performans ve daha az karbon birikimi gösterdiğine dikkat çekmişlerdir.

1.1.11.2 Metan Kısmi Oksidasyonunda Nikel Katalizörleri

Genellikle, metanın kısmi oksidasyonu yoluyla sentez gazı üretimi için aktif bileşenin nikel (Ni) olduğu kabul edilmiştir. Choudhary vd. [265]–[267], [273]–[278] 1990'larda nikel ile ilgili çok fazla araştırma yapmışlardır. Bununla birlikte, sentez gazı üretilirken, maalesef karbon birikimi meydana gelir. Karbon birikimini azaltmak için desteği modifiye etmek ve doğrudan katalizör ömrünü uzatan desteğin stabilitesini daha da arttırmak için çok fazla çalışma yapılmıştır. Bengaard vd. [279] ve Christensen vd.'nin [280] yaptıkları çalışmalar karbon oluşumunun Ni katalizörlerindeki yapıya duyarlı olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, bilimsel çalışmalar tipik olarak kristalit boyutlarını küçültme ve sinterlemeye karşı stabilize etme üzerinde yoğunlaşmaktadır. Bu çalışmaların modifikasyonları incelendiğinde, farklı öncüllerin ve ön işlemlerin kullanıldığı, metal veya oksit promotörlerin eklendiği görülmektedir. Karbon oluşumu iki farklı tipte Ni katalizör üzerinde kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır [281]–[283]. Bu formlar Şekil 1.11'de mikrograf ile Claridge vd. [284] tarafından 1993 yılında gösterilmiştir.



Şekil 1.11 Ni katalizörün yüzeyinde karbon birikiminin kapsülleyici ve bıyık biçimlerini gösteren mikrograf [284]

Demicheli vd. [282] Ni/Al2O_3-CaO buhar reform katalizörü üzerindeki, atmosferik basınçta ve 838-938 K sıcaklık aralığında N_2 ile seyreltilmiş CH_4-H_2 karışımlarından karbon oluşumu kinetiklerini araştırmışlardır. Nichio vd. [285] $Ni(NO_3)_2$ ve Ni-asetilasetonattan hazırlanan Ni/a-Al_2O_3 katalizörlerini incelemişlerdir. Yazarlar başlangıçta hemen hemen aynı aktivitelerin ve seçiciliklerin gözlemlendiğini ancak stabilite ve sinterlemenin karbon oluşumu açısından önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, nitrat öncüsünden hazırlanan katalizör üzerinde hem filamentli hem de kapsüllenmiş karbon görülmüştür. Öte yandan, organik öncü maddeden hazırlanan katalizörde karbon oluşumunun gözlenmediğini ancak önemli ölçüde sinterleme meydana geldiğini ve bazı Ni partiküllerinin destek ile temasını kaybettiğini belirtmişlerdir. Zhang vd. [286] metan kısmi oksidasyonu için a-Al_2O_3 üzerinde desteklenen bir kızdırma deşarj plazma tekniği ile aktive edilmiş Ni bazlı katalizörler üzerinde çalışmışlardır. 850 °C'de %98.2 metan dönüşümü ve %97.3 hidrojen ve %96.5 karbon monoksit seçiciliği elde edilmiştir. Sonuç olarak yazarlar, plazma ile aktifleştirilmiş katalizörlerin, termal olarak aktifleştirilmiş katalizörlerden daha yüksek H_2 ve CO seçiciliğiyle daha aktif ve stabil olabileceğini belirtmişlerdir.

1.1.11.3 Metan Kısmi Oksidasyonunda Kobalt Katalizörleri

Wang ve Ruckenstein [287] ve Slagtern vd. [288], Co/Al_2O_3 üzerindeki metan kısmi oksidasyonunun tipik olarak indirgenmiş katalizör üzerinde neredeyse dengeye neden olduğunu bildirmişlerdir. Bununla birlikte, sıcaklığı düşürürken, nikel ile karşılaştırıldığında daha yüksek sıcaklıklarda devre dışı kaldığı belirtilmiştir [288]. Wang ve Ruckenstein [287], katalizör öncüsünün katalitik aktivite üzerindeki etkisi üzerinde çalışmışlardır. Bu nedenle, kalsinasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak γ-Al_2O_3 destekli Co (ağırlıkça %24) katalizörlerin yapısını, indirgenebilirliğini ve reaksiyon davranışını araştırmışlardır. Choudhary vd. [266], azaltılmış CoO-MgO'nun (Co/Mg = 1-10) yüksek dönüşüm ve sentez gazı seçiciliği gösterdiğini, saf MgO'nun aktif olmadığını ve saf CoO'nun kararlı hale gelmediğini ve çoğunlukla CO_2 ve H_2O elde ettiğini tespit etmişlerdir. Benzer şekilde Sokolovskii vd. [289], CoO-MgO-Al_2O_3'ün mükemmel performans ve yüksek stabilite sergilediğini bildirmişlerdir.

Öte yandan, Chang ve Heinemann [290], POM koşullarında yüksek Co (> 28 ağırlık) yükü olan Co/MgO sıcaklığının, önceki çalışmalara kıyasla nispeten yüksek (1200-1300 °C) olduğunu bildirmişlerdir. Ruckenstein ve Wang [291], azaltılmış Co/MgO üzerinde kombine oksidasyon ve kuru reformu incelemişlerdir. Co/CaO ve Co/SiO_2 ile karşılaştırmışlardır. Yazarlar, Co/CaO ve Co/SiO_2'nin sentez gazı vermediğini ancak Co/MgO üzerindeki reaksiyonun H_2 ve CO'ya %94-95 seçiciliği ile 110 saat boyunca herhangi bir deaktivasyon olmadan devam ettiğini belirtmişlerdir. Daha sonra, Wang ve Ruckenstein [292], CaO, BaO ve SrO arasında bir destek olarak sadece MgO'nun uygun olduğunu kanıtlamışlardır. Ayrıca, MgO destekli Co katalizörlerin reaksiyon davranışı kalsinasyon sıcaklığı ve Co yüklemesinden önemli ölçüde etkilenmiştir. 800 °C'de önceden kalibre edilmiş ağırlıkça %24 Co/MgO katalizörü, yüksek ve stabil bir aktivite sağlamıştır; yüksek sıcaklıklarda ön kalsine edilmiş olanlar daha düşük kararlı aktivite ve düşük sıcaklıklarda ön kalsine edilmiş olanlar daha düşük kararlılık sağlamıştır. Farklı desteklere veya karışık oksitlere sahip çok sayıda Ni ve Co katalizörü, geçmişten günümüze Tablo 1.12'de derlenmiştir.

Tablo 1.12 Metan kısmi oksidasyonunda Nikel, Kobalt katalizörleri ile ilgili literatür çalışmalarının kapsamlı derlenmesi

Katalizör	**Destek veya karışık oksitlenmiş**	**Referanslar**
Ni	Al_2O_3	[262], [250], [284], [293], [285], [294]–[317]
Ni	La_2O_3	[267], [318], [319], [320, s. 3], [294], [321]–[333]
Ni	TiO_2	[278], [334]–[337], [326], [338, s. 2], [339], [340]
Ni	ZrO_2	[277], [334], [324], [325], [307], [341]–[345], [346, s. 2], [347]–[351]
Ni	SiO_2	[298], [299], [352]–[365]
Ni	CaO	[276], [366], [367]
Ni	CeO_2	[252], [255], [267], [307], [334], [341], [344], [366], [368]–[371]
Ni	MgO	[327], [366], [372]–[374]
Ni	La_2O_3/ Al_2O_3	[288], [294], [320, s. 3], [375]–[380]
Ni	Al_2O_3-MgO	[381]–[384]
Co	Al_2O_3	[385], [386], [287], [387]
Co	La_2O_3	[324], [326]
Co	MgO	[266], [290], [291], [388]–[390]
Co	TiO_2	[391]–[395]
Co	MgO-Al_2O_3	[289], [396]
Co	CaO	[291], [292]

Nikel ve kobalt dışında, diğer asil olmayan sistemler de literatürde incelenmiştir. Bunlardan bazıları şöyle sıralanabilir: Cu [256], [321], [397]–[399], Fe [288], [400]–[402], Re [403], mayenit [404]. Bunların dışında, iridyum [284], [335], [405]–[407], paladyum [247], [408]–[411], platinyum [238], [412]–[419] , rodyum [239], [420]–[432], rutenyum [433]–[439] dâhil olmak üzere çeşitli geçiş metalleri de incelenmiştir.

1.1.11.4 Bazı Perovskitlerin Performans Sonuçları

Soy metallerin eklenmesi de dâhil olmak üzere birçok katalizörün (çoğunlukla nanoyapılı perovskitler) performansları tablo haline getirilmiştir. Metanın katalitik yanmasında, La, Ce, Sr, Mn, Co, Ca, Ni ve Fe'nin oldukça sık kullanıldığı gözlenmiştir. Bazı perovskit oksit katalizörleri ve metan oksidasyonu için katalitik performanslar Tablo 1.13'de özetlenmiştir [22].

Tablo 1.13 Bazı perovskit katalizörlerin metan dönüşüm performansları [22]

Katalizör	**Yapı Tipi**	**Metan Yanması**	
		$T_{50\%}$	$T_{90\%}$
$La_{0.9}Sr_{0.1}NiO_{3-\delta}$ [205]	Nano yapılı	-	-
$LaMn_{0.9}Al_{0.1}O_{3+\delta}$ [440]	Nano yapılı	523	-
$La_{1.9}Sr_{0.1}NiAlO_6$ [441]	Nano yapılı	501.1	602.9
$La_{0.7}Ce_{0.3}FeO_3$ [133]	Nano yapılı	-	510
Pd/3DOM $LaMnAl_{11}O_{19}$ [221]	3D makro gözenekli	308	343
Ag/3DOM $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$[220], [222]	3D makro gözenekli	454	524
Au-Pd/3DOM $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ [442]	3D makro gözenekli	314	336
$La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ [443]	3D makro gözenekli	566	661
$LaCoO_3$[212]	Mezo gözenekli	470	-
3D hexapod $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ [219]	Mezo gözenekli	340	638
$SrFeO_{2.74}$ [202]	Nanopartiküller	-	-
$Ca(Mn_{0.6}Ti_{0.4})O_{3-\delta}$ [444]	Nanopartiküller	585	-
$LaFeAl_{11}O_{19}$ [445]	Nanopartiküller	630	700
$La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ [446]	Nanopartiküller	365	-
$La_{0.8}Eu_{0.2}MnO_{3.11}$ [76]	Nanopartiküller	-	-
$Co_{0.95}Zr_{0.05}Cr_2O_4$ [447]	Nanopartiküller	376	448

Tablo 1.13 Metan yanması için bazı perovskit katalizörlerin performansları [22] (devamı)

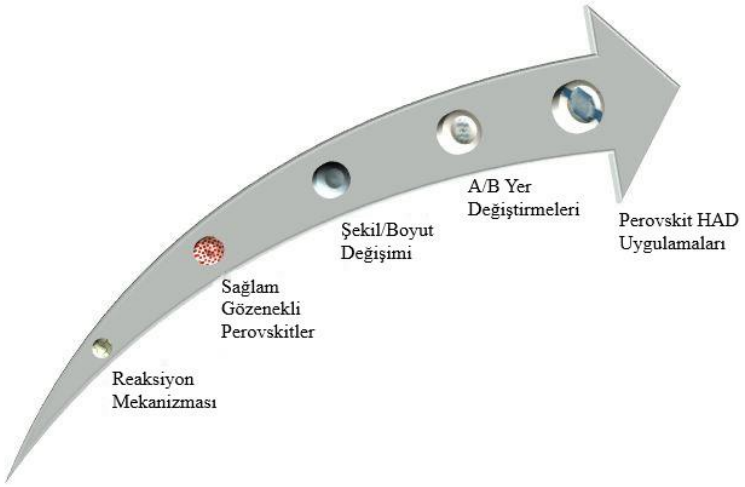
$LaSrCuO_4$ [448]	Nanorodlar	660	667
$La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ [449]	Nanoteller	461	702
$La_3Mn_2O_{7+\delta}$ [450]	Nano levhalar	439	507
$La_{0.7}Ce_{0.3}CoO_3$ [451]	Makro/Mezo gözenekli	479	555
$NiO/LaNiO_3$ [214]	Mezo/Makro gözenekli	485	-
$SmFeO_3$ [452]	-	831	914
$NdFeO_3$ [452]	-	829	927
$LaFe_{0.9}Mg_{0.1}O_3$ [452]	-	820	901

Katalizör	**İçerik (%)**	**Katalitik Aktivite (°C)**		
		$T_{50\%}$	$T_{90\%}$	$T_{100\%}$
Au/Co_3O_4 [453]	0.18 Au	317	370	420
Au/Co_3O_4 [453]	1.91 Au	314	369	418
Pt/Co_3O_4 [453]	0.21 Pt	312	358	400
Pt/Co_3O_4 [453]	1.96 Pt	308	348	385

1.1.12 Literatür Değerlendirmesi ve Gelecekteki Yönelimler

Toplam yüzey alanı ve metan dönüşümü arasındaki çok güçlü bağlantı açıktır. Katalizör bileşiminin gösterilmesi, katalizörün toplam yüzey alanını ve sonuç olarak katalizörün aktivitesini etkiler. Katalizörlerin etkinliği doğrudan yüzeydeki aktif merkezlerin tipine ve sayısına bağlıdır. Katalizörler, her hazırlama yöntemi için en büyük yüzey alanını belirlemek üzere farklı kalsinasyon sıcaklıkları test edilerek tanımlanabilir. Desteklenen katalizörler, katalizör yatağındaki basınç düşüşünü önemli ölçüde azaltır. Literatürde, metanın katalitik yanmasında katalizörlerin çeşitli akış hızları (göreceli olarak düşük ve yüksek) mevcuttur. Reaksiyon kinetiği çalışmaları ile optimum toplam akış hızlarının belirlenmesi de çok faydalı olacaktır. Ayrıca deneysel çalışmalarda kuvars tozu miktarının katalizör yatağını etkilediği ve bu nedenle metanın dönüşümünün neredeyse

belirsiz olduğu ve bu durumun açıklığa kavuşturulması gerektiği görülmektedir. Perovskit katalizör sentezi, karakterizasyon yöntemleri ve bunları gerçekleştiren cihazlardaki ilerlemenin katkısıyla, gelecekteki çalışmaların aşağıdaki konuları ele alması beklenmektedir, bunlar Şekil 1.12'de gösterilmiştir.



Şekil 1.12 Perovskit katalizörlerin gelecekte beklenen gelişmelerinin akış şeması

- Hız belirleme adımı ve reaksiyon yolu dâhil olmak üzere mükemmel metan oksidasyonu için reaksiyon yolu tanımlanmalıdır.
- Sağlam gözenekli perovskit katalizörlerinin üretimi, çözülmesi gereken önemli bir zorluk olmaya devam etmektedir. Araştırma ve geliştirme ile akademik çalışmalara devam edilmelidir.
- Bir yüzey kimyasal reaksiyonunda ve oksidasyon durumu dönüşümlerinde şekil/boyut değişiklikleri ve bu dönüşümler ile katalitik reaksiyon performansı arasındaki ilişkiler incelenmelidir.
- A/B ikamesinin redoks özelliği ve oksijen hareketliliği üzerindeki genel etkileri tam olarak aydınlatılamamıştır. Perovskit katalizörlerinin verimli bir tasarımı için ortak ve istikrarlı bir prensip sağlamak gerekir ve daha fazla deneysel çalışma yapılmalıdır.
- Ticari programlardaki (ANSYS Fluent gibi) termodinamik veriler, metanın veya diğer hidrokarbon yakıt yanmalarının perovskit katalizörlerinin reaktif akış CFD analizleri için sağlanmalıdır.

- Perovskit yapıların uygulamalarında yapay zekânın rolünün metan katalitik yanması dikkate alınarak inceleneceği tahmin edilmektedir.

Bu tezin detaylı literatür araştırmasında, metan yanması ve ayrıca metanın kısmi oksidasyonu için perovskit katalizörler hakkında bazı genel bilgiler verildikten sonra, perovskit katalizörler ile ilgili son araştırmalar özetlenmiştir. Perovskit oksitlerin (ABO_3) katalitik performansı A-bölgesi metal tipi, iyon konsantrasyonu ve partikül hazırlama ile belirlenebilir. Perovskit oksidin katalitik performansı, perovskit oksitlerin yüksek termal stabilitesi nedeniyle genellikle değerli metal katalizörlerin performansından daha düşüktür. Bununla birlikte, son çalışmalar bazı yarı iletken oksidik bileşiklerin bu asil metallerle rekabet edebileceğini göstermektedir. Katalizör tasarımı ve sentezindeki gelişmeler, özellikle nano teknoloji yoluyla, metan oksidasyon katalizinde moleküler çalışmalar için yeni olanaklar yaratır. 3DOM ve moleküler elekler gibi hiyerarşik gözenekli katalizörler, eşsiz yapıları ve yüksek BET alanları nedeniyle yoğun araştırmalara konu olmuştur. Bu tür katalizörlerin yakın gelecekte oldukça iyi tanımlanmış gözenek yapılarına sahip olması ve mükemmel aktivite göstermesi beklenmektedir. Sonuç olarak, bu detaylı literatür özeti özellikle perovskit esaslı katalizörlere vurgu yapılarak tartışılan konularla ilgili metan oksidasyonunun bir gözden geçirmesini sunmaktadır. Sonuç olarak, katalitik malzemeler ve potansiyel mekanizmalardaki son gelişmeler muhtemelen perovskit katalizörlerinin yakın gelecekte mükemmel aktivite göstermesine neden olacaktır.

1.2 Tezin Amacı

Bu tezin temel amacı başta denizaltılarda havadan bağımsız tahrik sistemlerinin katalitik yanma odasında, ticari gemilerin yanma odası ve/veya ticari gemilerin egzoz gazlarının emisyon ıslahında kullanılacak ekonomik katalizörlerin geliştirilerek metanın katalitik yanmasının gerçekleştirilmesidir. Geliştirilen katalizörlerin gerek mikro yapısal karakterizasyonları gerekse de performans açısından incelenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca denizaltılar ve gemiler düşünülerek farklı sıcaklıklarda en yüksek performanslı katalizörün tespit edilmesi hedeflenmiştir. Son olarak da deneysel sistemlerin çalışma rejimlerinin ve katalizör hazırlanma sürecinin en az hatayla gerçekleştirilmesi istenmiştir.

1.3 Hipotez

Su altında ve su yüzeyinde hareket eden denizaltı gemilerinin stratejik askeri görevlerini su altında uzun süre gerçekleştirebilmesinin bir yolu havadan bağımsız tahrik sistemine sahip olmasıdır. Aynı zamanda güvenlik açısından termal sistemlerle yerlerinin tespit edilememesi için güç ihtiyacı nispeten düşük sıcaklıklarda gerçekleşen reaksiyonlarla elde edilmelidir. Denizaltı gürültüsüz ve olabildiğince derinde çalışmasını sürdürebilmelidir. Ayrıca ticari gemilerden kaynaklı çeşitli emisyonlar IMO kuralları gereğince kısıtlanmakta ve gittikçe daha düşük seviyelere çekilmektedir. Tüm bu durumlar gözetildiğinde, katalitik yanmanın bu problemleri büyük ölçüde gidereceği düşünülmüş, ekonomik ve yüksek performanslı perovskit katalizörlerin metanı katalitik olarak yakması durumunda bu ihtiyaçların karşılanabileceği öngörülmüştür. Ayrıca süreç içerisinde karşılaşılan problemlerin uzmanlar tarafından bulanık yöntemler ile değerlendirilmesinin hata geri besleme sağlayabileceği ve sistemin problemsiz çalışabileceği düşünülmüştür.

2
PEROVSKİT KATALİZÖR HAZIRLANMASI

Katalitik yanmada kullanılmak üzere katalizör hazırlarken uygun elementlerin ve materyallerin tespit edilmesi oldukça önemlidir. Literatürdeki araştırmalar uzun yıllar boyunca birçok farklı disiplinde katalitik yanma açısından aktif katalizörlerin dizayn edilmesine odaklanmıştır. Bu araştırmalar sonucunda, yanma katalizörlerini ilk etapta soy metal esaslı katalizörler ve metal-oksit katalizörler olarak iki ana gruba ayırmak mümkündür [40].

2.1 Soy Metal Esaslı Katalizörler

Oksidasyon reaksiyonlarında oldukça aktif olduğu bilinen soy metaller katalitik yanma konusunda da geniş yer almaktadır. Soy metallerin en çok bilinen ve kullanılanları Pd, Pt, Ru, Ir, Rh, Os, Au gibi elementlerdir. Aktiflik olarak diğer soy metallerden üstün olan paladyum (Pd) ve platin (Pt) katalitik yanmada sıklıkla kullanılmaktadır. Aktiflik dışında katalizörlerin zehirlenmesine, yani işlevini kaybetmesine yol açan sülfür zehirlenmelerine karşı da dirençli olmaları bu elementlerin tercih edilmesinde etkili olmaktadır. Fakat mühendislikte ve endüstriyel anlamda ekonomiklik önemli bir parametre olduğundan göreceli olarak soy metallerin yüksek maliyetli olması sebebiyle araştırmacılar yaklaşık aynı performansı sergileyecek daha ucuz alternatiflere yönelmişlerdir. Ekonomik olarak daha uygun olan metal-oksit katalizörleri literatürde geniş bir yer tutmaktadır.

2.2 Metal-oksit Katalizörler

Katalitik yanmada etkili olan paladyum, platin gibi soy metallerin yüksek maliyetli olması sebebiyle araştırmacılar nispeten daha ucuz alternatif arayışı içinde olmuşlardır. Metal-oksit katalizörlerin aktiflikleri soy metallere göre bir miktar daha düşük olsa da daha ucuz olmaları ve azot oksit emisyonlarını azalttıkları bilindiği için literatürde tercih edildiği anlaşılmaktadır. Tekli metal oksitler, katkılı (doped) metal oksitler, spineller, hekzaalüminatlar ve perovskitler incelendiğinde perovskitlerin daha çok araştırmaya konu olduğu görülmektedir [40].

2.3 Katalizör Hazırlama Yöntemleri

Katalizör hazırlama çok yoğun literatür bilgisi gerektiren, birçok aşamadan oluşan oldukça kompleks ve uzun bir süreçtir. Katı hal reaksiyonları, birlikte çöktürme, alev sprey piroliz, emdirme, vakumla kurutma, püskürtmeyle kurutma, hidrotermal sentez, dondurarak kurutma ve sol-jel prosesi bu yöntemlerden bazılarıdır. Bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları tezin literatür özeti bölümünde tablo halinde verilmiştir.

2.3.1 Katı-Hal Reaksiyonları

Kolay hazırlama yöntemlerinden biri olan katı hal (solid-state) reaksiyonları genellikle kompleks metal oksitlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Yöntemin temelinde farklı metaller içeren bileşiklerin karıştırılması ve katı hal reaksiyonlarının oluşabileceği uygun bir sıcaklığa kadar ısıtmak yer almaktadır. Metal içeren bileşikler metal oksitler ve nitratlar olabilmektedir. Bu yöntemle atomik ölçekte karışım elde etmek zor olduğu için düşük yüzey alanlı materyaller oluşur. Fakat hazırlama yönteminin kolay olması sebebiyle seramik malzemelerin hazırlanmasında geniş ölçekte tercih edilir [454].

2.3.2 Birlikte Çöktürme Yöntemi

En çok tercih edilen yöntemlerden biri olan birlikte çöktürme temel olarak sıvı bir çözeltiden katı elde etmeye çalışılan bir yöntemdir. Gerek tek bileşenli gerekse de çok bileşenli veya destekli katalizörler hazırlanabilmektedir. Yöntem metal veya bileşiklerinin karıştırılarak hidroksit veya karbonatları olacak şekilde çöktürülmesiyle çalışmaktadır. Başlangıç maddeleri olarak sülfitlere dönüşerek metal katalizörleri zehirleyen sülfatlar yerine daha ucuz ve suda çözünürlükleri yüksek olan metal nitratlar tercih edilmektedir. İki ya da ikiden fazla bileşeni olan katalizörlerin çöktürme işlemiyle hazırlanması sıra ile çöktürme veya birlikte çöktürme diye adlandırılan yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Birlikte çöktürme yöntemiyle elde edilen kristallerin boyutları, sıra ile çöktürme yöntemiyle elde edilenlere göre daha küçük olmaktadır. Bir kristal katının çökmesi sistemin kararsız yapıda olduğu ilk adım olan aşırı doyma adımı ve sonrasında çekirdek oluşumu ve büyüme adımlarından oluşmaktadır. Katı faz oluşumu çekirdek

oluşumu ve büyüme adımlarında oluşur. Çöktürmeyi etkileyen önemli faktörlerin başında sıcaklık, karıştırma hızı ve türü, başlangıç maddelerinin eklenme şekli ve hızı, çözeltilerin konsantrasyonu ve pH gelmektedir. Çöktürme gerçekleştikten sonra süzme, yıkama, kurutma, şekil verme ve ısıtma işlemleri sırasıyla uygulanmaktadır. Yıkama ile gereksiz iyonik ve moleküler çözeltiler yok edilmektedir. Kalsinasyon tepkime sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklıkta, etkin faz oluşumu ve oksit yapıların oluşması amacıyla gerçekleştirilmektedir [47], [455].

2.3.3 Emdirme Yöntemi

Aktif olan bileşenin çözeltisinin destek materyal üzerine emdirilmesi prensibiyle uygulanan yöntemdir. Emdirme gerçekleştirildikten sonra katalizörler kurutularak ısıtma yardımıyla metal tuzları ve oksitleri olarak ayrılmaktadır. Sonrasında ise azot ile seyreltilmiş hidrojen akımıyla veya karbon monoksit ile metallere indirgenmektedir. Çöktürme ile karşılaştırıldığında emdirme yönteminde daha geniş yüzey alanları elde edilmektedir [47], [455].

2.3.4 Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi; seramik, cam, kompozit, film, kaplama malzemeleri, elyaf ve anorganik-organik polimerlerin elde edilmesi gibi birçok durumda kullanılan bir çözelti sürecidir. Sıvı ve katı faz bileşimi olarak bilinen sol-jel prosesi, sıvı faz içerisinde nanometre büyüklüğündeki katı partiküllerin asılı kalmasıyla oluşan “sol” ve katı “jel” bileşimlerinden oluşur. Katı makromoleküllerin çözücü yani sıvı faz içine daldırılmasıyla jel içinde tanecikler yoğunlaşır. Sol-jel prosesiyle elde edilen jel 25-100 °C gibi düşük sıcaklıklarda kurutulursa gözenekli katı yapı elde edilebilir. Hava ortamında kurutma yapılırsa bir kuru jel olan (xerogel) oluşturulabilir ve gözenekli, precursor jel sistemi çöker. Kurutma bittikten sonra aerojel oluşur ve oluşan aerojelde precursor jelinin özelliklerini taşır. Bu sayede yüksek yüzey alanlı ve daha fazla gözenekli maddeler elde edilebilir. Sol-jel yönteminin popüler olmasının sebebi fiziksel ve kimyasal özelliklerine ek olarak kolloidal durumunun farklı malzemeler üretmede sağladığı kolaylıklar ve avantajlardır. Sol-jel prosesi aşağıdaki adımlara uygun bir çalışma prensibine sahiptir:

- Homojen bir çözelti elde etmek için düşük viskoziteli anorganik-organik metal türevli maddelerin uygun bir çözücüde çözülmesi,
- Kimyasal olarak homojenlik sağlamak için gerekli maddeler eklenerek sol oluşturulması,
- Sol kullanılarak kondenzasyon reaksiyonlarıyla karışımın jel durumuna geçirilmesi,
- Bu jelin amaca yönelik uygun işlemlerden geçirilerek, örneğin ısıtılarak, tasarlanan malzemeye ulaşılması veya kaplamaya uygun hale getirilmesi.

Sol-jel prosesi diğer proseslere göre çoğu zaman daha avantajlıdır. Bu avantajlardan bazıları aşağıdaki gibidir:

- Reaksiyonları gerçekleştirmek için basit ve ucuz düzenekler yeterlidir.
- Atmosferik şartlarda reaksiyon gerçekleştirilebilir.
- Reaksiyonlar oda sıcaklığı gibi düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir.
- Çıkış maddelerinin sıvı çözeltileri sayesinde moleküler seviyede homojenleşme sağlanması mümkündür.
- Reaksiyonlar üzerinde oldukça etkili olan çözücü ve sıcaklık gibi parametrelerin kontrol edilebilmesi sayesinde elde edilecek ürün özellikleri kontrol edilebilmektedir.
- Sol-jel prosesi ile çok bileşenli homojen çözeltiler hazırlanabilir.
- Jellerin, homojen ve kontrollü ısıtılması sayesinde gözenek yapıları kontrol edilebilir, seramik ve kristal olmayan oldukça ince tanecikli katılar oluşturulabilir [47], [455].

2.4 Destekli Katalizörler ve Temel İşlevleri

Heterojen katalizörlerin en geniş grubunu oluşturan destekli katalizörler oldukça yüksek ekonomik değere sahiptirler. Kimya endüstrisinin birçok farklı kolunda geniş kullanım alanlarına sahiptir. Destekli katalizörler, seramik veya metal oksitler içeren ve katalitik olarak aktif oldukları bilinen malzemelerden oluşmaktadır. Şekil anlamında bu katalizörler pellet, granül ve halka şeklinde olabilirler. Destek olarak kullanılan malzemeler katalitik aktivitesi olmayan inert maddelerdir ve aktif fazın üzerlerine dağılımının sağlanmasına yararlar. Aktif

yapının kararlılığının artmasında da etkili oldukları bilinmektedir. Katalizör desteklerinin bazıları alüminyum oksitler, silika jel, TiO_2, ZrO_2, MgO ve zeolitler şeklinde sıralanabilir. TiO_2 destek olarak daha az kullanılmaktadır. MgO zayıf dirence sahip olması sebebiyle kullanımı diğerlerine göre yaygın değildir. ZrO_2 yüksek sıcaklıklarda kararlıdır fakat yüksek maliyetlidir. Alüminyum oksitler tez çalışmasında optimum destek malzemesi olarak değerlendirilmiştir. Katalizör desteklerinin temel işlevleri arasında, aktif fazın yüzey alanının arttırılmasına aracılık etmek, katalizörün mekanik direncini arttırmak, katalizörlere yeni aktif bölgeler oluşturarak katalizöre çok fonksiyonlu özellik kazandırmak, katalizörün ısı değişim kapasitesini arttırmak gibi özellikler yer almaktadır [455].

2.5 Perovskit Katalizörlerin Hazırlanması ve Monolite Kaplanması

Katalizör hazırlama prosedürü doğrudan katalizörün aktifliği ve dayanıklılığı ile ilgilidir. Tezin literatür özetinde detaylı bir şekilde anlatıldığı gibi literatürde bir çok hazırlama metodu mevcuttur. Bu hazırlama metodlarına bağlı olarak katalizörlerin yüzey alanları değişebilmektedir. Hazırlanacak katalizörün kullanım ihtiyacına göre hazırlama metodu doğru seçilmelidir. Örneğin, seramik metodu seçilirse bu metodun yüksek kalsinasyon sıcaklıkları gerektirdiği hatırlanmalı ve düşük yüzey alanlı katalizörlerin elde edileceği bilinmelidir. Dondurarak kurutma veya sitrat metodları ise daha düşük sıcaklıklarda kullanılabilir ve daha yüksek yüzey alanlı perovskitler elde edilmesinde kullanılabilir. Yüksek yüzey alanlı ve sinterleşmeye karşı termal dirençli katalizör elde edebilmek için uygun yöntemlerden bir tanesi de sol-jel yöntemidir. Bu tez çalışmasında katalizörler sol-jel yöntemiyle elde edilmiştir. Gerek emisyon kontrolü için gerekse metanın katalitik yanması için katalizör hazırlanması üzerine literatürde birçok çalışma vardır. Bu amaç için daha yüksek aktiflikleri olması sebebiyle soy metaller tercih edilmektedir. Fakat soy metallerin uçuculuk ve çok yüksek maliyetleri sebebiyle metal oksit katalizörleri alternatif olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu katalizörler içerisinde de perovskitler doğru bir hazırlama metoduyla hatasız hazırlanabilirse hem yüksek aktivite gösterecek hem de termal olarak daha kararlı olabilecektir. Ayrıca deaktivasyona karşı dirençleri de oldukça yüksek ve göreceli olarak çok daha ucuz malzemelerdir.

Tez çalışmasında metanın katalitik yanması için 6 farklı katalizör hazırlanmıştır ve Tablo 2.2'de gösterilmiştir. Başlangıç maddeleri olarak lantan nitrat, seryum nitrat ve kobalt nitrat elementleri kullanılmıştır. Kompleksleştirici ve çözücü olarak ise sitrik asit kullanılmıştır. Katalizör hazırlama yöntemi bu yüzden sol-jel sitrat yöntemi olarak adlandırılmıştır. Bu katalizörleri hazırlamak için kullanılan kimyasallar aşağıda Tablo 2.1'de listelenmiştir.

Tablo 2.1 Perovskit katalizör hazırlanmasında kullanılan kimyasal özellikleri

Kimyasal Madde	Formül	Saflık (%)	Marka	Molekül Ağırlığı (g/mol)
Lantan nitrat hekza hidrat	$La(NO_3)_3.6H_2O$	%99.99	Aldrich	433.01
Seryum nitrat hekza hidrat	$Ce(NO_3)_3.6H_2O$	%99	Aldrich	434.23
Kobalt nitrat hekza hidrat	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	%99	Honeywell	291.04
Alüminyum nitrat nonahidrat	$Al(NO_3)_3.9H_2O$	≥%99	Merck	375.1338
Sitrik asit mono hidrat	$C_6H_8O_7.H_2O$	%99.5	Merck (Emsure)	210.14
Amonyum karbonat	$(NH_4)_2CO_3$	%99.999	Alfa Aesar	96

Tablo 2.2 Hazırlanan katalizör türleri

Numune Kodu	Katalizör
V1	$LaCe/\gamma\text{-}Al_2O_3$
V2	$LaCo/\ \gamma\text{-}Al_2O_3$
V3	$CoCe/\ \gamma\text{-}Al_2O_3$
V4	$LaCe_{0.5}Co_{0.5}/\ \gamma\text{-}Al_2O_3$
V5	$La_{0.5}Ce_{0.5}Co/\ \gamma\text{-}Al_2O_3$
V6	$Pt\text{-}La_{0.5}Ce_{0.5}Co/\ \gamma\text{-}Al_2O_3$

2.5.1 Katalizörlerin Hazırlanma Adımları

Yukarıda Tablo 2.2'de gösterilen katalizörlerin çözeltileri hazırlanırken kaplanacak monolitin boyutunun küçük olarak planlanması sebebiyle 100 ml çözelti miktar olarak uygun görülmüştür. V1 (La-Ce) çözeltisi için 1 molar La ve 1 molar Ce ile 100 ml çözelti hazırlanmıştır. Sitrik asit miktarı ise 1.15 molar olarak uygun görülmüştür. 0.1 mol La ve Ce, 0.115 mol sitrik asit miktarları Tablo 2.1'de ki değerlerle 43.301 g La, 43.422 g Ce ve 24.1661 g sitrik asit çözelti için

gerekmektedir. Hassas terazide elementler tartılmıştır. Gerekli element miktarını birebir tartmak oldukça zordur. Örneğin 43.422 g seryum hassas terazide 43.4345 g olarak tartılmıştır (Şekil 2.1). V2 (La-Co) çözeltisi için de benzer şekilde 1 molar 100 ml çözelti hazırlanmıştır. Tartılan element miktarları da La 43.3464 g, Co 29.1612 g ve sitrik asit de 24.1668 g şeklindedir. Diğer tüm katalizörlerde de durum benzer şekildedir.



Şekil 2.1 Seryum elementinin (sol) ve sitrik asitin (sağ) tartılması

Tartılan tüm elementler ve sitrik asit 100 ml saf su içerisine konarak 24 saat boyunca karıştırılmıştır (Şekil 2.2). Karıştırma esnasında ısı verilmemiştir ve düşük devirlerde (200 rpm) karıştırma işlemi sürdürülmüştür. Çözelti içerisine herhangi bir yabancı madde girmemesi için çözeltinin ağzı parafin kâğıdıyla kapatılmıştır.

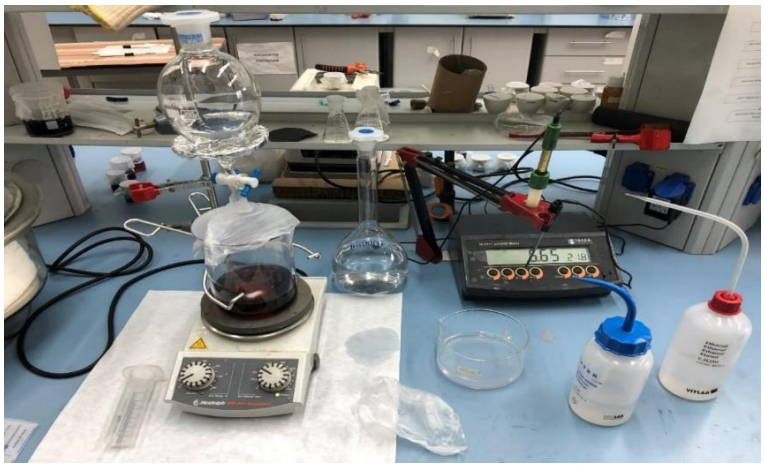


Şekil 2.2 100 ml su içerisinde solda (La-Ce) ortada (La-Co) sağda (Ce-Co) ve sitrik asitin karıştırılması

Sol-Jel yöntemiyle katalizör hazırlanması ve kaplama yapılması amaçlandığı için çözeltinin pH seviyesini 8 olacak şekilde arttırmak planlanmıştır. 24 saat karıştırılmış olan çözeltinin pH seviyesi sitrik asit sebebiyle 0-1 arasında olup oldukça düşüktür. Toz amonyum karbonat suda çözülerek çözeltinin pH değeri arttırılmaya başlanmıştır. Bu pH ayarlama işi oldukça önemlidir ve oluşacak katalizörün etkinliği üzerinde doğrudan etkilidir. Çözelti 1 molar olduğu için amonyum karbonat da 1 molar alınmıştır. 500 ml suyun içerisine amonyum karbonat konmuş ve tam çözülme sağlanana kadar ısıtmadan karıştırılmıştır (Şekil 2.3). Amonyum karbonatın mol ağırlığı 96.09 g/mol olduğu için 0.5 mol yani 48.045 g toz amonyum karbonat 500 ml su içerisinde çözdürülmüştür. Sonrasında kâğıt filtreden geçirilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir (Şekil 2.3'ün en sağı). Hazırlanan amonyum karbonat Şekil 2.4'de gösterildiği gibi bir düzenekle damla damla çözeltiye eklenerek pH metre aracılığıyla çözeltinin pH'ı aralıklarla kontrol edilerek yükseltilmeye başlanmıştır. pH önce 6'ya çıkarılmış sonra bir süre karıştırma durdurulunca pH'da hafif bir düşme gözlenmiş ve tekrar amonyum karbonat eklenerek pH 8 oluncaya kadar karıştırırak amonyum karbonat eklenmesine devam edilmiştir.

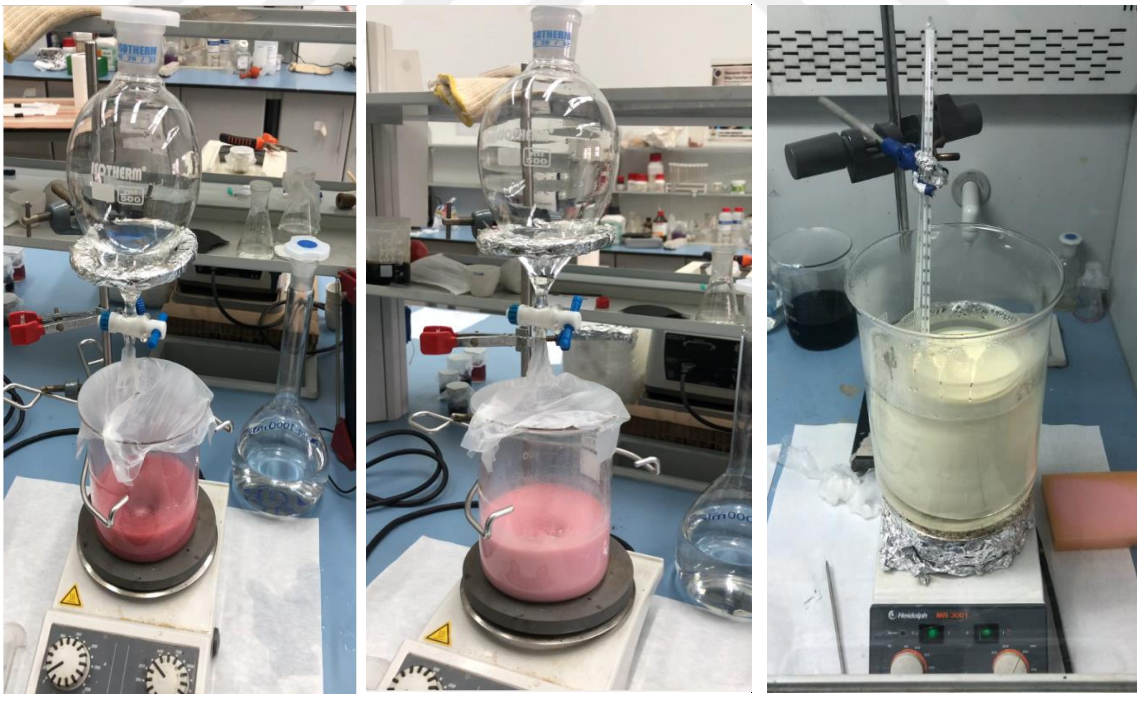


Şekil 2.3 Amonyum karbonat hazırlanması



Şekil 2.4 Çözeltinin pH'ının yükseltilmesi ve pH metre ile ölçülmesi

Çözelti amonyum karbonat eklenmesiyle ve pH seviyesinin yükselmeye başlamasıyla birlikte Şekil 2.5'de görüldüğü gibi renk değiştirmeye ve daha yoğun olmaya başlamıştır. pH artmaya başlayınca çözeltinin rengi ve viskozitesi değişmektedir. Bir süre sonra yoğun bir kıvam almaya başlayan çözeltinin karıştırılma hızı arttırılmaktadır. Amonyum karbonat çözelti içerisinde iyice karıştırılamazsa pH metre yüksek değerler gösterecek ve yanıltıcı olabilecektir.

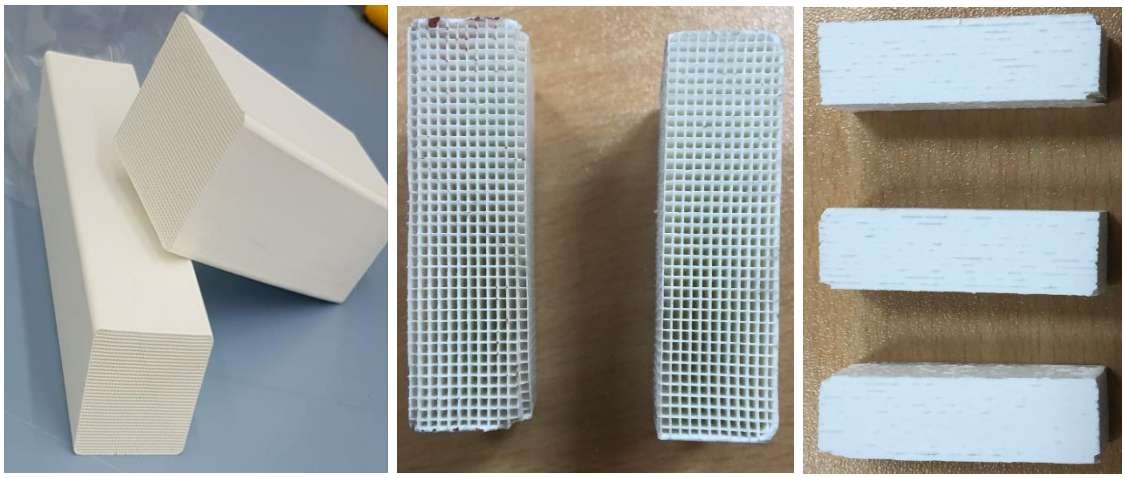


Şekil 2.5 pH'ın yükseltilmesi ve çözeltinin renk değiştirmesi

pH 8 olduğunda çözelti 24 saat karıştırılmaya bırakılır. pH ayarlandıktan sonra çözelti Şekil 2.5'de sağ tarafta görüldüğü gibi homojen bir şekilde ısıtmanın gerçekleştirilebilmesi için su banyosuna konur. 80 °C'de karıştırılarak ısıtılır. Sıcaklığın 80 °C'de sabit kalabilmesi için aralıklarla termometre kontrol edilir ve gözle görülür jel yapısı oluşuncaya kadar ısıtmaya devam edilir. Bu süre zarfında çözelti içerisindeki suyun büyük kısmı buharlaşır. Jel yapısı oluşunca çözelti monolite kaplanmaya hazır hale gelir.

2.5.2 Katalizörlerin Monolite Kaplanması

Kordiyerit yapısında olan monolitler 48.3 x 48.3 x 150 mm boyutlarında (Şekil 2.6'da sol) iç gözeneği kare kesitli şekilde 400 cpsi (cell per square inch) olarak temin edilmiştir. Deney sisteminde fırın içerisine konan silindirik reaktör tüpünün kesitleri göz önüne alınarak bu monolitlerden 13 mm çapında ve 20 mm uzunluğunda silindirik yapıda parçalar oluşturulmuş ve deneysel sisteme uygun hale getirilmiştir. Mikro ölçekli düzenek ve monolit kullanılmasının sebebi tamamen ekonomik olmasına yöneliktir zira elementler ve monolitler pahalıdır. Bu mikro monolitler kesim kaynaklı çapaklardan ve tozlardan hassas bir şekilde arındırılmış aseton ile yıkanarak etüvde kurutulmuştur.



Şekil 2.6 Kare gözenekli kordiyerit monolitlerin küçültülmesi

Monolitleri katalizör ile kaplamadan önce kordiyerit monolit ile katalizör tabakası arasında metal elementlerin çok daha kolay tutunabilmesi için bir ara yüzey oluşturmak gerekmektedir. Bu ara yüzeyi oluşturabilmek için 5 molarlık alüminyum nitrat çözeltisi hazırlanmıştır ve monolitler kaplanmıştır. Ağırlık farkı

yöntemiyle kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Monolitler emdirme yöntemiyle alüminyum nitrat ile kaplanmış ve üç saat boyunca kalsinasyon fırınında 600 °C'de tutularak kaplamaya hazır hale getirilmiştir. Kalsinasyon işlemi yapılırken kordiyerit monolit üzerinde alüminyum nitrat bozunma reaksiyonları sebebiyle yapıdaki nitratlar ayrılmıştır. Bunun sonucunda yüksek yüzey alanına sahip ve katalizör olarak kullanılacak metal iyonlarını üzerinde kolaylıkla tutabilecek yani iyi bir kaplama yapılmasına imkân verecek kübik yapıdaki gama-alümina (γ-Al_2O_3) fazı oluşturulmuştur. Kaplamaya başlamadan önce katalizör kaplanacak alümina kaplı monolitler tek tek tartılarak numara verilir ve kaplama sonrası kaplama miktarının belirlenebilmesi için değerleri not edilir (Şekil 2.7). Ekonomik olarak maliyet etkin olabilmesi için kaplamaların %7-14 arasında olmasının yeterli olacağı öngörülmüştür. Tüm monolitleri birebir eşit miktarda kaplamak oldukça zordur. Daha etkin bir kaplama yapılabilmesi için monolit ve katalizör çözeltileri 80 °C'ye ısıtılmıştır. Kaplama işlemi önce içerisinde yaklaşık 80 °C'de sıcak su bulunan ultrasonik banyoda gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.8 ve Şekil 2.9). Ultrasonik banyoda 15 dakika kaplama denenmiştir. Sonra 30 dakika boyunca kaplama yapılması denenmiştir. Sonra el ile daldırma yöntemiyle kaplama denenmiş ve ultrasonik kaplamanın etkisinin çok iyi olmadığı görüldüğü için tüm süreç el ile daldırma yöntemiyle yürütülmüştür (Şekil 2.10).



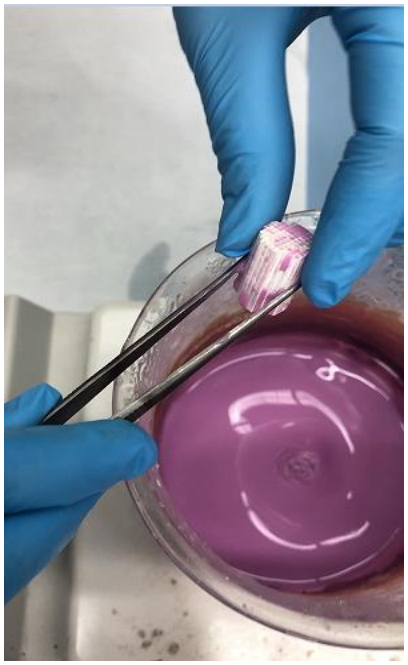
Şekil 2.7 Monolitlerin kaplanmadan önce tartılması



Şekil 2.8 Lantan+ Kobalt katalizörünün ultrasonik kaplanması



Şekil 2.9 Lantan+Seryum katalizörünün ultrasonik kaplanması



Şekil 2.10 Monolitin el ile daldırılarak kaplanması

Şekil 2.10'da görüldüğü gibi monolit tüm yönlerde karıştırıcılı ısıtıcı üzerindeki çözelti içerisine daldırılarak çözeltinin tüm gözeneklerin içerisine iyice geçişi sağlanmıştır. Kaplama gerçekleştikten sonra monolitler etüve konarak 120 °C'de 12 saat bekletilir (Şekil 2.11). Kaplama sırasında çözeltideki su uzaklaştırılmış olur.



Şekil 2.11 Monolitlerin numaralandırılarak etüve konması

Etüv sonrasında monolitler aşağıda Şekil 2.12'de gösterildiği gibi porselen krozeler içerisinde 800 °C'de 5 saat boyunca kalsine edilir. Kalsinasyon fırınının sıcaklığı 2.5 °C/dk hızla yükseltilmiştir. Bu şekilde monolit üzerindeki nitrat yapıları uzaklaştırılmış olur. Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi katalizörün performansı üzerinde etkili olan parametrelerden biridir. Literatürde farklı kalsinasyon sıcaklıklarının etkisi incelenmiştir. Literatür bilgisi göz önüne alınarak 800 °C'de 5 saat boyunca kalsine edilmesinin uygun olacağı öngörülmüştür.



Şekil 2.12 Monolitlerin kalsinasyon fırınına konması

Kaplama sonrasında katalizör çözeltisinin viskoz yapısından ötürü monolitlerin gözeneklerinin tıkanması gibi bir problemle karşılaşılabilir. Deney çalışmalarında veya normal kullanımda gaz akışı gözenekler içerisinden gerçekleşeceği için kaplama sonrasında tıkalı olmamasına özen gösterilmelidir. Aşağıda Şekil 2.13'de gösterildiği gibi gözeneği tıkanmış monolitin el ile hassas bir şekilde fiziksel bir zarara uğratılmadan, gözenek içerisindeki katalizör tozları boşaltılır. Ağırlık farkı yöntemi gözenekler boşaltıldıktan sonraki durumda yapılmalıdır.



Şekil 2.13 Gözeneği tıkanmış La-Co katalizörünün gözeneklerinin temizlenmesi

Tartımlar gerçekleştirildiğinde yetersiz kaplandığı düşünülürse istenilen kaplama miktarına ulaşılıncaya kadar süreç baştan tekrarlanır. Yapılan kaplamalar ve kalsinasyonlar Tablo 2.3–Tablo 2.7'de gösterilmiştir. Katalizörler desikatör adı verilen ve içerisinde nem alıcı maddeler bulunan özel kap içerisinde saklanmıştır.

Tablo 2.3 LaCe kalsinasyonlar ve katalizörlerin kaplama miktarları

Monolit	Boş	1.Kal.	2.Kal.	3.Kal.	4.Kal.	5.Kal.	6.Kal.
1	1.5302	1.5459	1.5438	1.5559	1.5759	1.5947	1.6067
2	1.5901	1.6026	1.6087	1.6248	1.6426	1.6606	1.6962
3	1.5941	1.5980	1.6035	1.6169	1.6470	1.6757	1.6831
4	1.5810	1.5829	1.5943	1.6058	1.6316	1.6484	1.6653
5	1.5934	1.5998	1.6119	1.6193	1.6485	1.6567	1.6745
6	1.6456	1.6505	1.6649	1.6781	1.7007	1.7224	1.7411
7	1.5025	1.5025	1.5231	1.5378	1.5689	1.5624	1.5823

Tablo 2.4 LaCo kalsinasyonlar ve katalizörlerin kaplama miktarları

Monolit	Boş	1.Kal.	2.Kal.	3.Kal.
1	1.5450	1.5952	1.6438	1.6840
2	1.5852	1.6058	1.6712	1.7318
3	1.5741	1.6470	1.7177	1.7757
4	1.5850	1.6040	1.6585	1.7561
5	1.5556	1.6027	1.6845	1.6615
6	1.4057	1.4371	1.5056	1.5958
7	1.5508	1.5740	1.6475	1.6713

Tablo 2.5 CoCe kalsinasyonlar ve katalizörlerin kaplama miktarları

Monolit	Boş	1.Kal.	2.Kal.	3.Kal.	4.Kal.
1	1.6427	1.6391	1.6741	1.6926	1.7226
2	1.6075	1.6110	1.6440	1.6533	1.6859
3	1.5592	1.5534	1.5856	1.6051	1.6281
4	1.5613	1.5554	1.5897	1.6182	1.6478
5	1.4486	1.4387	1.4710	1.4964	1.5230
6	1.6308	1.6241	1.6592	1.6853	1.7158
7	1.5671	1.5665	1.5974	1.6211	1.6456

Tablo 2.6 $LaCe_{0.5}Co_{0.5}$ kalsinasyonlar ve katalizörlerin kaplama miktarları

Monolit	Boş	1.Kal.	2.Kal.	3.Kal.	4.Kal.	5.Kal.
1	1.5575	1.5757	1.6023	1.6343	1.6466	1.6680
2	1.5493	1.5660	1.5120	1.5377	1.5140	1.5398
3	1.5515	1.5742	1.5967	1.6437	1.6597	1.6837
4	1.5160	1.5339	1.5528	1.5853	1.6064	1.6308
5	1.5256	1.5496	1.5627	1.6014	1.6230	1.6487
6	1.5553	1.5740	1.5857	1.6223	1.6389	1.6630
7	1.4966	1.5178	1.5254	1.5630	1.5713	1.5951

Tablo 2.7 $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ kalsinasyonlar ve katalizörlerin kaplama miktarları

Monolit	Boş	1.Kal.	2.Kal.	3.Kal.	4.Kal.	5.Kal.
1	1.5709	1.5641	1.5755	1.5908	1.6268	1.6638
2	1.6017	1.5900	1.6075	1.6344	1.7116	1.7503
3	1.5350	1.5287	1.5469	1.5718	1.6235	1.6623
4	1.5881	1.5731	1.6011	1.6154	1.6653	1.6969
5	1.5442	1.5350	1.5622	1.5828	1.6155	1.6574
6	1.5602	1.5549	1.5740	1.6033	1.6422	1.6845
7	1.5141	1.5089	1.5331	1.5628	1.5972	1.6416
8	1.5436	1.5392	1.5554	1.5815	1.6198	1.6588
9	1.4870	1.4812	1.5039	1.5320	1.5705	1.6145

V1-V4 katalizörlerinden 7 adet V5 katalizöründen ise 9 adet monolit kaplanmıştır. Bunun sebebi, V1-V4 katalizörlerinin 1 tanesi indirgeme (TPR) deneyinde kullanılacak, 1 veya 2 tanesinin BET, SEM-EDS, XRD gibi karakterizasyonlarda kullanılacak olmasıdır. Gerek normal deneyler için gerekse de kontrol deneyleri için 4-5 monolitik katalizörün olması gerekmektedir. V5 ($La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizöründen ise 9 adet monolit hazırlanmıştır. Bunlardan 2 tanesi platin kaplanması için kullanılmıştır. LaCe katalizöründen 5 ve 7 numaralı monolitler SEM-EDS ve BET analizine gönderilmiştir. SEM-EDS analizi için katalizörün iç yapısından örnek kesilmiş ve 0.3171 gram (Şekil 2.14 sol) numune kullanılmıştır. LaCo katalizöründen de 5 ve 7 numaralı monolit analize gönderilmiştir. 0.2912 gram (Şekil 2.14 orta) monolitin iç yapısından numune SEM-EDS analizine gönderilmiştir. CoCe katalizöründen ise 1 ve 5 numaralı monolitler analize gönderilmiştir. SEM-EDS analizi için 0.3485 g (Şekil 2.14 sağ) monolitin iç kesitinden numune gönderilmiştir.



Şekil 2.14 SEM-EDS analizine gönderilen katalizör numuneleri

3
HAZIRLANAN KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYONLARI

Katalizörlerin hazırlanıp monolite kaplanmasından sonra özelliklerinin analiz edilmesi gerekmektedir. Katalizör hazırlama esnasındaki herhangi bir hata katalizörün performansını kötü etkileyebilir. Katalizörün sahip olduğu yüzey alanı, morfolojik homojenlik, gözenek boyutu, elementel bileşim gibi teknik özellikler katalizörün aktifliği ve çalışma ömrüyle yakından ilgilidir. Bu sebeple gerek katalizör kaplanmamış monolitin gerekse de katalizör kaplanmış monolitlerin bazı karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon analizleri, Yıldız Teknik Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde gerçekleştirilmiştir.

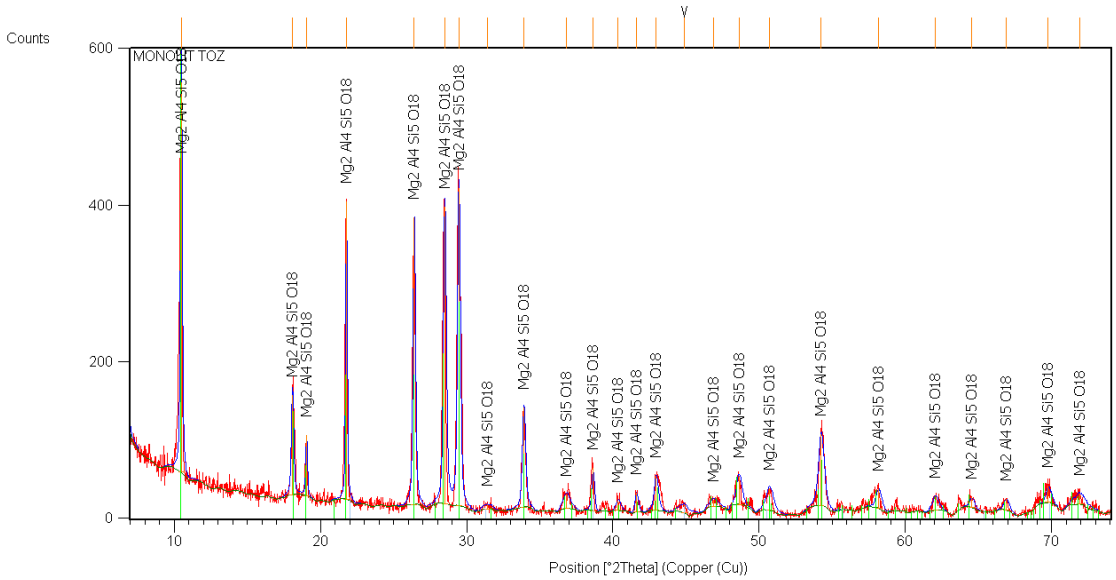
3.1 Kordiyerit Monolitin Karakterizasyonu

Katalizörlerin destek malzemesi olarak kullanılan kordiyerit monolit Almanya'dan Rauschert GmbH firmasından temin edilmiştir [456]. Firmanın kordiyerit monolit ile ilgili sağladığı kimyasal bileşim ve fiziksel özellikler aşağıda Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1 Kordiyerit monolitin teknik özellikleri

Kimyasal Bileşim (%)	Al_2O_3	35.1
	MgO	14.4
	SiO_2	50.5
	Basınç mukavemeti (kanal boyunca)	14-16 MPa
	Su absorbsiyonu	% 17-23
	Yığın yoğunluğu	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}

Kordiyerit destek malzemesi olan monolitin kristal faz özelliklerinin anlaşılması amacıyla X ışınları difraksiyonu (XRD) analizi gerçekleştirilmiştir. XRD sonucu aşağıda Şekil 3.1'de verilmiştir. Kordiyerit monolitin kristalografik özelliklerinin detayı ise Tablo 3.2'de verilmiştir.

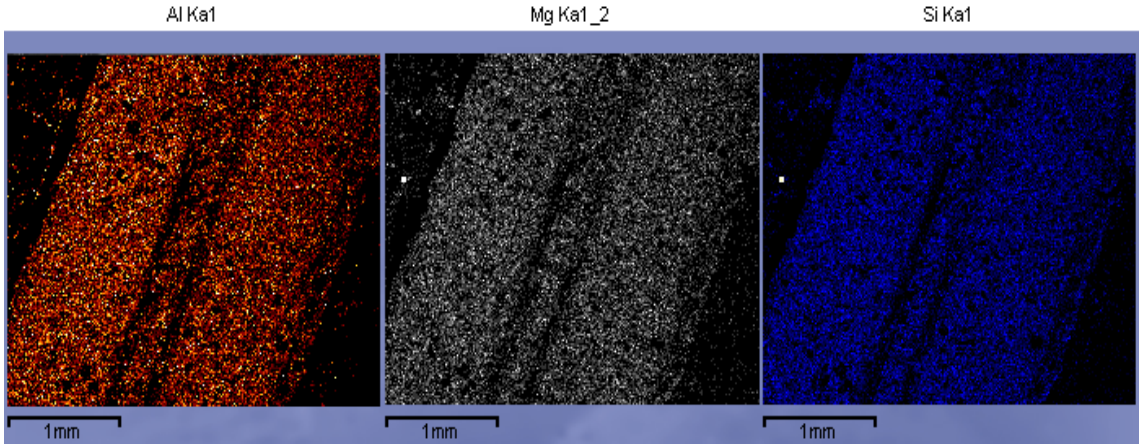


Şekil 3.1 Kordiyerit monolite ait XRD paterni [455]

Tablo 3.2 Kordiyerit monolitin kristalografik özellikleri [455]

Mineral Adı	Kordiyerit
CSD (Cambridge Structure Database) Adı	Magnezyum Alüminyum Silikat
Ampirik Formülü	$Al_4Mg_2O_{18}Si_5$
Kimyasal Formülü	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$
Kristal Sistem	Hegzagonal

Kordiyerit monolite ait enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi analizinde monolitin kimyasal bileşimi %13.15 MgO, %34.80 Al_2O_3 ve %52.06 SiO_2 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçların Tablo 3.1'de üretici firmanın sağladığı değerlerle büyük bir uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir. Kordiyerit monolitin içi elementel haritalama ile incelendiğinde Mg, Al ve Si elementlerinin dağılımının oldukça homojen olduğu görülmektedir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Kordiyerit monolitin elementel haritalanması (X50) [455]

Kordiyerit monolit, Quantachrome Instruments marka Nova 4000E model yüzey alanı cihazında, çok noktalı (multipoint) BET yüzey alanı ölçümü yapılmıştır. Ön hazırlık aşamasında numune etüvde 150 °C'de ~16 saat, cihazın degas bölümünde ise 300 °C'de yaklaşık 5 saat azot gazı altında kurutularak analizi yapılmış olup 4,201 ± %5 m^2/g yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür.

3.2 Hazırlanan Perovskit Katalizörlerin Karakterizasyonu

Perovskit yapıdaki katalizörlerin monolite kaplandıktan sonraki mikro yapı analizleri Zeiss EVO® LS 10 SEM-EDS cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4). Numuneler Quorum SC7620 cihazıyla (Şekil 3.3) nanoboyutta Au kaplanarak iletken hale getirilmiş ve sonra cihazın örnek kabına sabitlenerek analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3 Quorum SC7620 püskürtmeli kaplayıcı



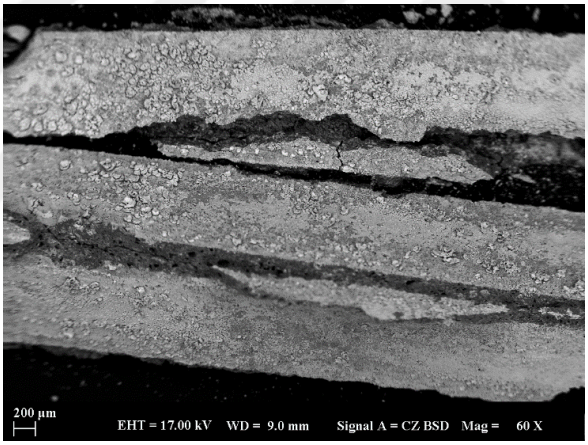
Şekil 3.4 Zeiss EVO® LS 10 SEM-EDS cihazı

3.2.1 Katalizörlerin SEM-EDS Analizleri

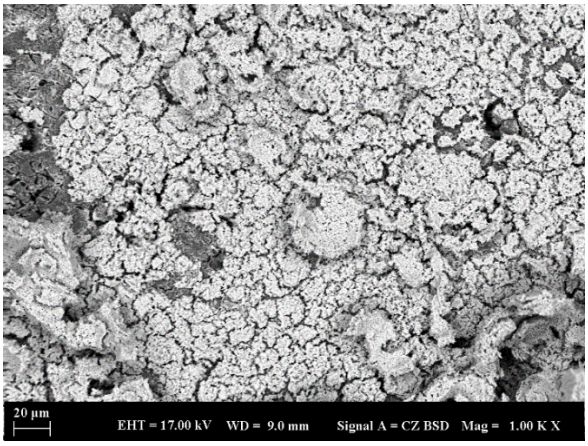
Katalizörlerin, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) analizleri gerçekleştirilmiştir. SEM, elektron kolonu ve kontrol panelinden oluşan bir cihazdır. Elektron kolonunun içinde elektron tabancasıyla birlikte mercek/ler bulunmaktadır. Bir vakum pompası sayesinde kolonun altında vakum oluşturulur. Kontrol panelinde de katot ışın tüpünün görüntülendiği ekran, elektron demetlerinin kontrol edildiği bölge ve bilgisayar klavyesi mevcuttur. Elektron tabancası elektronları hızlandırarak 100-30.000 elektron volt enerji seviyelerine ulaştırır. İyi bir görüntü oluşturmak için Tungsten elektron tabancısının yarattığı elektron demetinin büyüklüğü çok fazladır. Bunun için mercekler sayesinde numunenin üzerine daha küçük boyutlu elektron demetinin odaklanması sağlanır. Katı malzemelerin kimyasal bileşimlerinin sağlandığı EDS cihazında ise X-ışını dedektörü kolimatör, elektron tuzağı, pencere, kristal, FET transistör ve kriyostat gibi bileşenler bulunmaktadır. Kolimatör daraltıcı bir etki ile X-ışınının dedektör tarafından algılanmasını sağlamaktadır. Bir çift mıknatıstan oluşan elektron tuzağı, dedektörün içine nüfuz eden ve arka planda hatalara sebep verebilecek elektronları başka yöne saptırır. Transistör de kristal içerisinde üretilen yükü voltaja dönüştürerek uygun yazılım kodları sayesinde enerji pikleri oluşturur.

V1 (LaCe), V2 (LaCo), V3 (CoCe), V4 ($LaCe_{0.5}Co_{0.5}$), V5 ($La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) ve V6 (Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörlerine ait SEM görüntüleri çeşitli büyütme oranlarında aşağıda gösterilmiştir. Görüntüler incelendiğinde bazı kanal köşelerinde metal yoğunluğunun fazla olduğu ve kümelenmelerin mevcut olduğu anlaşılmıştır. Numunelerdeki katalizörlerin dağılımının homojen olup olmadığını anlamak için gerek noktasal analizler gerekse tüm yüzeyde elementel haritalandırma yapılmıştır.

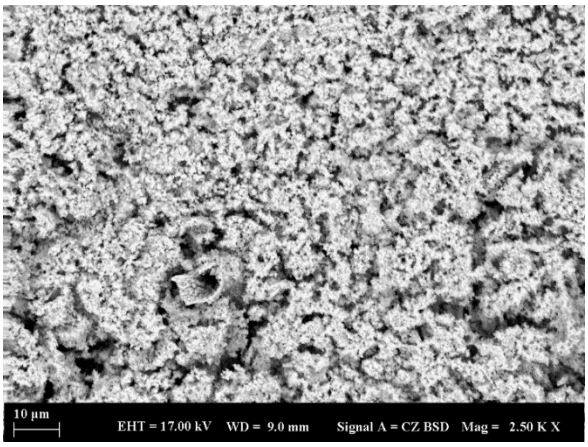
Şekil 3.5'de LaCe katalizörünün kaplandığı monolit numunesinin iç yüzeyindeki bir kesitin 60X büyüklüğündeki SEM görüntüsü verilmiştir. Şekil 3.6, Şekil 3.7 ve Şekil 3.8' da sırasıyla 1000X, 2500X ve 5000X büyütmede SEM görüntüleri elde edilmiştir. Mikro yapı görüntüleri incelendiğinde parçacıklar üzerinde farklı geometride parçacıkların dağılı olduğu görülmüştür. Lantan ve seryum elementlerinin farklı geometride olduğu düşünülmüştür.



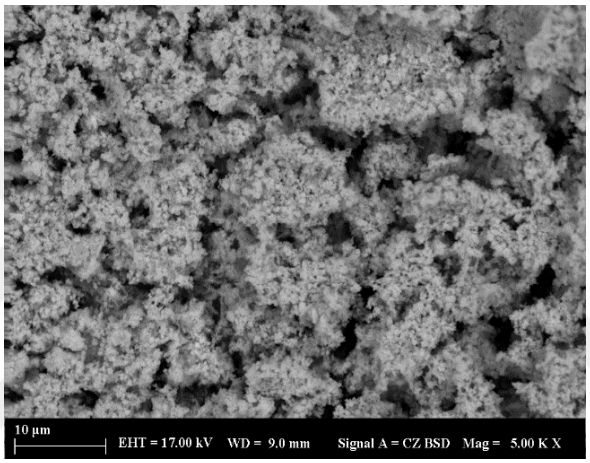
Şekil 3.5 V1 (LaCe) katalizörüne ait SEM görüntüsü (60X)



Şekil 3.6 V1 (LaCe) katalizörüne ait SEM görüntüsü (1000X)

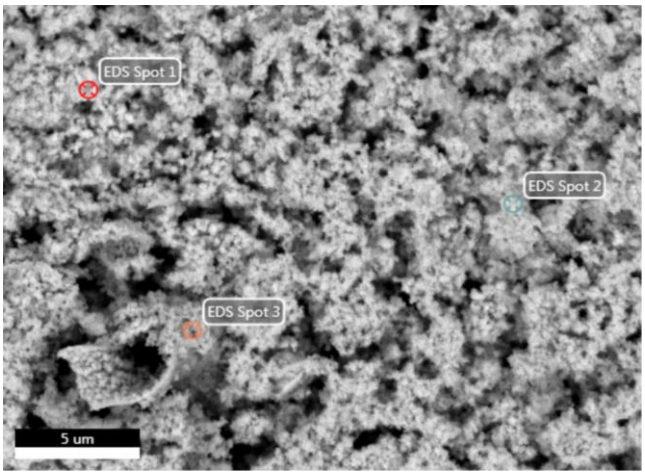


Şekil 3.7 V1 (LaCe) katalizörüne ait SEM görüntüsü (2500X)



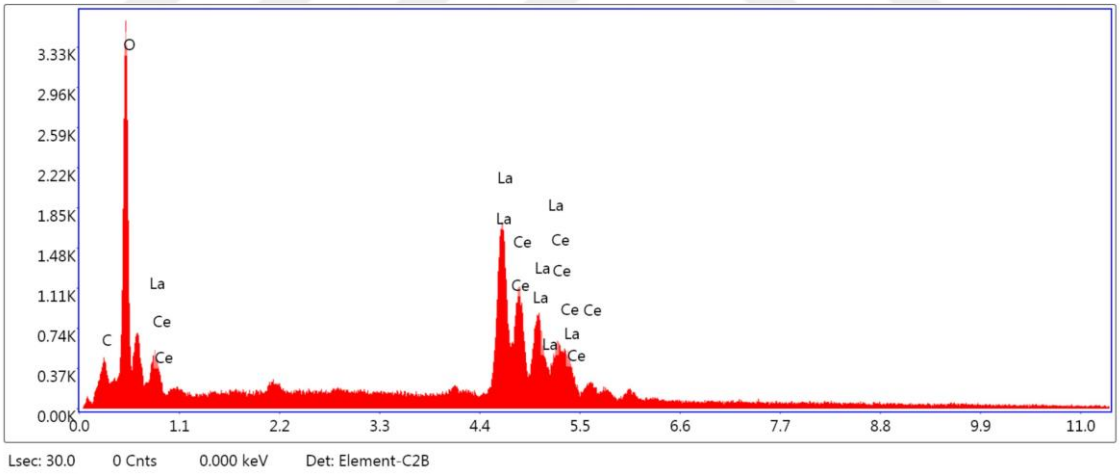
Şekil 3.8 V1 (LaCe) katalizörüne ait SEM görüntüsü (5000X)

Şekil 3.9 incelendiğinde, mikro yapıların homojen olmasına rağmen bazı bölgelerde farklılık gösterdiği anlaşılmıştır. Bu sebeple numunenin üç farklı bölgesi (EDS Spot 1, EDS Spot 2 ve EDS Spot 3) seçilerek bu noktasal yerler detaylı incelenmiştir. Bu bölgeler seçilirken farklı yoğunluktaki yerler ve boşluklu (gözenekli) olduğu düşünülen yerler seçilmiştir.



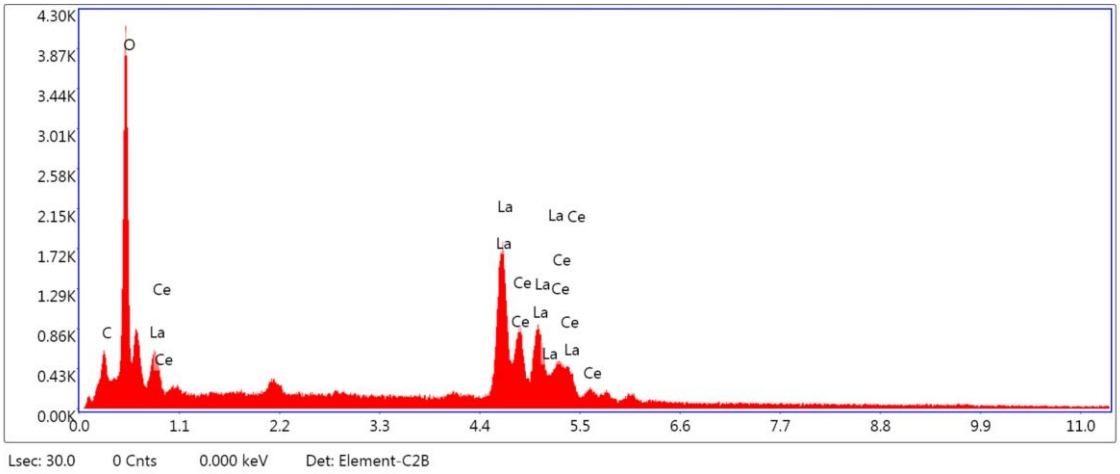
Şekil 3.9 V1 (LaCe) katalizörü nokta (point) analizi bölgeleri

Şekil 3.10'de EDS Spot 1 noktasının, Şekil 3.11'de EDS Spot 2 noktasının Şekil 3.12'de EDS Spot 3 noktasının ve Şekil 3.13'de de bu üç noktanın birlikte analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 3.10'de EDS Spot 1 noktasında ağırlıkça karbon %4,6, oksijen (oksit yapı) %15.7, lantan %49.7 ve seryum %30 olarak belirlenmiştir. Atomik olarak ise %19.9 karbon, %50.6 oksijen, %18.5 lantan ve %11.1 seryum tespit edilmiştir. Bu değerler piklerle uyumludur.



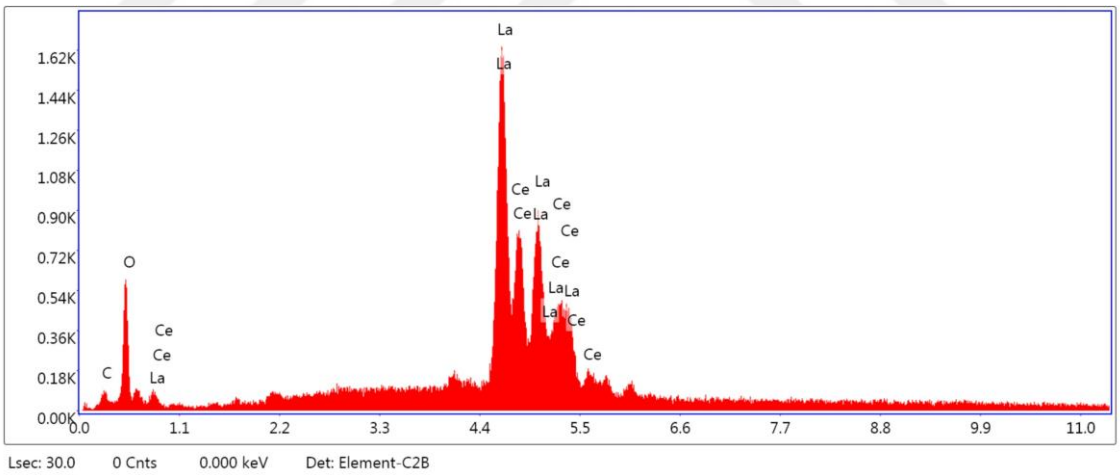
Şekil 3.10 V1 (LaCe) katalizörü EDS spot 1 analiz sonuçları

Şekil 3.11'de EDS Spot 2 noktasında ağırlıkça ağırlıkça karbon %6, oksijen (oksit yapı) %18.6, lantan %51.8 ve seryum %23.6 olarak belirlenmiştir. Atomik olarak ise %22.6 karbon, %52.8 oksijen, %17 lantan ve %7.7 seryum tespit edilmiştir. Bu değerler piklerle uyumludur.

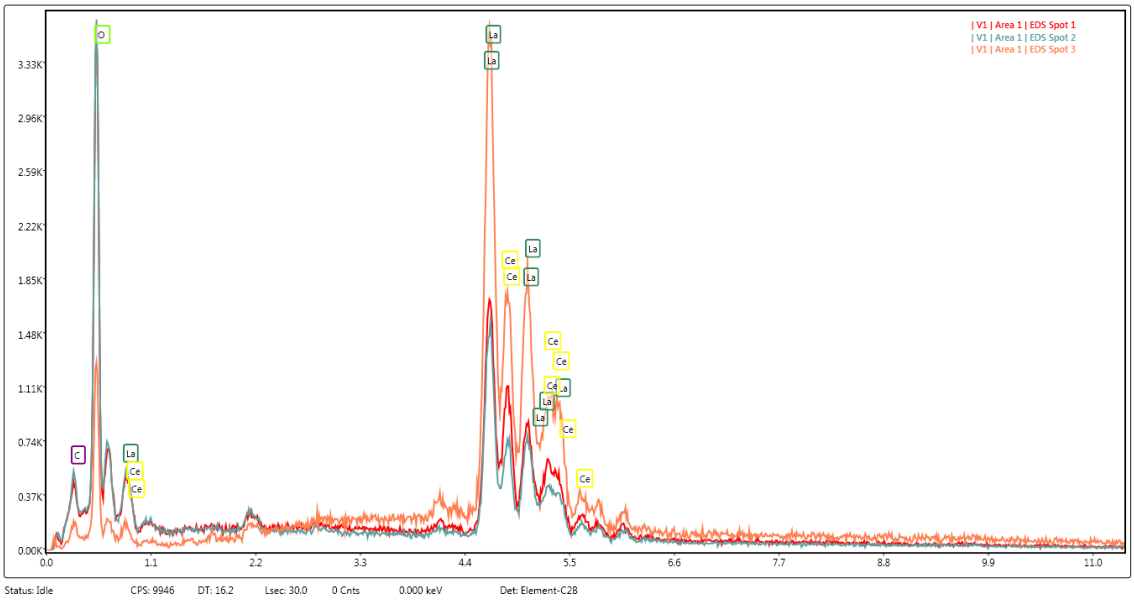


Şekil 3.11 V1 (LaCe) katalizörü EDS spot 2 analiz sonuçları

Şekil 3.12'de EDS Spot 3 noktasında ağırlıkça karbon %0.8, oksijen %3.2, lantan %63.1 ve seryum %32.8 olarak belirlenmiştir. Atomik olarak ise %7.3 karbon, %20.9 oksijen, %47.4 lantan ve %24.4 seryum tespit edilmiştir. Bu değerler piklerle uyumludur. Şekil 3.13'de tüm noktalar birlikte gösterilmiştir. Farklı noktalarda değerlerin birbirine yakın olduğu fakat boşluklu yapının görüldüğü 3 noktasında daha çok lantan mevcudiyetinin olduğu anlaşılmıştır.

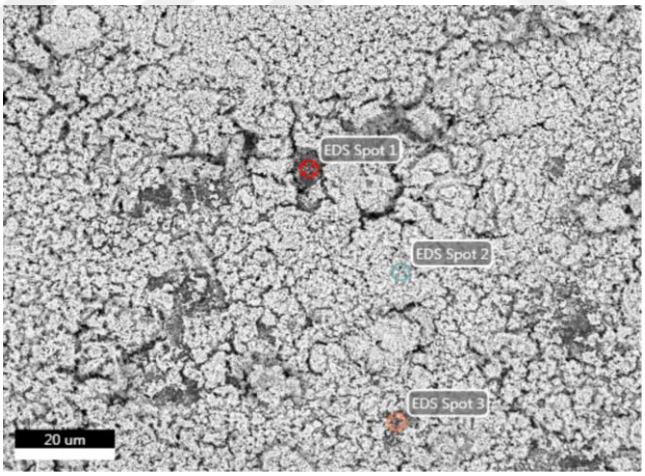


Şekil 3.12 V1 (LaCe) katalizörü EDS spot 3 analiz sonuçları



Şekil 3.13 V1 (LaCe) katalizörü EDS spot 1, 2, 3 analiz sonuçları

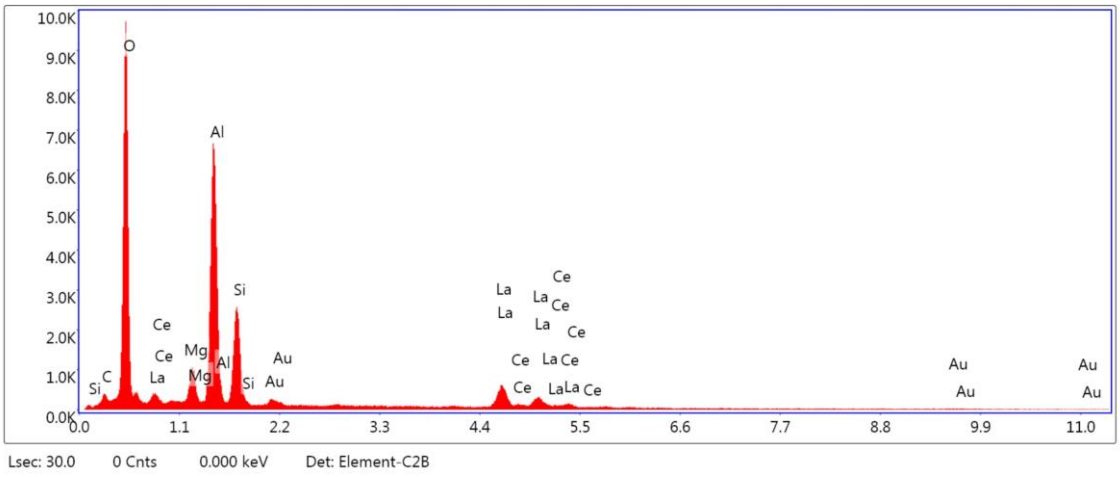
Şekil 3.14'de LaCe katalizörüne ait farklı noktalardan tekrar noktasal analizler yapılmıştır. Yapısal fraksiyonun görüldüğü EDS Spot noktası, sıkı bölge olan EDS Spot 2 noktası ve daha yoğun görünen EDS Spot 3 noktası seçilerek noktasal analizler yapılmıştır.



Şekil 3.14 V1 (LaCe) katalizörü farklı nokta (point) analizi bölgeleri

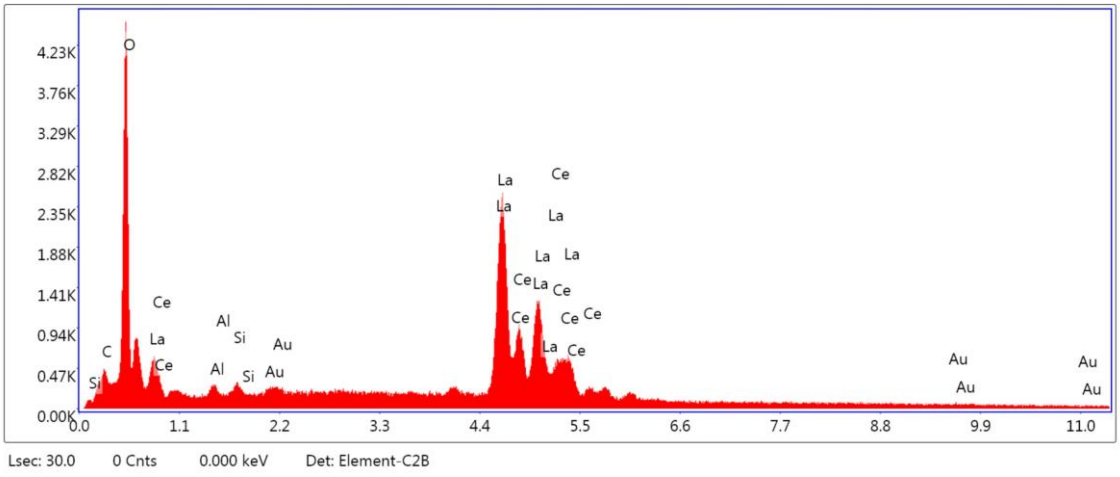
Şekil 3.15'de LaCe katalizörünün EDS Spot 1 noktası analiz edilmiştir. Analiz sonucunda kordiyerit monolite ait oksijen, aliminyum ve silisyum difraksyon piklerinin daha şiddetli olduğu görülmüştür. Analiz öncesi iletkenlik sağlaması için nano boyutta kaplama yapılan altın da düşük pik vermiştir. Analiz sonucuna göre ağırlıkça; %5.3 C, %38.6 O, %4.3 Mg, %24.7 Al, %8.6 Si, %1 Au, %15.7 La

ve %1.8 Ce elementleri tespit edilmiştir. Atomik olarak ise, %10 C, %55.1 O, %4 Mg, %20.9 Al, %7 Si, %0.1 Au, %2.6 La ve %1.8 Ce elementleri tespit edilmiştir.



Şekil 3.15 V1 (LaCe) katalizörü farklı bölge EDS spot 1 analiz sonuçları

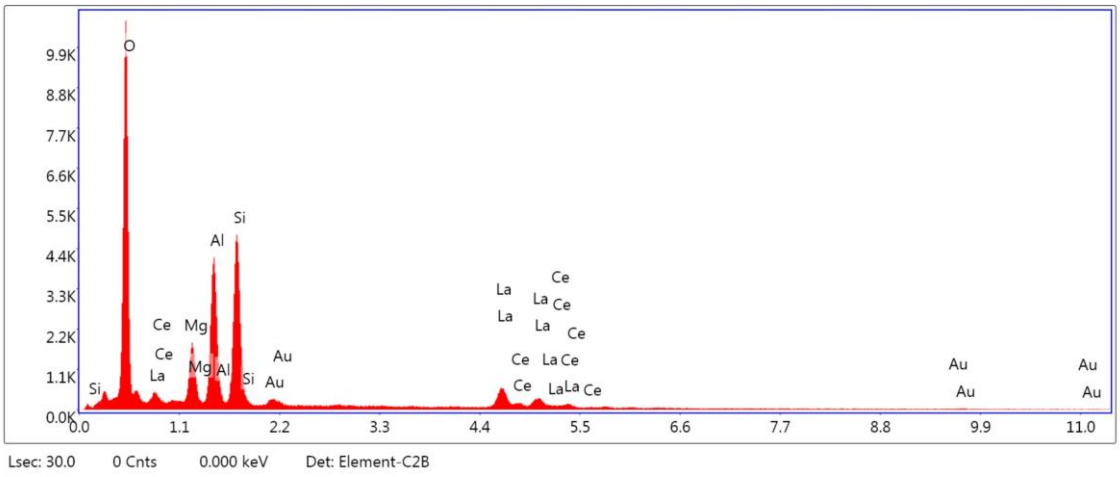
Şekil 3.16'da LaCe katalizörünün EDS Spot 2 noktası analiz edilmiştir. Kordiyerit monolitin içeriği beklendiği gibi daha şiddetli pikler vermiştir. Ağırlıkça; %3.5 C, %15.8 O, %1.1 Al, %0.5 Si, %0.5 Au, %59.2 La ve %19.5 Ce elementleri tespit edilmiştir. Atomik olarak ise; %15.4 C, %51.7 O, %2.1 Al, %1 Si, %0.1 Au, %22.4 La ve %7.3 Ce elementleri tespit edilmiştir. Fraksiyon olmayan sıkı bölgelerde La ve Ce miktarlarının daha yoğun olduğu anlaşılmıştır.



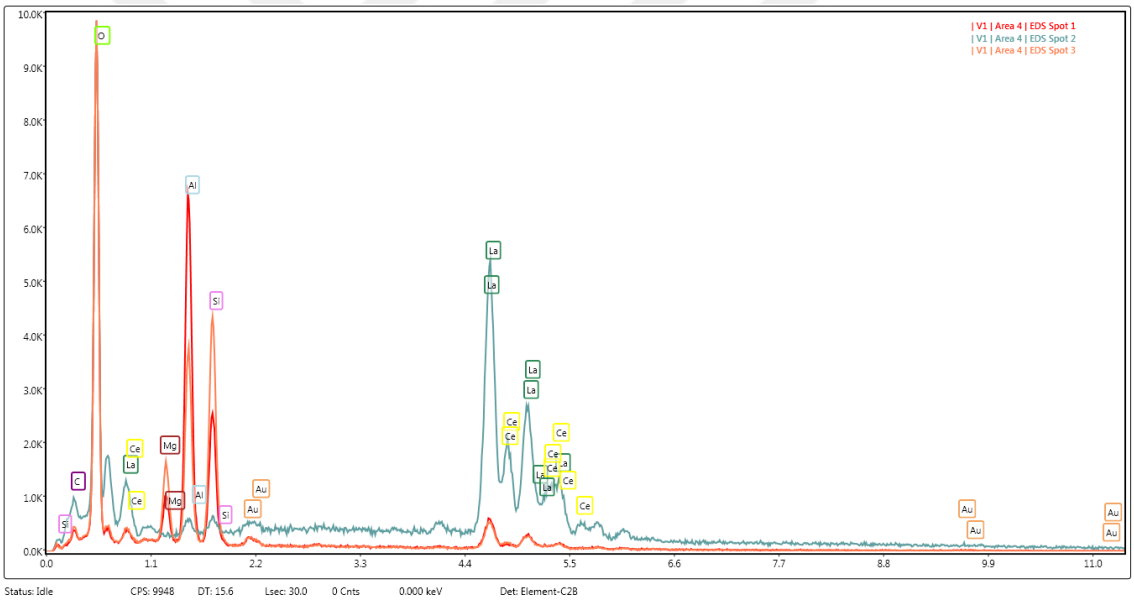
Şekil 3.16 V1 (LaCe) katalizörü farklı bölge EDS spot 2 analiz sonuçları

Şekil 3.17'de LaCe katalizörünün EDS Spot 3 noktası analiz edilmiştir. Ağırlıkça %39.4 O, %7.6 Mg, %15.9 Al, %17.2 Si, %0.9 Au, %15.6 La ve %3.4 Ce tespit edilmiştir. Atomik olarak ise, %59.8 O, %7.6 Mg, %14.3 Al, %14.9 Si, %0.1 Au,

%2.7 La ve %3.4 Ce tespit edilmiştir. Bu noktaların hepsi birlikte Şekil 3.18'de gösterilmiştir.

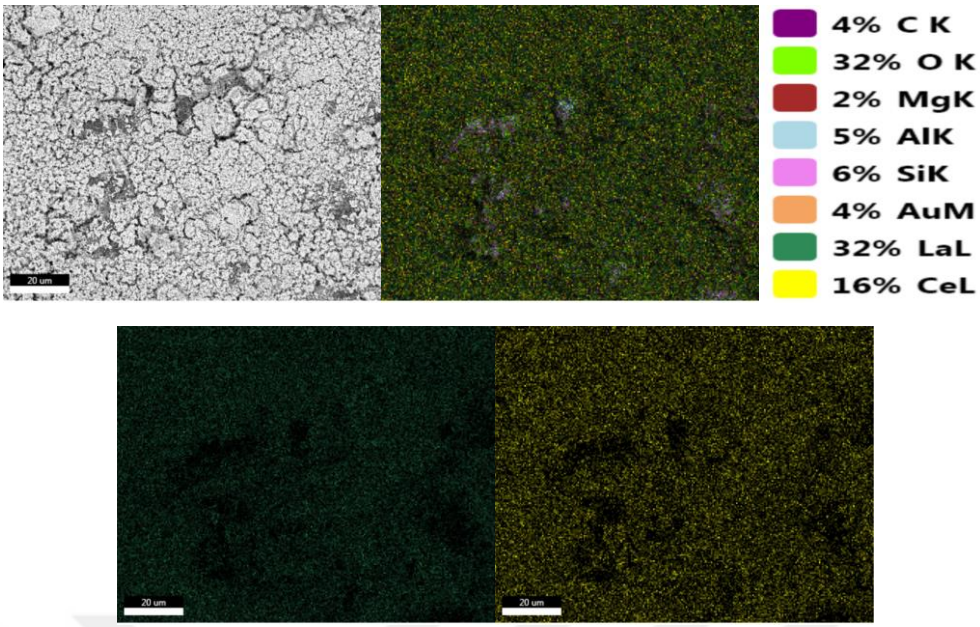


Şekil 3.17 V1 (LaCe) katalizörü farklı bölge EDS spot 3 analiz sonuçları



Şekil 3.18 V1 (LaCe) katalizörü farklı bölge EDS spot 1, 2, 3 analiz sonuçları

Şekil 3.19'da LaCe katalizörünün homojenlik durumunun anlaşılabilmesi için haritalandırma yapılmıştır. Noktasal analizlerden çıkan sonuca göre bazı noktalarda yoğun farklılıklar olsa da, örneğin tümü incelendiğinde tüm elementlerin oldukça homojen olduğu anlaşılmıştır. Bu da kaplamanın başarılı bir şekilde yapıldığını göstermektedir. Özellikle lantan ve seryum elementleri oldukça homojen bir görünüme sahiptir.

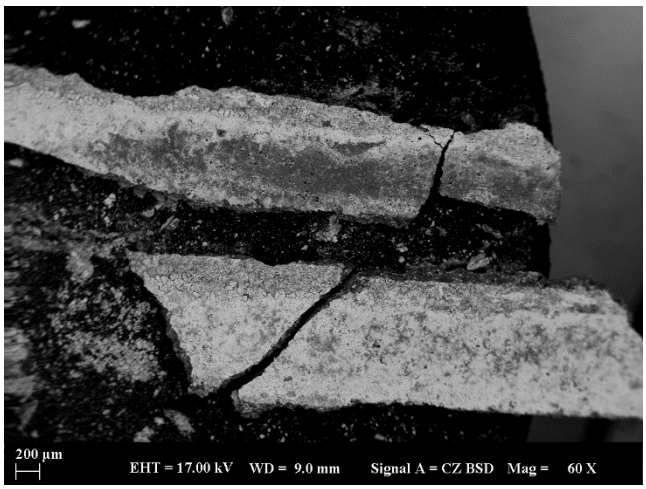


Lantan Seryum

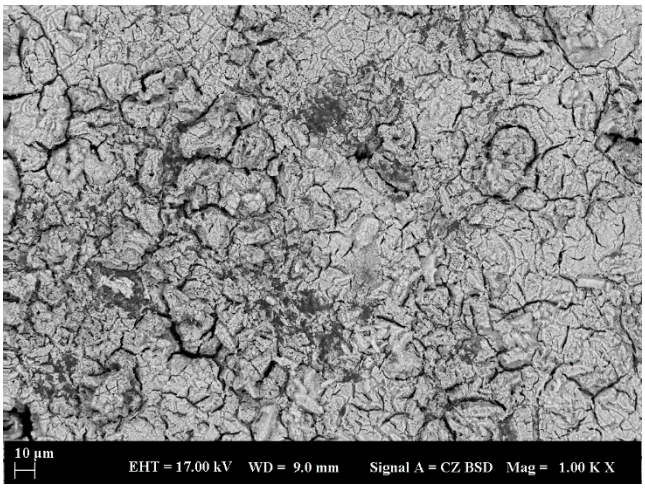
Şekil 3.19 V1 (LaCe) katalizörü homojenite haritalandırılması

Şekil 3.20, Şekil 3.21 ve Şekil 3.22 LaCo katalizörünün sırasıyla 60 kat, 1000 kat ve 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri verilmiştir. Mikro yapı incelendiğinde katalizörün fraksiyonlu bir yapıda olduğu görülmüştür.

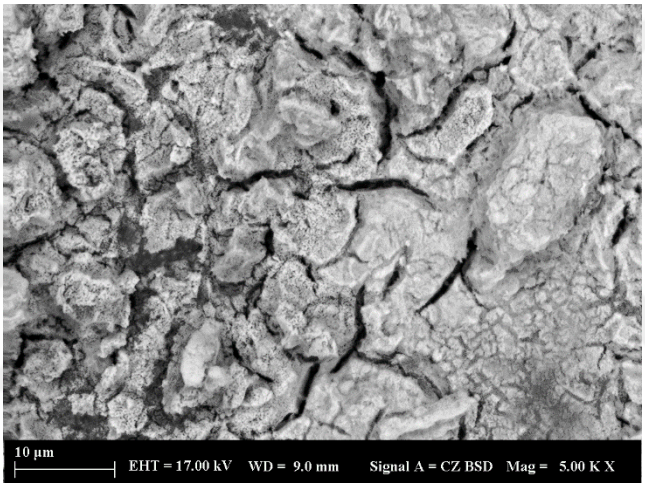
Şekil 3.23'de LaCo katalizörüne ait EDS point analizi yapılmıştır. Üç farklı nokta seçilerek farklı yoğunluklardaki ve boşluklu yerlerdeki kaplama miktarları analiz edilmiştir.



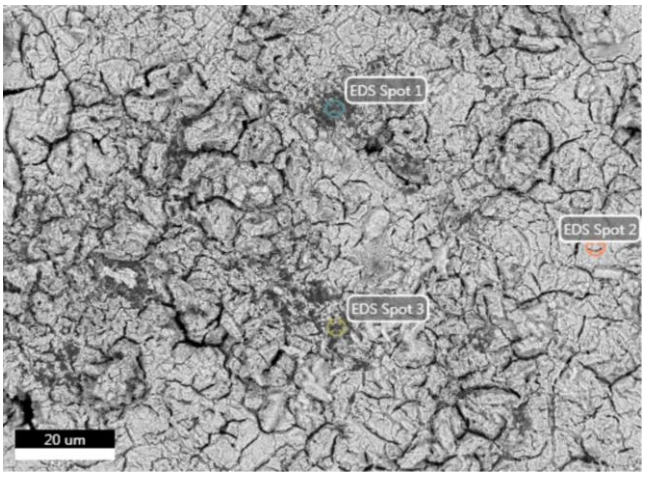
Şekil 3.20 V2 (LaCo) katalizörüne ait SEM görüntüsü (60X)



Şekil 3.21 V2 (LaCo) katalizörüne ait SEM görüntüsü (1000X)

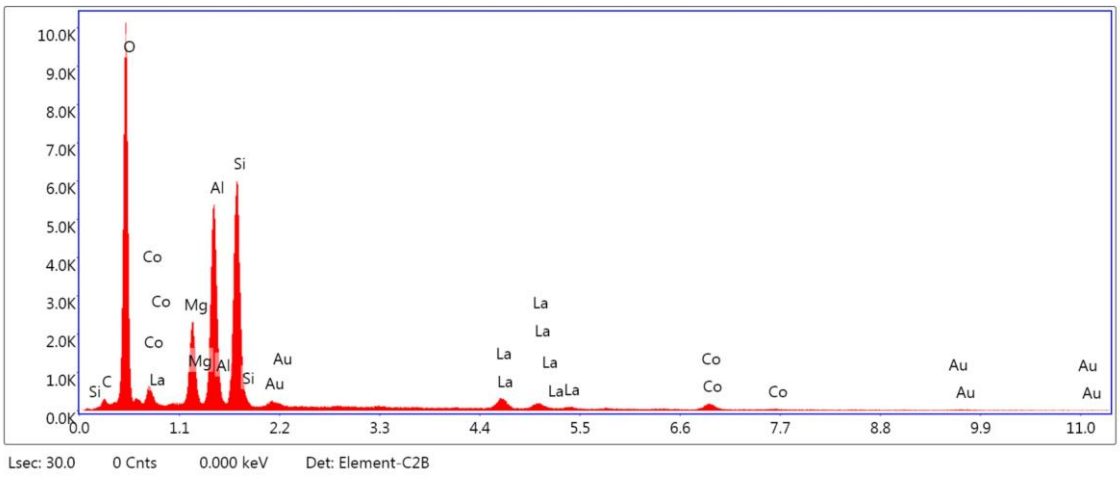


Şekil 3.22 V2 (LaCo) katalizörüne ait SEM görüntüsü (5000X)



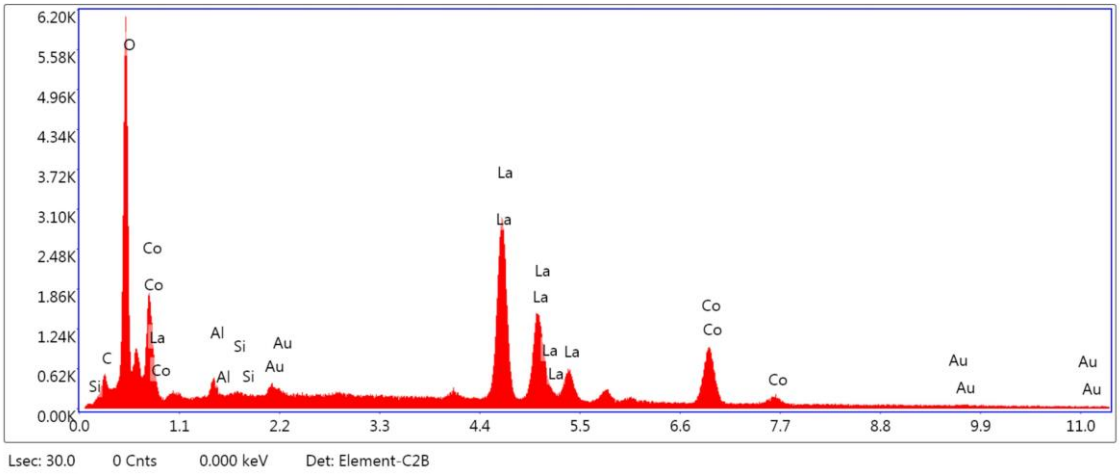
Şekil 3.23 V2 (LaCo) katalizörüne ait EDS point analizi

Şekil 3.24'de LaCo katalizörünün EDS Spot 1 noktasının analizi gerçekleştirilmiştir. Kordiyerit monolitin içeriği beklendiği şekilde yüksek pikler vermiştir. Ağırlıkça %1.6 C, %38.9 O, %7.9 Mg, %18.4 7Al, %20.7 Si, %0.5 Au, %8.2 La ve %3.7 Co elementleri tespit edilmiştir. Atomik olarak ise, %3 C, %54.8 O, %7.3 Mg, %15.4 Al, %16.6 Si, %0.1 Au, %8.2 La ve %3.7 Co elementleri tespit edilmiştir.



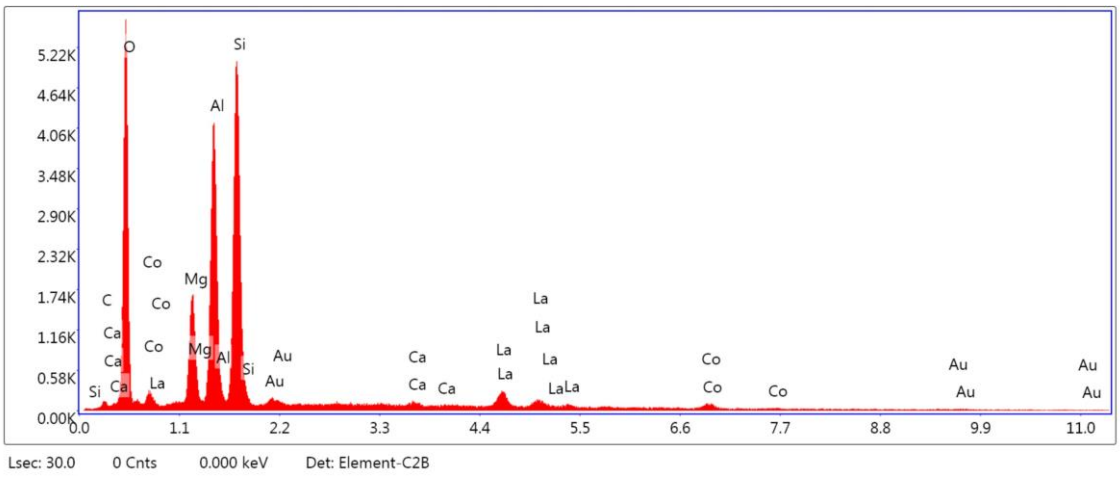
Şekil 3.24 V2 (LaCo) katalizörüne ait EDS spot 1 analizi

Şekil 3.25'de LaCo katalizörünün EDS Spot 2 noktasının analizi gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça %3.1 C, %16.7 O, %1.7 Al, %0.3 Si, %1.3 Au, %59.8 La ve %17.1 Co elementleri tespit edilmiştir. Atomik olarak ise, %12.4 C, %49.4 O, %3 Al, %0.6 Si, %0.3 Au, %20.5 La ve %13.8 Co elementleri tespit edilmiştir.

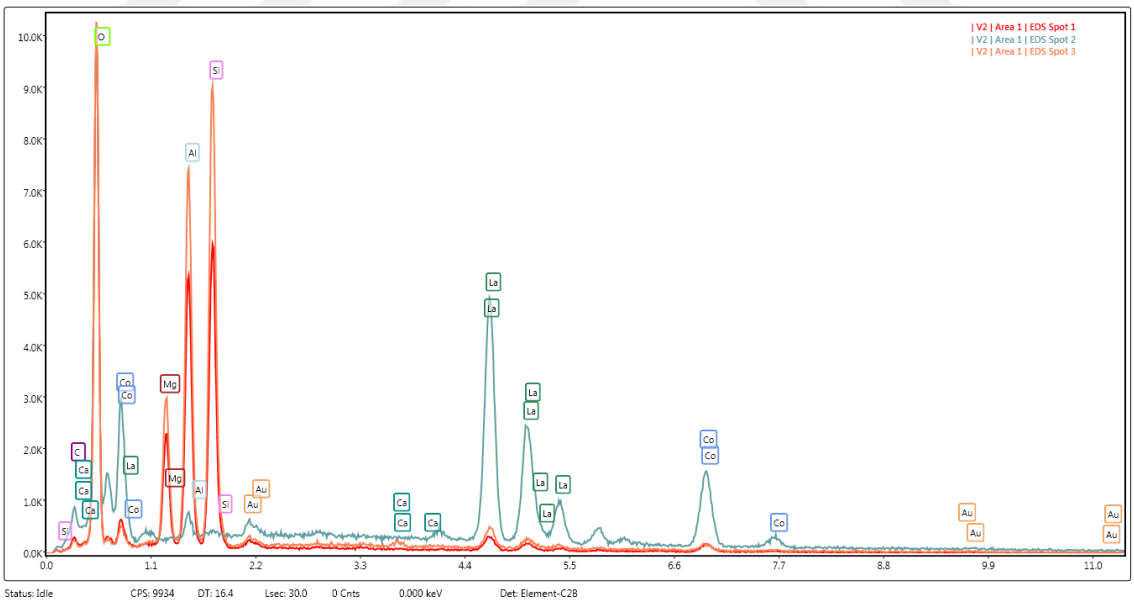


Şekil 3.25 V2 (LaCo) katalizörüne ait EDS spot 2 analizi

Şekil 3.26'da LaCo katalizörünün EDS Spot 3 noktasının analizi gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça %33.4 O, %7.7 Mg, %20.2 Al, %25.9 Si, %0.5 Au, %0.8 Ca, %9.4 La ve %2.2 Co elementleri tespit edilmiştir. Atomik olarak ise, %49.7 O, %7.6 Mg, %17.8 Al, %21.9 Si, %0.1 Au, %0.5 Ca, %1.6 La ve % 0.9 Co elementleri tespit edilmiştir. Her üç noktanın birlikte analizi Şekil 3.27'de verilmiştir.



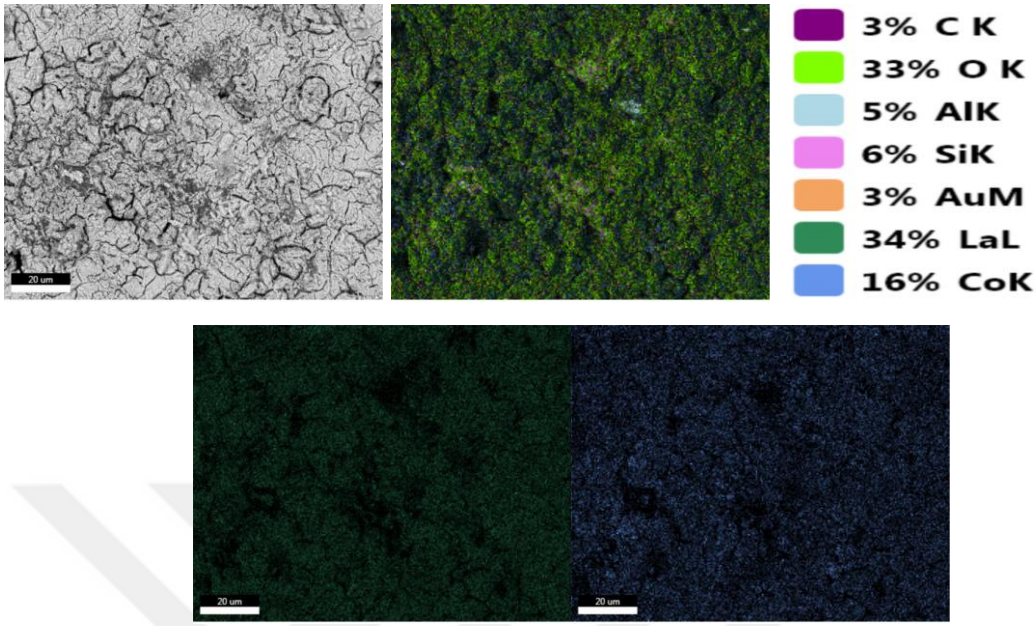
Şekil 3.26 V2 (LaCo) katalizörüne ait EDS spot 3 analizi



Şekil 3.27 V2 (LaCo) katalizörüne ait EDS spot 1, 2, 3 analizi

Şekil 3.28'de LaCo katalizörünün numunesinin elementel haritalandırması yapılmıştır ve katalizörün ve kordiyerit monolitin içeriğinin dağılımının homojen

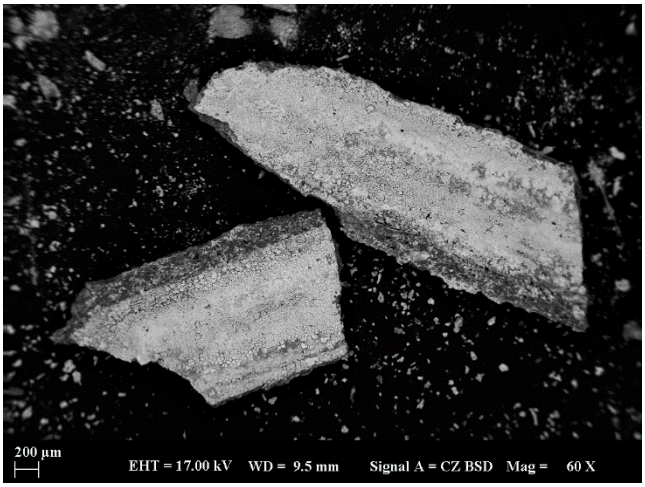
olduğu görülmüştür. Kobalt ve lantan elementlerindeki bazı küçük boşluklu görünüme rağmen dağılım oldukça homojendir.



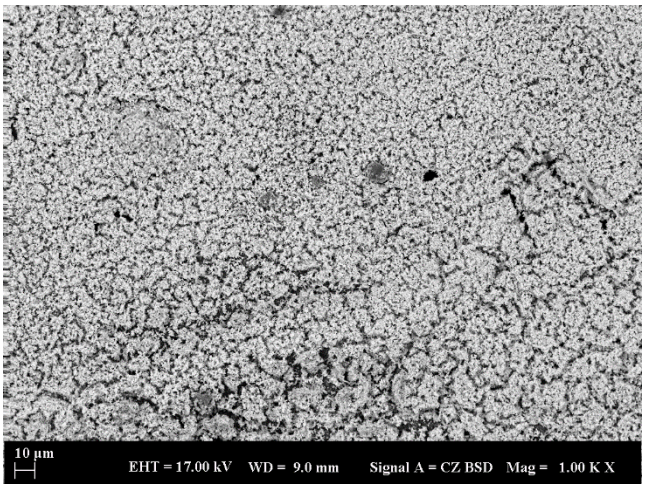
Lantan Kobalt

Şekil 3.28 V2 (LaCo) katalizörü homojenite haritalandırılması

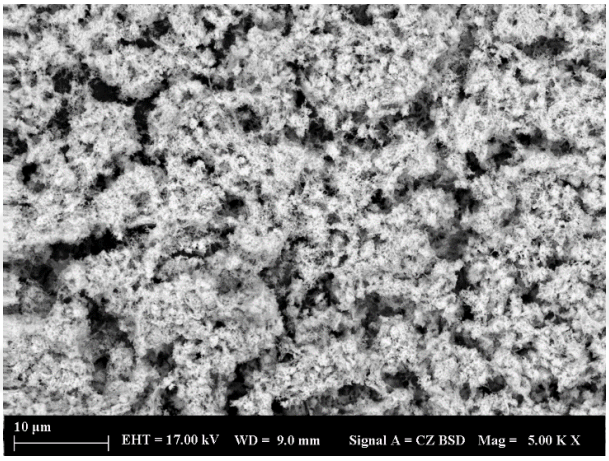
Şekil 3.29, Şekil 3.30 ve Şekil 3.31'de sırasıyla CoCe katalizörünün 60 kat, 1000 kat ve 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri gösterilmiştir. Yapılar büyütülerek incelendiğinde partiküllerin birbirine yakın ve sıkı bir şekilde dağıldığı düşünülmüştür.



Şekil 3.29 V3 (CoCe) katalizörüne ait SEM görüntüsü (60X)

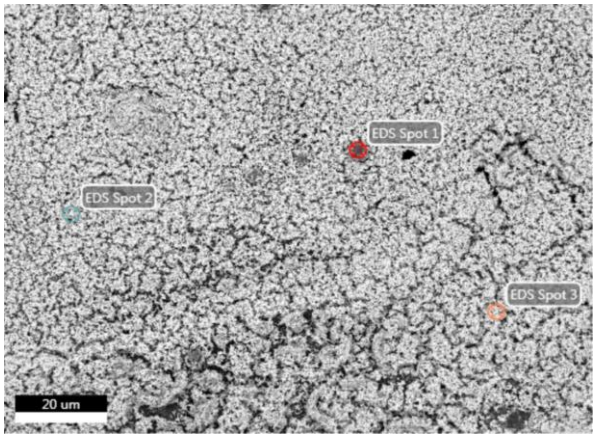


Şekil 3.30 V3 (CoCe) katalizörüne ait SEM görüntüsü (1000X)



Şekil 3.31 V3 (CoCe) katalizörüne ait SEM görüntüsü (5000X)

Şekil 3.32'de CoCe katalizörüne ait EDS point yani noktasal analizler gerçekleştirilmiştir. Farklı renk yoğunluğundaki, boşluklu ve birbirine uzak üç nokta seçilmiştir.

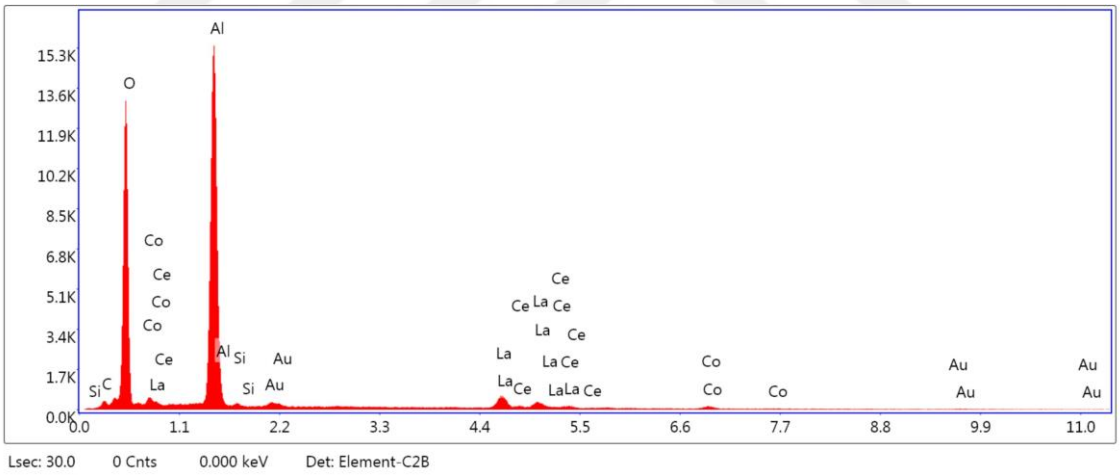


Şekil 3.32 V3 (CoCe) katalizörüne ait EDS point analizi

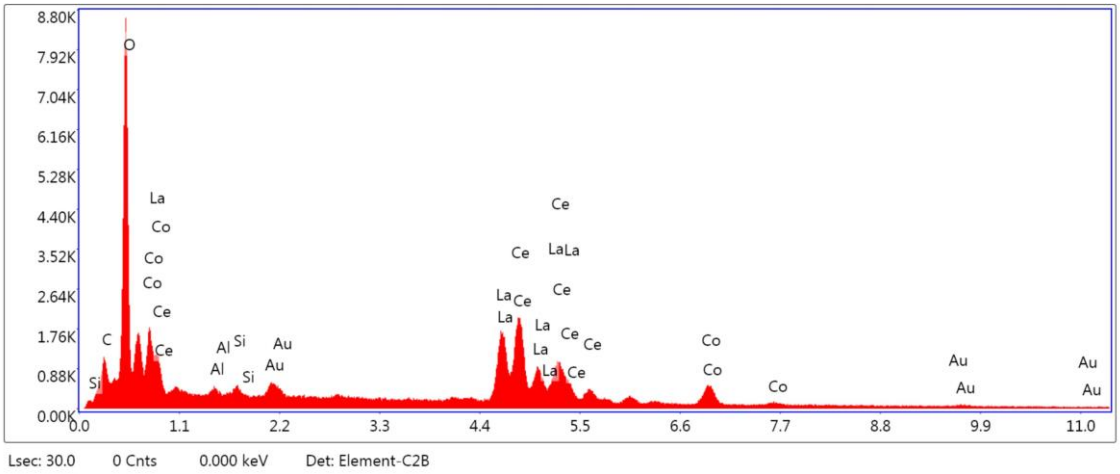
Şekil 3.33'de CoCe katalizörünün EDS Spot 1 noktası analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre ağırlıkça; %1.4 C, %39 O, %42.4 Al, %0.4 Si, %1.4 Au, %11.3 La, %1.9 Ce ve %2.1 Co elementleri tespit edilmiştir. Atomik olarak ise, %2.7 C, %57 O, %36.7 Al, %0.3 Si, %0.2 Au, %1.9 La, %0.3 Ce ve %0.8 Co elementleri olduğu anlaşılmıştır.

Şekil 3.34'de CoCe katalizörünün EDS Spot 2 noktası analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre ağırlıkça; %6.2 C, %21.4 O, %1.9 Al, %0.9 Si, %2.5 Au, %26.4 La, %33.9 Ce ve %6.9 Co elementleri tespit edilmiştir. Atomik olarak ise, %20.5 C, %53.1 O, %2.7 Al, %1.3 Si, %0.5 Au, %7.6 La, %9.6 Ce ve %4.6 Co elementleri tespit edilmiştir.

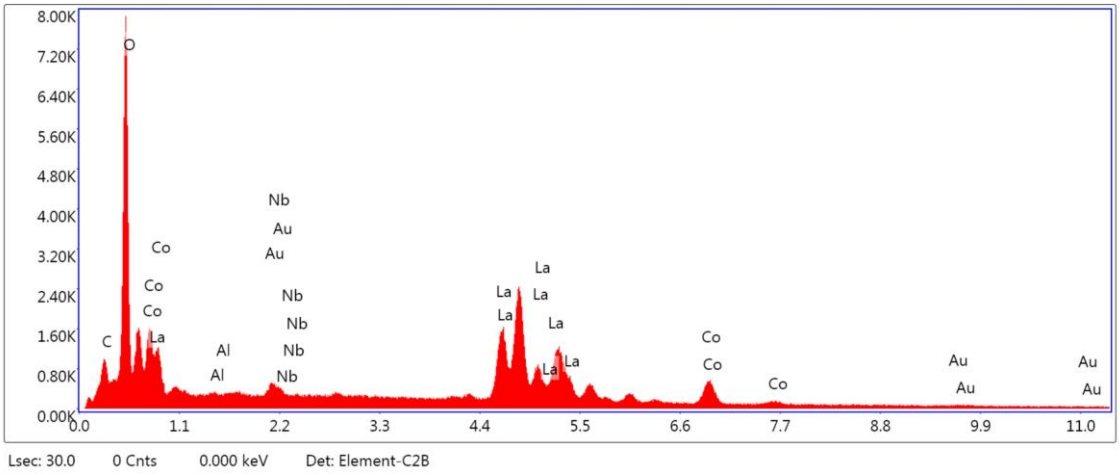
Şekil 3.35'de CoCe katalizörünün EDS Spot 3 noktası analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre ağırlıkça %6 C, %23.3 O, %1 Al, %1.9 Au, %0.1 Nb, %58.7 La ve %8.8 Co elementi tespit edilmiştir. Atomik olarak ise, %19.5 C, %56.5 O, %1.5 Al, %0.4 Au, %0.1 Nb, %16.4 La ve %5.8 Co elementleri tespit edilmiştir. Şekil 3.36'da CoCe katalizörüne ait EDS Spot 1, 2, 3 analizi birlikte verilmiştir.



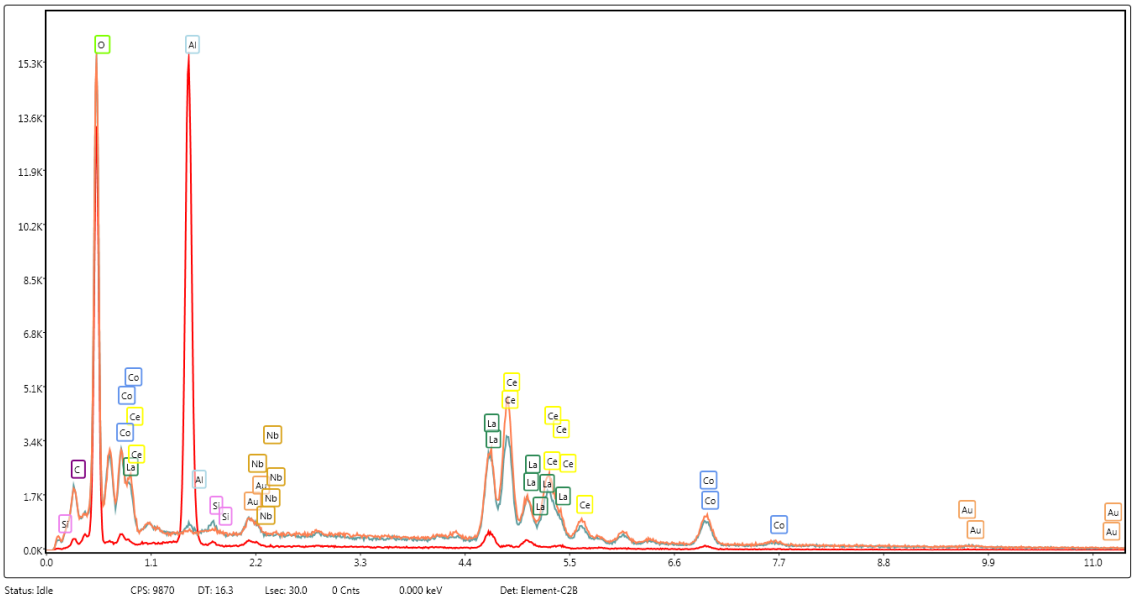
Şekil 3.33 V3 (CoCe) katalizörüne ait EDS spot 1 analizi



Şekil 3.34 V3 (CoCe) katalizörüne ait EDS spot 2 analizi

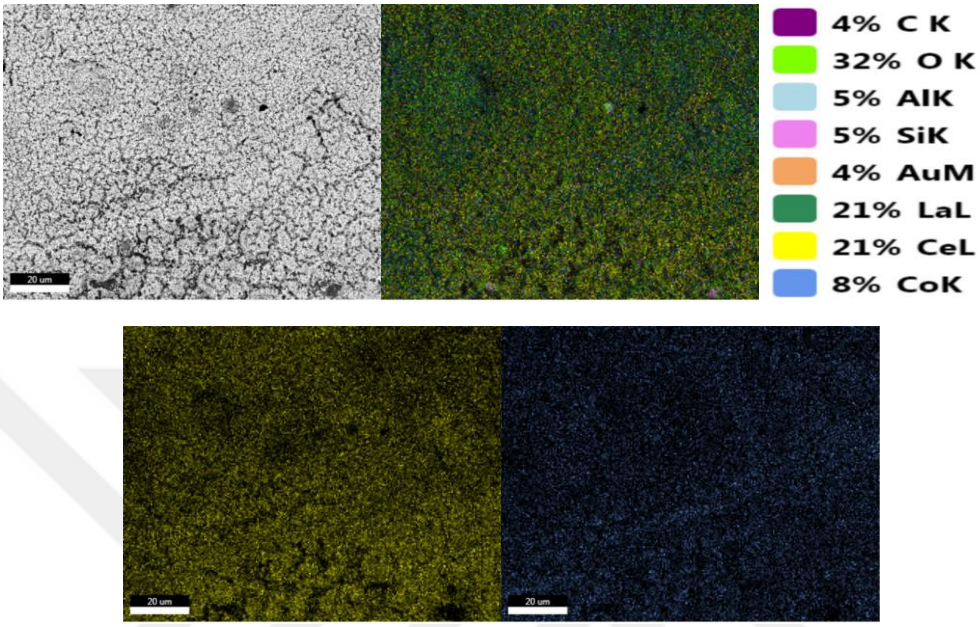


Şekil 3.35 V3 (CoCe) katalizörüne ait EDS spot 3 analizi



Şekil 3.36 V3 (CoCe) katalizörüne ait EDS spot 1, 2, 3 analizi

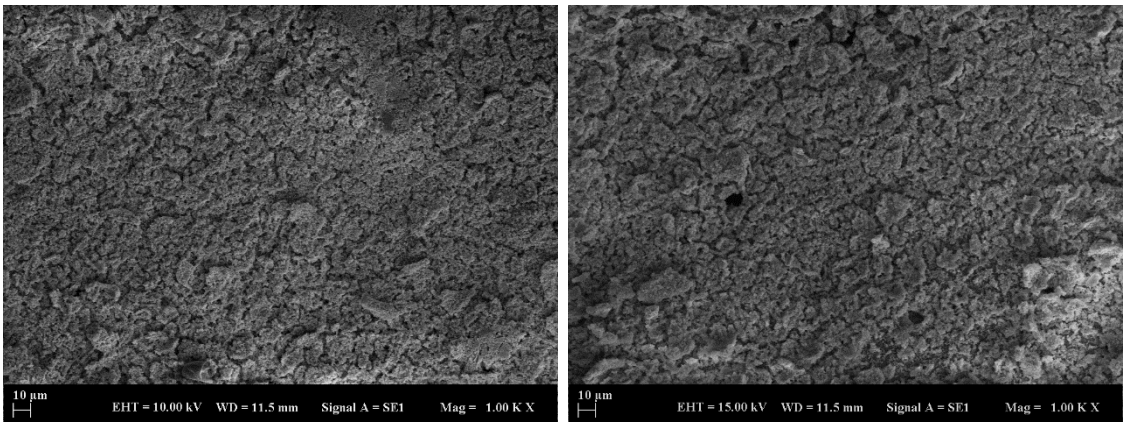
Şekil 3.37'de CoCe katalizörünün elementel homojenite haritalandırması yapılmıştır. Cihazın ölçtüğü yüzdelerin numune üzerindeki dağılımları oldukça homojendir. Seryum ve kobalt elementleri numunenin tüm yüzeyinde homojen bir dağılımda görülmüştür.



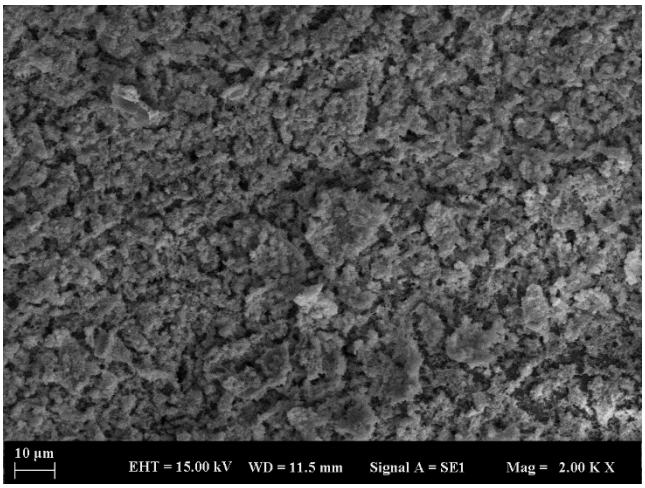
Seryum Kobalt

Şekil 3.37 V3 (CoCe) katalizörü homojenite haritalandırılması

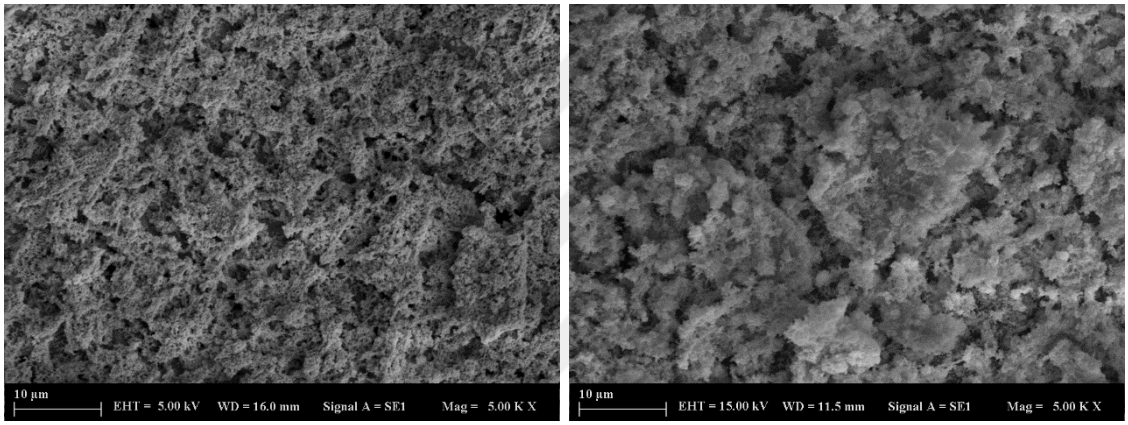
Şekil 3.38, Şekil 3.39 ve Şekil 3.40'da $LaCe_{0.5}Co_{0.5}$ katalizörünün sırasıyla 1000 kat, 2000 kat ve 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri verilmiştir. Mikro yapı oldukça düzgün, az pürüzlü ve boşluksuz görünmektedir.



Şekil 3.38 V4 ($LaCe_{0.5}Co_{0.5}$) katalizörüne ait SEM görüntüsü (1000X)

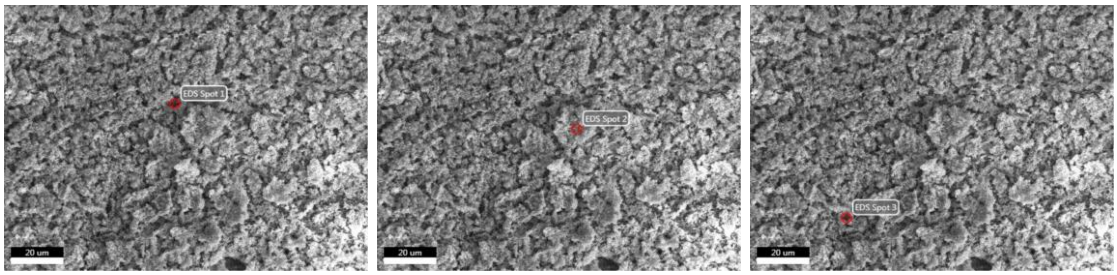


Şekil 3.39 V4 ($LaCe_{0.5}Co_{0.5}$) katalizörüne ait SEM görüntüsü (2000X)



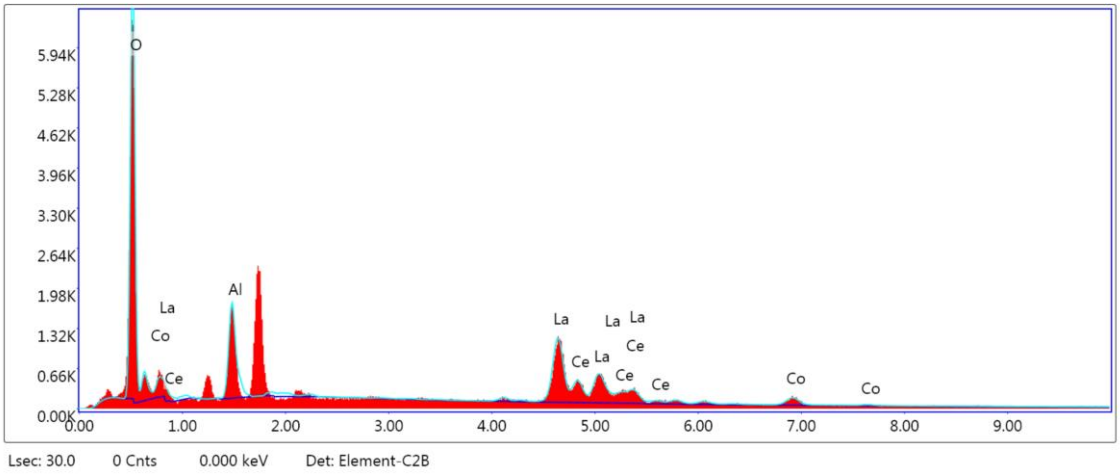
Şekil 3.40 V4 ($LaCe_{0.5}Co_{0.5}$) katalizörüne ait SEM görüntüsü (5000X)

Şekil 3.41'de LaCe0.5Co0.5 katalizörünün üç farklı noktası belirlenerek noktasal analizler gerçekleştirilmiştir.



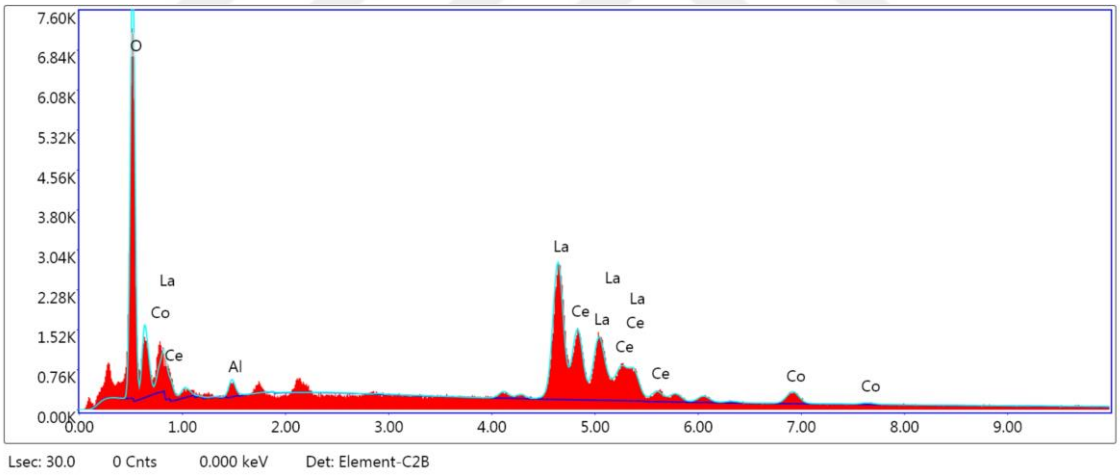
Şekil 3.41 V4 ($LaCe_{0.5}Co_{0.5}$) katalizörüne ait EDS point analizi

Şekil 3.42'de EDS Spot 1 analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucuna göre ağırlıkça %23.88 O, %9.38 Al, %45.63 La, %15.60 Ce ve %5.51 Co elementleri tespit edilmiştir. Atomik olarak ise %62.89 O, %14.65 Al, %13.84 La, %4.69 Ce ve %3.94 Co elementleri tespit edilmiştir.



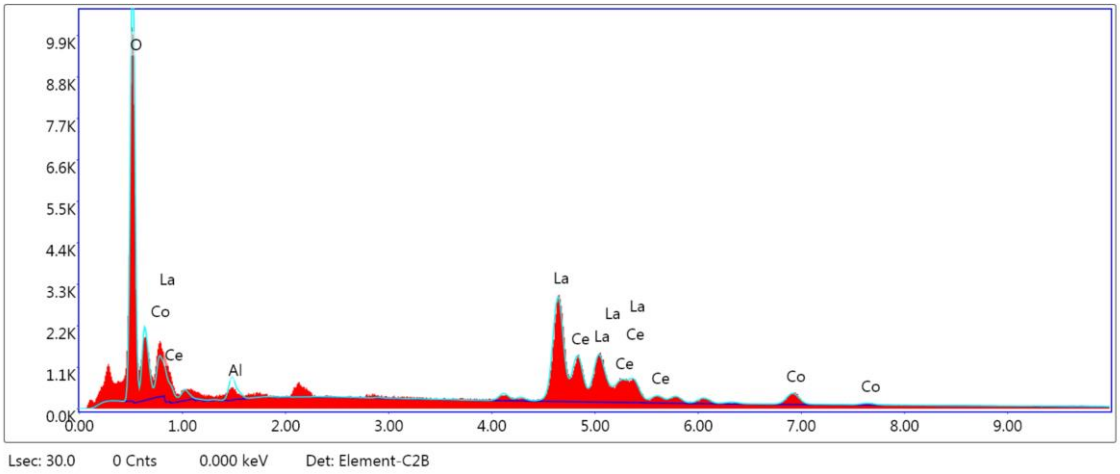
Şekil 3.42 V4 ($LaCe_{0.5}Co_{0.5}$) katalizörüne ait EDS spot 1 analizi

Şekil 3.43'de EDS Spot 2 noktasının analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucuna göre katalizör numunesinin bu noktasında ağırlıkça %13.67 O, %1.12 Al, %52.22 La, %28.18 Ce ve %4.81 Co elementleri tespit edilmiştir. Ayrıca atomik olarak, %54.96 O, %2.67 Al, %24.18 La, %12.94 Ce ve %5.25 Co elementleri tespit edilmiştir.



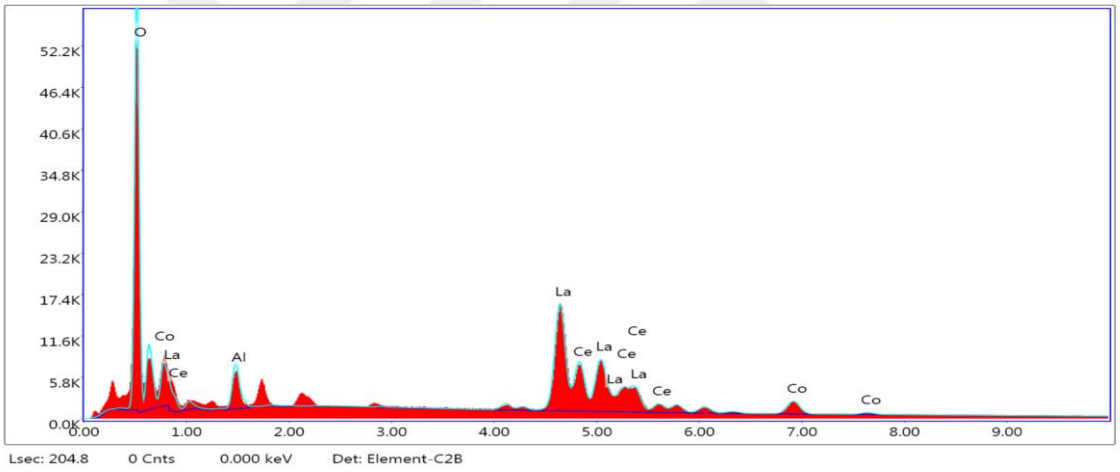
Şekil 3.43 V4 ($LaCe_{0.5}Co_{0.5}$) katalizörüne ait EDS spot 2 analizi

Şekil 3.44'de EDS Spot 3 noktasının analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucuna göre ağırlıkça %17.26 O, %1.59 Al, %51.83 La, %23.51 Ce ve %5.80 Co elementleri tespit edilmiştir. Atomik olarak ise %60.7 O, %3.32 Al, %21 La, %9.44 Ce ve %5.54 Co elementleri tespit edilmiştir. EDS Spot 1, 2, 3 noktasının birlikte analizi Şekil 3.45'de verilmiştir.

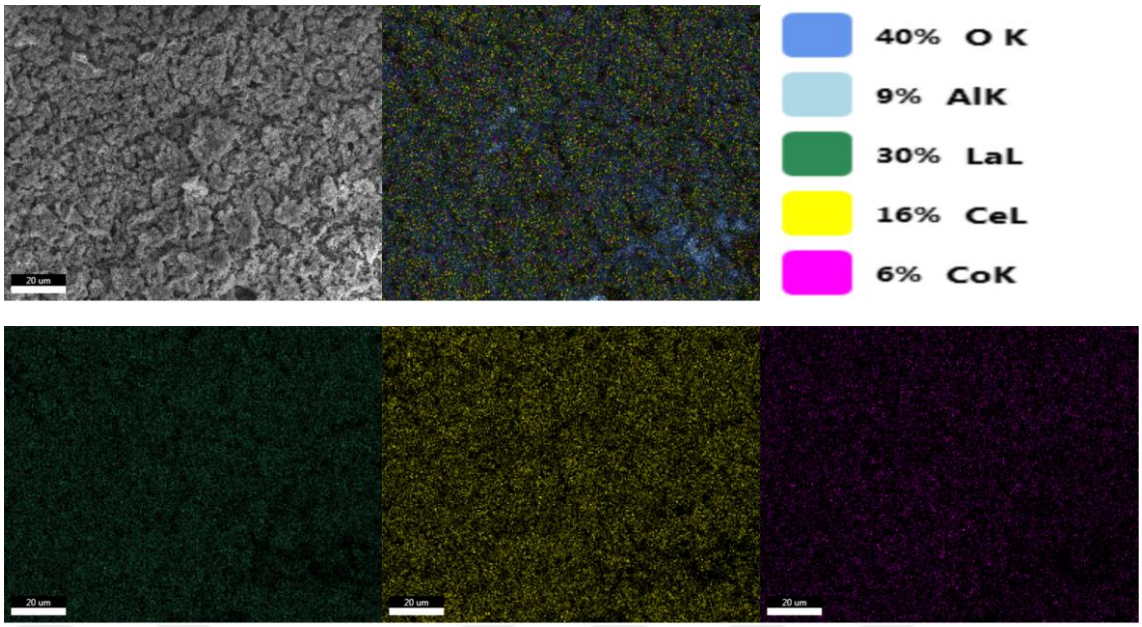


Şekil 3.44 V4 ($LaCe_{0.5}Co_{0.5}$) katalizörüne ait EDS spot 3 analizi

Şekil 3.46'da $LaCe_{0.5}Co_{0.5}$ katalizörünün analiz edilen numunesinin elementel haritalandırılması yapılmıştır. Lantan, seryum ve kobalt elementlerinin oldukça homojen bir dağılım sergilediği görülmüştür.



Şekil 3.45 V4 ($LaCe_{0.5}Co_{0.5}$) katalizörüne ait EDS spot 1, 2, 3 analizi



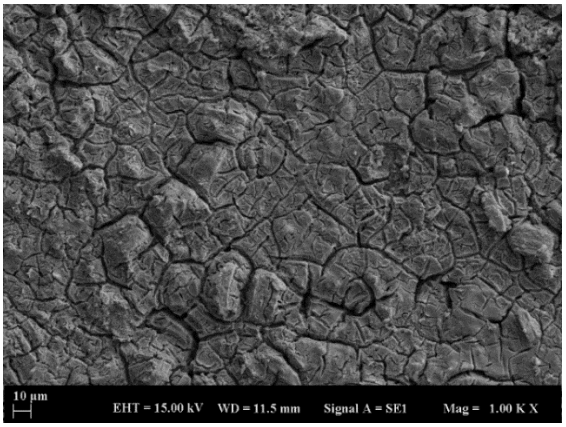
Lantan Seryum Kobalt

Şekil 3.46 V4 ($LaCe_{0.5}Co_{0.5}$) katalizörü homojenite haritalandırılması

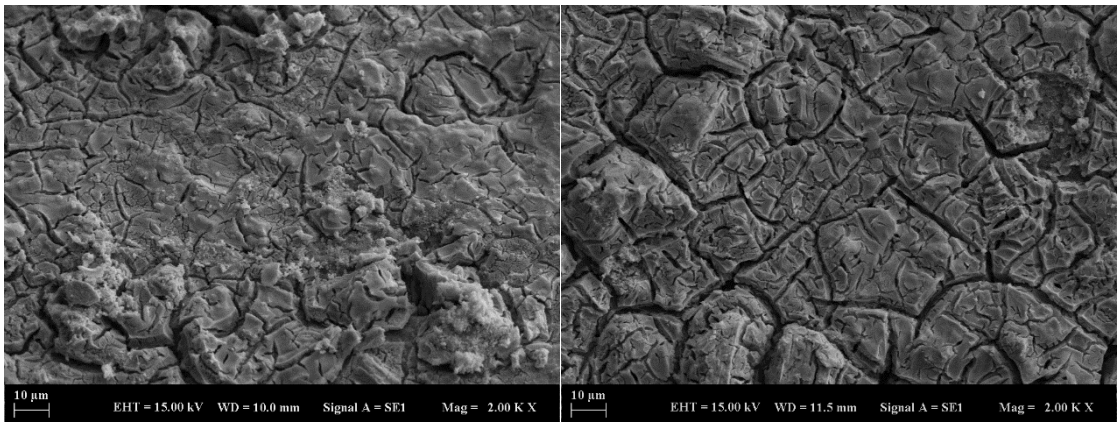
Şekil 3.47, Şekil 3.48 ve Şekil 3.49'da $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörünün sırasıyla 1000 kat, 2000 kat ve 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri verilmiştir. Katalizörün mikro yapısının bloklar şeklinde olduğu dikkat çekmiştir.

Şekil 3.50'de $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörüne ait EDS point analizinin gerçekleştirildiği noktalar gösterilmiştir.

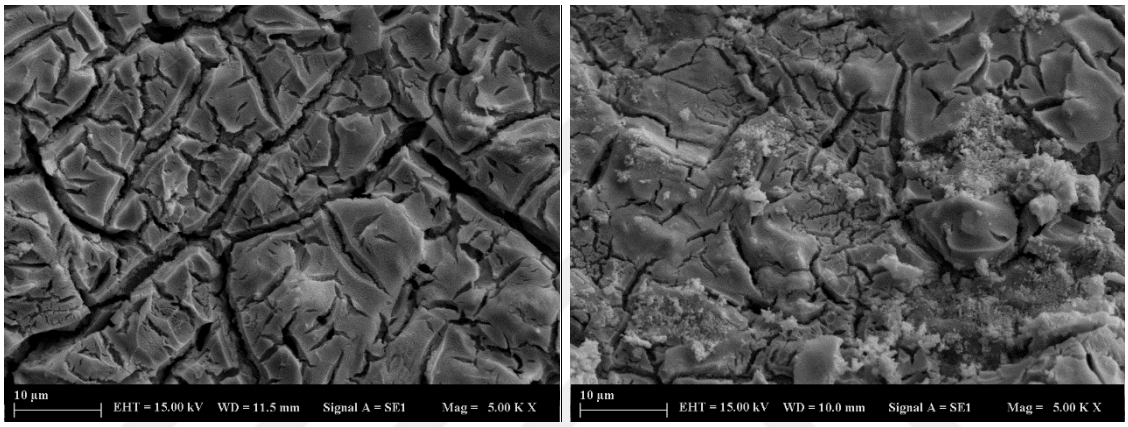
Şekil 3.51'de $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörüne ait EDS Spot 1 noktasının analiz sonuçları gösterilmiştir. Analiz sonucuna göre ağırlıkça %25.66 O, %13.16 Al, %54.73 La, %0.61 Ce ve %5.84 Co elementleri tespit edilmiştir. Atomik olarak ise %61.94 O, %18.84 Al, %15.22 La, %0.17 Ce ve %3.83 Co elementleri tespit edilmiştir.



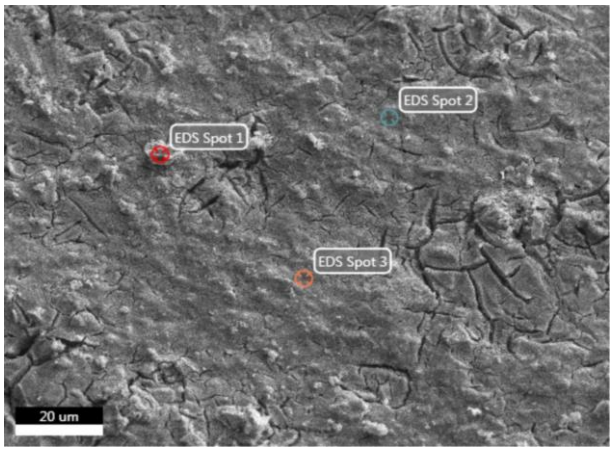
Şekil 3.47 V5 ($La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait SEM görüntüsü (1000X)



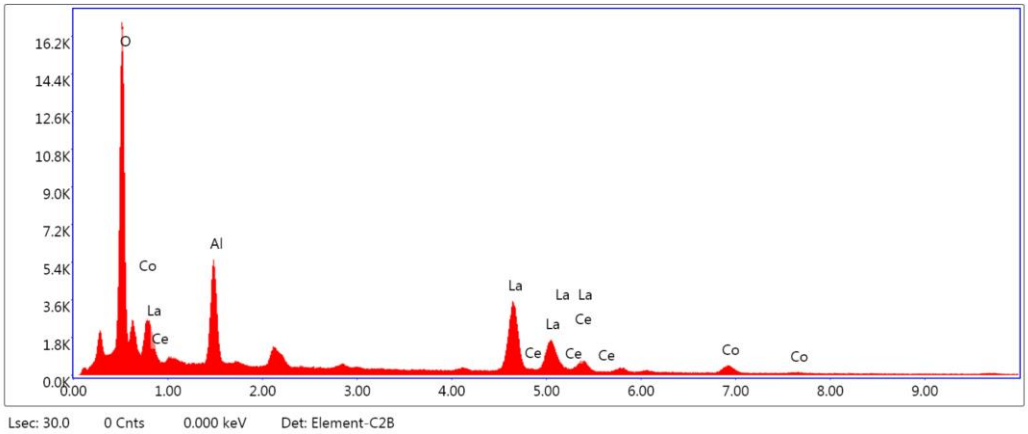
Şekil 3.48 V5 ($La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait SEM görüntüsü (2000X)



Şekil 3.49 V5 ($La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait SEM görüntüsü (5000X)

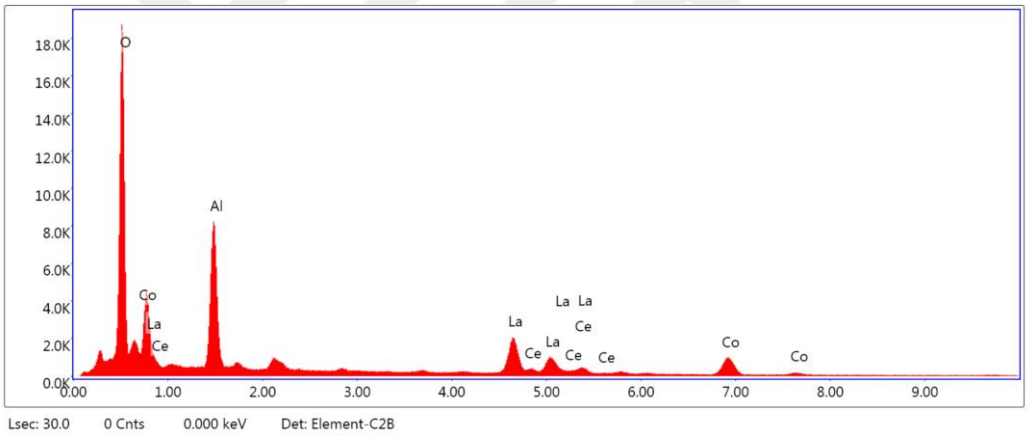


Şekil 3.50 V5 ($La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait EDS point analizi



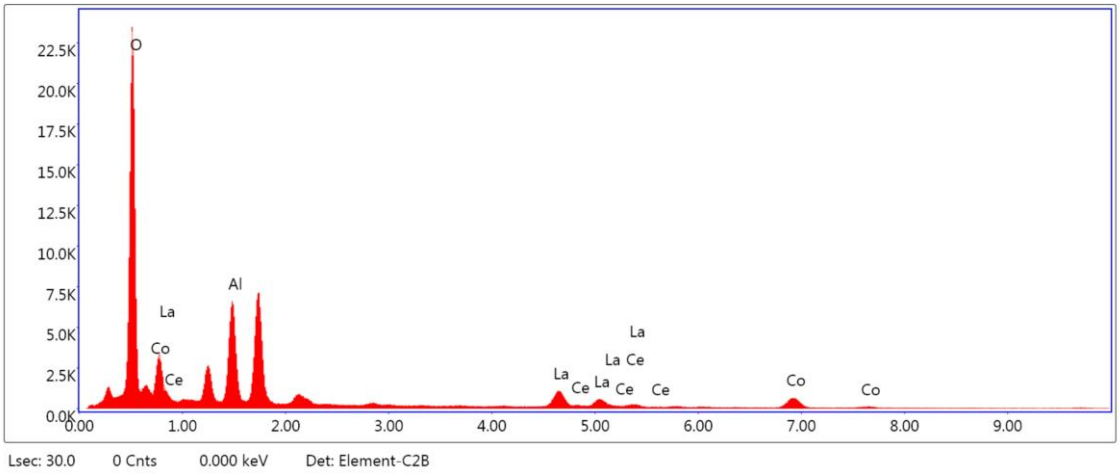
Şekil 3.51 V5 ($La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait EDS spot 1 analizi

Şekil 3.52'de $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörüne ait EDS Spot 2 noktasının analiz sonuçları gösterilmiştir. Ağırlıkça %28.80 O, %18.99 Al, %32.72 La, %3.23 Ce ve %16.25 Co elementleri tespit edilmiştir. Atomik olarak ise %59.24 O, %23.17 Al, %7.75 La, %0.76 Ce ve %9.08 Co elementleri tespit edilmiştir.

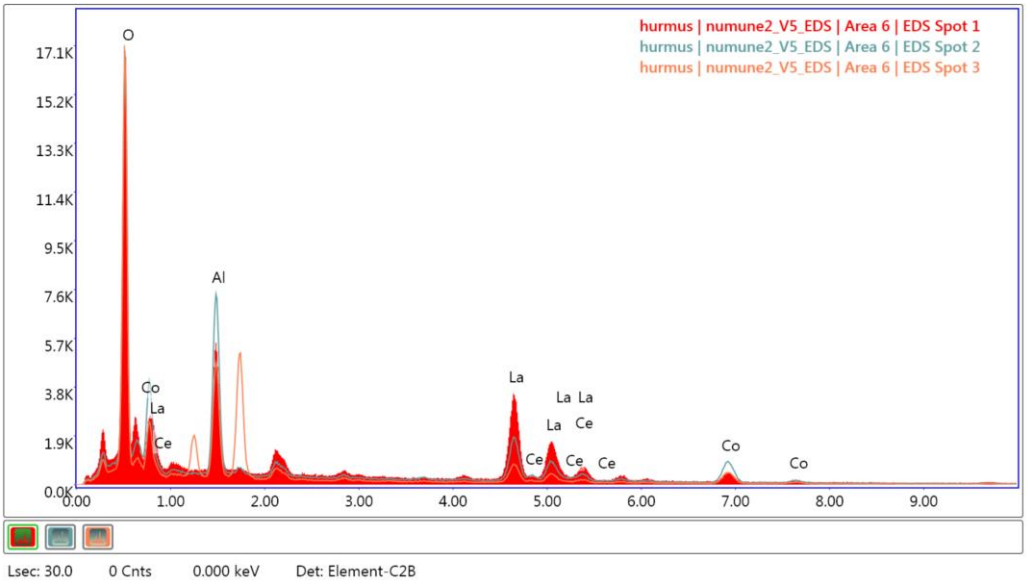


Şekil 3.52 V5 ($La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait EDS spot 2 analizi

Şekil 3.53'de $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörüne ait EDS Spot 3 noktasının analiz sonuçları gösterilmiştir. Analiz sonuçlarına göre ağırlıkça %42.89 O, %18.09 Al, %23.12 La, %1.61 Ce ve %14.29 Co elementleri tespit edilmiştir. Atomik olarak ise %71.07 O, %17.78 Al, %4.41 La, %0.3 Ce ve %6.43 Co elementleri tespit edilmiştir. Bu üç noktanın analizleri birlikte Şekil 3.54'de verilmiştir.

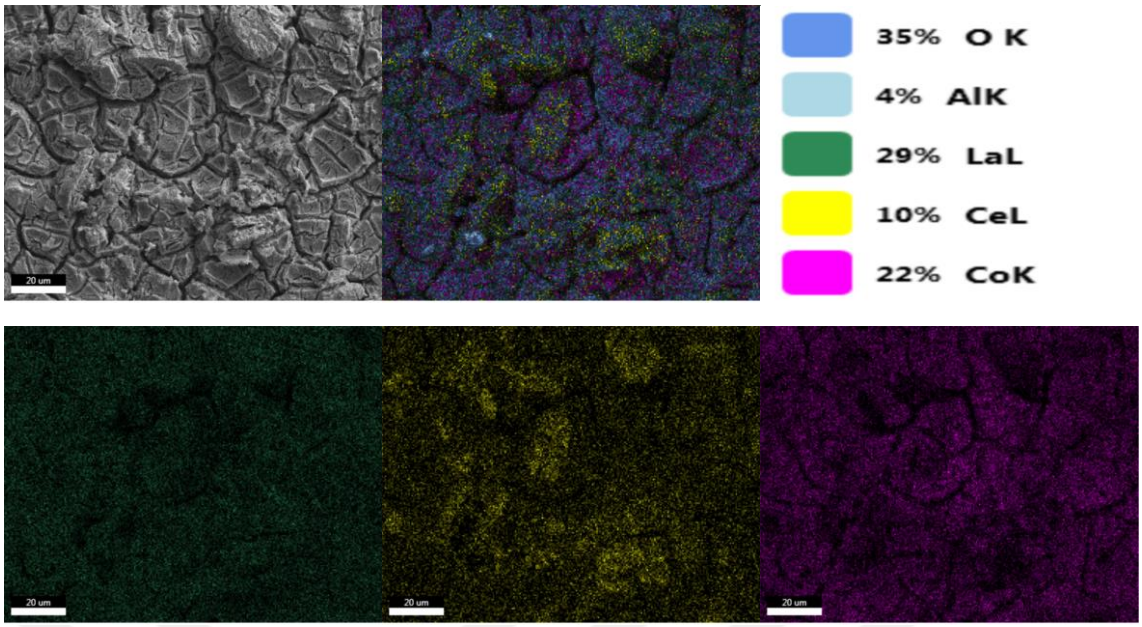


Şekil 3.53 V5 ($La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait EDS spot 3 analizi



Şekil 3.54 V5 ($La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait EDS spot 1, 2, 3 analizi

Şekil 3.55'de $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörünün homojenite haritalandırılması gösterilmiştir. Bloklar halindeki mikro yapıda bazı fraksiyonlar görülmüş ve homojenlik bu fraksiyon grupları içerisinde kendi içerisinde dağılım göstermiştir. Seryum ve kobalt elementlerinde bu durum çok daha belirgindir.

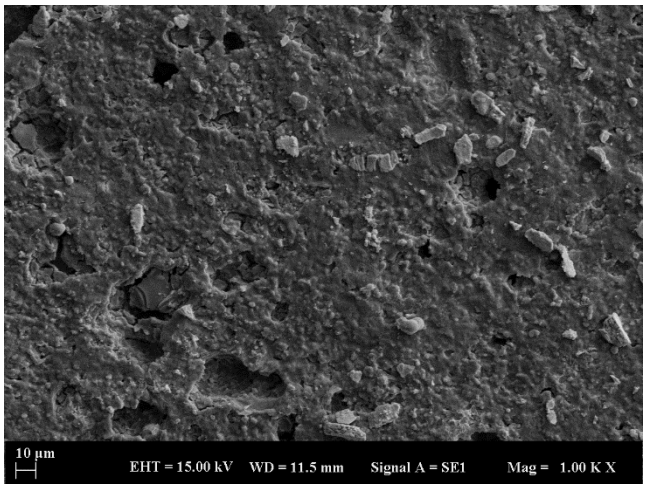


Lantan Seryum Kobalt

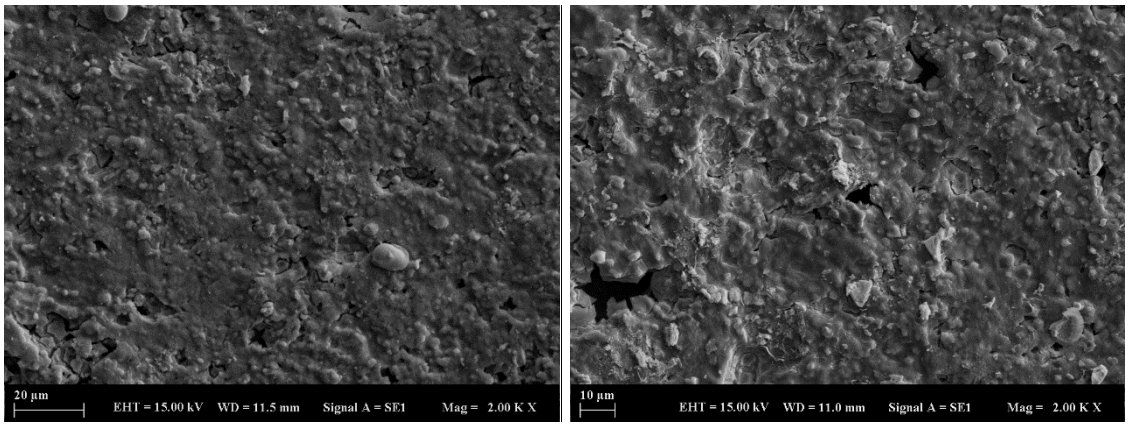
Şekil 3.55 V5 ($La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörü homojenite haritalandırılması

Şekil 3.56, Şekil 3.57 ve Şekil 3.58'de Pt- $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörüne ait 1000 kat, 2000 kat ve 5000 kat büyüklükteki SEM görüntüleri gösterilmiştir.

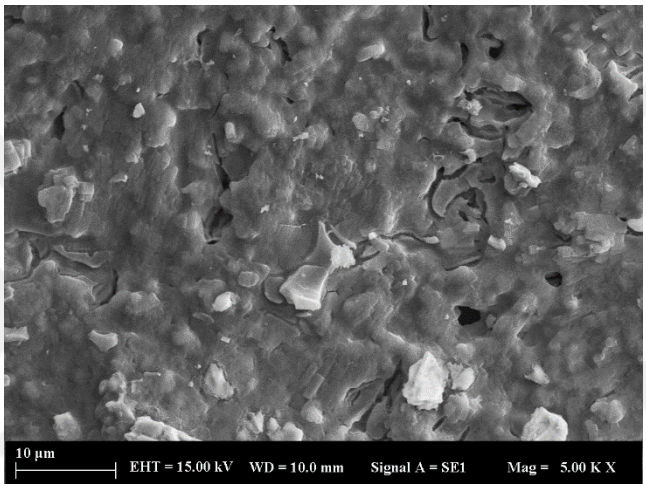
Şekil 3.59'da ise Pt- $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörünün EDS point analizi yapılan noktaları gösterilmiştir.



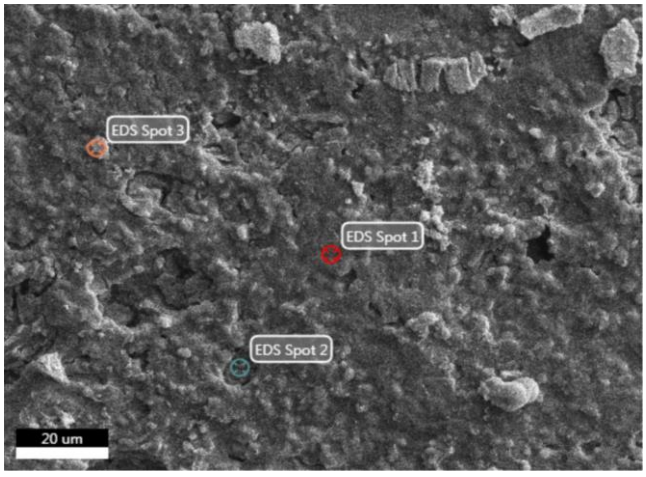
Şekil 3.56 V6 (Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait SEM görüntüsü (1000X)



Şekil 3.57 V6 (Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait SEM görüntüsü (2000X)



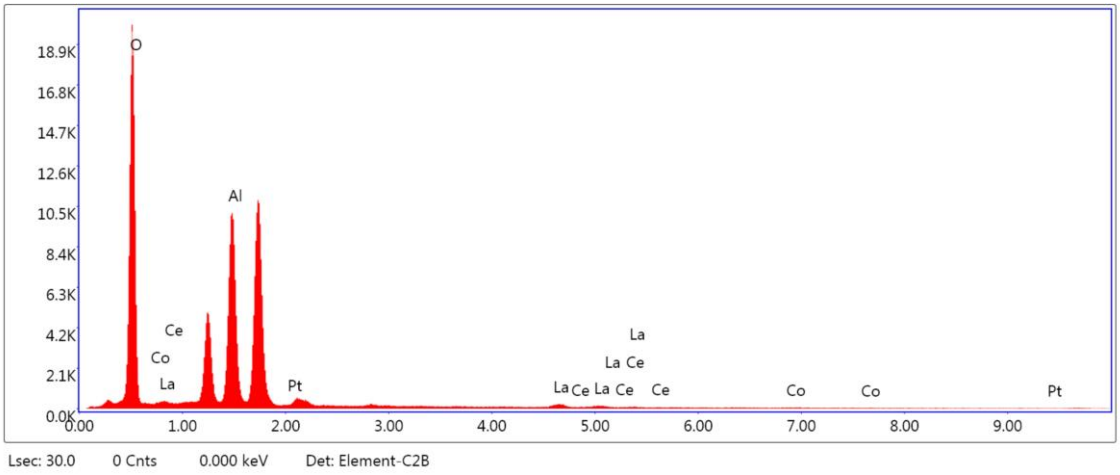
Şekil 3.58 V6 (Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait SEM görüntüsü (5000X)



Şekil 3.59 V6 (Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait EDS point analizi

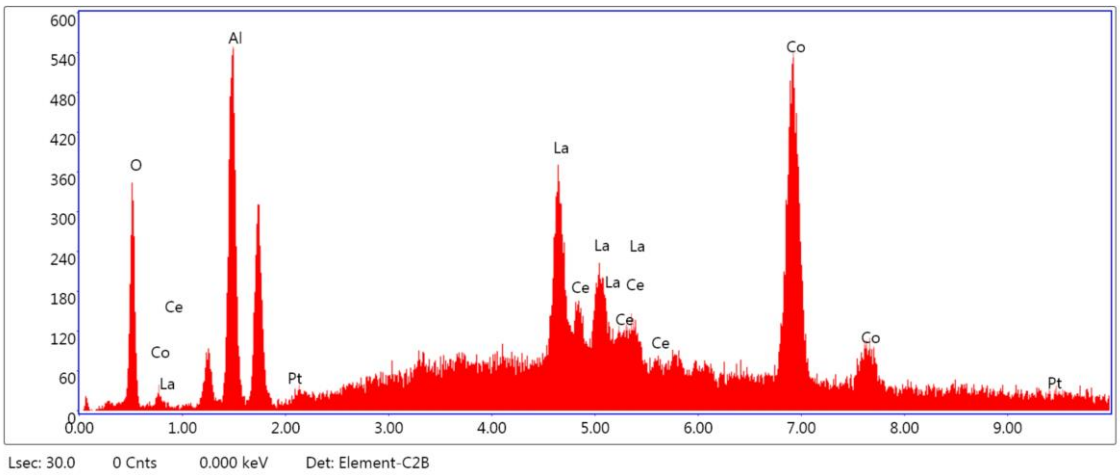
Şekil 3.60'da Pt- $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörünün EDS Spot 1 noktasının analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analize göre, ağırlıkça %56.89 O, %34.98 Al, %0.71 Pt,

%6.4 La, %0.4 Ce ve %0.61 Co elementleri tespit edilmiştir. Atomik olarak ise %72.3 O, %26.38 Al, %0.07 Pt, %0.94 La, %0.06 Ce ve %0.21 Co elementleri tespit edilmiştir.



Şekil 3.60 V6 (Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait EDS spot 1 analizi

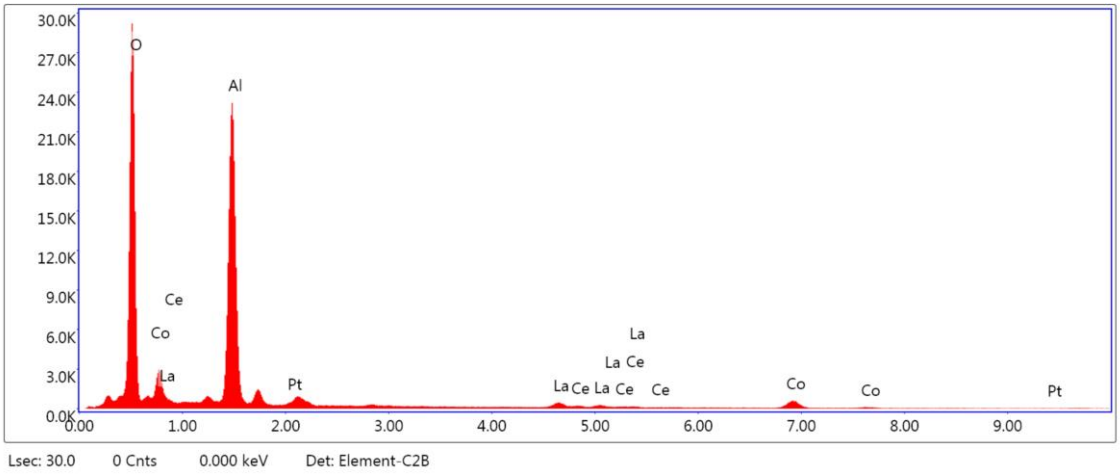
Şekil 3.61 incelendiğinde Pt- $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörüne ait EDS Spot 2 noktasının analiz sonuçları görülmektedir. Bu analiz sonuçlarına göre oluşan difraksiyon pikleri ağırlıkça, %1.25 O, %6.1 Al, %0.1 Pt, %28.2 La, %10.43 Ce ve %54.02 Co elementlerinden oluştuğu anlaşılmıştır. Atomik olarak ise %5.23 O, %15.09 Al, %0.1 Pt, %13.55 La, %4.97 Ce ve %61.17 Co elementlerinden oluştuğu anlaşılmıştır.



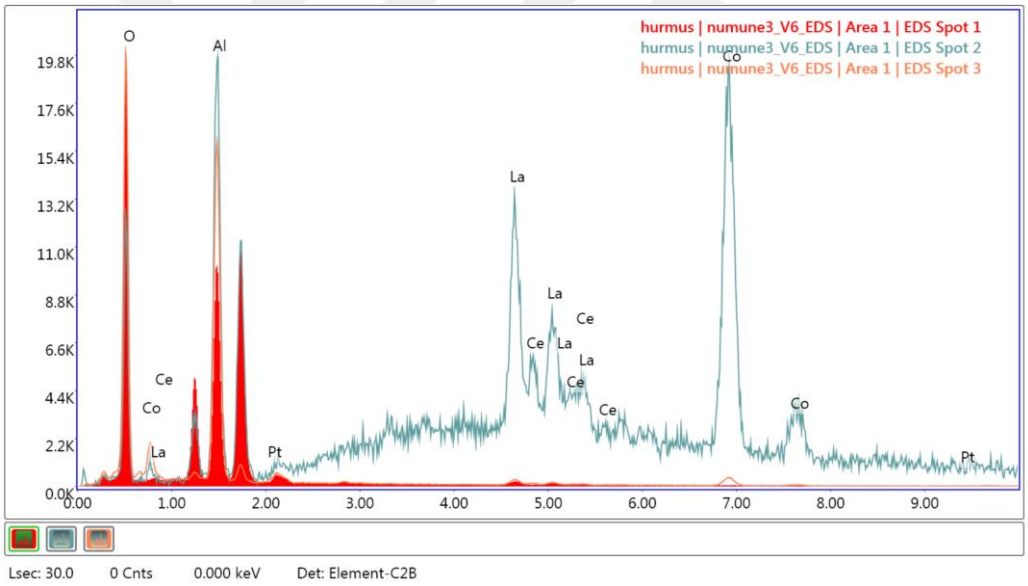
Şekil 3.61 V6 (Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait EDS spot 2 analizi

Şekil 3.62'de Pt- $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörüne ait EDS Spot 3 noktasının analizi yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre ağırlıkça %42.6 O, %38.51 Al, %1.39 Pt,

%5.99 La, %2.16 Ce ve %9.36 Co elementleri tespit edilmiştir. Atomik olarak ise, %61.72 O, %33.08 Al, %0.16 Pt, %1 La, %0.36 Ce ve %3.68 Co elementleri tespit edilmiştir. Her üç noktanın analizi birlikte Şekil 3.63'de gösterilmiştir.

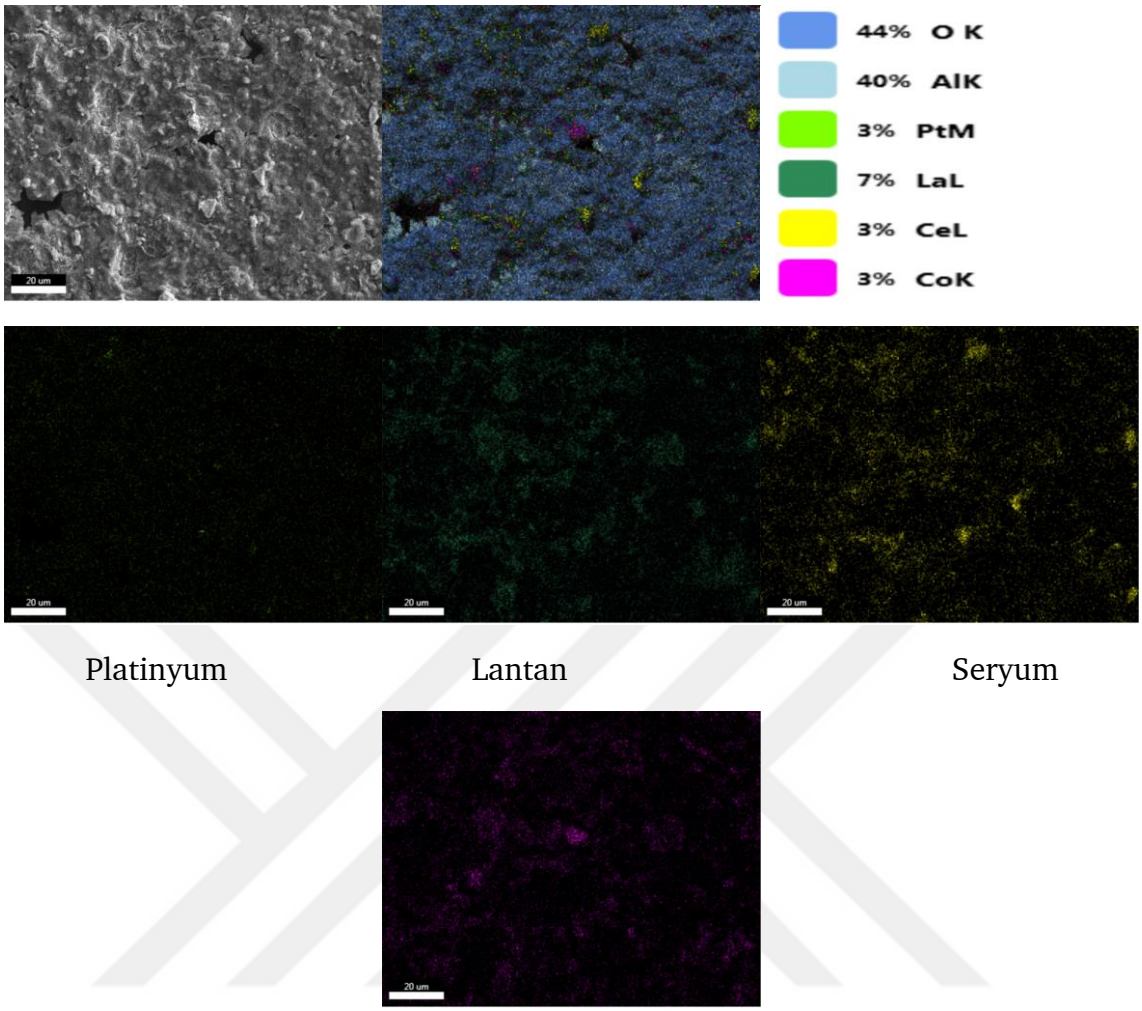


Şekil 3.62 V6 (Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait EDS spot 3 analizi



Şekil 3.63 V6 (Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait EDS spot 1, 2, 3 analizi

Şekil 3.64'de Pt- $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörünün elementel haritalandırması yapılmıştır. Çok az miktardaki platinyumun heterojen bir görünüm sergilediği, lantanın homojen dağılımda olduğu, seryum ve kobaltın ise belli noktalarda daha yoğun olduğu görülmüştür.



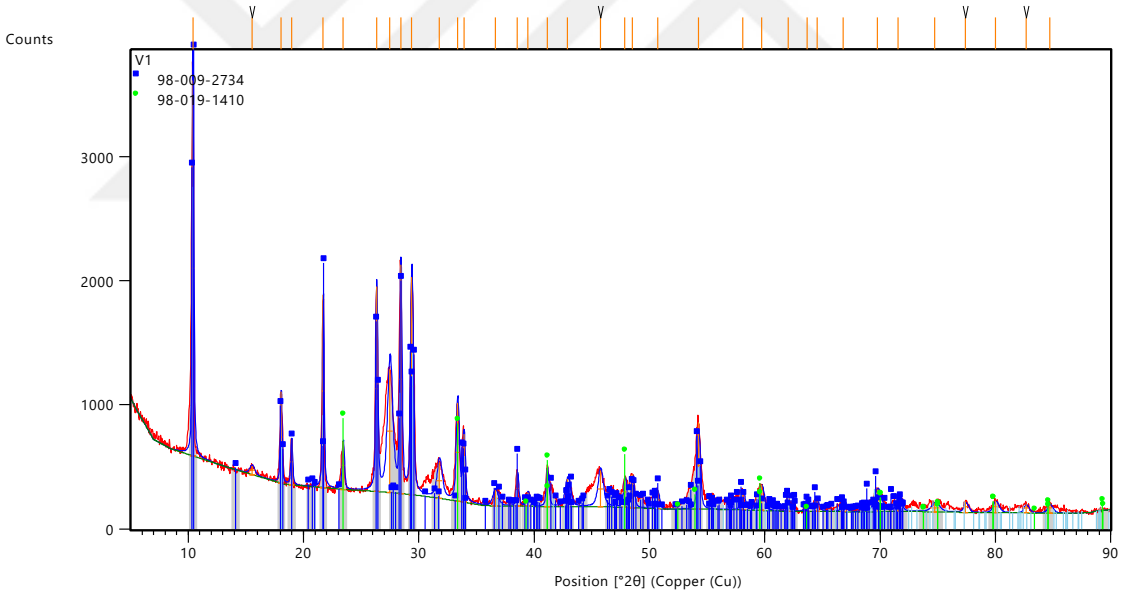
Şekil 3.64 V6 (Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörü homojenite haritalandırılması

3.2.2 Katalizörlerin X-Işını Kristalografisi (XRD) Sonuçları

Polikristal yapıdaki katalizörlerin karakter analizi yani kristal yapılarının belirlenmesinde XRD sıkça kullanılmaktadır. XRD, X-ışını tüpü, numuneyi tutan bir yapı ve X-ışını dedektörü olmak üzere temel üç kısımdan oluşur. X-ışını spektrumu katot ışını tüpü sayesinde oluşturulur. Yüksek voltajın etkisiyle elektron kaynağı aktif hale gelerek ve hızlanarak metal elektrot yani anota doğru hareketlenir. Bu yüksek hızlı elektronlar elektrota çarparak hız kaybederler ve farklı yönlere saçılarak değişik dalga boylarında ve yoğunlukta X-ışını ışıması gerçekleştirirler. Eğer cihazda var ise monokromatör yardımıyla X-ışınları toz numunenin üzerine odaklanır ve yansıyan X-ışınlarının yoğunluğu kaydedilir. XRD analizi sonucunda elde edilen difaktogramdaki belirgin piklerin pozisyonu ve

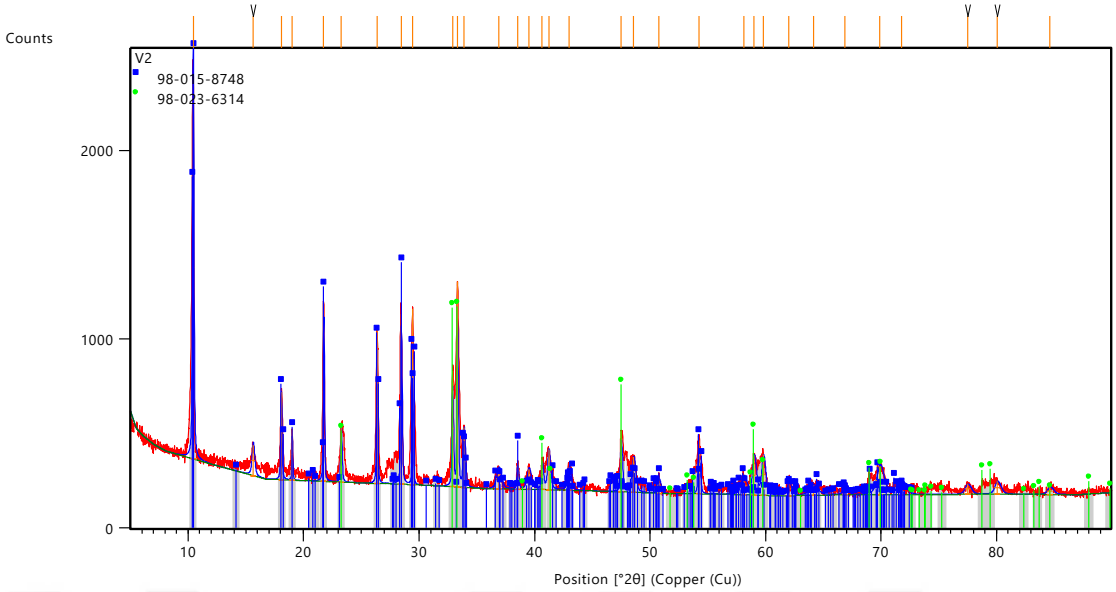
yoğunluğu analizi yapılan katalizör malzemesinin yapısal özelliklerinin belirlenmesini sağlar. XRD analizleri, Yıldız Teknik Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde, Philips Panalytical X'Pert Pro cihazında 5-90° aralığında gerçekleştirilmiştir. Cihazın Cu tüpü 45 kV ve 40 mA değerlerinde X-ışınları üretmektedir.

Aşağıda Şekil 3.65'de LaCe katalizörüne ait XRD paterni gösterilmiştir. 98-009-2734 referans kodu (mavi renk) ısıl işlem görmüş kordiyerit malzeme olarak tespit edilmiştir. Ana faz olarak monolitik malzemeyi temsil etmektedir. Kimyasal formülü ise $Al_{3.984}Fe_{0.266}Mg_{1.75}Na_{0.074}O_{18}Si_5$ olarak tespit edilmiş ve üretici firmanın bildirdiği teknik özelliklere büyük oranda benzer olduğu görülmüştür. 98-019-1410 referans kodu (yeşil renk) lantan aliminyum trioksit olarak belirlenmiş ve $AlLaO_3$ şeklinde kimyasal formülü tespit edilmiştir. Difraksiyon pikleri 10.4195 [°2θ] pozisyonunda maksimum tespit edilmiştir.



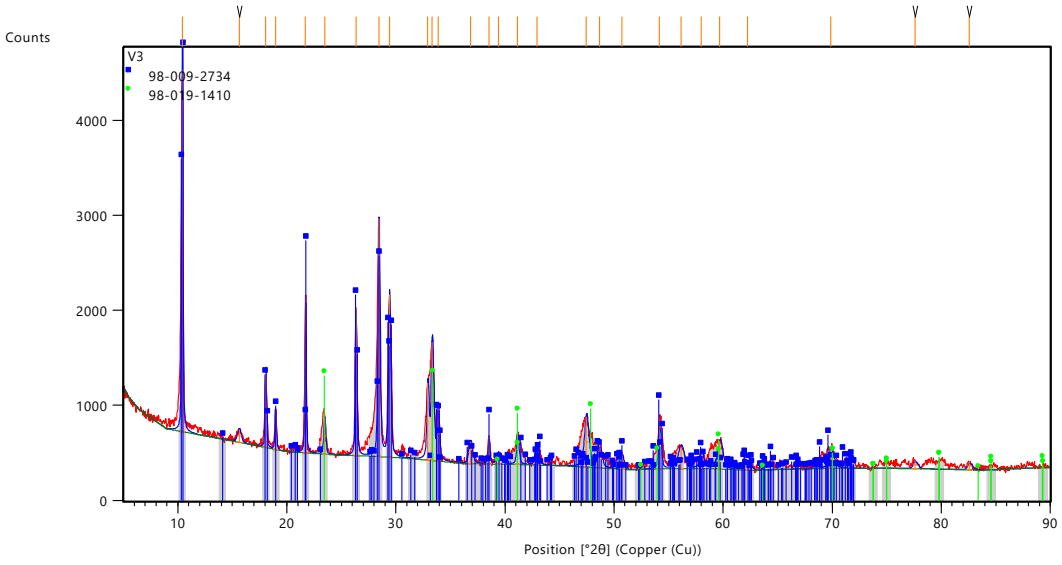
Şekil 3.65 V1 (LaCe) katalizörüne ait XRD sonuçları

Aşağıda Şekil 3.66'de LaCo katalizörüne ait XRD paterni gösterilmiştir. 98-015-8748 referans kodu (mavi renk) kordiyerit monolit malzemeyi temsil etmektedir. Kimyasal formülü $Al_4Mg_2O_{18}Si_5$ olarak tespit edilmiştir. 98-023-6314 referans kodu ise (yeşil renk) lantan kobalt trioksit bileşiği olarak tespit edilmiş ve $CoLaO_3$ kimyasal formülü belirlenmiştir. Difraksiyon pikleri 10.4490 [°2θ] pozisyonunda maksimum tespit edilmiştir.



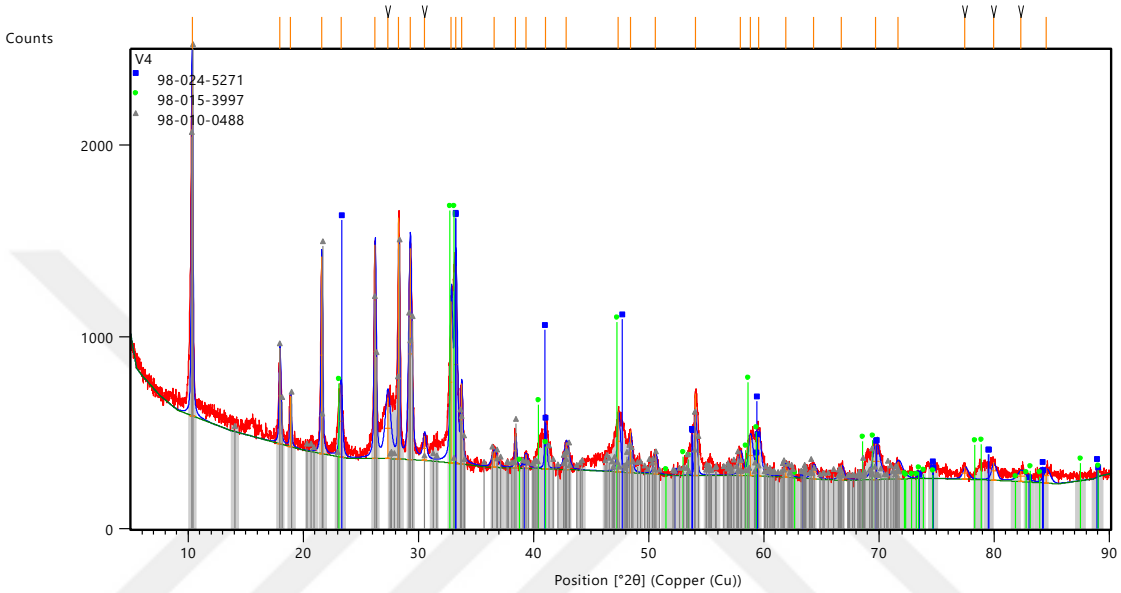
Şekil 3.66 V2 (LaCo) katalizörüne ait XRD sonuçları

Şekil 3.67'de CoCe katalizörüne ait XRD paterni gösterilmiştir. 98-009-2734 referans kodu (mavi renk) ısıl işlem görmüş kordiyerit monolit malzemeyi temsil etmektedir. Kimyasal formülü $Al_{3.984}Fe_{0.266}Mg_{1.75}Na_{0.074}O_{18}Si_5$ olarak belirlenmiştir. 98-019-1410 referans kodu (yeşil renk) lantan aliminyum trioksit olarak tespit edilmiştir. Bu difraksiyon piklerinde kobalt ve seryumun görülmemesi cihazın kütüphanesi veya piklerin çok düşük içerik sebebiyle okunamamasına bağlı olabilir.



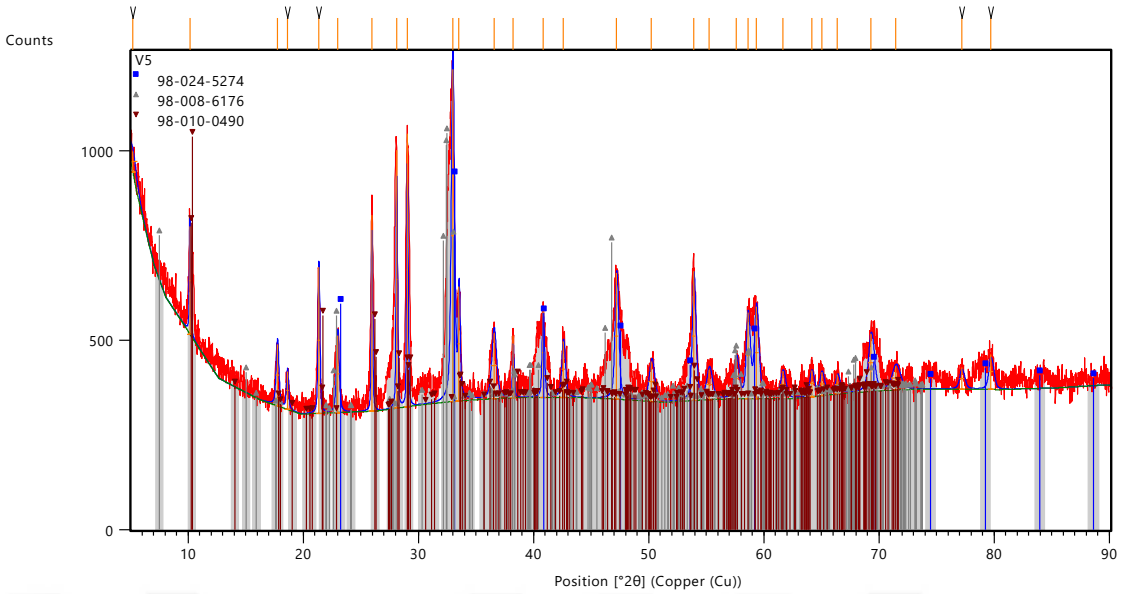
Şekil 3.67 V3 (CoCe) katalizörüne ait XRD sonuçları

Şekil 3.68'da $LaCe_{0.5}Co_{0.5}$ katalizörüne ait XRD paterni verilmiştir. 98-024-5271 referans kodu (mavi renk) seryum aliminyum oksit ve $AlCeO_3$ kimyasal formülüyle tespit edilmiştir. 98-015-3997 referans kodu ise (yeşil renk) lantan kobalt oksit olarak ve $CoLaO_{2.934}$ kimyasal formülüyle tespit edilmiştir.98-010-0488 referans kodu (gri renk) ise kordiyerit olarak ve $Al_4Fe_{0.09}Mg_{1.91}O_{18}Si_5$ kimyasal formülüne sahip olduğu tespit edilmiştir.



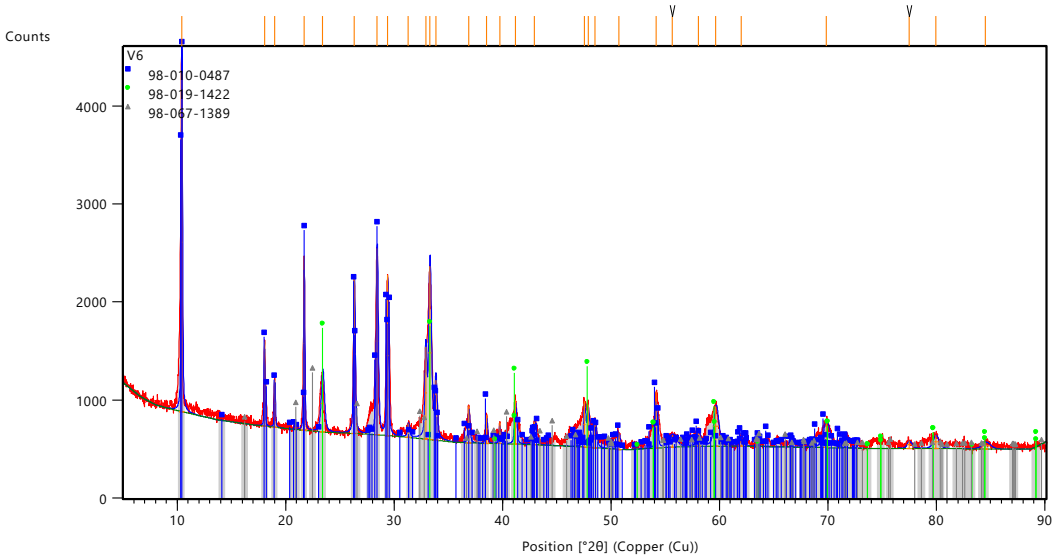
Şekil 3.68 V4 ($LaCe_{0.5}Co_{0.5}$) katalizörüne ait XRD sonuçları

Şekil 3.69'de $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörüne ait XRD paterni verilmiştir. 98-024-5274 referans kodu (mavi renk) seryum (III) aliminyum oksit olarak ve AlCeO3 kimyasal formülüyle tespit edilmiştir. 98-008-6176 referans kodu (gri renk) ise trilantanumdikobalt(III) oksit olarak ve $Co_3La_3O_8$ kimyasal formülüyle tespit edilmiştir. 98-010-0490 referans kodu (kırmızı renk) sekaninait olarak ve $AlFe_{1.66}Mg_{0.34}O_{18}Si_5$ olarak tespit edilmiştir. Sekaninait demir bakımından bir miktar zengin kordiyerit anolugu silikat mineralidir yani kordiyerit monolit olarak değerlendirilebilir.



Şekil 3.69 V5 ($La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait XRD sonuçları

Şekil 3.70'de Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörüne ait XRD paterni verilmiştir. 98-010-0487 referans kodu (mavi renk) kordiyerit malzemeyi $AlFe_{0.09}Mg_{1.91}O_{18}Si_5$ kimyasal formülüyle belirtmiştir. 98-019-1422 referans kodu (yeşil renk) lantanaliminyumtrioksit olarak ve $AlLaO_3$ kimyasal formülüyle belirlenmiştir. 98-067-1389 referans kodu ise (gri renk) platinyum kobaltat olarak ve $CoO_2Pt_{0.333}$ kimyasal formülüyle tespit edilmiştir. Katalizör içerisindeki platin miktarının çok az olması sebebiyle difraksiyon pikinin düşük çıkması beklenen bir durumdur.



Şekil 3.70 V6 (Pt- $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörüne ait XRD sonuçları

3.2.3 Katalizörlerin BET Analizi Sonuçları

Stephan Branauer, Paul Emmet ve Edward Teller isimli araştırmacılar Langmuir adsorpsiyonu teorisini esas alarak BET analizini geliştirmişlerdir. BET kelimesi, bu üç araştırmacının soyisimlerinin baş harflerinden oluşmaktadır ve katı malzemelerin yüzey alanlarının belirlenmesinde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. BET metodunda adsorpsiyon izotermleri ölçümleri sayesinde katı malzemelerin yüzey alanları hesaplanmaktadır. Genellikle inert azot gazı kullanılmaktadır. Azot gazı belirlenmiş miktarlarda numunenin bulunduğu tüpe doğru gönderilir ve azotun farklı basınçlarda numunenin yüzeyine tutunması sağlanır. Numune tüpünde basınç doygunluğa ulaşınca da adsorpsion sonlanır. Sonrasında adsorplanan azot miktarının numune kabı içerisindeki rölatif basınçla olan ilişkisini gösteren fonksiyon grafiği oluşturulur ve yüzey alanı belirlenir. Numunenin gözenekleri nem ve diğer kontaminantlar ile kapalı olabileceğinden, gözeneklerin bu kontaminantlardan temizlenmesi “degaz” denen işleme tabi tutulur. Bu tez çalışmasındaki numuneler 300 °C’de 18 saat boyunca degaz işlemine tabi tutulmuştur. Katalizörlerin yüzey alanı analizleri Micromeritics ASAP 2020 BET analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.71). Hesaplanan BET yüzey alanları, P/Po=0.991915268'de 238.6604 nm'den küçük gözeneklerin tek noktalı adsorpsiyon toplam gözenek hacimleri ve adsorpsiyon ortalama gözenek boyutu (BET'e göre 4V/A) değerleri aşağıda Tablo 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.71 Micromeritics ASAP 2020 BET analiz cihazı

Tablo 3.3 Katalizörlerin BET yüzey alanları

Katalizör	BET Yüzey Alanı (m^2/g)	Gözenek Hacmi (cm^3/g)	Gözenek Boyutu (nm)
V1	1.9266	0.019396	40.27080
V2	1.8788	0.015896	33.84324
V3	2.4742	0.016103	26.03422
V4	1.9085	0.011406	23.90593
V5	1.2185	0.012301	40.37880
V6	1.8863	0.010331	21.90862

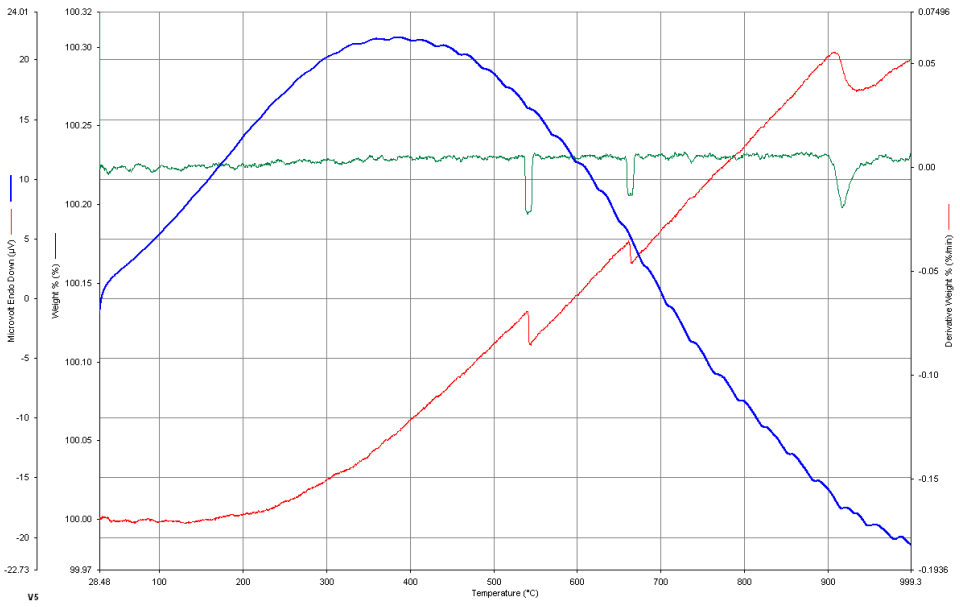
Tablo 3.3 karşılaştırmalı olarak incelendiğinde, V1 (LaCe) ve V2 (LaCo) katalizörlerinde lantan elementinin ortak olması sebebiyle lantanın yanına seryumun eklenmesi kobalta göre yüzey alanını daha çok arttırmıştır. V1 (LaCe) ve V3 (CoCe) incelendiğinde ise, seryumun ortak element olduğu ve seryumun yanına lantan yerine kobalt eklenmesinin yüzey olanını göreceli olarak oldukça fazla yükselttiği belirlenmiştir. V2 (LaCo) ve V3 (CoCe) birlikte incelendiğinde kobalt elementinin ortak olduğu ve kobaltın yanına seryum eklenmesinin yüzey alanını lantana göre daha çok arttırdığı belirlenmiştir. Tüm bu durumda seryum elementinin yüzey alanını artırıcı etkisi olduğu anlaşılmıştır. V4 ($LaCe_{0.5}Co_{0.5}$), V5 ($La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) ve V6 (Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörleri incelendiğinde sabit seryum miktarında daha fazla lantan ve daha az kobalt bulunması yüzey alanını arttırmıştır. Buradan anlaşılmaktadır ki seryum miktarının az olması lantan ve kobaltın yüzey alanına olan etkisini arttırmıştır. Perovskit katalizörlerin yüzey alanları genellikle düşüktür. Literatürde daha yüksek yüzey alanlı perovskitler elde edilmiştir. Fakat kordiyerit monolite kaplanmış katalizör yüzey alanı ile toz halinde kullanılan perovskit katalizör yüzey alanı birbirine karıştırılmamalıdır. Toz halindeki perovskit katalizör yüzey alanının daha yüksek olması olağandır.

3.2.4 Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz Sonuçları

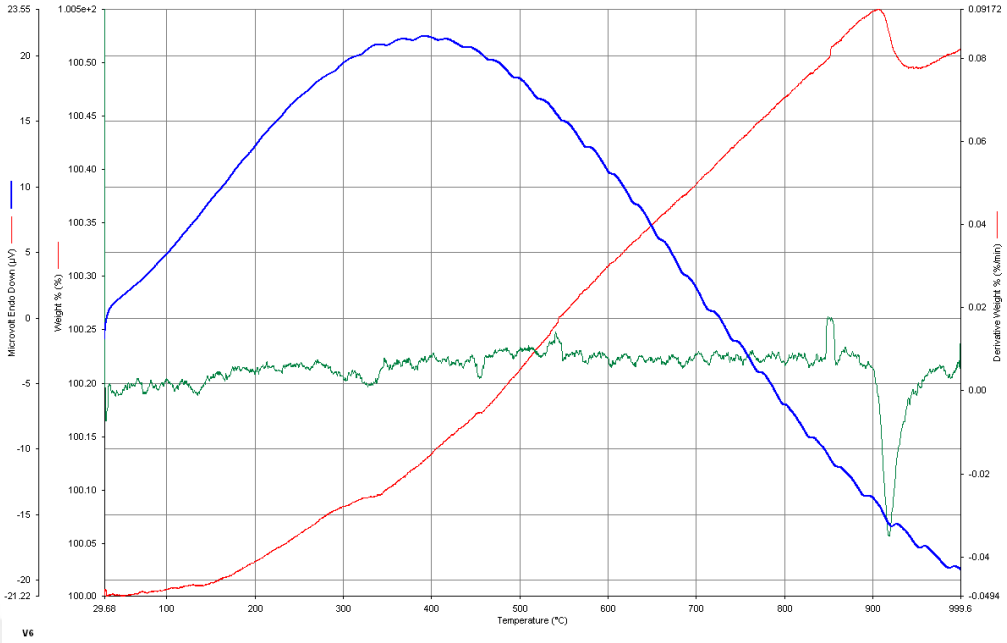
Kullanılmış V5 ve V6 katalizör numunelerinin termal analizi, bir termal analizör (Perkin Elmer Diamond TG/DTA) kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.72). Numuneler, hava ortamında 10 °C/dk'lık bir ısıtma hızında 1000 °C'ye ısıtılmıştır. Deneyler Yıldız Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.72 Perkin Elmer Diamond TG/DTA cihazı



Şekil 3.73 Kullanılmış $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörüne ait kütle kayıp grafiği



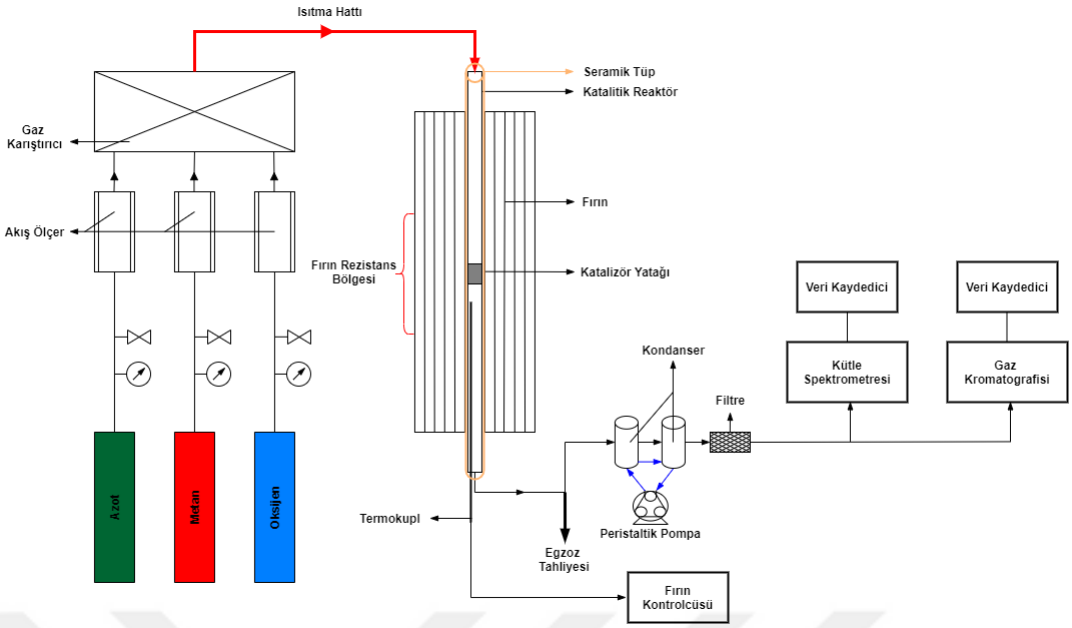
Şekil 3.74 Kullanılmış Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörüne ait kütle kayıp grafiği

$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ ve Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörlerinin TGA-DTA grafiklerine göre, yüzeyde karbon oluşumuna dair ağırlıkça azalma görülmemiş olup DTA piklerinde de karbonun yanma reaksiyonuna dair ekzotermik bir pik gözlenmemiştir. Buna göre reaksiyon katalizör üzerinde karbon birikimi veya absorpsiyonu oluşmamıştır. TGA grafiğindeki sürekli artan ağırlık ise perovskit yapısındaki La, Co ve Ce metallerinin sıcaklık artışına bağlı oksidasyon ile bozulmasını göstermektedir. Kırmızı renk sıcaklığı, mavi renk % kütle değişimini yeşil renk ise enerjiyi ifade etmektedir. Katalizörlerde karbon birikmemiş olması olumlu bir sonuçtur. Bu durumun olası nedeni metan yanmasının stokiyometrik şartlardakinden daha fazla oksijenle gerçekleştirilmiş olması olarak düşünülmektedir. Ayrıca 400 °C'ye kadar eğer biriken bir karbon olsaydı yanmaya başlaması gerekir ve kütle azalmasının gözlenmesi beklenirdi. Ayrıca görünen %0.2 azalma analiz edilen monolitte birikmiş nemin buharlaşmasından da kaynaklanıyor olabilir.

4
METANIN KATALİTİK YANMA DENEYLERİ

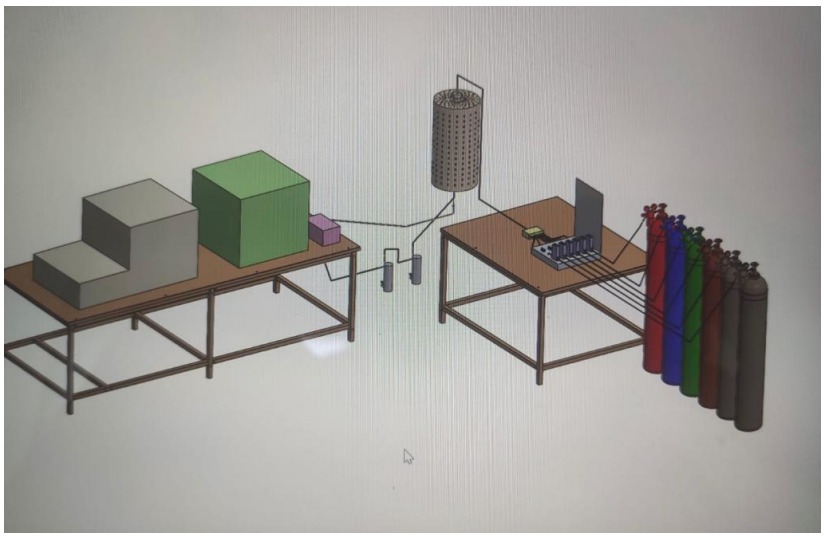
4.1 Katalitik Mikro Reaktör Deney Düzeneği

Kordiyerit esaslı monolitik malzemenin temininin zor olması, katalizör hazırlamak için gerekli elementlerin ithal ve pahalı olması sebebiyle mikro reaktöre uygun olacak şekilde bir deney sistemi planlanmıştır. Bu deney sistemi gerçek zamanlı sonuçlar alınacak şekilde gaz kromatografisi ve kütle spektrometresi cihazlarına bağlı şekildedir. Gaz kromatografisi sertifikalı besleme ve ürün bileşenlerine uygun biyogaz bileşimiyle kalibre edilmiştir. Bunun dışında kullanılan tüm hassas ölçüm cihazlarının kalibrasyonu gerçekleştirilmiştir. Aşağıda Şekil 4.1'de deneysel düzeneğin iki boyutlu çizimi Şekil 4.2'de deneysel düzeneğin basit üç boyutlu çizimi ve Şekil 4.3'de de gerçek deney düzeneğinin fotoğrafına yer verilmiştir. Akış kontrol cihazlarının tümü Teledyne Hastings Instruments markalıdır ve Şekil 4.5'de gösterilen cihaz ile kalibrasyonları yapılmış ve test edilmiştir. Reaktör paslanmaz çelikten oluşmuş ve iç çapı 14 mm'dir. Reaktörün yerleştirildiği fırın Protherm marka PTF 14/50/450 modelidir. Sistemin bağlantı elemanları swagelok, hamlet ve let-lok ürünlerinden oluşmaktadır. Gaz akışını reaktöre ulaştırmak için korozyon etkili PTFE borular kullanılmıştır. Reaktör çıkış hattı özel BreaskHeat cam elyaf kaplı ısıtma bantı (940 W, 25mm x 1.8 metre, 760 °C, 240 VAC) ve kontrolcüsü sayesinde ısıtılmıştır. Reaktör çıkış hattında gaz kromatografisine ulaşmadan önce teknik özellikleri Şekil 4.4'de gösterilen seri bağlı kondanserler kullanılmıştır. Chiller mantığıyla peristaltik bir pompa ile soğutma suyunun kondanserlerde dolaşımı sağlanmıştır. Deneysel sistem her kullanımda gaz dedektörü ile kaçak kontrolünden geçirilmiştir. Kütle spektrometresi Hiden Analytical olup ± %0.003 hassasiyete sahiptir. Kullanılan termokupl K tipi olup ±1.5°C hassasiyete sahiptir.



Şekil 4.1 Deneysel sistemin iki boyutlu şematik gösterimi

Deneysel sistemdeki fırının rezistans bölgesinin tam ortasına gelecek şekilde monolitler yerleştirilmiştir. Fırının sıcaklığı kendi termokuplu ile ölçülmesine rağmen reaktörün altından monolite neredeyse değecek şekilde hassas ölçüm yapılabilmesi için K tipi termokupl yerleştirilmiştir. Ayrıca reaktör içerisinde herhangi bir basınç artışını tespit edebilmek için basınç göstergesi yerleştirilmiş ve GC cihazına girerken sistem by-pass hattı oluşturulmuştur. Reaksiyonlar başlatılmadan önce tüm sistem gaz kaçak dedektörü ile sürekli kontrol edilmiştir.

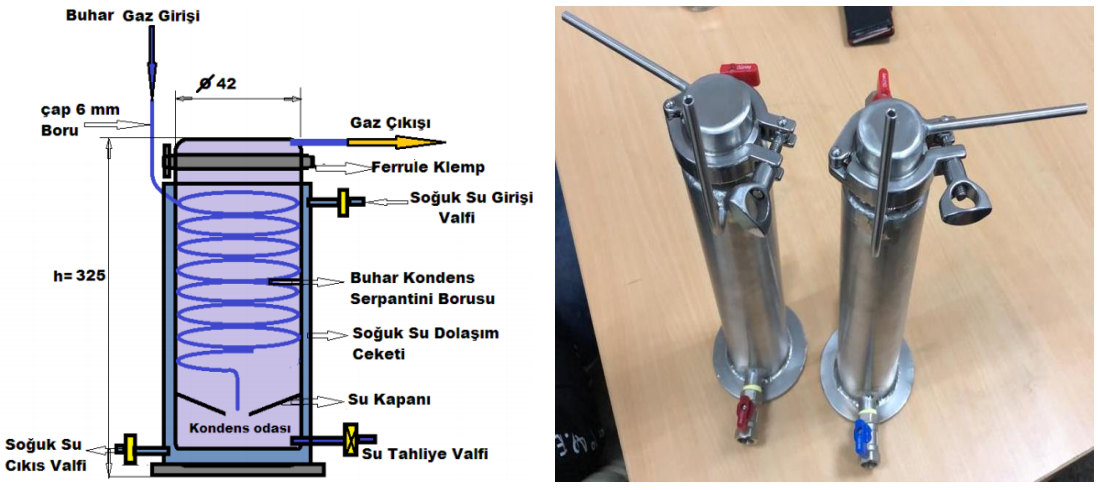


Şekil 4.2 Deneysel sistemin basit üç boyutlu gösterimi



Şekil 4.3 Katalitik reaktör deney düzeneği

GC'nin zarar görmemesi için peristaltik bir pompa yardımıyla metan yanması sonucunda ortaya çıkan su kondanserde toplanmıştır. Dolayısıyla deneyler kuru şartlarda gerçekleştirilmiştir. Kondanser boruları sistemdeki boru ölçülerine uygun imal ettirilmiştir. Hassas filtreler öncesinde seri bağlı şekilde iki kondanser kullanılmıştır.



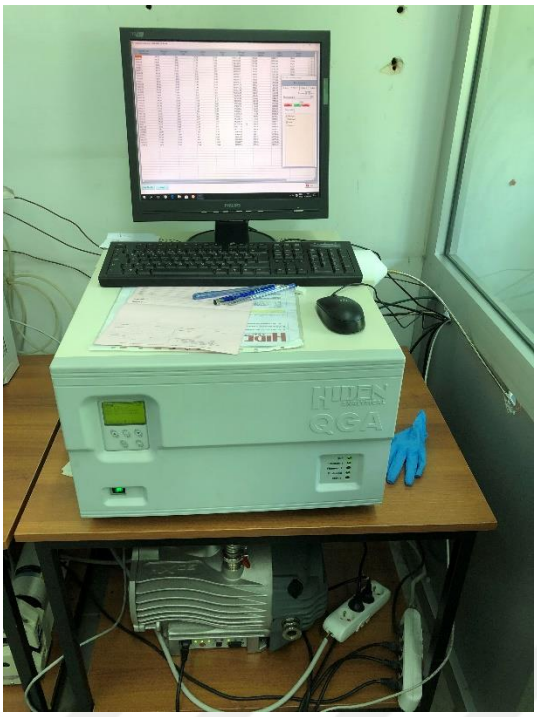
Şekil 4.4 Reaktör çıkışındaki kondanserlerin teknik ve normal görünümü



Şekil 4.5 Akış kontrol cihazlarının kalibrasyonunun yapıldığı cihaz

4.2 Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR) Deneyleri

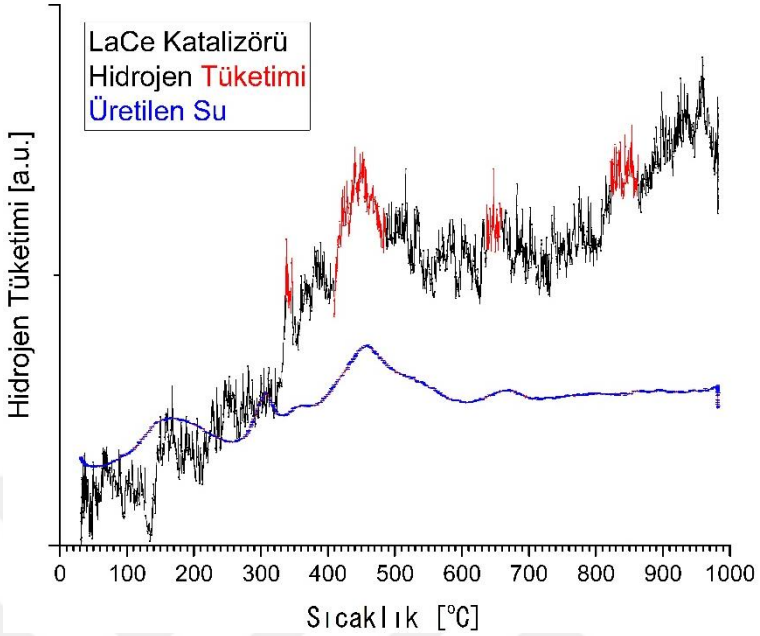
MS cihazında numune girişi, iyon kaynağı, kütle analizörü ve dedektör gibi kısımlar bulunmaktadır. Deney sistemindeki reaktörden çıkan gaz numune girişine giderek iyon kaynağına ulaşıp iyonize edilir. İyon kaynağı içerisindeki ısıtmalı filamandan yayılan elektronlar analizi yapılacak gaz molekülleri ile etkileşime girerek pozitif yüklü iyonların oluşmasını sağlar. Gaz fazında iyonlar oluştuktan sonra bu iyonların kütle numaralarının belirlenmesi gerekmektedir. Bu görevi kütle analizörü, iyonun kütle ve yük oranını belirleyerek gerçekleştirir. Gerilim farkı sayesinde filtrelenen pozitif yüklü iyonlar dedektör sayesinde sinyale dönüştürülür ve yazılım sayesinde sonuçlar elde edilir. Sıcaklık programlı indirgeme (TPR) deneyleri Hiden Analytical, QGA kütle spektrometresinde (MS) gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.6). Deneysel sistemdeki fırın sıcaklığı 3°C/dk hızla arttırılarak 1000 °C'ye kadar yükseltilmiştir. %5 H_2/N_2 akışı sağlanmıştır. Deneylerin tamamı Yıldız Teknik Üniversitesi, Enerji ve Malzeme Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.6 Hiden Analytical, QGA kütle spektrometresi

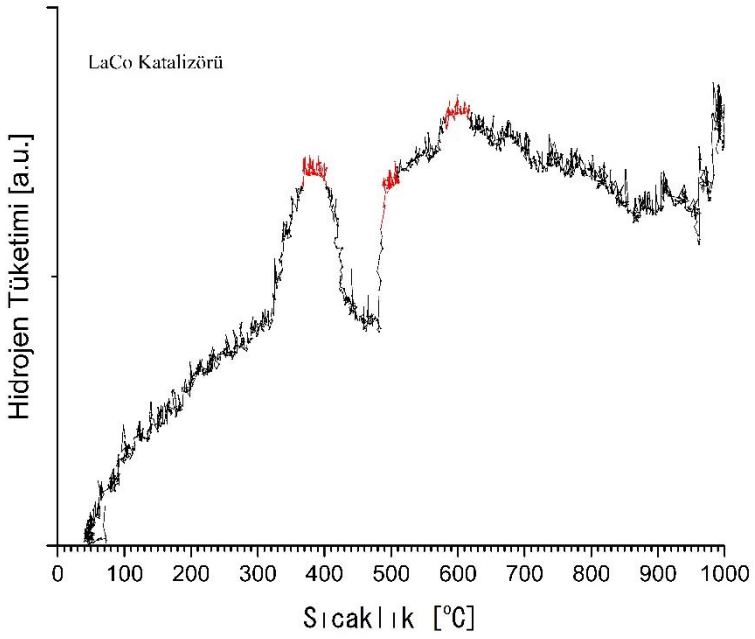
Şekil 4.7'de LaCe, Şekil 4.8'de LaCo, Şekil 4.9'da CoCe, Şekil 4.10'da $LaCo_{0.5}Ce_{0.5}$, Şekil 4.11'de $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ ve Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörlerine ait TPR profilleri gösterilmiştir. Katalizör reaktör içerisine konarak fırın sıcaklığı kademeli olarak 3°C/dk hızla arttırılarak 1000 °C'ye kadar yükseltilmiştir. Reaktöre gönderilen hidrojen belli sıcaklıklarda reaksiyona girip bağları kırarak ve oksijenle birleşerek reaksiyon sonucunda su oluşturmuştur. Hidrojen tüketiminin maksimuma çıktığı sıcaklıklar indirgeme için uygun sıcaklık olarak düşünülmüştür. Hidrojen tüketiminin maksimum olduğu yerlerde üretilen su miktarı da maksimuma ulaşmışsa (400-450 °C arası) bu sıcaklığın indirgeme sıcaklığı olarak alınabileceği düşünülmüştür. Birden fazla sıcaklıkta hidrojen tüketiminin pik yaptığı görülmüş ve bu bölgeler kırmızıya boyanmıştır. Diğer pik sıcaklıklarında da indirgeme yapılarak karşılaştırma yapılması başka bir çalışmaya konu olabilir. Daha yüksek sıcaklıklarda indirgeme yapılması kısa süreli çalışma koşullarında yüksek etkinlik gösterebilir fakat kolay sinterleşme ve katalizörün aktivitesinin azalmasıyla da sonuçlanabilir. Bu tez çalışmasında LaCe katalizörü 400 °C'de, LaCo katalizörü 510 °C'de, CoCe katalizörü 420 °C'de, $LaCe_{0.5}Co_{0.5}$ katalizörü 520 °C'de, $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörü 410 °C'de Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörü 450 °C'de

indirgenmiştir. Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de karşılaştırma yapılabilmesi için TPR profillerinin tümü birlikte verilmiştir.

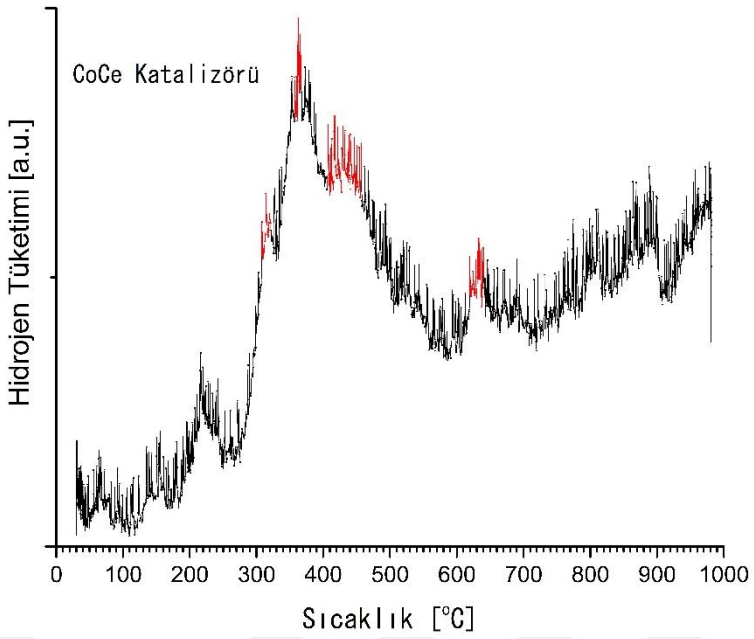


Şekil 4.7 V1 (LaCe) katalizörüne ait TPR profili ve oluşan su miktarı

Hidrojen tüketiminin maksimum olduğu yerlerde su üretiminin de maksimum olması beklenmektedir. Katalizör ömrü ve aktivitesi düşünülerek düşük sıcaklıklardaki tüketim piklerine karşılık gelen sıcaklıklarda indirgeme yapılmıştır.

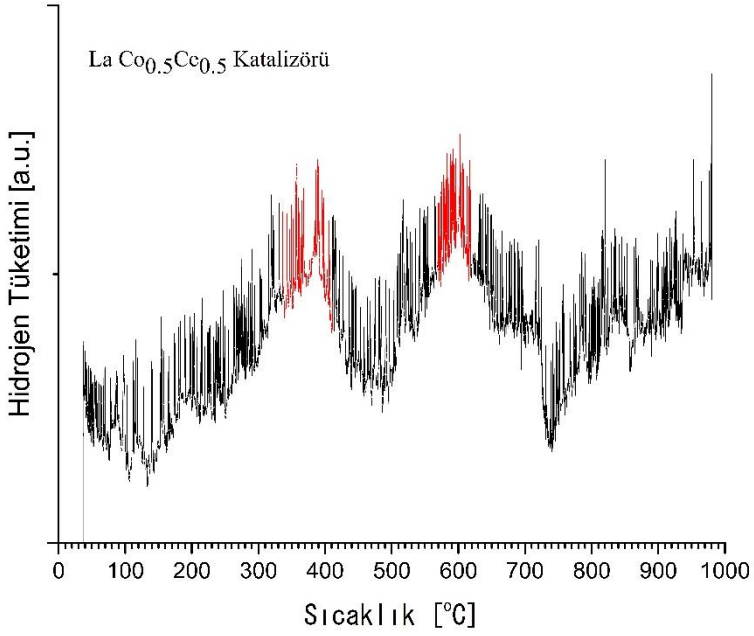


Şekil 4.8 V2 (LaCo) katalizörüne ait TPR profili

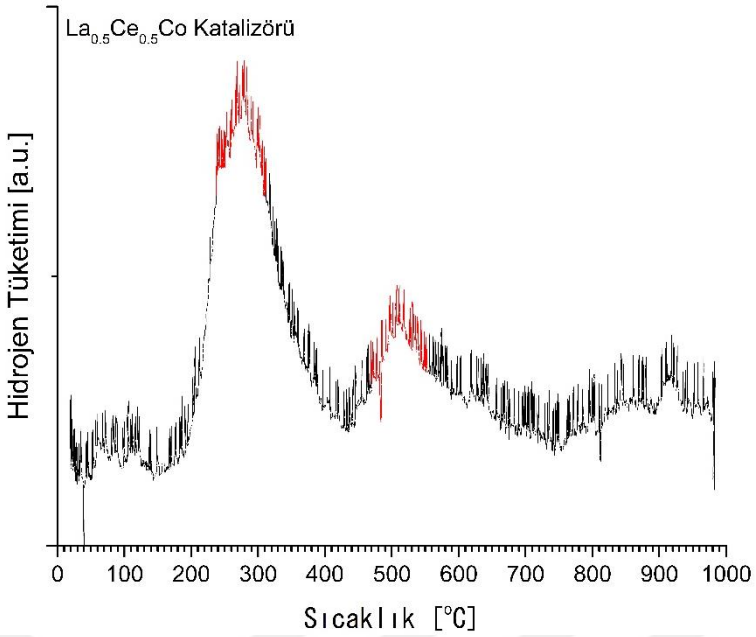


Şekil 4.9 V3 (CoCe) katalizörüne ait TPR profili

TPR profilleri incelendiğinde iki pik görülmesi katalizör hazırlanırken kullanılan element sayısıyla ilişkilidir. Tez çalışmasında tüm elementleri aktif hale getirebilmek ve katalizörün uzun süreli çalışmasını sağlayabilmek için düşük olan pik sıcaklıklarında indirgemeler yapılmıştır.

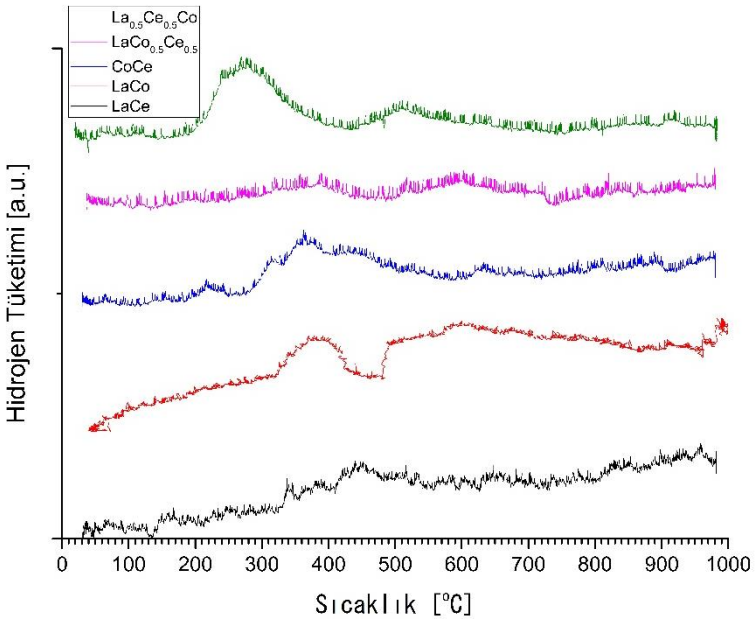


Şekil 4.10 V4 ($LaCo_{0.5}Ce_{0.5}$) katalizörüne ait TPR profili



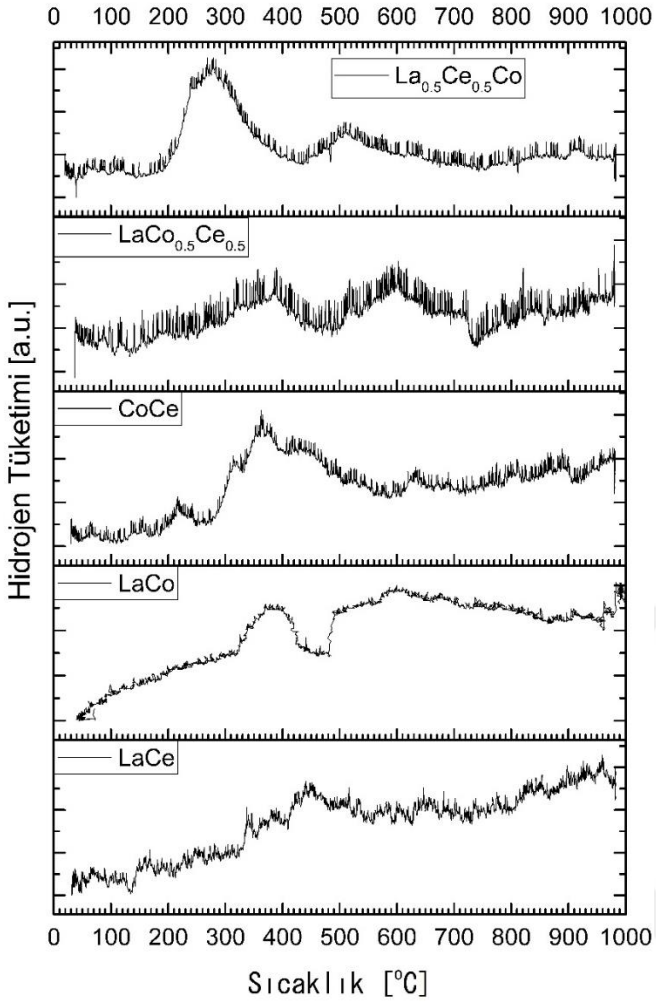
Şekil 4.11 V5-V6 ($La_{0.5}Ce_{0.5}Co$, Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizörlerine ait TPR profili

Şekil 4.12'de tüm katalizörlerin TPR profilleri bir arada verilmiştir. Bu şekilde indirgeme sıcaklıkları ve katalizörlerin aktif çalışma sıcaklıkları ile ilgili öngörüler oluşmuştur.



Şekil 4.12 V1-V5 katalizörleri TPR profilleri

Şekil 4.13'de indirme için gönderilen hidrojen tüketimi atomik birim olarak gösterilmiştir ve indirgeme sıcaklıklarını kıyas etmek mümkün hale gelmiştir.



Şekil 4.13 V1-V5 katalizörleri TPR profillerinin karşılaştırılması

4.3 Metanın Farklı Şartlarda Katalitik Yanma Deneyleri

Sol-Jel sitrat yöntemiyle hazırlanan perovskit tür katalizörlerin metan yanma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler 400-850 °C sıcaklık aralığında ve 50 °C aralıklarla gerçekleştirilmiştir. TPR deneylerinde katalizörlerin indirgenme sıcaklıkları belirlenmiştir. Değişken sıcaklıklarda katalizörlerin indirgenmeleri gerçekleştirilmiş ve sonrasında yanma deneyleri yapılmıştır. Yanma deneylerinde analizler Agilent 7820A marka modelli gaz kromatografisi (GC) ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.14). Gaz kromatografisi yanma sonucundaki çıkan ürün analizlerinde de kullanılmaktadır. Çünkü bir karışım içerisinde gaz halinde bulunan veya buharlaşması kolay olan farklı bileşenlerin birbirinden ayrıştırılması gaz kromatografisi ile sağlanabilir. Gaz kromatografisinde sürükleyici gaz, basıncı ve akışı ayarlayan kısım, numune gazın enjekte edildiği inlet kısmı, gazların

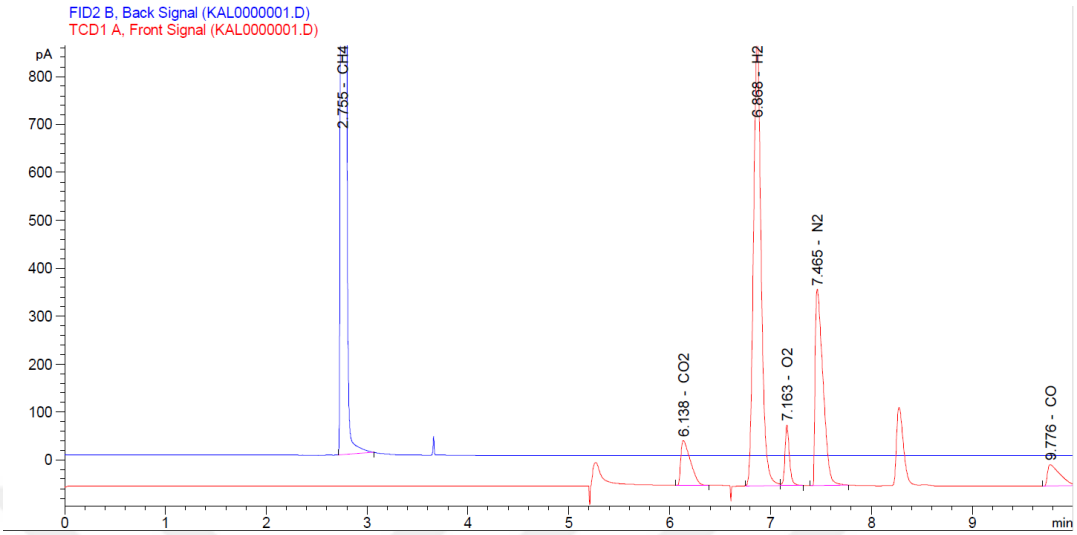
içinden geçtiği kolon kısmı, ısıtma fırını, dedektör kısmı ve verilerin kaydetme kısımları mevcuttur. Deneylerde gaz kromatografisi kullanılmasının temel nedenleri arasında, bu cihazın güvenilir olması, çok az miktardaki örnekle etkili ve yüksek analiz yapabilmesi ve göreceli olarak basit ve ucuz olması yer almaktadır. Kromatograf cihazının kolon(ları) oldukça önemlidir. Gazların ayırma işlemleri burada gerçekleşmektedir. Ayırma işleminin başarılı ve doğru olması cihazda doğru kolonun bulunmasına ve kolon özelliklerinin yazılım programına kütüphaneden doğru seçilmesine veya özelliklerinin (kolon uzunluğu, türü v.s.) doğru girilmesine bağlıdır. Agilent 7820A cihazındaki dedektörler kolondan geçen gazın içerisinde bulunan numunenin türlerini tespit etmektedir. Bu cihazdaki dedektörler termal iletkenlik dedektörü (TCD) ve alev iyonizasyon dedektörü (FID) olarak iki adettir. Dedektöre ulaşan sinyaller kaydedilmektedir.



Şekil 4.14 Agilent 7820A gaz kromatogrofi cihazı

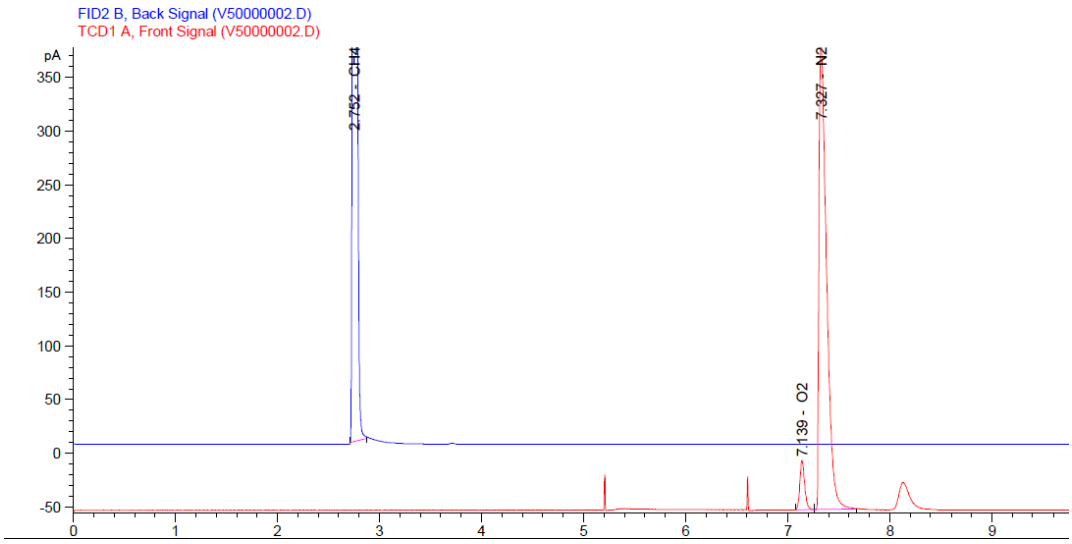
Deneyler yapılmaya başlanmadan evvel, GC'nin uygun metot girilerek kalibrasyonunun yapılması gerekmektedir. Metan yanma deneyleri gerçekleştirileceği için içerisinde metan, karbondioksit, hidrojen, oksijen, azot ve karbonmonoksit gazı bulunan ve içeriği üretici firma tarafından bilinen bir karışım

gazı alınmıştır. Bu karışım gazı GC cihazına gönderilerek metodun gaz içeriğini doğru okuduğu teyit edilmiş ve kalibrasyonu sağlanmıştır (Şekil 4.15).



Şekil 4.15 GC'nin metan yanmasına uygun metot ile kalibrasyonu

Şekil 4.15 incelendiğinde mavi renkli pik FID dedektörünün okuduğu metan; kırmızı pikler ise TCD dedektörünün okuduğu karbondioksit, hidrojen, oksijen, azot ve karbonmonoksit gazlarıdır. 5. Dakikadan sonraki küçük pik ise valf açılmasından kaynaklı oluşmuştur. Gazların geliş zamanları belirlenmiş ve sonrasında GC farklı gaz karışımlarıyla test edilip doğruluğu teyit edilmiştir. Deneylerin göreceli olarak, %2 metan düşük debili (306 ml/dk), (Şekil 4.16) %2 metan yüksek debili (615 ml/dk) (Şekil 4.16) ve %4 metan düşük debili (304 ml/dk) (Şekil 4.18) yapılması planlandığından GC bu üç durum için de test edilmiş ve doğru ölçümler yaptığı tespit edilmiştir. Buna rağmen, her deney öncesinde tekrar kontrol ölçümleri yapılmış ve sonrasında deneylere başlanmıştır.



Şekil 4.16 %2 metan ile O_2 ve N_2 karışımının GC'de ölçümü

Signal 1: FID2 B, Back Signal

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Norm %	Grp	Name
2.752	BB	5640.64307	2.26853e-4	2.008487		CH4

Şekil 4.17 %2 metan okunduğunu gösteren GC sonucu

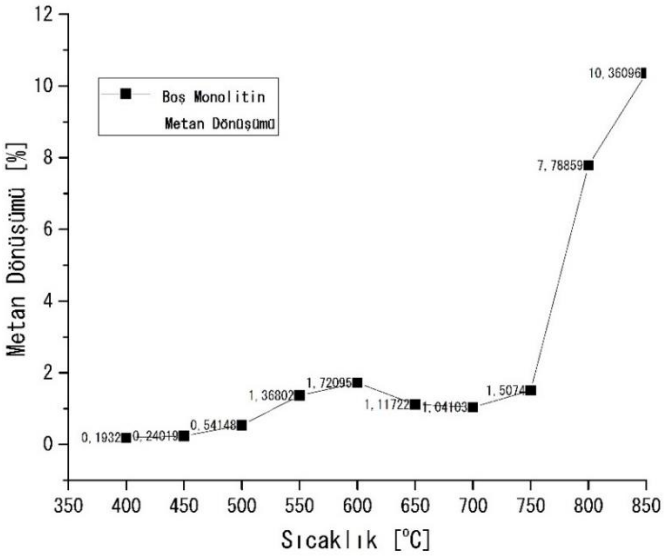
Signal 1: FID2 B, Back Signal

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Norm %	Grp	Name
2.751	BB S	1.14488e4	2.26853e-4	4.051841		CH4

Şekil 4.18 %4 metan okunduğunu gösteren GC sonucu

4.3.1 Boş Monolite Ait Katalitik Yanma Deney Sonuçları

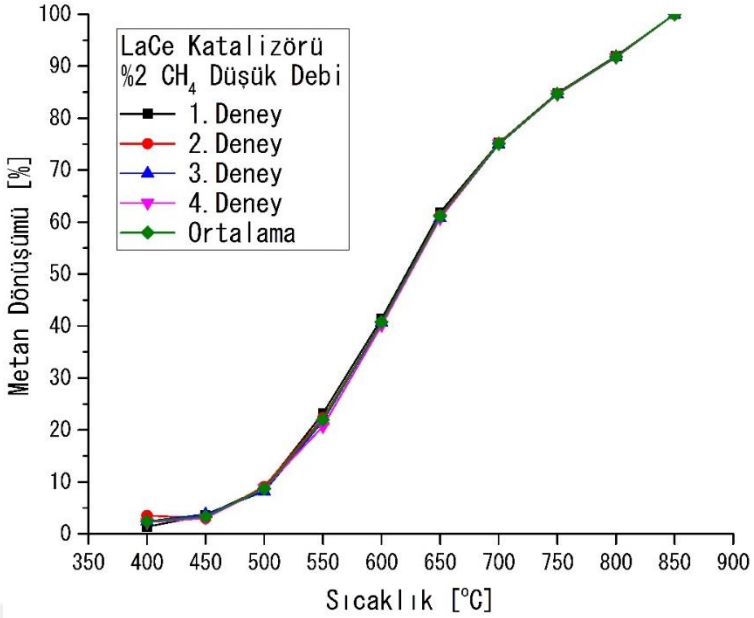
Kordiyerit esaslı monolitin üretici firması malzeme içeriğini %35.1 Al_2O_3, %14.4 MgO ve %50.5 SiO_2 şeklinde belirtmiştir. Alümina destek malzemesi ile kaplanmış monolitlerin katalizör kaplanmamış durumda herhangi bir şekilde metan dönüştürüp dönüştürmediği, hidrojen dekompozisyonuna sebep olup olmadığı araştırılmıştır. Katalizör kaplanmamış alümina destekli monolit reaktöre yerleştirilmiş ve fırın sıcaklığı 400-850 °C aralığında 50 °C aralıklarla artırılarak sonuçlar elde edilmiştir. %2 metan düşük debide (306 ml/dk) boş monolitin bulunduğu reaktöre gönderildi.



Şekil 4.19 Boş monolitin farklı sıcaklıklarda metanı dönüştürme miktarı

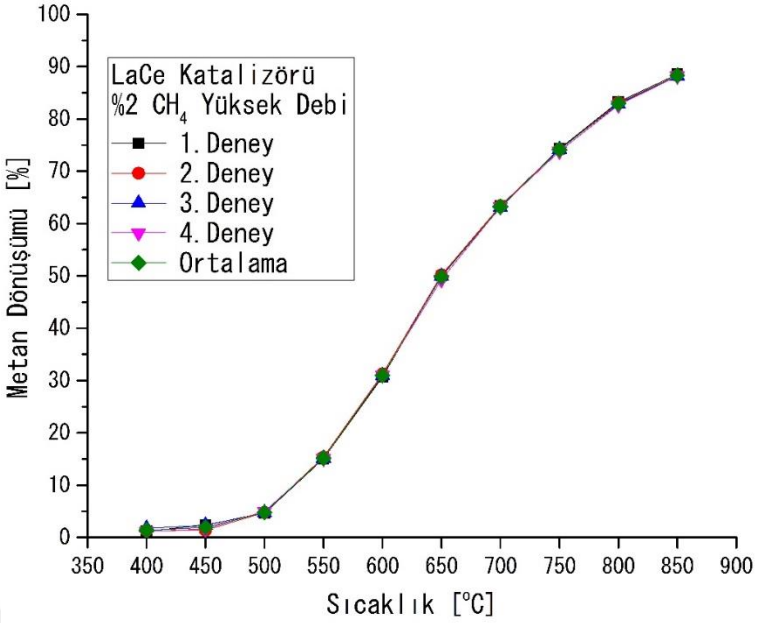
4.3.2 LaCe Katalizörünün Metan Yanması Deney Sonuçları

Şekil 4.20'de LaCe katalizörü ile metanın %2 düşük debi akış şartlarında 50 °C aralıklarla 400 °C'den 850 °C'ye kadar katalitik yanma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Her sıcaklıkta deneyler dört kez tekrarlanmıştır. Tekrarlanan deney sonuçları ve dört deney sonucunun ortalaması verilmiştir. 4 deney sonucu da birbirine oldukça yakındır. Tekrarlanabilirlik ispat edilmiştir. İki deney arasındaki süre ortalama 20 dakikadır. Ortalama, 400 °C'de %2.38 gibi düşük bir metan dönüşümü gerçekleşmiş, sıcaklığın arttırılmasıyla 600 °C'de %40.73 metan dönüşümü gerçekleşmiştir. 650 °C'de %61.15 metan dönüşümü gerçekleşmişken metan dönüşümü 700 °C'de %75.13'e ulaşmıştır. 750 °C ve 800 °C'de metan dönüşümleri sırasıyla %84.68 ve %91.83 olmuştur. Metan dönüşümü 850 °C'de ise %100 olarak gerçekleşmiştir. 850 °C yüksek bir sıcaklık olarak düşünülse de, geleneksel yanma yöntemlerinde katalizör olmayan durumda %100 dönüşüm elde edilmesi için çok daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulabileceği düşünülmüştür.



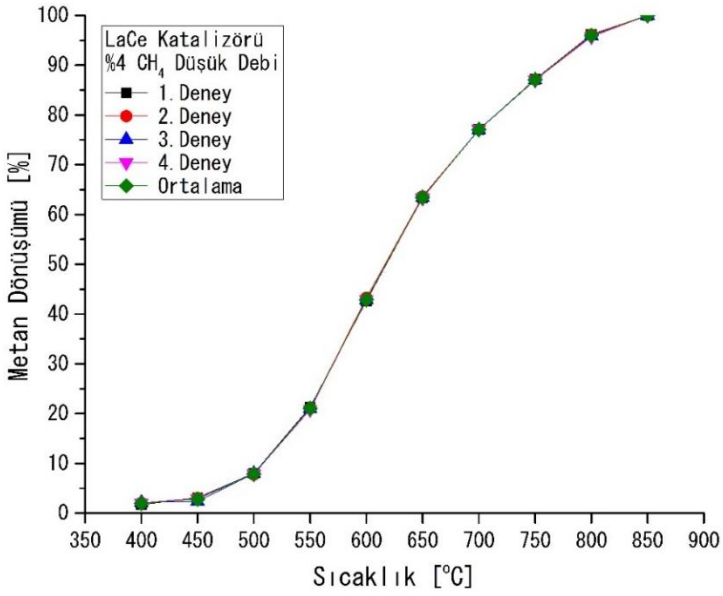
Şekil 4.20 LaCe katalizörü %2 metan düşük debi metan dönüşümü

Şekil 4.21'de LaCe katalizörü ile metanın %2 yüksek debi akış şartlarında katalitik yanma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Aynı konsantrasyondaki metanın akış hızı arttırılırsa, metanın reaktör içerisinde kalma süresi kısalacak dolayısıyla da reaksiyon sonucunda metan dönüşümü azalabilecektir. Deneylerde teoriye uygun olarak özellikle yüksek sıcaklıklarda metan dönüşüm miktarı azalmıştır. Ortalama 400 °C'de %1.35 gibi oldukça düşük bir metan dönüşümü gerçekleşmiş, sıcaklığın arttırılmasıyla 600 °C'de %30.98 metan dönüşümü gerçekleşmiştir. 650 °C'de %49.84 metan dönüşümü gerçekleşmişken metan dönüşümü 700 °C'de %63.25'e ulaşmıştır. 750 °C ve 800 °C'de metan dönüşümleri sırasıyla %74.11 ve %82.96 olmuştur. Metan dönüşümü 850 °C'de ise %88.32 olarak gerçekleşmiştir.



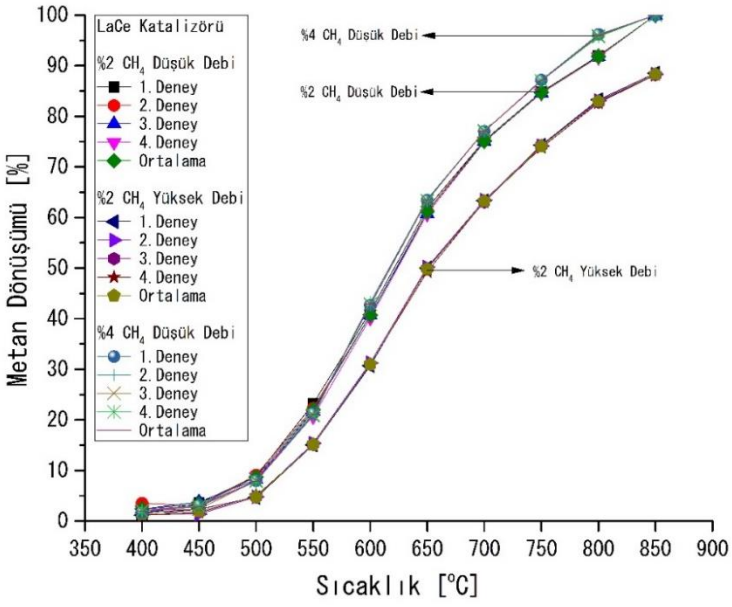
Şekil 4.21 LaCe katalizörü %2 metan yüksek debi metan dönüşümü

Şekil 4.22'de LaCe katalizörü ile metanın %4 düşük debi akış şartlarında katalitik yanma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ortalama 400 °C'de %1.97 gibi düşük bir metan dönüşümü gerçekleşmiş, sıcaklığın arttırılmasıyla 600 °C'de %42.92 metan dönüşümü gerçekleşmiştir. 650 °C'de %63.43 metan dönüşümü gerçekleşmişken metan dönüşümü 700 °C'de %77.06'ya ulaşmıştır. 750 °C ve 800 °C'de metan dönüşümleri sırasıyla %87.07 ve %95.98 olmuştur. Metan dönüşümü 850 °C'de ise %100 olarak gerçekleşmiştir.



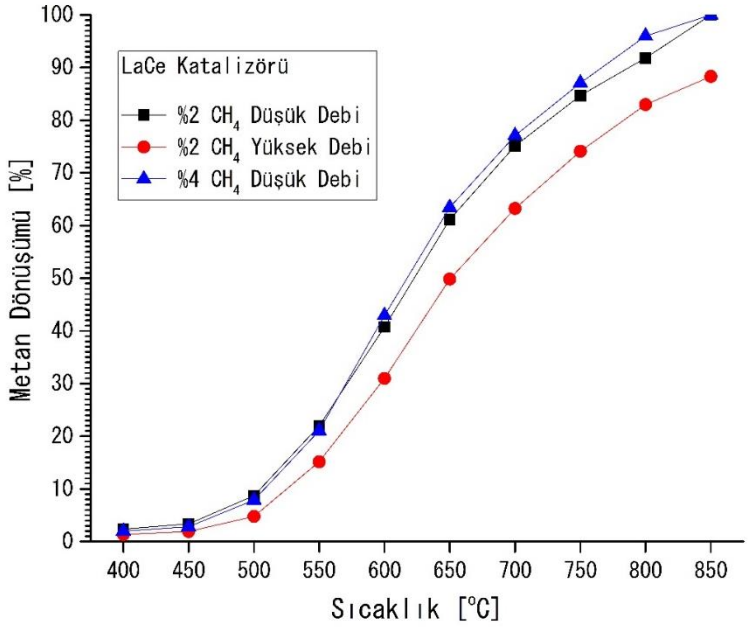
Şekil 4.22 LaCe katalizörü %4 metan düşük debi metan dönüşümü

Şekil 4.23'de LaCe katalizörünün farklı debilerdeki metan dönüşümlerinin tüm deneyler için karşılaştırılması gösterilmiştir. %2 metan yüksek debi akış şartlarında tüm sıcaklıklarda dönüşüm daha düşük gerçekleşmiştir. Düşük sıcaklıklarda %2 metan düşük debi akış şartlarındaki metan dönüşümü çok az miktarda olsa %4 metan düşük debi şartlarından yüksektir. %2 metan düşük debi akış şartlarında, 400 °C, 450 °C, 500 °C ve 550 °C'de sırasıyla ortalama metan dönüşümleri %2.38, %3.35, %8.72 ve %21.97 iken, aynı sıcaklıklarda %4 metan düşük debi şartlarında dönüşümler sırasıyla %1.97, %2.84, %7.90 ve %21.04 olmuştur. Fakat 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C, 800°C ve 850°C'de %4 metan düşük debi akış şartlarında metan dönüşümleri sırasıyla %42.92, %63.43, %77.06, %87.07, %95.98 ve %100 olmuştur. %2 metan düşük debi şartlarında sırasıyla aynı sıcaklıklarda metan dönüşümleri %40.73, %61.15, %75.13, %84.68, %91.83 ve %100 olmuştur. Bu durumun seyrelme etkisinin azalması ve reaksiyona girecek metan miktarının artması ve katalizörün aktif bölgelerine daha kolay ulaşabilmesi sebebiyle gerçekleştiği düşünülmüştür. 850 °C sıcaklığı hariç 600-800 °C sıcaklıkları arasında %4 metan düşük debi şartlarında %2 metan düşük debi şartlarına göre %2-3 daha fazla dönüşüm gerçekleşmiştir. Göreceli olarak, reaksiyona giren gazların hızlarının (debilerinin) yüksek olması, reaktörde kalma sürelerini kısaltacağından metan dönüşümün az olmasında daha baskın etki göstereceği anlaşılmıştır.



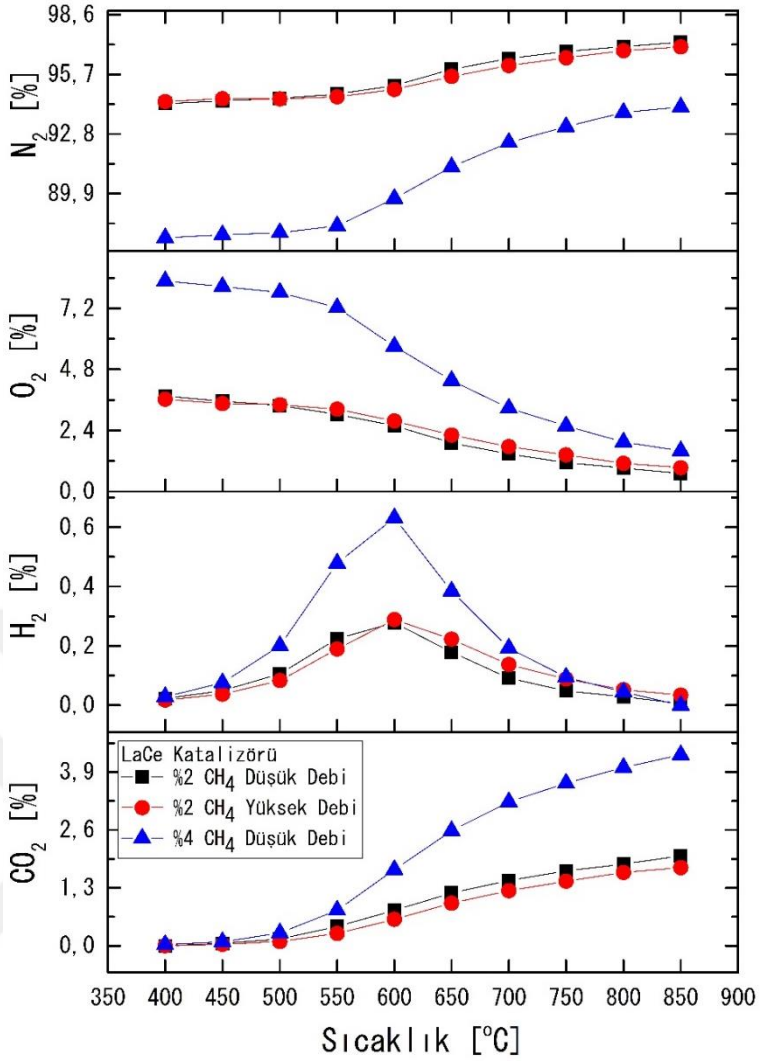
Şekil 4.23 LaCe katalizörü metan dönüşümlerinin karşılaştırılması

Şekil 4.24'de ise LaCe katalizörüne ait 4 deney ortalamasının metan dönüşümlerinin karşılaştırılması gösterilmiştir. 600 °C'den itibaren %4 metan düşük debi şartlarında metan dönüşümlerinin daha yüksek olduğu net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.24 LaCe katalizörü metan ortalama dönüşümlerinin karşılaştırılması

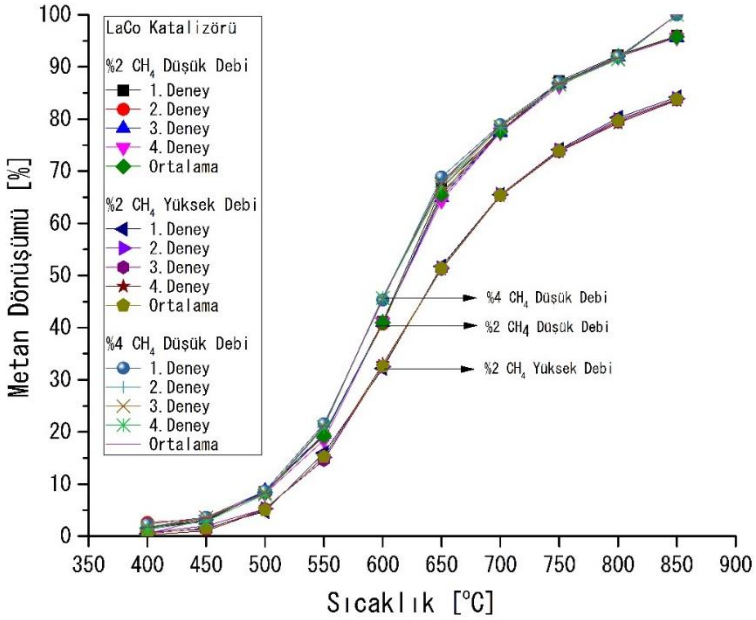
Şekil 4.25'de LaCe katalizörünün 400-850 °C sıcaklıkları arasında reaksiyon sonu ürünlerine ait değişimler gösterilmiştir. Reaksiyon sonunda, GC cihazında; metan, karbondioksit, hidrojen, oksijen, azot ve karbonmonoksit gazları okunmaktadır. Metan dönüşümlerine uygun olarak karbondioksit miktarları her üç durumda da sıcaklık arttıkça artmıştır. Çok az miktarda (maksimum %0.6) hidrojen dekompozisyonu olduğu anlaşılmıştır. Herhangi bir şekilde karbonmonoksit oluşmamıştır. Yüksek sıcaklıklarda oksijenin neredeyse tamamının katalitik yanmada kullanıldığı görülmüştür. %2 metan düşük debi şartlarında 550 °C'den itibaren reaksiyon sonunda çıkan oksijen miktarı diğer durumlara göre daha az olup, metan dönüşüm karşılaştırmasıyla uyum içerisindedir.



Şekil 4.25 LaCe katalizörünün tüm şartlarda yanma sonu ürünleri

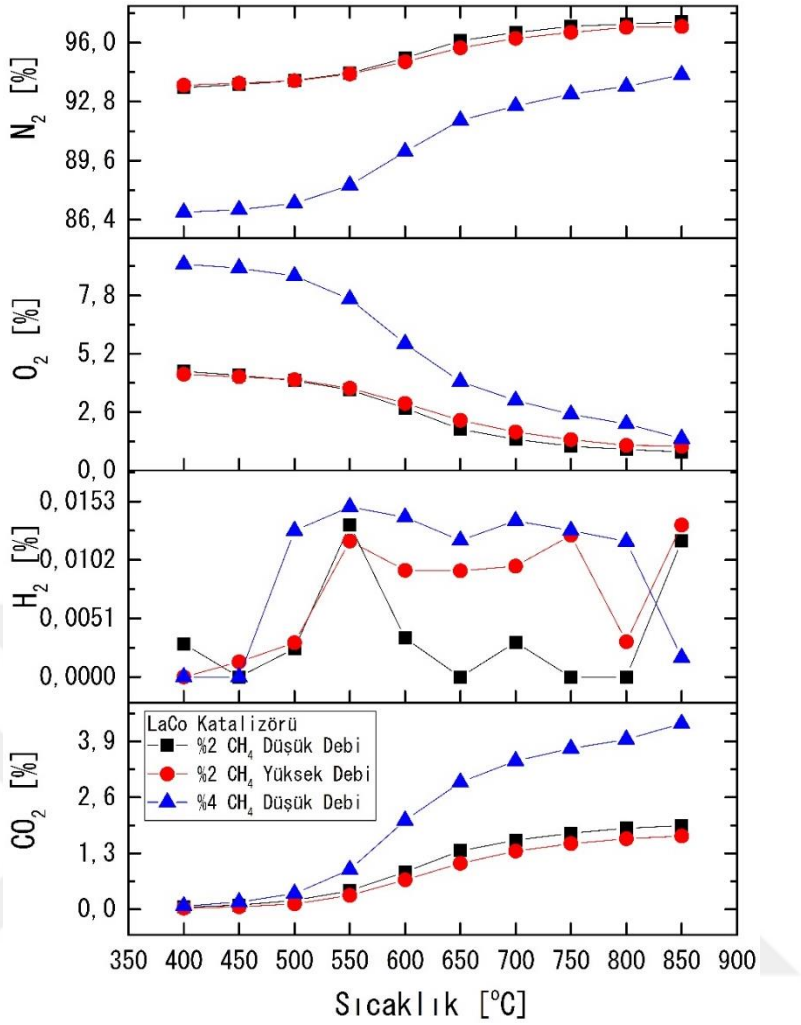
4.3.3 LaCo Katalizörünün Metan Yanması Deney Sonuçları

Şekil 4.26'da LaCo katalizörüne ait metan dönüşümleri 4 deney ve bu deneylerin ortalamasını içerecek şekilde grafikleştirilmiştir. Belirgin bir şekilde %2 metan yüksek debi şartlarında metan dönüşümleri tüm sıcaklıklarda daha düşük gerçekleşmiştir. 600 °C'de, %2 metan düşük debi için %40.97, %2 metan yüksek debi için %32.56 ve %4 metan düşük debi için %45.64 metan dönüşümü gerçekleşmiştir.



Şekil 4.26 LaCo katalizörü metan dönüşümlerinin karşılaştırılması

Şekil 4.27 incelendiğinde LaCo katalizörünün tüm şartlarda yanma sonu ürünleri görülmektedir. Sıcaklık arttıkça karbondioksit miktarının artması ve oksijen miktarının azalması teoriyle uyumludur. 850 °C'de %2 metan düşük debi şartlarında reaksiyon sonucunda oluşan karbondioksit %1.94698 iken %2 metan yüksek debi şartlarında %1.70202 ve %4 metan düşük debi şartlarında da %4.31641 şeklindedir. Reaksiyon sonucunda oluşan karbondioksit miktarının artması metan dönüşümünün arttığının bir göstergesi olduğu için %2 metan düşük debi şartlarında metan dönüşümünün %2 metan yüksek debi şartına göre daha yüksek olduğu tekrar ispatlanmıştır. Metanın teorik tam yanması sonucunda sadece karbondioksit ve su oluşması beklenirken bazı sıcaklıklarda çok düşük de olsa hidrojen dekompozisyonu olduğu görülmüştür. Örneğin 850 °C'de %2 metan düşük debi, %2 metan yüksek debi ve %4 metan düşük debi şartları için sırasıyla ortaya çıkan hidrojen miktarları sırasıyla %0.1187, %0.01325 ve %0.00168 şeklindedir. GC cihazının çok hassas olması sebebiyle bu miktarlar ölçülebilmiştir ve oldukça düşük düzeylerde olması ve her sıcaklıkta gerçekleşmemiş olması sebebiyle hidrojen üretilmesi çok önemsenmeyebilir.

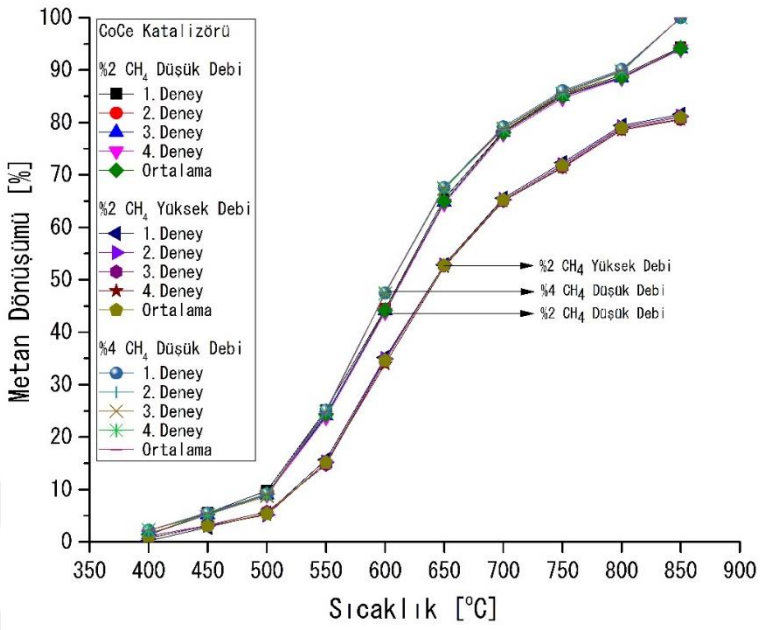


Şekil 4.27 LaCo katalizörünün tüm şartlarda yanma sonu ürünleri

4.3.4 CoCe Katalizörünün Metan Yanması Deney Sonuçları

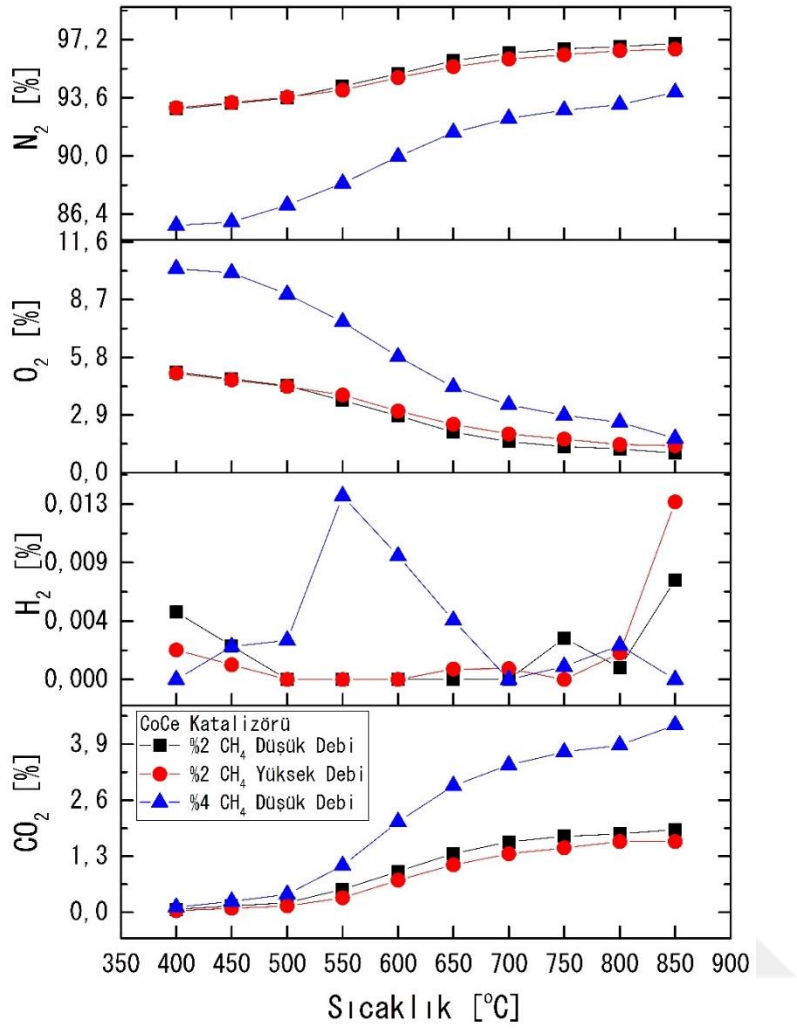
Şekil 4.28 incelendiğinde CoCe katalizöründe reaktör içerisinde kalma süresi kısa olduğu için %2 metan yüksek debi şartlarındaki metan dönüşümü diğer şartlara göre daha düşük gerçekleşmiştir. Özellikle 550-850 °C sıcaklık aralığında %4 metan düşük debi şartlarında metan dönüşümü diğer şartlara göre daha yüksektir. 600 °C'de %2 metan düşük debi şartlarında metan dönüşümü %44.14331 iken 700 °C'de %78.10517'ye yükselmiştir. 800 °C ve 850 °C'de ise sırasıyla %88.66027 ve %94.12626 olmuştur. %2 metan yüksek debi şartlarında 850 °C'de metan dönüşümü %80.97579 olmuş ve yaklaşık %8 daha düşük gerçekleşmiştir. %4 metan düşük debi şartlarında ve 850 °C'de ise metan dönüşümü ortalama %99.99906 olarak gerçekleşmiştir. Reaktör içerisinde kalma süresi artınca ve

metan konsantrasyonu yükselince metan dönüşümü 850 °C'de %2 düşük ve %2 yüksek debiye göre sırasıyla yaklaşık %11 ve %19 artış göstermiştir.



Şekil 4.28 CoCe katalizörü metan dönüşümlerinin karşılaştırılması

Şekil 4.29 incelendiğinde CoCe katalizörünün tüm şartlarda yanma sonu ürünleri gösterilmiştir. Sadece bazı sıcaklıklarda ve çok az miktarlarda hidrojenin dekompoze olduğu görülmüştür. Örneğin, %2 metan düşük debi şartları için 400 °C'de %0.00495 hidrojen ortaya çıkmıştır ve ihmal edilebilecek kadar düşük bir seviyedir. Üzerinde durulması gereken önemli sonuçlardan biri de reaksiyon sonucunda kullanılmayan oksijen miktarıdır. Zira stokiyometrik şartlardan %50 daha fazla oksijen reaksiyona gönderilmiştir ve tam yanmanın gerçekleştiği sıcaklıklarda bile reaksiyon sonucunda oksijenin çıkması gönderilen oksijenin azaltılabileceğini göstermiştir. %2 metan düşük debi şartlarında 450 °C'de reaksiyon sonucunda %4.71 oksijen çıkmışken, metan dönüşümünün artmasıyla birlikte bu seviyeler 600 °C'de %2.86303'e ve 850 °C'de %0.98386 seviyesine düşmüştür. Çalışılacak reaksiyon şartları ve sıcaklıklar belliyse oksijen miktarı optimize edilmeli ve gereksiz fazla oksijen gönderilmemelidir.



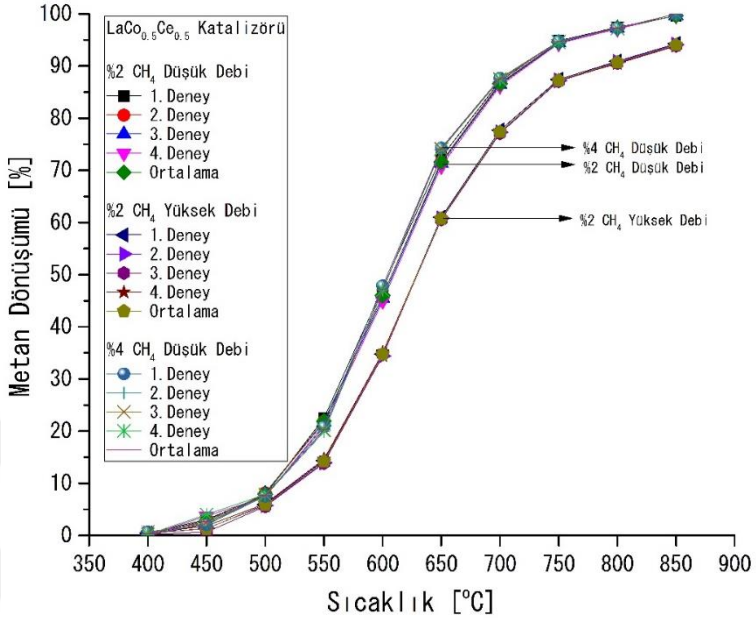
Şekil 4.29 CoCe katalizörünün tüm şartlarda yanma sonu ürünleri

4.3.5 $LaCo_{0.5}Ce_{0.5}$ Katalizörünün Metan Yanması Deney Sonuçları

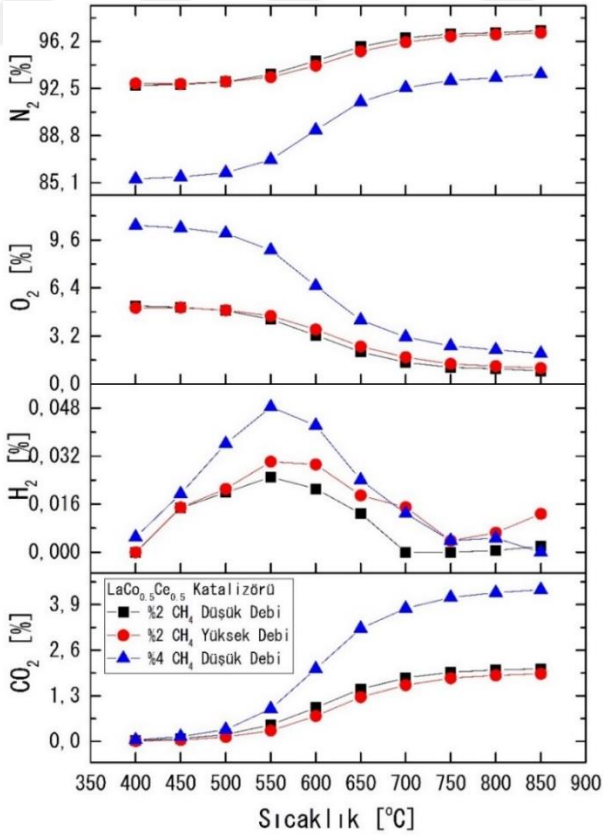
Şekil 4.30 incelendiğinde $LaCo_{0.5}Ce_{0.5}$ katalizörüne ait farklı sıcaklıklarda ve şartlarda metan dönüşüm performansları görülmektedir. Tıpkı bir önceki katalizörlerde olduğu gibi kendi içinde %2 metan yüksek debi şartında metan dönüşümü en düşük ve 600 °C itibariyle de %4 metan düşük debi şartlarında metan dönüşümü en yüksek olmuştur. Ortalama metan dönüşümleri incelendiğinde 850 °C'de %2 metan düşük debi koşulunda %99.67077 iken %2 metan yüksek debi şartlarında %94.042 ve %4 metan düşük debi şartlarında ise %100 olarak gerçekleşmiştir.

Şekil 4.31'de LaCo0.5Ce0.5 katalizörünün tüm şartlarda yanma sonu ürünleri gösterilmiştir. Çok az miktarda hidrojen dekompoze olmuş ve reaksiyon

sonucundaki oksijen miktarı 850 °C'de %2 metan düşük debi, %2 metan yüksek debi ve %4 metan düşük debi için sırasıyla %0.867, %1.06359 ve %2.03352 olmuştur.



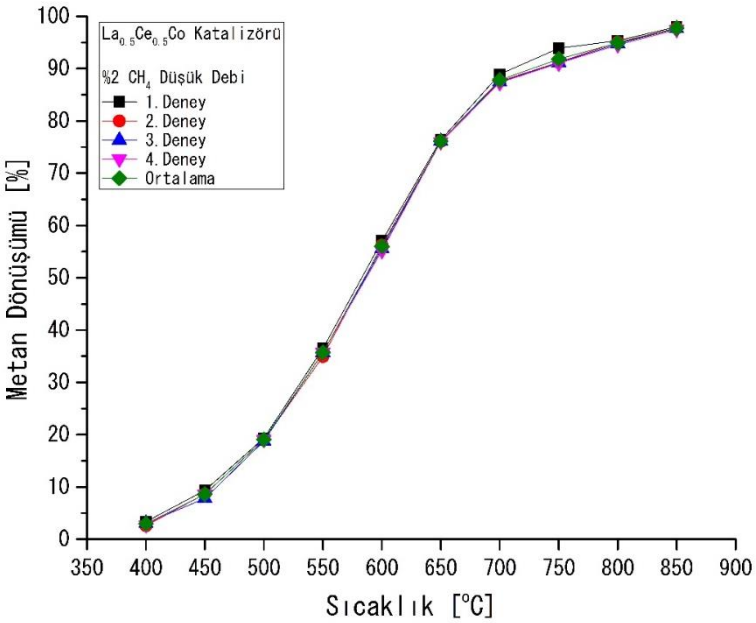
Şekil 4.30 $LaCo_{0.5}Ce_{0.5}$ katalizörü metan dönüşümleri karşılaştırılması



Şekil 4.31 $LaCo_{0.5}Ce_{0.5}$ katalizörünün tüm şartlarda yanma sonu ürünleri

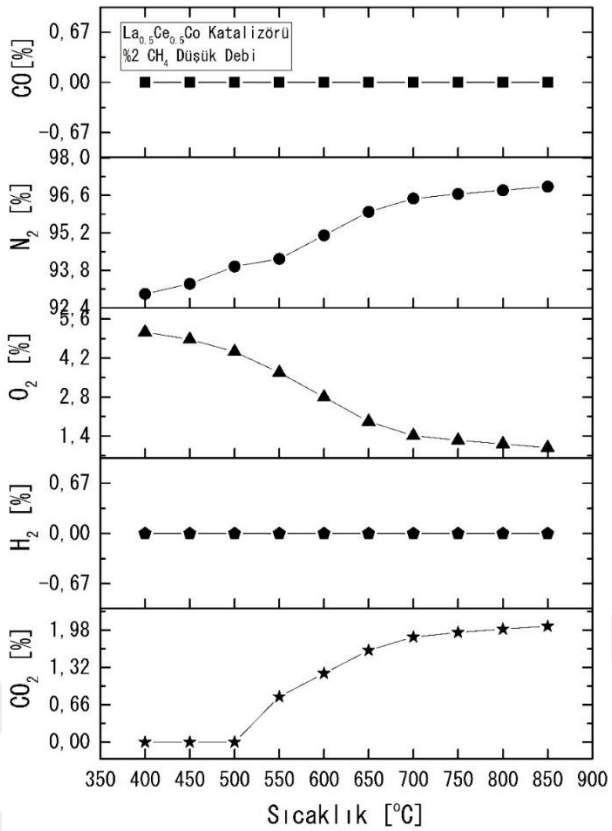
4.3.6 $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ Katalizörünün Deney Sonuçları

Şekil 4.32'de indirgenmiş $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörünün %2 metan düşük debi şartlarında metan dönüşümleri gösterilmiştir. 4 farklı deney analizi ve bunların ortalamasına bakıldığında 750 °C sıcaklığı haricinde tüm deney sonuçları birbirine oldukça yakındır. Ortalama dönüşümler incelendiğinde ise, 500 °C'de %19.03278 olan metan dönüşümü, 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C ve 850 °C'de sırasıyla %56.00324, %76.14149, %87.82663, %91.81701, %94.9253 ve son olarak da %97.71395 olarak gerçekleşmiştir. 500 °C'den 650 °C'ye kadar metan dönüşümü lineer artmış sonrasında ise artışta azalma gerçekleşmiştir.



Şekil 4.32 İndirgenmiş $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörünün %2 metan düşük debi şartlarında metan dönüşümleri

Şekil 4.33 incelendiğinde indirgenmiş $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörünün %2 metan düşük debi şartlarında reaksiyon sonu ürünleri gösterilmiştir. Reaksiyon sonucunda hiç hidrojen dekompozisyonu olmamıştır. Lantan miktarının artmasının etkisinin olabileceği düşünülmüştür. Reaksiyon sonucunda karbonmonoksit oluşmamıştır. Düşük sıcaklıklarda (400-500 °C) GC hiç karbondioksit okumamış fakat çok az miktarda da olsa metan dönüşümü gerçekleşmiştir. 850 °C sıcaklıkta reaksiyon sonunda %0.98132 oksijen çıktığı görülmüştür.

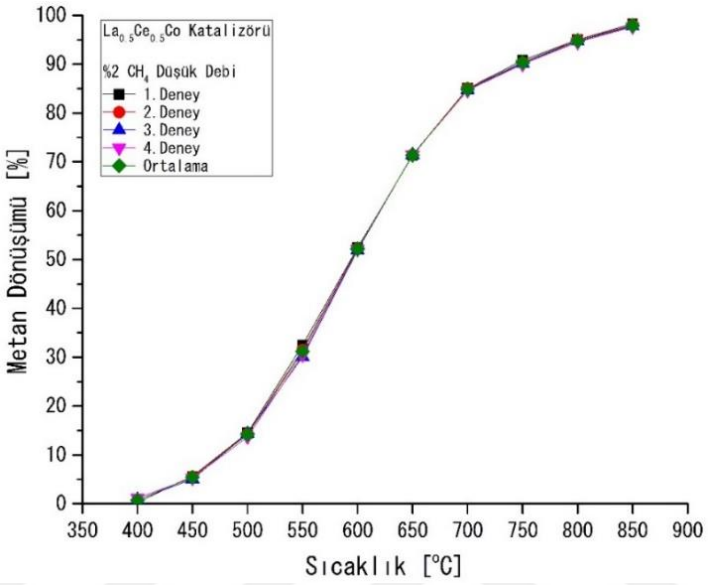


Şekil 4.33 İndirgenmiş $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörünün %2 metan düşük debi şartlarında yanma sonu ürünleri

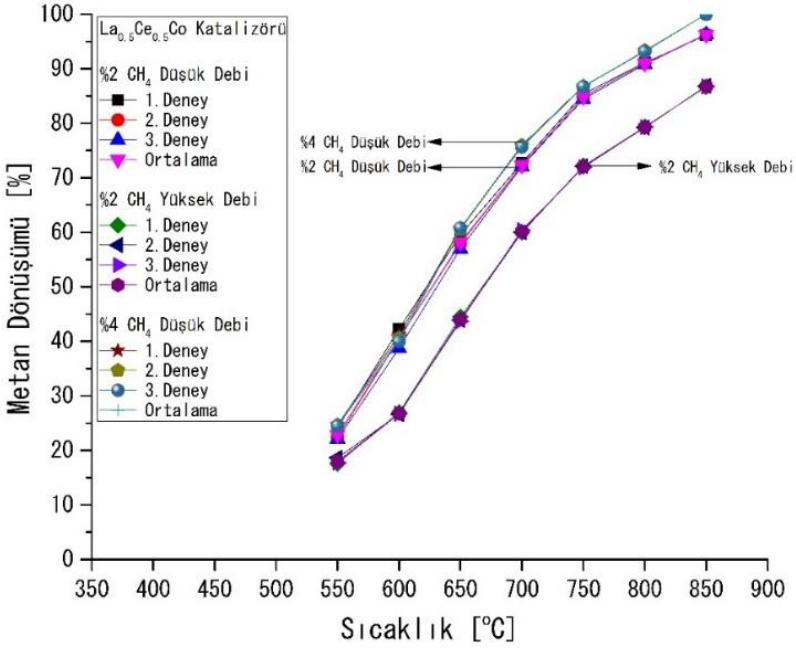
Şekil 4.34 incelendiğinde indirgenmemiş $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörünün %2 metan düşük debi şartlarında metan dönüşümleri gösterilmiştir. 4 deney sonucu da birbirine oldukça yakındır. 500 °C'de metan dönüşümü %14.21866 iken 600 °C'de %52.17865, 700 °C'de %84.87817 ve 800 °C'de %94.80585 ve 850 °C'de de %97.94365 olarak gerçekleşmiştir. İndirgenmemiş katalizör, indirgenmiş katalizöre göre özellikle düşük sıcaklıklarda %5 civarında daha az metan dönüştürmüştür. İndirgenmenin pozitif etkisi olduğu ispatlanmıştır. Fakat sıcaklıklar yükseldiğinde bu etki giderek azalmıştır.

Şekil 4.35 incelendiğinde indirgenmemiş $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörünün 850 °C'ye çıkarıldıktan sonra tekrar kullanılmasıyla metan dönüşümü miktarları gösterilmiştir. Bu deneylerin yapılma sebebi, katalizörün dinamik şartlarda kullanılma ihtimaline karşı yüksek sıcaklık reaksiyonlarından sonra tekrar düşük sıcaklıklarda çalışırsa nasıl bir etkinlik göstereceğinin anlaşılmasıdır. %2 metan düşük debi şartlarında tekrarlanan deneylerde metan dönüşümü 700 °C'de

%72.33533 iken, 800 °C'de %90.98215 olmuştur. Yüksek sıcaklığa maruz kalan indirgenmemiş katalizörün tekrar kullanılmasının %4-5 civarında daha düşük performans sergilediği anlaşılmıştır. Fakat %4 metan düşük debi şartlarında ve 850 °C'de metanın %100 dönüştüğü dolayısıyla bu etkinin 850 °C'den daha düşük şartlarda geçerli olduğu sonucu çıkarılmıştır.

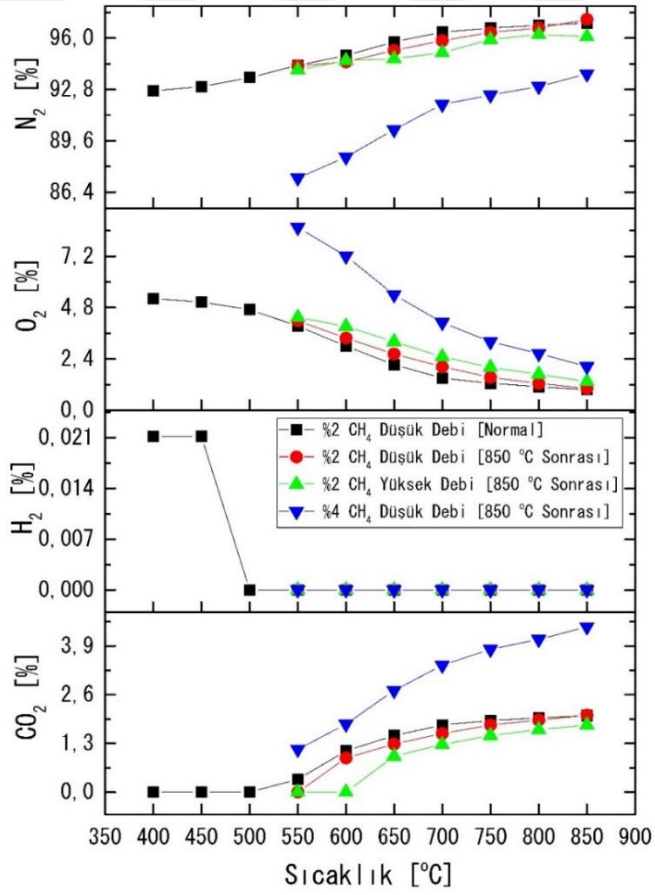


Şekil 4.34 İndirgenmemiş $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörünün %2 metan düşük debi şartlarında metan dönüşümleri



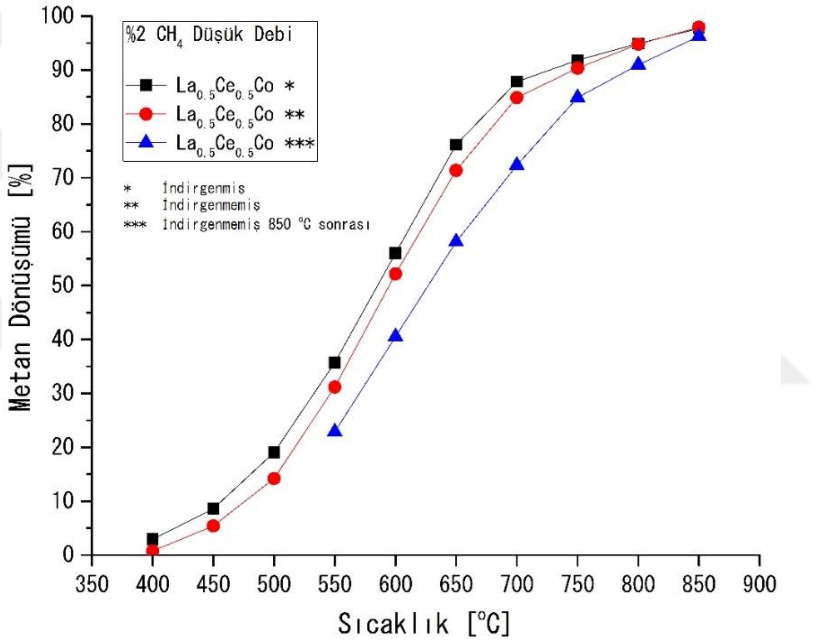
Şekil 4.35 İndirgenmemiş $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörünün 850 °C'ye çıkarıldıktan sonra tekrar kullanılmasıyla metan dönüşümü miktarı

Şekil 4.36 incelendiğinde hem indirgenmemiş ve yüksek sıcaklığa çıkarılmamış hem de indirgenmemiş ve yüksek sıcaklık görmüş (850 °C) katalizörlerin reaksiyon sonu ürünleri değişken sıcaklıklara göre gösterilmiştir. Sadece 400 °C ve 450 °C'de yüksek sıcaklığa çıkarılmamış (şekilde normal diye gösterilmiştir) katalizörde %0.021 düzeyinde hidrojen dekompoze olmuş, diğer sıcaklıklarda hiçbir durumda hidrojen dekompozisyonu gerçekleşmemiştir. Reaksiyon sonucu çıkan oksijen miktarları incelendiğinde yüksek sıcaklığa maruz kalmış katalizörlerin her durumda reaksiyon sonu oksijen miktarları yüksektir. Bu da metan dönüşüm performanslarının göreceli olarak daha düşük olduğu göstermektedir. Reaksiyon sonucundaki karbondioksit miktarlarındaki artış ise oksijenle tam zıt şekilde gerçekleşmekte, yani metan dönüşümü yüksekse reaksiyon sonucu çıkan karbokdioksit de yüksek olacak şekildedir. Her iki durumda da indirgenmemiş ve yüksek sıcaklık görmüş katalizörün özellikle düşük sıcaklıklarda performansının daha düşük olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 4.36 İndirgenmemiş $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörünün farklı şartlarda reaksiyon sonu ürünleri

Şekil 4.37 incelendiğinde %2 metan düşük debi şartlarında indirgenmiş, indirgenmemiş ve indirgenmemiş 850 °C sıcaklığa maruz kalmış katalizörler metan dönüşümleri açısından karşılaştırılmıştır. Her durumda indirgenmiş katalizörün performansının daha yüksek olduğu ve indirgenmemiş yüksek sıcaklığa maruz kalmış katalizörün performansının düşük olduğu anlaşılmıştır. Bu fark, 800 °C ve 850 °C'de oldukça azalmıştır. 550 °C'de indirgenmiş katalizörün metanı %35.71135 dönüştürdüğü, indirgenmemiş katalizörün aynı sıcaklıkta metanı %31.1742 dönüştürdüğü ve indirgenmemiş ve yüksek sıcaklığa maruz kalmış katalizörün de %22.86835 metan dönüşüm performansı sergilediği anlaşılmıştır.

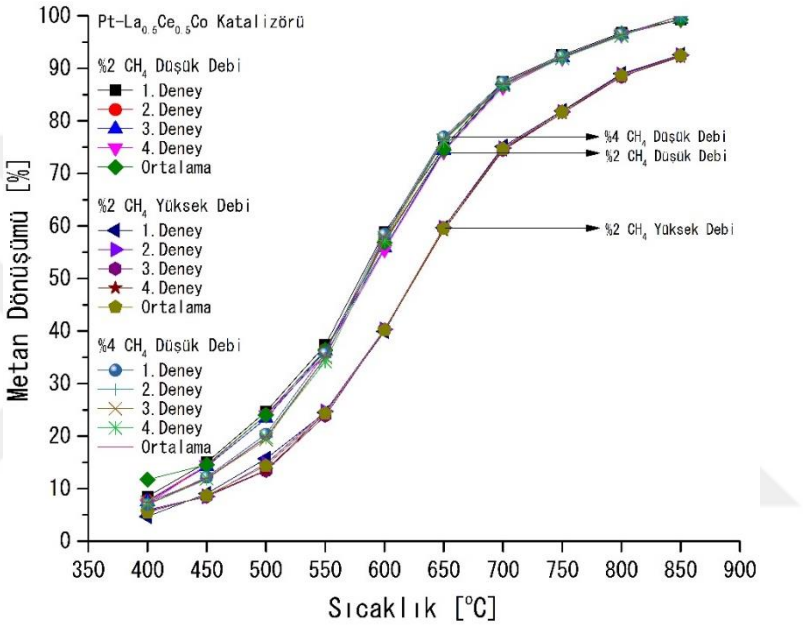


Şekil 4.37 İndirgenmiş, İndirgenmemiş ve indirgenmemiş 850 °C'ye çıkarıldıktan sonra tekrar kullanılmasıyla $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörünün metan dönüşüm karşılaştırması

4.3.7 Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ Katalizörünün Deney Sonuçları

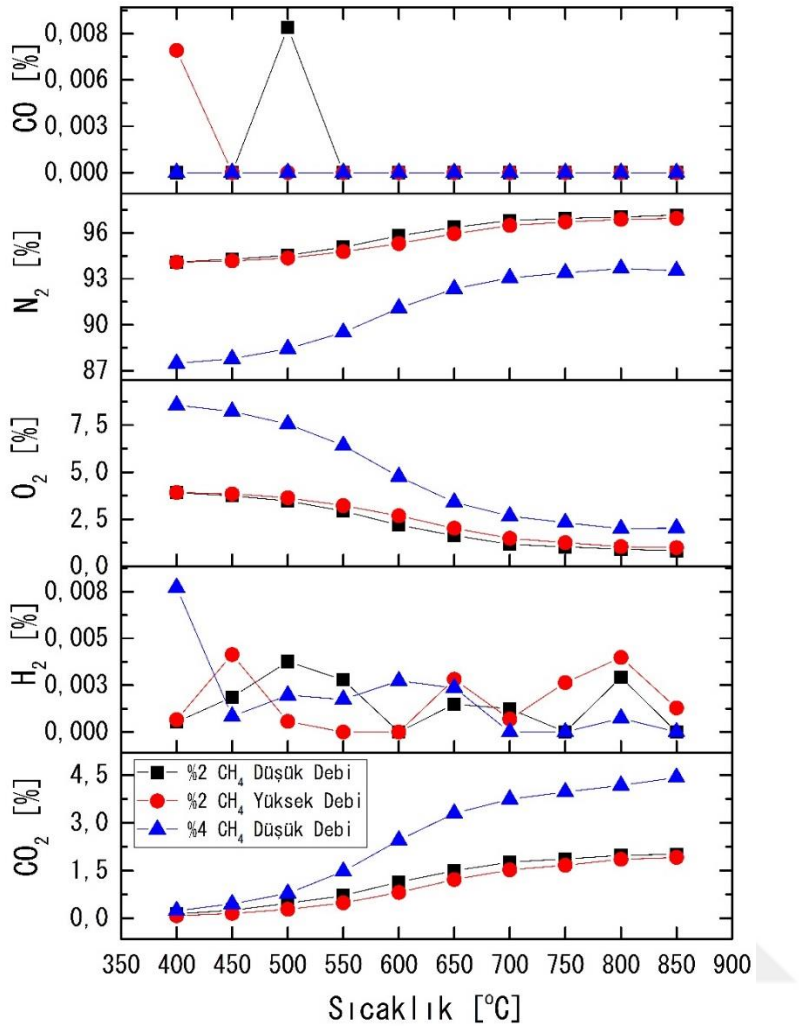
Şekil 4.38 incelendiğinde platinyum eklenmiş $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörünün metan dönüşüm miktarları görülmektedir. Tekrarlanan deneylerin sonuçları birbirine oldukça yakındır. Tıpkı diğer katalizörlerde olduğu gibi %2 metan yüksek debi akış şartlarındaki dönüşüm, diğer şartlara göre oldukça düşüktür. 550 °C'den itibaren metan dönüşüm hızı tüm şartlarda lineer bir şekilde artmıştır. 600 °C'de

%2 metan düşük debi şartı için %56.84674 dönüşüm gerçekleşmişken, %2 metan yüksek debi şartında %40.15784 dönüşüm gerçekleşmiş ve %4 metan düşük debi şartında da %57.83644 metan dönüşümü gerçekleşmiştir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte metan dönüşümü artmış ve farklı debiler arasındaki dönüşüm farkı azalmıştır. 850 °C'de %2 metan düşük debi şartı için %99.3224 dönüşüm gerçekleşmişken, %2 metan yüksek debi şartında %92.45314 dönüşüm gerçekleşmiş ve %4 metan düşük debi şartında da %99.99745 metan dönüşümü gerçekleşmiştir.



Şekil 4.38 Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörünün metan dönüşümü

Şekil 4.39 incelendiğinde Pt-$LaCo_{0.5}Ce_{0.5}$ katalizörünün tüm şartlarda yanma sonu ürünleri görülmektedir. Maksimum %0.008 civarında hidrojen dekompoze olmuştur. Reaksiyon sonucunda çıkan karbondioksit miktarı dönüşümle orantılı bir şekilde sıcaklık arttıkça artmıştır. Oksijen miktarı ise sıcaklığın artmasıyla birlikte karbondioksitin tam tersi şekilde dönüşüm arttıkça azalmıştır. 400 °C ve 500 °C'de reaksiyon sonucunda sırasıyla %0.007 ve %0.008 civarında çok düşük seviyelerde karbonmonoksit meydana gelmiştir. Diğer sıcaklıklarda karbonmonoksit oluşmamıştır.

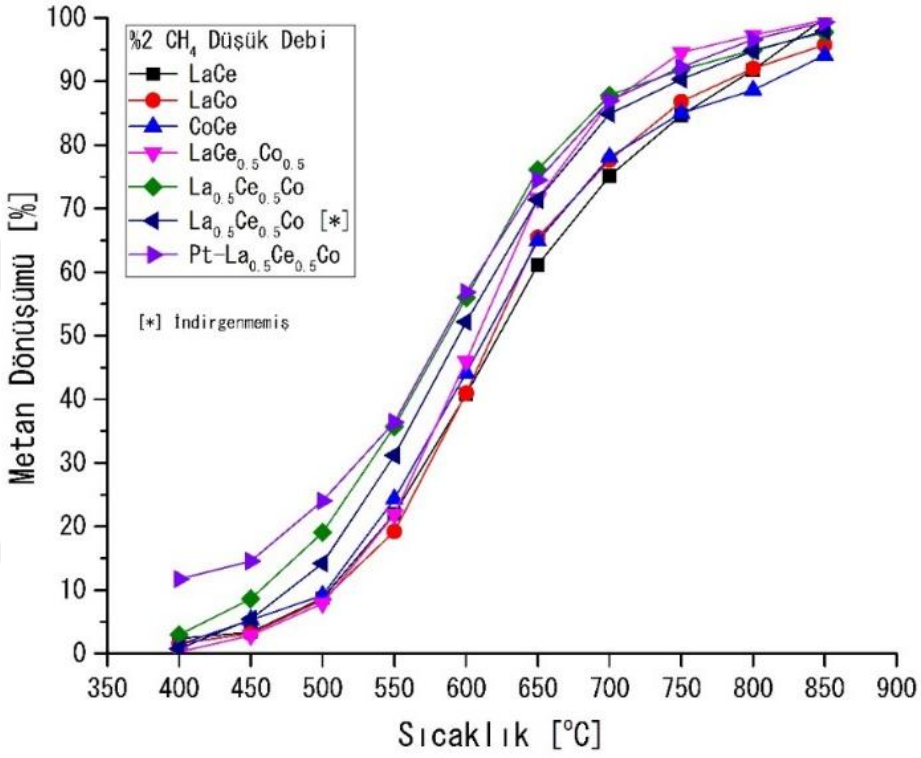


Şekil 4.39 Pt-$LaCo_{0.5}Ce_{0.5}$ katalizörünün tüm şartlarda yanma sonu ürünleri

4.3.8 Tüm Katalizörlerin Performanslarının Karşılaştırılması

Şekil 4.40 incelendiğinde tüm katalizörlerin %2 metan düşük debi şartlarındaki metan dönüşüm miktarları verilmiştir. 400 °C'den 600 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda platinyum eklenmiş katalizörün (Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) en yüksek performansı sergilediği görülmüştür. 600 °C'de V1, V2, V3, V4,V5, indirgenmemiş V5 ve V6 katalizörlerinin metan dönüşümleri sırasıyla %40.73696, %40.97088, %44.14331, %46.00424, %56.00324, %52.17865 ve %56.84674 şeklindedir. 600 °C'de en yüksek dönüşüm V6'da olmuşken en düşük dönüşüm V1 katalizöründe gerçekleşmiştir. 750 °C, 800 °C ve 850 °C sıcaklıklarda en yüksek dönüşüm önce V4 katalizöründe sonra V6 katalizöründe gerçekleşmiştir ve bunun sebebinin sıcaklıkla birlikte V4 katalizöründe daha fazla lantan elementinin olması şeklinde düşünülmüştür. V6 katalizörünün 750 °C, 800 °C ve 850 °C'de daha düşük metan

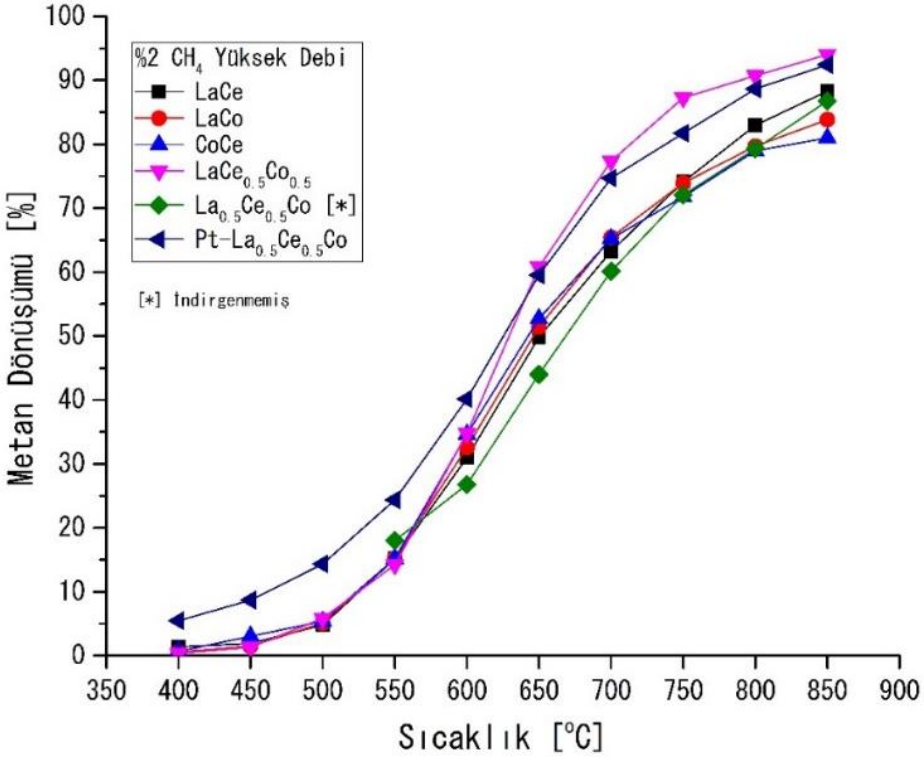
dönüşümü sergilemesinin platinyum miktarının çok az olması sebebiyle olabileceği ve platinyum miktarının arttırılmasıyla tüm sıcaklıklarda V6 katalizörünün daha yüksek performans sergileyebileceği öngörülmüştür. 800 °C'de V1, V2, V3, V4,V5, indirgenmemiş V5 ve V6 katalizörlerinin metan dönüşümleri sırasıyla %91.83151, %92.04503, %88.66027, %97.29495, %94.9253, %94.80585 ve %96.5933 şeklindedir. V4 katalizörünün %0.6 V6'dan daha fazla dönüşüm sergilediği görülmüştür.



Şekil 4.40 %2 Metan düşük debide katalizörlerin performans karşılaştırması

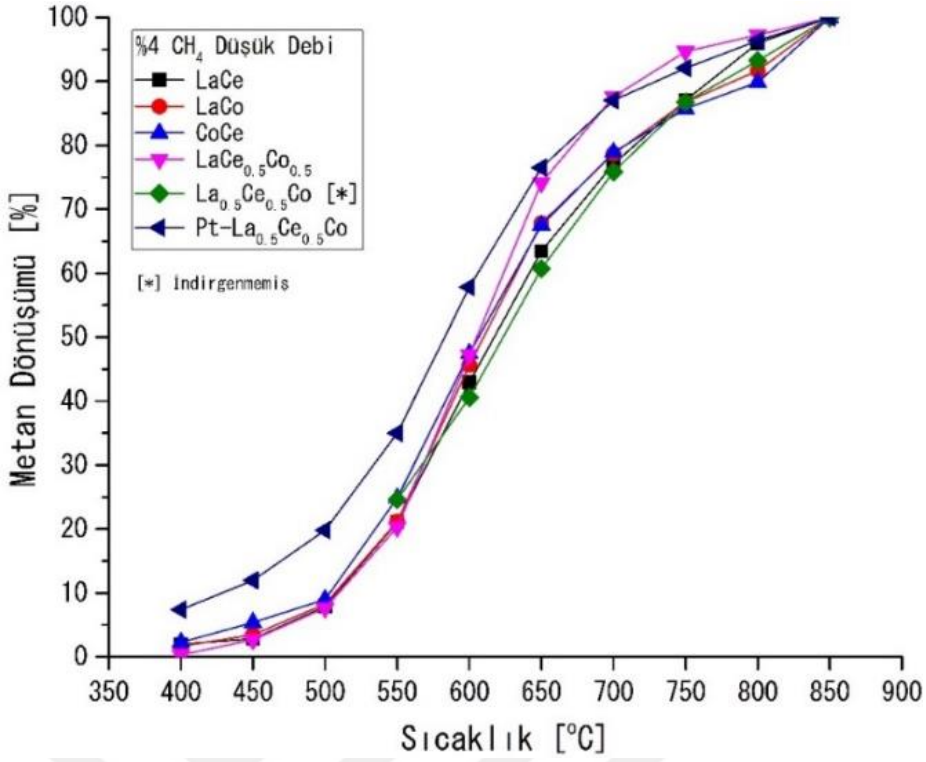
Şekil 4.41 incelendiğinde tüm katalizörlerin %2 metan yüksek debi şartlarındaki metan dönüşüm miktarları verilmiştir. Platinyum eklenmiş katalizörün özellikle düşük sıcaklıklarda (600 °C'ye kadar) tüm katalizörlerden daha yüksek performans sergilediği görülmüştür. İndirgenmemiş V5 katalizörünün deneyleri sadece 550-850 °C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmiştir. 850 °C sıcaklığı dışında neredeyse diğer tüm sıcaklıklarda indirgenmemiş V5 katalizörünün düşük metan dönüşümü sergilediği görülmüştür. İndirgemenin metan dönüşüm performansı üzerinde önemli bir etkisi olduğu anlaşılmıştır. 650 °C ile 850 °C sıcaklıkları arasında V4 katalizörü en yüksek performansı sergilemiştir. 650 °C'de

V1, V2, V3, V4, indirgenmemiş V5 ve V6 katalizörlerinin metan dönüşümleri sırasıyla %49.84248, %51.40433, %52.7199, %60.79185, %44.00805, %59.54101 şeklinde gerçekleşmiştir. V4 katalizörü platinyum eklenmiş olan V6 katalizöründen sadece %1 daha fazla metan dönüşümü gerçekleştirmiştir.



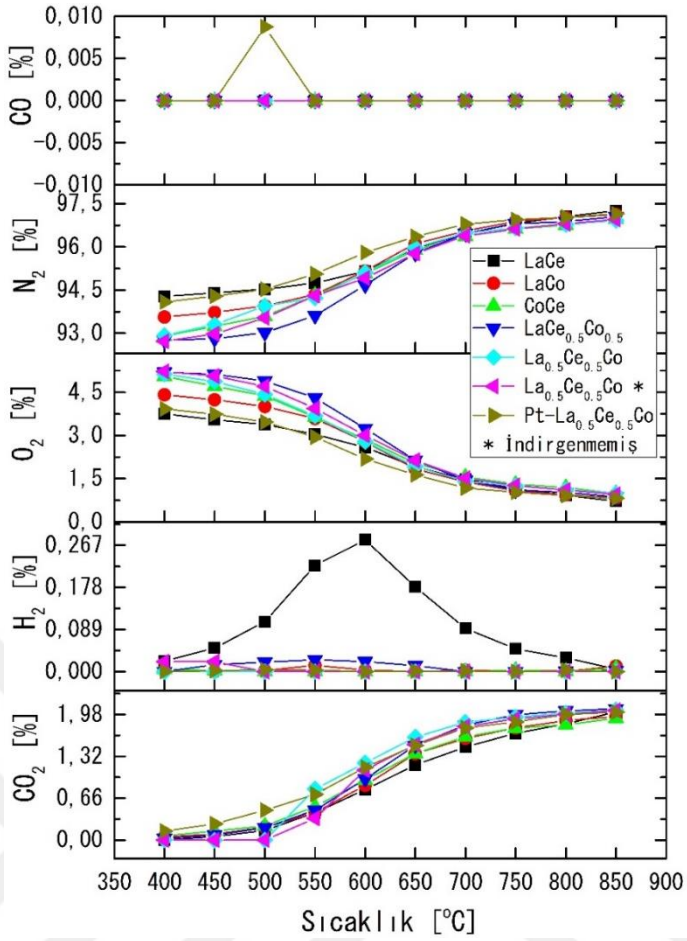
Şekil 4.41 %2 Metan yüksek debide katalizörlerin performans karşılaştırması

Şekil 4.42 incelendiğinde %4 metan düşük debi şartında katalizörlerin performans karşılaştırması gösterilmiştir. Platinyum eklenmiş katalizör tıpkı diğer debilerde olduğu gibi, 650 °C sıcaklığa kadar diğer tüm katalizörlerden daha yüksek performans sergilemiştir. İndirgenmemiş V5 katalizöri 600-650-700 °C sıcaklıklarında en düşük performansı sergilemiştir. 750 °C sıcaklıkta V1, V2, V3, V4, indirgenmemiş V5 ve V6 katalizörlerinin metan dönüşümleri sırasıyla, %87.07, %86.756, %85.72, %94.67, %86.751, %92.08 şeklinde gerçekleşmiştir. V1, V2, V3 ve indirgenmemiş V5 katalizörlerinin metan dönüşüm performansları birbirlerine oldukça yakındır.



Şekil 4.42 %4 Metan düşük debide katalizörlerin performans karşılaştırması

Şekil 4.43'de tüm katalizörlerin yanma sonu ürünleri %2 metan düşük debi şartında ve farklı sıcaklıklarda karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. LaCe katalizörü dışındaki diğer tüm katalizörlerde hidrojen dekompozisyonu yok denecek kadar azdır. LaCe katalizöründe de 600 °C'de maksimum %0.27829 hidrojen dekompozisyonu gerçekleşmiştir. Karbonmonoksit, V6 katalizöründe 500 °C'de %0.00876 oluşmuş bunun dışında hiçbir sıcaklıkta ve hiçbir katalizörde oluşmamıştır. Bu durum deney hatası veya cihaz okuma hatası olarak düşünülmüştür. Çünkü 500 °C'de reaksiyona gönderilen oksijen oldukça fazladır. Metan dönüşümü yüksek olan katalizörlerde karbondioksit oluşumu da yüksek olur. Karbondioksit oluşumu da metan dönüşümü yüksek olan katalizörlerle uyum içerisindedir. Benzer şekilde, metan dönüşümü yüksek olan katalizör oksijeni daha fazla tüketeceği için sıcaklık arttıkça oksijen miktarındaki azalma performansı yüksek katalizörlerde daha fazla olmuştur.

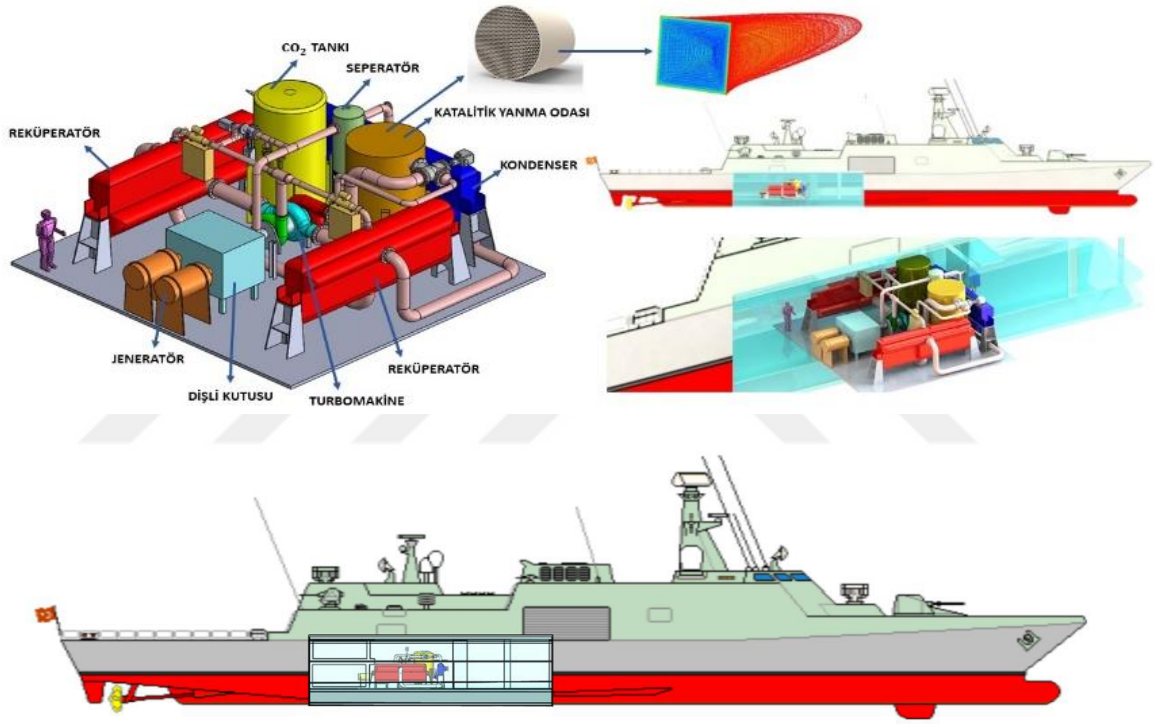


Şekil 4.43 Tüm katalizörlerin %2 metan düşük debide yanma sonu ürünleri

4.4 Gemilerde Katalitik Reaktör Kullanımının İncelenmesi

Gemiler çok yüksek miktarlarda yük taşıdıkları için yüksek güçlü motorlara ihtiyaç duyarlar. Bu sebeple gemi ana makineleri genellikle iki zamanlı, düşük devirli ve yüksek güçlü içten yanmalı dizel motorlardan oluşur. Az miktarda da olsa gaz türbinli gemi makineleri de mevcuttur. Son yıllarda daha yüksek verimli, kompakt ve düşük emisyonlu alternatif güç sistemleri üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Gemilerde içten yanmalı motorlara alternatif olarak süperkritik karbondioksit Brayton güç çevriminin esas alındığı bir sistem önerilmiştir. Karbondioksitin kritik basınç ve kritik sıcaklık üzerindeki faz durumuna süperkritik karbondioksit (s-CO_2) denir. s-CO_2'nin kritik noktada sahip olduğu yoğunluk sıvıların kritik noktadaki yoğunluğundan daha yüksek olması sebebiyle kompresördeki pompalama gücünde azalma olmakta dolayısıyla sistemin termal-elektrik enerji dönüşümü verimliliği artmaktadır. Ayrıca, s-CO_2 sistemleri yüksek güç

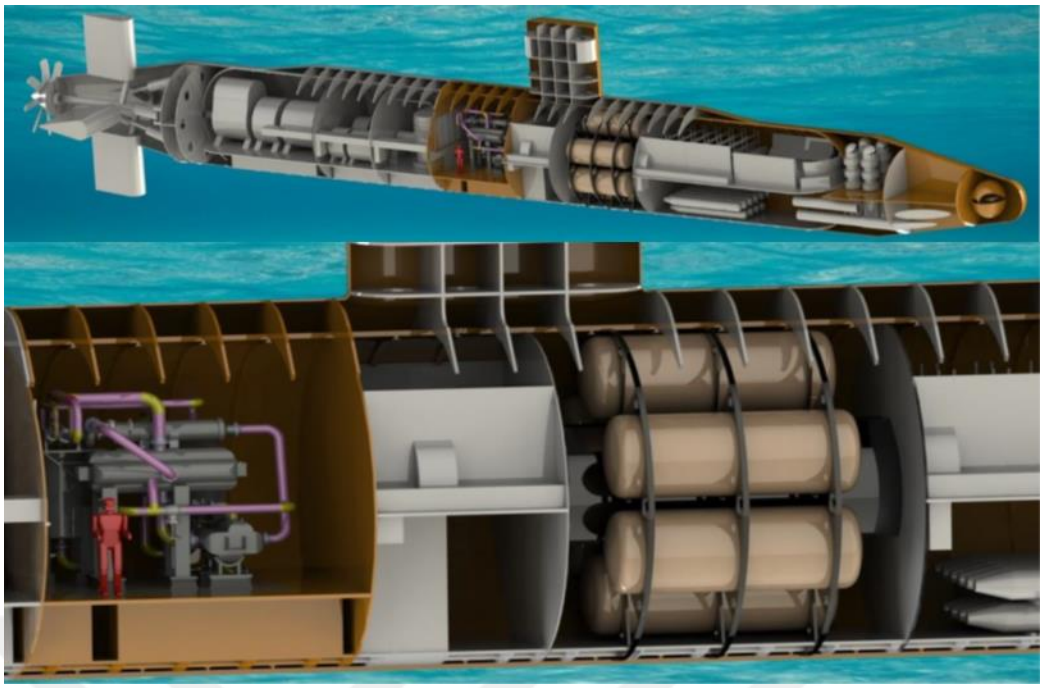
yoğunluğuna ve verimliliğe sahiptir. Hava soğutması yapılabildiği için su tüketimini azaltması ve kurak bölgelerde de kullanılabilmesi karasal işlemler açısından da avantajlıdır. Kompakt olması sebebiyle de daha az alana ihtiyaç duyulmaktadır. Yakıt tüketiminde CO_2 salımında azalma ve bakım maliyetlerinde azalma sağlayabilmesi için Şekil 4.44'de gösterildiği gibi gemilerde kullanılabilir. Ayrıca katalitik yanma odasına sahip olduğu için gemi kaynaklı emisyonlarda çok büyük azalma sağlanabilir. Sistem atık ısı geri kazanımlı şekilde dizayn edilebildiğinden gemi enerji verimliliği dizayn indeksi bakımından da avantajlı olacaktır.



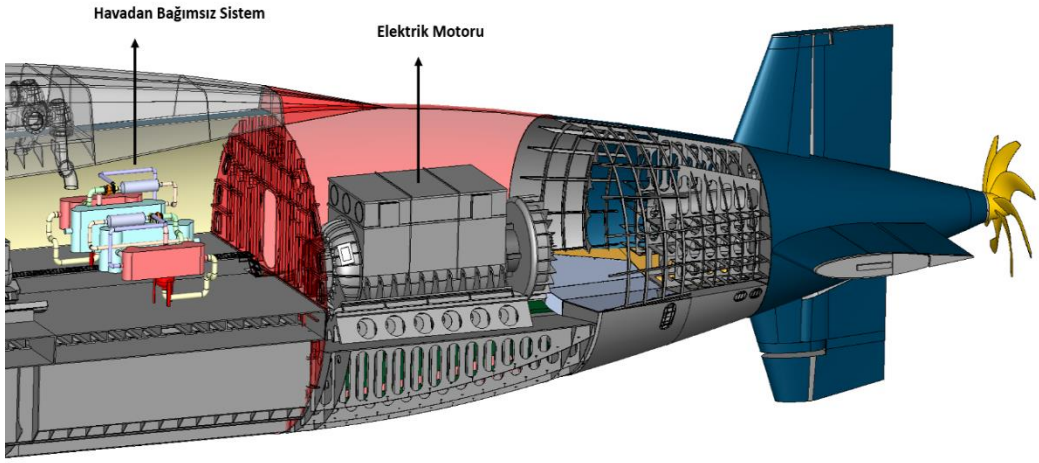
Şekil 4.44 Gemilerde katalitik ve ısı geri kazanımlı s-CO_2 güç sistemi

Denizaltılar çoğunlukla askeri maksatlı olduğundan güvenlik ve sürpriz hücum avantajını korumak için gizliliklerini ve görünürlüklerini mümkün mertebe kaybetmemelidir. İçten yanmalı motorlar yanma için gerekli havayı temin edebilmek için deniz yüzeyine çıkmak zorunda kalırlar. Bu durumlarda denizaltıların tespiti kolaylaşır ve savunmasız hale gelirler. Bu stratejik riski ortadan kaldırmanın en etkili yöntemlerinden biri de havadan bağımsız tahrik (AIP) sistemleri geliştirmektir. Bunun yanında termal sistemler ile konumun tespit edilememesi için AIP sistemlerinin göreceli olarak düşük sıcaklıklarda çalışması

avantaj olacaktır. Ayrıca, denizaltının derinlere inmesi durumunda hidrostatik basıncın artmasıyla kontrol zorlukları sevk ve operasyonu zorlaştırabilir. Bu amaca uygun olarak ABD, Rusya, İngiltere, Fransa ve Çin gibi bazı ülkeler AIP sınıfına dâhil edilebilecek nükleer denizaltılar kullanmaktadır. Fakat nükleer denizaltılar oldukça pahalı, karmaşık, radyoaktif risk ve ileri teknoloji ihtiyacı sebebiyle yaygın olarak tercih edilmemektedir. Nispeten hacimli ve gürültülü olan Stirling motorları da denizaltılarında kullanılmaktadır. Son zamanlarda bu zorlukların aşılabilmesi için yakıt hücresi sistemleri ve katalitik yanma odasına sahip s-CO_2 güç sistemleri popülaritesini arttırmıştır. Şekil 4.45'de gerekli soğutma sistemleriyle birlikte havadan bağımsız tahrik, saf oksijen ve metanın katalitik olarak yakılmasıyla sağlanabilir. Bu şekilde denizaltının yanma verimi yüksek ve su altında kalma süresi göreceli olarak daha uzun olabilir. Şekil 4.46'de denizaltılarda havadan bağımsız tahrik sağlamaya yönelik katalitik yanma odalı s-CO_2 güç sisteminin entegrasyonu gösterilmiştir. Bu sistem saf oksijen ve metan yakıtını katalitik olarak yakabilmektedir. İhtiyaç halinde dizel ve JP-8 yakıtlarını da katalitik olarak yakacak şekilde dizayn edilebilmektedir. Böylelikle sistem havadan bağımsız olmaktadır ve yüksek verim nedeniyle uzun süre suyun altında kalabilecektir. Bu tez kapsamında katalitik yanma odasının en önemli unsuru olan katalizörler sentezlenmiş, denizaltılar ve gemilerdeki egzoz sistemleri düşünülerek farklı sıcaklıklarda 6 farklı katalizör ile metan katalitik olarak yakılmıştır.



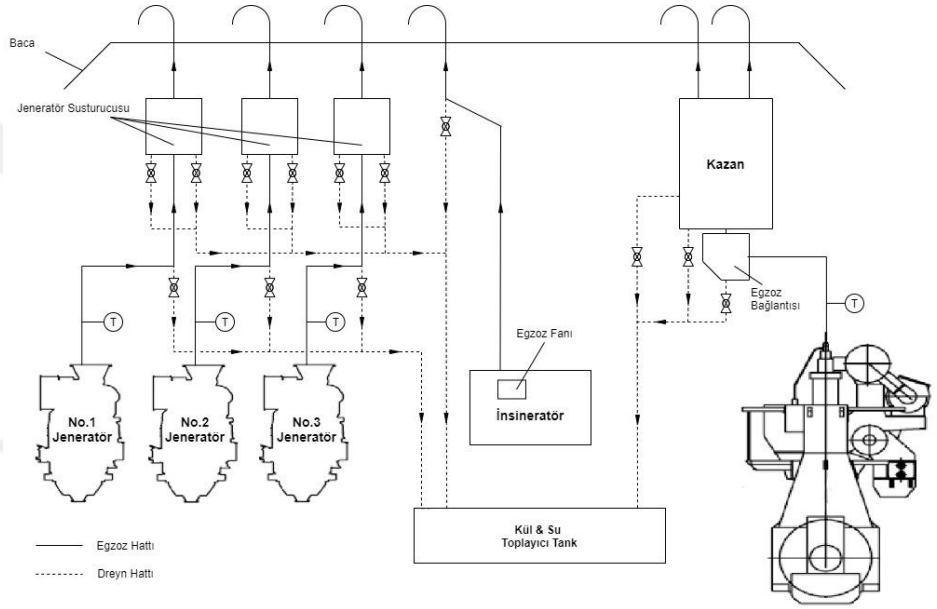
Şekil 4.45 Katalitik yanma odalı, saf oksijen ile çalışan s-CO_2 güç sistemi



Şekil 4.46 Denizaltılarda havadan bağımsız tahrikli s-CO_2 güç sistemi

Aşağıda Şekil 4.47'de bir kuru yük gemisine ait baca hattına ulaşan egzoz gazlarının bağlantıları şematik olarak gösterilmiştir. Gemi ana makinelerinde egzoz çıkışları genellikle atık ısının geri kazanılması ve efektif kullanılabilmesine uygun şekilde dizayn edilmektedir. Gemilerde ısı ihtiyacı kazandan elde edilmektedir ve gemi kazanları genellikle kompozit denen türdedir. Kompozit kazan, hem ana makinenin yüksek sıcaklıklardaki egzoz gazının enerjisinden faydalanarak buhar üretebilen hem de yakıt yakarak yakıtın ısı enerjisiyle buhar elde edilebilen kazanlardır. Bu sebeple kazan çıkışlarında iki adet egzoz çıkışı

mevcuttur. Gemilerde yardımcı makinelerin güç ihtiyacı, aydınlatma gibi enerji ihtiyaçları da yardımcı dizel makineler olan jeneratörlerden karşılanmaktadır. Tipik bir ticari gemide genellikle üç adet jeneratör mevcuttur ve bu jenaratörlerin egzoz çıkışları jeneratör susturucusundan sonra ayrı ayrı bacaya ulaşmaktadır. Bunların dışında bacadan egzoz atan makinelerden biri de insineratördür. İnsineratör; gemilerdeki yakıt ve yağ atıklarının, plastik ve kâğıt çöplerin yüksek sıcaklıkta ve çoğu zaman dizel yakıt eşliğinde yakılabildiği bir makinedir. İnsineratör gerek uluslararası kurallar gereği ve gerekse yakılacak atıkların içeriği gereği 1200 °C'ye ulaşacak sıcaklıklarda bile çalışmaktadır.

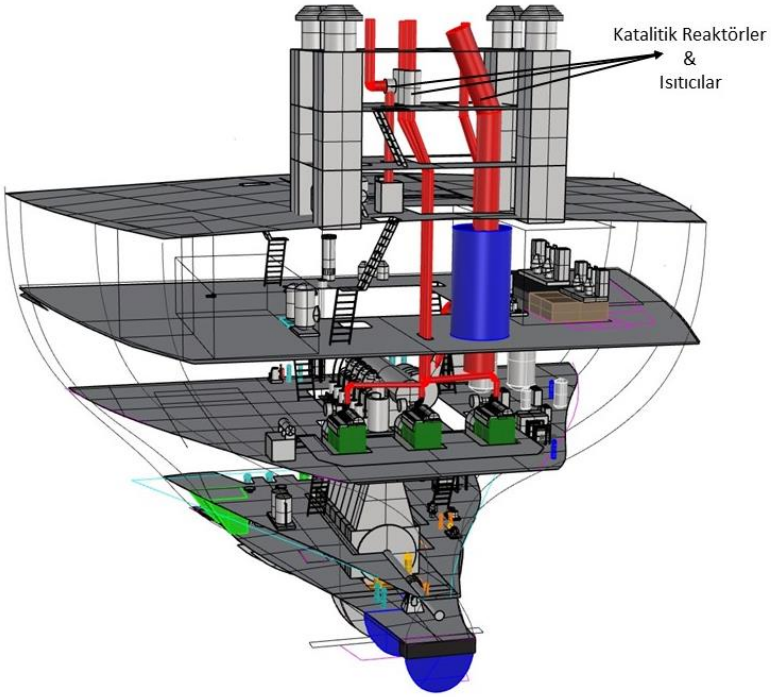


Şekil 4.47 Bir yük gemisinin egzoz hatlarının şematik gösterimi

Şekil 4.48'de bir yük gemisinin makine dairesinin Rhinoceros programındaki basit çizimi gösterilmektedir. Yan yana duran üç yeşil makine yardımcı dizeller olan jeneratörlerdir. Dik duran mavi silindirik yapı kompozit kazanı temsil etmektedir. Kırmızı renkle gösterilmiş olan borular üç jeneratörden çıkan egzoz boruları, ana makine egzoz çıkışı, kazanın kendi egzoz çıkışı ve insineratörün egzoz çıkışıdır. Gri renkteki yatay düzlemler gemideki katları göstermektedir. Ana makine sintinenin hemen üstünde yerleşmiş ve egzoz valfleri ve kaverlerin olduğu kısım jeneratör katında gösterilmiştir. Birçok gemide jeneratörler ana makinenin kaverlerinin göründüğü katta yer almaktadır. Jeneratörlerin üst katında kazan ve kazanın üst katında da insineratör bulunmakta ve sonrasında bu egzoz hatları

bacaya ulaşmaktadır. Bilindiği gibi gemideki sevk dışındaki enerji ihtiyacı yani diğer tüm yardımcı makinelerin enerji ihtiyacı jeneratörlerden sağlanmaktadır. Gemilerde ekonomik taşımacılığın sürdürülebilmesi için olabildiğince ucuz yakıt kullanılmaktadır. Fakat uluslararası denizcilik örgütünün (IMO) küresel iklim ve hava kalitesini korumaya yönelik koyduğu uluslarası geçerliliği olan sözleşmeler (MARPOL 73/78, Ek 6) gereğince gemiler emisyon salımlarını kısıtlamak zorunda kalmışlardır. Bu kısıtlamalar gittikçe artmakta ve gemilerin başta düşük sülfürlü yakıtlar olmak üzere alternatif yakıtlara yönelmesine sebep olmaktadır. Metan/doğalgaz ile çalışan gemilerin sayısındaki artış bu sebepledir. Bununla birlikte, egzoz gazlarının ıslahı gemiler için zaruri hale gelmiştir. Zira IMO'nun belirlediği emisyon kontrol bölgelerinde (ECA) emisyon kısıtlaması daha yüksek kurallara göre düzenlenmiştir. Gemilerden sıklıkla salınan emisyonlar SOx, NOx, CO_2, CH_4, PM (partiküler madde) ve VOC (organik uçucu bileşikler) gibi maddelerdir. Hali hazırda gemi kaynaklı emisyonların azaltılmasına yönelik çözüm önerileri ise SOx, NOx, CO_2 ve PM'nin azaltılabilmesi için yakıt olarak sıvılaştırılmış doğalgaz (LNG) veya metan kullanılması düşünülebilir. Ayrıca, cold ironing (soğuk ütüleme aslında kıyı bağlantısı demektir ve kıyıdan gemiye elektrik enerjisi sağlama işlemidir) ve aynı emisyonların azaltılması için tercih edilmektedir. NOx azaltılabilmesi için SCR sistemi (seçici katalitik indirgeme) ve egzoz gazının tekrar emme havasına sirkülasyonu (EGR) kullanılmaktadır. SOx ve PM azaltılabilmesi için egzoz gazı temizleyicileri (Scrubber) çok yüksek ilk kurulum maliyetlerine rağmen kullanılmaktadır. Ayrıca IMO standartlarına uygun düşük sülfür içerikli yakıtlar kullanılmaktadır. Tüm bu durumlar düşünüldüğünde, herhangi bir geri basınç (back-pressure) yaratmayacak şekilde baca öncesine katalitik monolitik reaktörler yerleştirilerek daha ucuz yollu bazı gemi emisyonları ıslah edilebilir. Bu tez çalışmasında metan perovskit katalizörler ile farklı sıcaklıklarda katalitik olarak yakılmıştır ve performansları tespit edilmiştir. Yapılan deneylerde dönüşümlerin 600-850 °C sıcaklıkları arasında oldukça iyi olduğu görülmüştür. Soy metallerden platinyum, rodyum ve palladyum eklenmesiyle çok daha düşük sıcaklıklarda yüksek dönüşümler elde edilebileceği ve NOx emisyonlarını da giderebileceği düşünülmüştür. Aşağıdaki şekilde katalitik reaktörlerin yanına ısıtıcı yazılmasının sebebi ise değişken

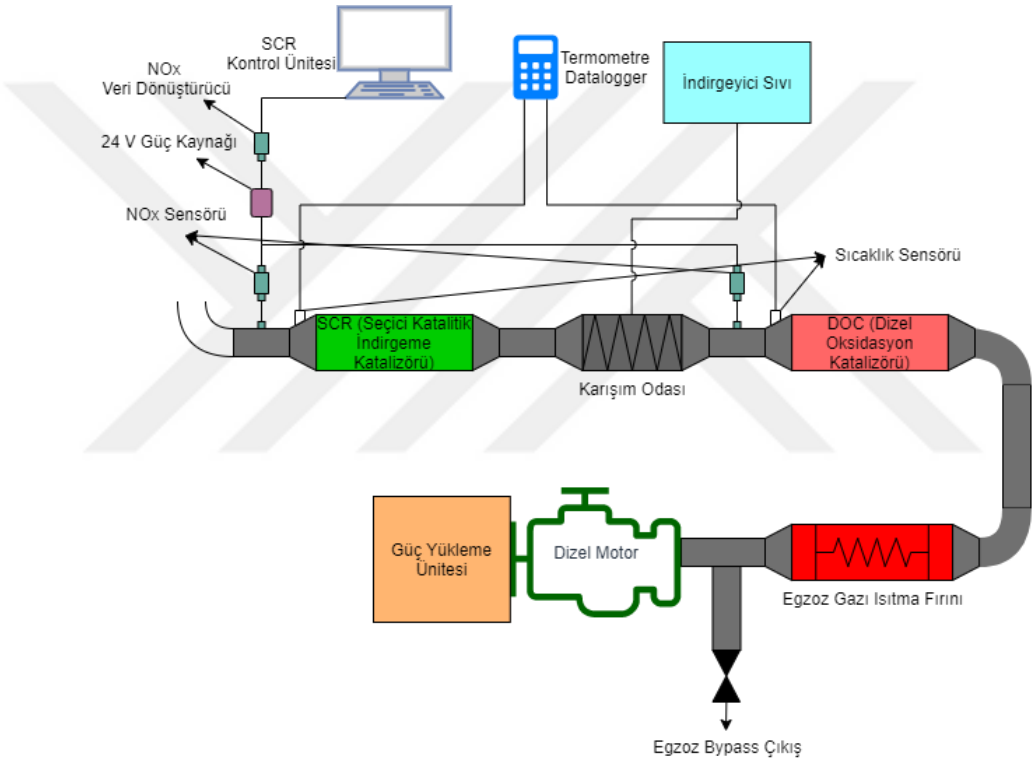
yüklerde gemi ana makinelerinin egzoz çıkış sıcaklıklarının 350-450 °C civarında olmasıdır. Benzer şekilde jeneratörlerin de egzoz çıkış sıcaklıkları 380-550 °C civarındadır. Fakat insineratörler için herhangi bir ısıtıcı koymaya gerek yoktur çünkü egzoz sıcaklıkları 1200 °C'ye kadar ulaşabilmektedir. Ana makinede yapılan herhangi bir modifikasyon için ana makine üreticisinden onay almak gerekebilir. Klas kuruluşu onay için eklenen ek konfigrasyonların makineyi nasıl etkilediğini görmek isteyebilir. Yanmaya ve makinenin geleneksel çalışma rejimine herhangi olumsuz bir etkisinin olmaması durumunda kullanımına izin verilir. Monolitlerin büyük gözenekli olması, egzoz çıkış borularının ölçüleri, egzoz gazının kat ettiği mesafeler düşünüldüğünde herhangi bir negatif etki oluşmayacağı ön görülmüştür.



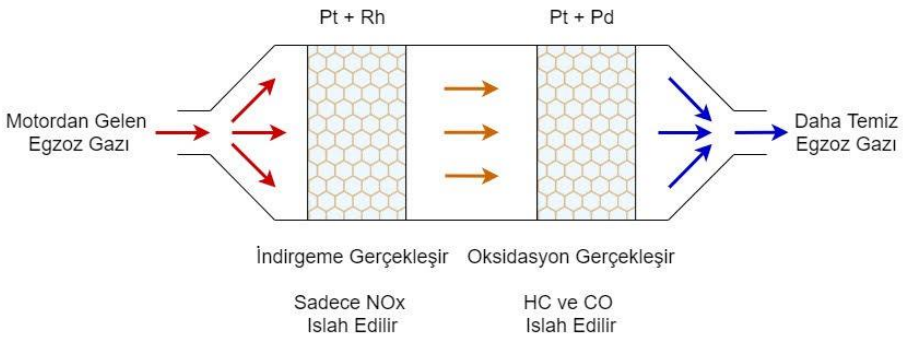
Şekil 4.48 Gemi makine dairesi ve egzoz çıkışlarının yerleşim planı

Şekil 4.49'de bir dizel motoruna katalitik indirgeme düzeneğinin kurulması ve Şekil 4.50'da da egzoz ıslahının soy metal esaslı katalizörlerle gerçekleşmesi şematik olarak gösterilmiştir. Büyük sistemlere entagrasyon yapılmadan önce laboratuvar şartlarında testler yapılması gerekmektedir. Motorun farklı yüklerinde egzoz gazı NOx konsantrasyonu değişebileceği için motor yükü güç yükleme ünitesinden değiştirilerek testler yapılmaktadır. Sıcaklığın katalizör

performansıyla olan ilişkisinin test edilebilmesi için de farklı egzoz sıcaklıklarında testler yapılmaktadır. Egzoz gaz debisi orifis kullanılarak ve dijital U manometreye bağlanarak ölçülebilir. SCR katalizöründen hem önce hem de sonra NOx sensörleri yerleştirilerek %NOx dönüşüm miktarları tespit edilebilir. Sıcaklıklar K tipi termokupl ile ölçülebilir. İndirgeyici sıvılar (etanol, propanol, n-bütanol, n-pentanol veya karışımları) karışım odasına pompa ve enjektör yardımıyla gönderilebilir. Literatürde soy metaller olan platinyum, palaydum ve rodyum ile birlikte sıklıkla niyobyum, vanadyum, titanyum, bakır, molibden gibi elementler katalizör hazırlanmasında kullanılmaktadır.



Şekil 4.49 Dizel motorlarda katalizör düzeneğinin kurulması



Şekil 4.50 Dizel motorlarda soy metalli katalizörlerin emisyon ıslahı

5
BULANIK DEMATEL UYGULAMALARI

5.1 Katalitik Yanmalı s-CO_2 Güç Çevrimi ve Bulanık DEMATEL

Bir maddenin kritik sıcaklık (Tc) ve kritik basınç (Pc) değerinde sıvı ve gaz arası özellikler göstermiş olduğu faza süper kritik faz denir. Kritik sıcaklık, maddenin o sıcaklığın üzerinde ne kadar basınç uygulanırsa uygulansın sıvılaştırılamayacağı maksimum sıcaklık değeridir. Bu sıcaklıktaki basınç da kritik basınçtır. Süper kritik fazdaki akışkanların sıvıya benzer yoğunlukları olup sıvı bir çözücü gibi davranırlar. Düşük viskozite ve kütle transfer özelliği ile yüksek ısı kapasitesine sahiptirler. CO_2 için kritik sıcaklık değeri 304.3 K ve kritik basınç değeri 7.38 MPa'dır. Kritik noktanın hemen üzerindeki süper kritik bölgede gazların özellikleri çok değişkendir. Kritik noktaya doğru yaklaşıldığında gazlar sıkıştırılamaz sıvılar gibi davranır ve yoğunlukları artar. Bu bölgede bu sıvılar düşük yüzey gerilimi katsayılarına ve viskozitelerine sahiptir. Bu nedenle pompalama enerjileri de düşüktür. Bütün bunlar göz önüne alındığında, süper kritik fazındaki karbondioksitin Brayton çevrimlerinde aracı akışkan olarak kullanılabilme özelliğine sahip olduğu ve geleneksel buhar Rankine çevrimlerinden oldukça daha yüksek verim sağlayabildiği belirtilmiştir [457]. Angelino [458], CO_2 ile çalışan farklı çevrim modelleri ile bir çalışma gerçekleştirmiş ve verimlilik değerlerini karşılaştırmıştır. Kritik bölge etrafındaki gerçek gaz etkileri nedeniyle çevrim verimliliğinin yüksek olduğunu belirtmiştir. Dostal [459] nükleer santral uygulamaları için süper kritik karbondioksit (s-CO_2) çevrim optimizasyonu, bileşen tasarımı, ekonomik analiz, çevrim kontrol yöntemleri ve sistem yerleşim çalışmaları hakkında detaylı bir çalışma yürütmüştür. Başhan ve Gümüş [460], rejeneratif s-CO_2 güç çevriminin sistem performans analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Literatür, ticari veya araştırma amaçlı [461], [462] s-CO_2 termodinamik çevrimlerini ve s-CO_2 çevrim modelleri ve nükleer enerji [463], [464], güneş enerjisi [465], [466], atık ısı geri kazanımı [467], [468] gibi potansiyel uygulamaları içermektedir. Bu çalışmalar temel olarak iki gruba ayrılabilir: Teorik ve deneysel çalışmalar. Teorik fizibilite çalışmalarının deneysel bir çalışma yapılmadan önce yapıldığı bilinmektedir. Mikro ölçekli laboratuvar

koşullarındaki deneyler, hem çok bilgi gerektiren hem de büyük bütçeler gerektiren deneysel sistem çalışmalarından önce karşılaşılabilecek sorunları görme açısından büyük önem taşımaktadır. Birçok karmaşık unsurdan oluşan deney sistemlerinde beklenmedik bir sonucun nedenlerini belirlemek ve ayrıca problem kaynaklarını bulmak genellikle uzun zaman alabilir. Bu gibi durumlarda, konuyla ilgili uzmanların deneyimi büyük önem taşır ve bu zamanlarda bulanık mantık yöntemlerinin uygulanmasında büyük fayda sağlanmıştır. Bu yöntemlerin en faydalılarından biri bulanık karar verme, deneme ve değerlendirme laboratuvarı (DEMATEL) yöntemidir. DEMATEL yöntemi, neden-sonuç ilişkisi şemasına göre s-CO_2 güç sistemleri için test düzeneğindeki önemli problemleri ve/veya sorunları tanımlama ve analiz etme şansı verir. Benzer şekilde, bulanık kümeler karar verme belirsizliğinden ve DEMATEL uzmanlarının sözlü yorumlarından kurtulur. Bilindiği gibi, DEMATEL yöntemi, belirli problemlerin anlaşılmasını geliştirmek ve hiyerarşik bir yapıda uygulanabilecek aralıklı sorun ve çözüm kümelerinin tanımlanmasına katkıda bulunmak için uygun bilimsel araştırma yöntemleri geliştirme umuduyla geliştirilmiştir. Grafik tabanlı DEMATEL yöntemi, nedensel ilişkiyi daha iyi anlamak için ilgili faktörleri neden ve sonuca bölerek problemleri taslak olarak planlama ve çözme fırsatı sunar. DEMATEL yöntemi, karmaşık neden-sonuç ilişkilerini görselleştirerek anlamlı sonuçlar üretmeyi amaçlamaktadır. Bununla birlikte, bu tür ilişkilerdeki faktörler arasındaki etkileşimin derecesini belirlemek neredeyse imkânsızdır. Bunun ana nedeni, faktörler arasındaki etkileşimi ölçmenin çok zor olmasıdır. Bu nedenle, DEMATEL yöntemi bulanık ortama taşınmıştır. Bulanık DEMATEL yöntemi literatürdeki birçok farklı alanda başarıyla uygulanmıştır. Wu ve Lee [469] küresel yöneticilerin yeterliliklerinin gelişimini daha iyi desteklemek için gereken yeterlilikleri bölümlere ayırmak için gerekli olan insan kararlarının belirsizliğinin ayrıldığını belirtmişlerdir. Bu nedenle, bulanık mantığın DEMATEL ile birleştirilmesinden oluşan etkili bir yöntem sunmuşlardır. Büyüközkan ve Çifçi [470] karma yöntemleri (DEMATEL, Analitik Ağ Süreci (ANP) ve İdeal Çözüme Benzerlik Göstererek Sipariş Verme Tekniği (TOPSIS)) birleştiren bulanık, çok kriterli, karar verme modeli öneren yeşil tedarikçilerin değerlendirilmesinde yardımcı olabilecek bulanık bir vaka çalışması gerçekleştirmişlerdir. Benzer

şekilde, Chang vd. [471], etkili bileşenleri dikkate alarak tedarik zinciri yönetimini (SCM) seçmek için bir neden-etki diyagramını göstermek için bulanık DEMATEL yöntemini kullanmışlardır. Benzer şekilde, Lin [472] yeşil tedarik zinciri yönetimini sekiz kriter dikkate alarak değerlendirmek için bulanık bir DEMATEL çalışması gerçekleştirmiştir. Bu yöntemlerin pek çok farklı alanda başarıyla uygulandığı bilinmektedir. Bunlardan bazıları: acil durum yönetimini etkileyen yirmi faktörün neden-sonuç ilişkilerini ortaya koymak [473], uygun kamyon seçimi için onyedi kriter dikkate alınarak yapılan çalışma [474], Saipa Yadak Traiding şirketinin strateji haritası için on beş stratejik hedefin neden sonuç ilişkisini belirlemek amacıyla yapılan analiz [475], müşteri seçimi davranışlarının temel faktörlerini modelleme ve anlamaya yönelik yapılan çalışma [476], şehir-lojistik kavramlarının seçilmesi [477], insan kaynaklarının yönetilmesi [478], belediye katı atıklarının yönetimi [479] ve rüzgâr çiftliği yerinin belirlenmesi [480] şeklinde sıralanabilir. Tüm literatürde bu yöntemlerin deneysel mühendislik uygulamalarının yetersiz olduğu düşünülmüştür. Chang ve Cheng [481] ince film transistör sıvı kristal ekranlar (TFT-LCD) için bulanık ağırlıklı ortalama (Ordered weighted averaging-OWA) ve DEMATEL yöntemini kullanarak arıza risklerini değerlendirmek için bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Liu vd. [482] tek değerli nötrosofik DEMATEL çok kriterli modelini kullanarak ulaşım servis sağlayıcısının seçimini analiz etmişlerdir. Petrović ve Kankaraš [483] DEMATEL-AHP yöntemleriyle bir uçağı koruma seçimini incelemek için bir çalışma yürütmüşlerdir. Mentes vd. [484] resmi güvenlik değerlendirmesini (Formal safety assessment-FSA) göz önünde bulundurarak Türkiye'nin kıyılarında ve açık denizlerindeki yük gemilerinde en sık görülen ve istemsiz zararları belirlemek için bulanık bir DEMATEL çalışması yapmışlardır. Pamucar vd. [485] aralık kaba sayılarına (interval rough numbers) dayanan çok kriterli karar verme yaklaşımı yardımıyla lojistik tedarikçisinin değerlendirmesini incelemişlerdir. Luthra vd. [486] Hindistan'da güneş enerjisi gelişimi için önemli tedarikçileri değerlendirmek ve sınıflandırmak için bulanık DEMATEL tabanlı metodoloji içeren bir çalışma yürütmüşlerdir. Salarpour vd. [487] konut piyasası sorununun stratejik yönetimini DEMATEL ve dinamik kararsız bulanık kümeler kullanarak incelemişlerdir. Makine mühendisliği açısından, Başhan ve Demirel [488] gemi

makinelerinden olan dizel jeneratörün motor arızaları üzerinde bir çalışma yürütmüşlerdir. DEMATEL yöntemini kullanarak gemi dizel jeneratörlerinin en yaygın ve en önemli hatalarından otuz üçünü değerlendirmişlerdir. Benzer şekilde Başhan ve Demirel [489] bulanık DEMATEL yöntemini kullanarak gemi kazanlarının en yaygın on beş operasyonel probleminin neden sonuç ilişkisini ortaya koymuşlardır. Roy vd. [490] hastane servis kalitesinin kilit faktörlerini kaba güçlü ilişkisel (rough strength relational) DEMATEL tekniği ile analiz etmişlerdir. Ozsoysal [491] Türk ambulans gemilerindeki motorlu hasarların sistematik bir neden analizini yapmış ve yüksek hızlı gemi dizel motorlarının egzoz sistemlerindeki arızalar üzerine araştırmalar gerçekleştirmiştir. Balin vd. [492] sistemlerin neden-sonuç ilişkilerini daha iyi anlamak için bulanık DEMATEL yöntemini kullanarak gemilerin yardımcı sistemlerindeki hataları incelemişlerdir. Karaşan ve Kahraman [493] yük (lojistik) köyü yer seçimi için bulanık DEMATEL, ANP ve TOPSIS entegre tekniklerini kullanmışlardır. Chen vd. [494] gemilerin dizel jeneratörlerini analiz etmişlerdir ve havayı önemli ölçüde kirlettikleri sonucuna varmışlardır. Yazarlar daha sonra Çin'de alternatif deniz gücü teknolojisinin kullanımını değerlendirmişlerdir ve alternatif deniz gücünü kullanmaya çalışırken karşılaşılan on iki kısıtlama üzerindeki bulanık DEMATEL yöntemini kullanarak etkileşim mekanizmalarını analiz etmişlerdir. Chen vd. [495] bulanık küme, kaba küme, DEMATEL ve Analitik Ağ Süreci'ni (ANP) birleştirerek sürdürülebilir değer ihtiyacını değerlendirmek için hibrit bir model önermişlerdir. Fu vd. [496] derin deniz biyo kaynakları için uluslararası kooperatif sömürüsünü etkileyen faktörleri üçlü bulanık DEMATEL yöntemini kullanarak araştırmışlardır. Wang vd. [497] dağıtılmış enerji sistemlerini belirsizlikler altında değerlendirmişlerdir. Çalışmalarında kriter ağırlıkları DEMATEL yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Yazdi vd. [498] proses sistemlerinde olasılıksal güvenlik analizi için pisagor bulanık DEMATEL yöntemi üzerinde çalışmışlardır. Ayrıca yöntemleri üç farklı matematiksel yöntemle doğrulanmıştır. Feili vd. [499] arıza modları ve etki analizini (FMEA) kullanarak sağlam bir risk analizi yapmak için jeotermik santrallerin beş ana bölümünü dikkate almışlardır. Yazarlar ayrıca riskleri ortadan kaldırmak veya azaltmak için gerekli bazı düzeltici yaklaşımlar önermişlerdir. Giriş bölümünde verilen ayrıntılı literatür araştırması yapılırken,

bulanık DEMATEL yönteminin birçok farklı araştırma alanında başarılı bir şekilde uygulandığı anlaşılmaktadır. Bununla birlikte, güç sistemlerinin çalışma rejimlerinde, gemiler veya karasal güç sistemleri için deney sistemlerindeki hataları analiz eden neredeyse hiçbir çalışma bulunamamıştır. Bu bağlamda ve önceki çalışmalardan farklı olarak bu çalışma, katalitik yanma odaları olan s-CO_2 Brayton enerji sistemlerindeki en genel, önemli ve kritik operasyonel arızalar üzerinde bulanık DEMATEL yöntemini uygulayarak literatürdeki boşluğu giderecektir.

5.1.1 Bulanık DEMATEL Araştırma Yöntemleri

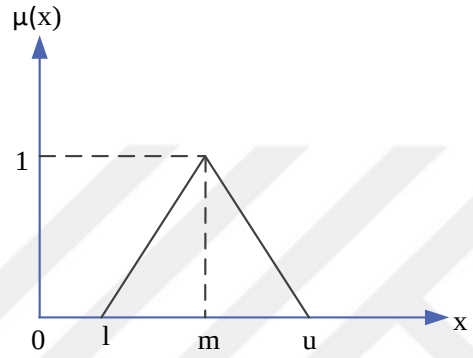
Bu çalışmada, s-CO_2 Brayton güç çevriminin hem küçük ölçekli laboratuvar test sistemlerinde, hem bir gemi sevk sistemi olarak hem de karasal bir enerji santrali olarak kullanıldığı santrallerde meydana gelen önemli sorunlar tespit edilmiştir. Bu sistemler çok yüksek basınç ve sıcaklıklarda çalıştığından bir arıza potansiyel olarak ciddi hasara neden olabilir. Dolayısıyla, sistemin çalışmasını ve çalışma prensibini ve meydana gelen hataların neden-etki ilişkisini bilmek gerekir. Bu nedenle, bir sonraki bölümde, bu önemli sorunun neden-sonuç ilişkisini ortaya çıkarmak için bulanık kümeler ve DEMATEL yöntemleri tartışılmaktadır.

5.1.2 Bulanık Kümeler

İnsan kararlarında belirsizlik, iki anlamlılık, muğlaklık ve karar almayı değerlendirmenin bir yöntemi olan bulanık mantık, 1965 yılında Lotfi A. Zadeh tarafından geliştirilmiştir. Gerçek hayatta karar verme sorunları incelendiğinde, birçok kararın bilinmeyen ve belirsiz olaylardan kaynaklandığı görülmektedir [500]. Bireylerin veya grupların uzmanlığından kaynaklanan görüş, fikir veya kararları birleştirmek yerine dilbilimsel terimleri bulanık sayılara çevirmenin daha avantajlı olduğu ve daha sağlıklı sonuçların elde edilebileceği düşünülmektedir. Bu nedenle, grup karar verme sorunları yürürlüğe girmesi gereken bulanık sayılar yaratmıştır. Üçgen bir bulanık sayı, $\tilde{A} = (l, m, u)$ üçlüsü olarak tanımlanabilir. Burada l, m ve u bulanık ve gerçek sayılar ($x \leq y \leq z$) olan bulanıklığın alt, orta ve üst sayılarını belirtir. Üçgen bulanık bir sayının üyelik işlevi aşağıdaki gibi tanımlanabilir:

$$\mu_{\tilde{A}} = \begin{cases} 0, & x < l \\ (x-l)/(m-l), & l \le x \le m \\ (u-x)/(u-m), & m \le x \le u \\ 0 & x \ge u \end{cases} \quad (5.1)$$

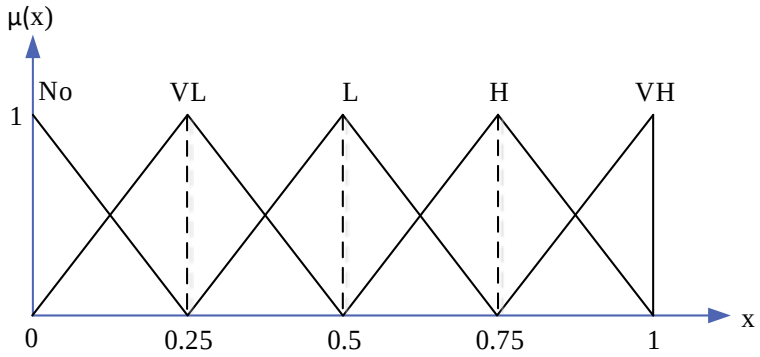
Bu bağlamda, Şekil 5.1'de üçgen bulanık bir sayı gösterilmektedir. Dil terimleri ile üçgen bulanık sayılar arasındaki ilgili ilişki ise Tablo 5.1'de tanımlanmıştır. Bu nedenle, bulanık derecelendirmeler ve üyelik işlevleri Şekil 5.2'de gösterilmektedir.



Şekil 5.1 Üçgen bulanık sayı gösterimi

Tablo 5.1 Dil terimleri ile bulanık sayılar arasındaki karşılık gelen ilişki

Dilbilimsel (sözel) terimler	Üçgen bulanık sayılar
Etkisi yok (No)	(0, 0, 0.25)
Çok düşük etkili (VL)	(0, 0.25, 0.5)
Düşük etkili (L)	(0.25, 0.5, 0.75)
Yüksek etkili (H)	(0.5, 0.75, 1)
Çok yüksek etkili (VH)	(0.75, 1, 1)



Şekil 5.2 Bulanık derecelendirmeler ve üyelik işlevleri

Herhangi iki üçgen bulanık sayı $\tilde{A}_1 = (l_1, m_1, u_1)$ ve $\tilde{A}_2 = (l_2, m_2, u_2)$ için iki üçgen bulanık sayının teorik hesaplaması aşağıdaki gibi gösterilebilir:

Yuvalanmış işlem arasındaki üçgen bulanık sayılar:

$$\tilde{A}_1 + \tilde{A}_2 = (l_1 + l_2, m_1 + m_2, u_1 + u_2) \tag{5.2}$$

Bulanık sayılar arasındaki üçgenleri kaldırma işlemi:

$$\tilde{A}_1 - \tilde{A}_2 = (l_1 - u_2, m_1 - m_2, u_1 - l_2) \tag{5.3}$$

Üçgen bulanık sayılar arasında çarpma:

$$\tilde{A}_1 \, x \, \tilde{A}_2 = (l_1 x l_2, m_1 x m_2, u_1 x u_2) \tag{5.4}$$

Üçgen bulanık sayılar için aritmetik işlem:

$$kx\tilde{A}_1 = (kxl_1, kxm_1, kxu_1), (k > 0) \tag{5.5}$$

$$\frac{\tilde{A}_1}{k} = \left(\frac{l_1}{k}, \frac{m_1}{k}, \frac{u_1}{k}\right), (k > 0) \tag{5.6}$$

Normalize edilmiş doğrudan ilişki matrisi, denklem (5.7) ile elde edilebilir. Tüm çapraz diyagonal elemanların (değerlerin) sıfıra eşit olduğu bilinmelidir. Ayrıca, toplam ilişki matrisi T, denklem (5.8) yardımıyla hesaplanır. Son olarak, r_i ve c_j sırasıyla denklem (5.9) ve denklem (5.10) ile sonlandırılır.

$$D = \frac{1}{\max\limits_{1 \le i \le n} \sum_{j=1}^{n} a_{ij}} \tag{5.7}$$

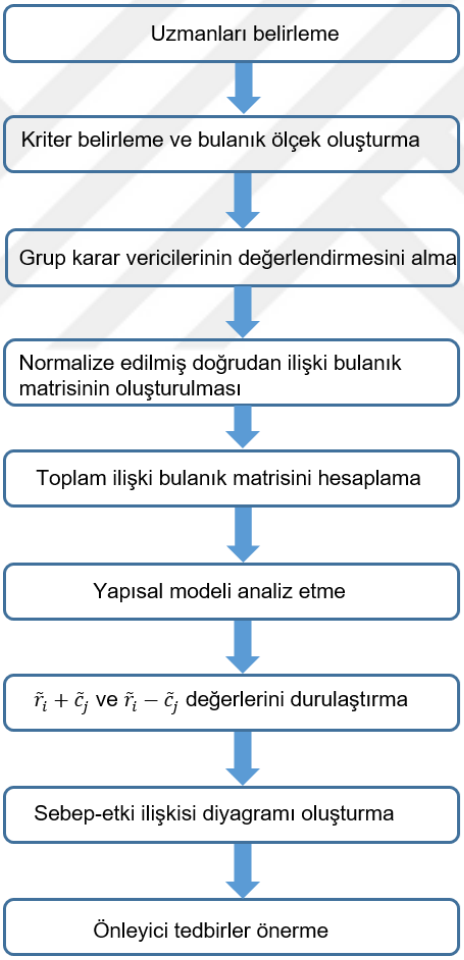
$$T = D(1-D)^{-1} \tag{5.8}$$

$$r_i = \sum_{1 \le j \le n} t_{ij} \tag{5.9}$$

$$c_j = \sum_{1 \le i \le n} t_{ij} \tag{5.10}$$

5.1.3 Bulanık Kümelerin Entegrasyonu ve DEMATEL Yöntemi

Bu bölümde, kesin değerlendirme yapmak için bulanık kümeler ve DEMATEL metodları birleştirilmiştir. Bulanık DEMATEL yaklaşımının bir akış şeması Şekil 5.3'te gösterilmektedir. Yöntemin temel adımları aşağıda açıklanmaktadır [469], [476], [501].



Şekil 5.3 Bulanık DEMATEL yönteminin akış sırası [489], [502]

Adım 1 - Uzmanların belirlenmesi: Bu adımda, tutarlı bilgi ve deneyime sahip uzmanlara tutarlı değerlendirmeler almak için danışılır.

Adım 2 - Faktörlerin belirlenmesi ve bulanık ölçek oluşturulması: Bu bölümde, önemli faktörlerin analiz edildiği ve uygun şekilde değerlendirildiği belirlenmiştir. Daha sonra dilsel değişkenler, dilsel terimler ve bulanık sayılar nedeniyle beş ölçek (etki yok, çok düşük etki, düşük etki, yüksek etki ve çok yüksek etki) kullanılır. Bundan sonra, karşılık gelen üçgen bulanık üyeler paylaşılır.

Adım 3 - Grup karar vericilerinin değerlendirmesinin alınması: Karşılaştırma sözel değişkenler açısından elde edilir. Ayrıca, bulanık değerlendirmeler durulaştırılmış ve net bir değer olarak toplanır. Sonuç olarak, grup karar vericilerinin ilk doğrudan ilişki bulanık matrisi (E) elde edilir.

$$\tilde{E} = \begin{bmatrix} 0 & \cdots & \tilde{E}_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \tilde{E}_{n1} & \cdots & 0 \end{bmatrix} \tag{5.11}$$

$$\tilde{e}_{ij} = (l_{ij}, m_{ij}, u_{ij}) \tag{5.12}$$

Adım 4 - Normalize edilmiş doğrudan ilişki bulanık matrisinin gösterilmesi: İlk doğrudan ilişki matrisinin varlığında, normalize edilmiş doğrudan ilişki bulanık matrisi oluşur. Bunu başarmak için öncelikle $\tilde{\beta}$ ve γ üçgen bulanık sayılar olarak kabul edilir. Aşağıdaki hesaplama sırayla gerçekleştirilir.

$$\tilde{\beta}_i = \sum \tilde{e}_{ij} = \left(\sum_{j=1}^{n} l_{ij}, \sum_{j=1}^{n} m_{ij}, \sum_{j=1}^{n} u_{ij}\right) \tag{5.13}$$

$$\gamma = max\left(\sum_{j=1}^{n} u_{ij}\right) \tag{5.14}$$

Ayrıca, faktörleri karşılık gelen ölçeklere dönüştürmek için doğrusal ölçek dönüşümü uygulanmaktadır. Grup karar vericilerinin normalleştirilmiş doğrudan ilişki bulanık matrisi $(\tilde{F})$ aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$\tilde{F} = \begin{bmatrix} \tilde{F}_{11} & \cdots & \tilde{F}_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \tilde{F}_{n1} & \cdots & \tilde{F}_{nn} \end{bmatrix} \tag{5.15}$$

ve $\tilde{f}_{ij} = \frac{\tilde{e}_{ij}}{\gamma} = \left(\frac{\tilde{e}_{ij}}{\gamma}, \frac{\tilde{e}_{ij}}{\gamma}, \frac{\tilde{e}_{ij}}{\gamma}\right)$ şeklinde tanımlanır.

Adım 5-Toplam ilişki bulanık matrisini hesaplama: Normalleştirilmiş doğrudan ilişki bulanık matrisini kurduktan sonra, toplam $\lim_{\omega \to \infty} F^{\omega} = 0$ olduğundan emin

olarak bir toplam ilişki bulanık matrisi hesaplanır. Daha sonra, toplam ilişki bulanık matrisinin keskin durumu aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\tilde{T} = \lim_{\omega \to \infty} \left(\tilde{F} + \tilde{F}^2 + \cdots + \tilde{F}^{\omega} \right) \tag{5.16}$$

$$\tilde{T} = \begin{bmatrix} \tilde{t}_{11} & \dots & \tilde{t}_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \tilde{t}_{n1} & \dots & \tilde{t}_{nn} \end{bmatrix} \tag{5.17}$$

$$\text{ve } \tilde{t}_{ij=} = (l''_{ij}, m''_{ij}, u''_{ij})$$

$$Matris\left[l''_{ij}\right] = F_l \; x \; (I - F_l)^{-1} \tag{5.18}$$

$$Matris\left[m''_{ij}\right] = F_m \; x \; (I - F_m)^{-1} \tag{5.19}$$

$$Matris\left[u''_{ij}\right] = F_u \; x \; (I - F_u)^{-1} \tag{5.20}$$

Adım 6-Yapısal modeli analiz etme: $\tilde{T}$ matrisini hesapladıktan sonra, $\tilde{r}_i + \tilde{c}_j$ ve $\tilde{r}_i - \tilde{c}_j$ hesaplanır. Formülde, $\tilde{r}_i$ ve $\tilde{c}_j$, $\tilde{T}$ matrisinin satır ve sütunlarının toplamını gösterir. $\tilde{r}_i + \tilde{c}_j$ faktör i'nin önemini gösterirken, $\tilde{r}_i - \tilde{c}_j$ faktör i'nin net etkisini gösterir.

Adım 7- $\tilde{r}_i + \tilde{c}_j$ ve $\tilde{r}_i - \tilde{c}_j$ durulaştırma: Bundan böyle, BNP (en iyi bulanık olmayan performans) değerini belirlemek için Ross [503] tarafından önerilen COA (alan merkezi) durulaştırma tekniği kullanılarak $\tilde{r}_i + \tilde{c}_j$ ve $\tilde{r}_i - \tilde{c}_j$ durulaştırılır. Dışbükey bulanık $\tilde{\delta}$ sayısı için, alan merkezine karşılık gelen gerçek bir z^* sayısı aşağıdaki gibi ifade edilebilir: [504]

$$z^* = \frac{\int \mu_{\tilde{\delta}}(z) z dz}{\int \mu_{\tilde{\delta}}(z) dz} \tag{5.21}$$

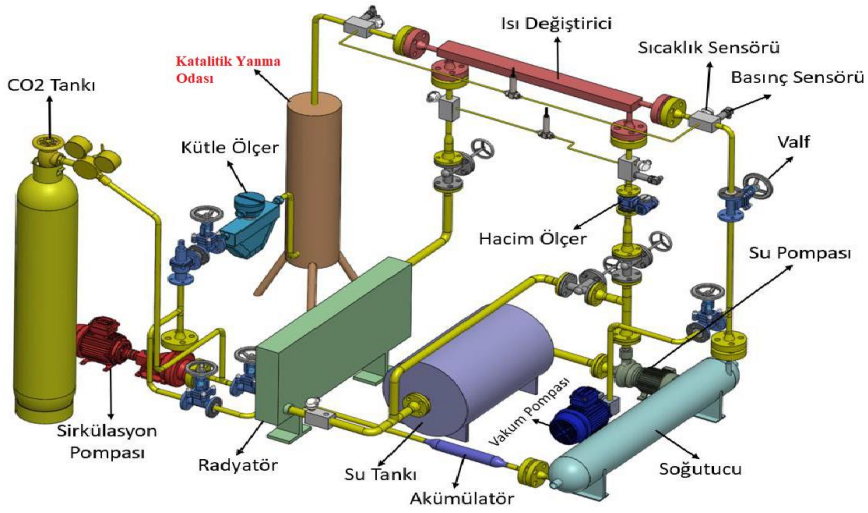
Bulanık sayının $\tilde{G} = \left(l_{ij}, m_{ij}, u_{ij}\right)$'nin BNP değeri aşağıdaki formülle hesaplanabilir.

$$BNP_{ij} = \frac{u_{ij} - l_{ij} + m_{ij} - l_{ij}}{3} + l_{ij} \tag{5.22}$$

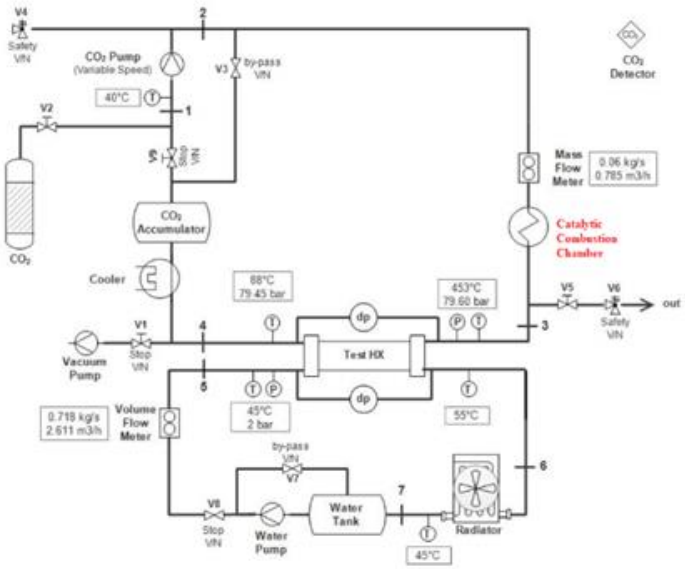
Adım 8-Sebep-sonuç ilişkisi diyagramının oluşturulması: Sonuç olarak, neden-sonuç ilişkisi diyagramı $r_i + c_j$ve $r_i - c_j$veri kümesini temsil ederek oluşturulur. Hesaplama adım 6 yaklaşımı ile yapılabilir.

5.1.4 s-CO_2 Güç Sistemleri ve Yöntemin Uygulanması

Bu bölümde, katalitik yanma odası ile s-CO_2 güç döngüsünün laboratuvar ölçekli deney sistemi incelenmiştir (Şekil 5.4 ve Şekil 5.5). Ayrıca gemiler için kullanılan ana sevk sistemi tartışılmaktadır. Her iki sistemdeki ısı gereksinimi katalitik yanma odalarından elde edilmiştir ve metan veya diğer hidrokarbonların yakıt olarak kullanıldığı düşünülmektedir. Ayrıca, s-CO_2'nin laboratuvar ölçekli deney sistemi, gemiler için kullanılan ana tahrik sistemi ve karasal s-CO_2 Brayton enerji santrali sistemleri dikkate alınarak kapsamlı arıza analizi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.4 s-CO_2 koşullarında katalitik yanma odası ve ısı değiştiricinin deneysel olarak test edilmesinin 3D şematik diyagramı



Şekil 5.5 Deneysel s-CO_2 test düzeneğinin çalışma koşullarının çizimi

5.1.4.1 Problem Tespiti ve Sistemin Açıklanması

Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'te gösterilen test sisteminin çalışma prensibi kısaca açıklanırsa, s-CO_2 gazı sirkülasyon pompası, akış akümülatörüne ulaşmak için toplam sistem basıncı düşüşüyle basınçlandırılır. Akümülatör, devre üzerindeki ani değişiklikleri en aza indirmek ve sistemi daha kararlı hale getirmek için kullanılır. Akümülatör olarak, normal devre çapından daha büyük bir çapa sahip bir devre borusunun kullanıldığını belirtmek gerekir. CO_2 gaz akışı katalitik reaktörden önce ölçülür. Debimetreden geçen gaz, katalitik reaktöre girer. Böylece metan, ısı eşanjörünün giriş sınır koşullarına uygun sıcaklığı sağlamak için katalitik olarak yakılır. Isı eşanjörüne ulaşan gaz, ısıyı suya aktarır ve pompanın girişine tekrar ulaşır ve kapalı çevrim döngüsünü tamamlar. Pompa girişine yerleştirilmiş bypass hattı ile devre akış hızının kontrol edilmesi amaçlanmıştır. Benzer şekilde, ısı eşanjörünün su bölümündeki kapalı çevrim döngüsü, pompanın su basıncı ile başlar. Akış ölçerin içinden akan suyun akış hızı ölçülür ve su ısı eşanjörüne girer. Isı emici su, ısı eşanjörü çıkışındaki radyatör bileşenine girdirilerek soğutulur ve tekrar pompa girişine geri dönerek kapalı döngüyü tamamlar. Pompa giriş sıcaklığı, radyatör fanının hızı ayarlanarak değiştirilir. Emniyet önlemleri olarak emniyet valfleri eklenmiştir. Böylece CO_2 tarafındaki basıncın maksimum değeri aşması önlenir. Ayrıca, ısıtıcı çıkışına kendiliğinden açılan bir valf yerleştirilir. Böylece, acil durdurma düğmesine basılması, devrede bulunan bileşenlerin hasar görmesini önlemek için sistemden gelen sıcak CO_2 gazını önler. Buna ek olarak, CO_2 sensörü testin yapılacağı ortamda mevcuttur ve gazın olası sızıntısının fark edilmesi sağlanır. Şekil 5.5'te, 3 noktasında, 79.60 bar'lık bir basınç ve 453 °C'lik bir sıcaklık gözlenmektedir. Bu değerler sistemin süperkritik fazda olduğunu gösterir ancak çok yüksek değerlerdir ve olası bir arıza durumunda ciddi hasara neden olabilirler. Yaygın olarak bilindiği gibi, iki zamanlı ve düşük hızlı içten yanmalı motorlar genellikle gemilerin yüksek güç gereksinimi nedeniyle tahrik sistemi olarak kullanılır. Bununla birlikte, s-CO_2 Brayton güç çevrimi daha yüksek verimliliğe sahip olduğundan, içten yanmalı motorlara alternatif olma potansiyeline sahiptir. Bu güç sisteminin gelecek nesil yüksek verimli kapalı s-CO_2 güç çevrimi ve ilerleyen teknoloji nedeniyle sistemin alt bileşenlerindeki sorunları ortadan kaldırarak yakın gelecekte gemiler için bir güç

sistemi olarak önerildiği varsayılmaktadır. Ayrıca bu sistemin denizaltı sistemlerinde havadan bağımsız tahrik sistemleri olarak da düşünülebileceği ve sistem hava gerektirmeyen oksi-yakıt katalitik yanma ile çalışabileceği de not edilmelidir. s-CO_2 sistemi, hem atık ısı geri kazanım sisteminin (WHRS) değerlendirildiği hem de enerji talebinin karşılandığı bir güç sistemi olarak kullanılabilir. s-CO_2 güç sistemi, geleneksel karasal enerji santrallerinden daha yüksek verimlilikte çalışabilir. Tüm bu sistemler laboratuvar ölçeğinde test edilirken veya kurulu gerçek güç sistemi çalışırken, ortaya çıkan birçok önemli sorun vardır. Tablo 5.2 bu sorunların en yaygın olanlarını göstermektedir.

Tablo 5.2 Katalitik rejeneratif s-CO_2 güç sistemlerinin işletme sorunları

C1	Türbin problemleri
	• Rotor problemleri, kanat problemleri, rulman problemleri, nozul problemleri, döküm problemleri, salmastra contaları problemleri, güç problemleri, titreşim, şok, malzeme yorgunluğu
C2	Soğutma sistemi problemleri
	• Fan problemleri, motor problemleri, dişli redüktör problemleri, filtrasyon problemleri
C3	Jeneratör problemleri
	• Rotor, stator sorunları, ikaz/uyarıcı sorunları, rulmanlar ve soğutucu sorunları
C4	Enstrümantasyon aletler ve kontrol sistemi sorunları
	• Hız sensörü problemi, rulman/yatak sıcaklık sensörü problemleri, basınç/sıcaklık/seviye ve akış verici problemleri, pnömatik valf problemi, işlemci kartı problemi, giriş/çıkış kartı problemi, sunucu ve iletişim problemleri
C5	Karbondioksit kaçağı
	• Borulamalardan veya bağlantı elemanlarından sızıntı
C6	Reküperatör hataları
	• Gaz kaçağı problemleri, filtreler ve kılavuz problemleri, diferansiyel basınç şalter problemleri, malzeme korozyon problemi
C7	Şanzıman (gearbox) arızaları
C8	Kondanser problemleri
	• Sızıntı problemi, düşük/yüksek basınç problemleri
C9	Katalitik yanma odası problemleri
	• Katalizör zehirlenmesi, katalizör üzerinde aglomerasyon, düşük reaksiyon oranı, kordiyerit veya metalik substratın kırılması, reaktörde düşük kalma süresi
C10	Yüksek basınç karbondioksit pompası problemleri
	• Besleme voltajı sorunları, pompa motoru sorunları, kuru gaz sızdırmazlığı, pervane, kılavuz kanat, denge pistonu, boru hatları ve inverter sorunları.
C11	Kütlesel ve/veya hacimsel debimetre problemleri
	• Kalibrasyon problemleri, coriolis problemleri
C12	Radyatör mekanik problemleri
C13	Yağlama sistemi problemleri
	• Filtrasyon problemi, yağ pompaları, viskozite problemi, pompa problemi ve sızıntı problemi
C14	Yangından korunma ve/veya yangınla mücadele sorunu
C15	Elektriksel problemler
	• Kesiciler problemi, motorlu vana problemleri, transformatör problemleri, pompa motor problemleri, röle problemleri, şalt problemleri

5.1.4.2 Konunun Uzmanlarının Belirlenmesi

Karmaşık mühendislik sistemlerinde tüm sistemi anlayan uzman bulmak genellikle zordur. Çalışmamızdaki s-CO_2 ile çalışan bir elektrik santrali örneğinde de durum böyledir. Çünkü mekanik, elektrik, elektronik, enerji, kontrol mühendisliği alanları genellikle farklı bölümler tarafından yönetilmektedir. Birbirini etkileyen bir sorun oluştuğunda, bu gruplar olası nedenlerle birbirlerine danışırlar. Fabrika genel müdürleri yıllardır tüm bu toplantılarda bulunduğundan, sorunların nedenini ve sonuçlarını deneyimsel olarak öğrenme şansına sahiptirler. Bu nedenle, uzmanlardan biri doktora derecesine sahip makine ve elektronik mühendisidir (çift anadal). Aynı zamanda 32 yıllık iş tecrübesine sahiptir ve Türkiye'de 1540 MW kombine santralin genel müdürüdür. İkinci uzmanımız ABD'den yüksek lisans derecesine sahip ve aynı zamanda süperkritik karbondioksit güç sistemleri üzerinde laboratuvar ölçekli testler yapan 25 yıllık tecrübeli bir uçak mühendisidir. Üçüncü uzmanımız Türkiye'de gemi inşaatı ve makineleri mühendisliğinde termodinamik profesörüdür. 20 yıllık tecrübesi vardır. Santrallerin kapsamlı analizi üzerine kırktan fazla bilimsel makalesi mevcuttur. Uzmanlardan s-CO_2 güç sistemlerindeki hatalar arasındaki ilişkiyi sözel skalaya göre değerlendirmeleri istenmiştir. Laboratuvar ölçeği, gemi sevk gücü sistemi ve karasal enerji güç sistemi göz önünde bulundurularak geniş bir değerlendirme yapılmıştır. Sonuçların iyi olduğu tespit edilmiş ve uzmanların sonuçlar üzerinde uzlaştığı görülmüştür.

5.1.5 Önerilen Yöntemin s-CO_2 Güç Sistemine Uygulanması

s-CO_2 güç sistemlerinin çalışması ile ilgili kritik operasyonel problemler Tablo 5.2'de verilmiştir ve uzmanlardan bu 15 temel problem arasındaki ilişkiyi anlamaları ve analiz etmeleri istenmiştir. Daha sonra uzmanlar, bulanık sözel ölçek kullanarak problemler arasındaki ilişkiyi değerlendirmiştir. Uygun şekilde Tablo 5.3 başlangıçtaki doğrudan bulanık matrisi göstermektedir. Kurulan başlangıç direkt-bulanık matrisi belirlendikten sonra, sırasıyla 5.13-5.15 denklemleri yardımıyla normalize edilmiş doğrudan-ilişki bulanık matrisi elde edilir. Tablo 5.4, normalize edilmiş ilk doğrudan ilişki bulanık matrisini göstermektedir. Ayrıca, toplam ilişki bulanık matris 5.16-5.20 denklemleri ile elde

edilebilir. Ek olarak, Tablo 5.5 toplam ilişki bulanık matrisini göstermektedir. Son olarak, **Tablo 5.6**, T-matrisinin durulaştırılmış eşik değerlerini gösterir, Tablo 5.7, yukarıdaki verilerin ışığında, $\tilde{r}_i, \tilde{c}_j$, $\tilde{r}_i + \tilde{c}_j$, $\tilde{r}_i - \tilde{c}_j$ ifadelerinin bulanık değerlerini gösterir. 5.21 ve 5.22 denklemleri ile net sonuçlar elde edilmiş ve Tablo 5.8'de gösterilmiştir.

Tablo 5.3 İlk doğrudan ilişki bulanık matrisi

	C1	C2	C3	…	C13	C14	C15
C1	(0, 0, 0.25)	(0.50, 0.75, 1.00)	(0.42, 0.67, 0.83)	…	(0.25, 0.50, 0.75)	(0, 0.08, 0.33)	(0.58, 0.83, 1.00)
C2	(0.08, 0.25, 0.50)	(0, 0, 0.25)	(0.25, 0.42, 0.67)	…	(0.33, 0.58, 0.83)	(0, 0, 0.25)	(0.33, 0.58, 0.83)
C3	(0.67, 0.92, 1.00)	(0.42, 0.67, 0.92)	(0, 0, 0.25)	…	(0.33, 0.58, 0.83)	(0, 0, 0.25)	(0.75, 1.00, 1.00)
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
C13	(0.25, 0.50, 0.75)	(0.42, 0.67, 0.92)	(0.08, 0.33, 0.58)	…	(0.00, 0.00, 0.25)	(0.08, 0.17, 0.42)	(0.42, 0.67, 0.83)
C14	(0.25, 0.42, 0.67)	(0.17, 0.33, 0.58)	(0.42, 0.58, 0.75)	…	(0.08, 0.25, 0.50)	(0.00, 0.00, 0.25)	(0.58, 0.83, 1.00)
C15	(0.50, 0.75, 0.92)	(0.33, 0.58, 0.83)	(0.58, 0.83, 1.00)	…	(0.08, 0.25, 0.50)	(0.08, 0.17, 0.42)	(0.00, 0.00, 0.25)

Tablo 5.4 Normalize edilmiş ilk direkt ilişki bulanık matrisi

	C1	C2	C3	…	C13	C14	C15
C1	(0.00, 0.00, 0.02)	(0.04, 0.07, 0.09)	(0.04, 0.06, 0.07)	…	(0.02, 0.04, 0.07)	(0.00, 0.01, 0.03)	(0.05, 0.07, 0.09)
C2	(0.01, 0.02, 0.04)	(0.00, 0.00, 0.02)	(0.02, 0.04, 0.06)	…	(0.03, 0.05, 0.07)	(0.00, 0.00, 0.02)	(0.03, 0.05, 0.07)
C3	(0.06, 0.08, 0.09)	(0.04, 0.06, 0.08)	(0.00, 0.00, 0.02)	…	(0.03, 0.05, 0.07)	(0.00, 0.00, 0.02)	(0.07, 0.09, 0.09)
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
C13	(0.02, 0.04, 0.07)	(0.04, 0.06, 0.08)	(0.01, 0.03, 0.05)	…	(0.00, 0.00, 0.02)	(0.01, 0.01, 0.04)	(0.04, 0.06, 0.07)
C14	(0.02, 0.04, 0.06)	(0.01, 0.03, 0.05)	(0.04, 0.05, 0.07)	…	(0.01, 0.02, 0.04)	(0.00, 0.00, 0.02)	(0.05, 0.07, 0.09)
C15	(0.04, 0.07, 0.08)	(0.03, 0.05, 0.07)	(0.05, 0.07, 0.09)	…	(0.01, 0.02, 0.04)	(0.00, 0.01, 0.04)	(0.00, 0.00, 0.02)

Tablo 5.5 Toplam ilişkisel bulanık matris

	C1	C2	C3	…	C13	C14	C15
C1	(0.02, 0.08, 0.53)	(0.06, 0.14, 0.59)	(0.05, 0.12, 0.53)	…	(0.03, 0.11, 0.52)	(0.00, 0.03, 0.29)	(0.07, 0.16, 0.61)
C2	(0.02, 0.08, 0.45)	(0.01, 0.05, 0.43)	(0.03, 0.08, 0.43)	…	(0.04, 0.09, 0.44)	(0.00, 0.01, 0.23)	(0.04, 0.11, 0.50)
C3	(0.07, 0.15, 0.58)	(0.05, 0.13, 0.57)	(0.01, 0.07, 0.47)	…	(0.04, 0.11, 0.52)	(0.00, 0.02, 0.28)	(0.08, 0.17, 0.61)
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
C13	(0.03, 0.10, 0.49)	(0.04, 0.11, 0.49)	(0.01, 0.08, 0.42)	…	(0.01, 0.05, 0.40)	(0.01, 0.03, 0.25)	(0.05, 0.12, 0.50)
C14	(0.04, 0.10, 0.49)	(0.03, 0.09, 0.48)	(0.05, 0.10, 0.46)	…	(0.02, 0.07, 0.44)	(0.00, 0.02, 0.25)	(0.07, 0.14, 0.54)
C15	(0.06, 0.13, 0.55)	(0.04, 0.12, 0.54)	(0.06, 0.13, 0.51)	…	(0.02, 0.08, 0.47)	(0.00, 0.03, 0.28)	(0.02, 0.08, 0.52)

Tablo 5.6 T matrisinin durulaştırılmış eşik değerleri

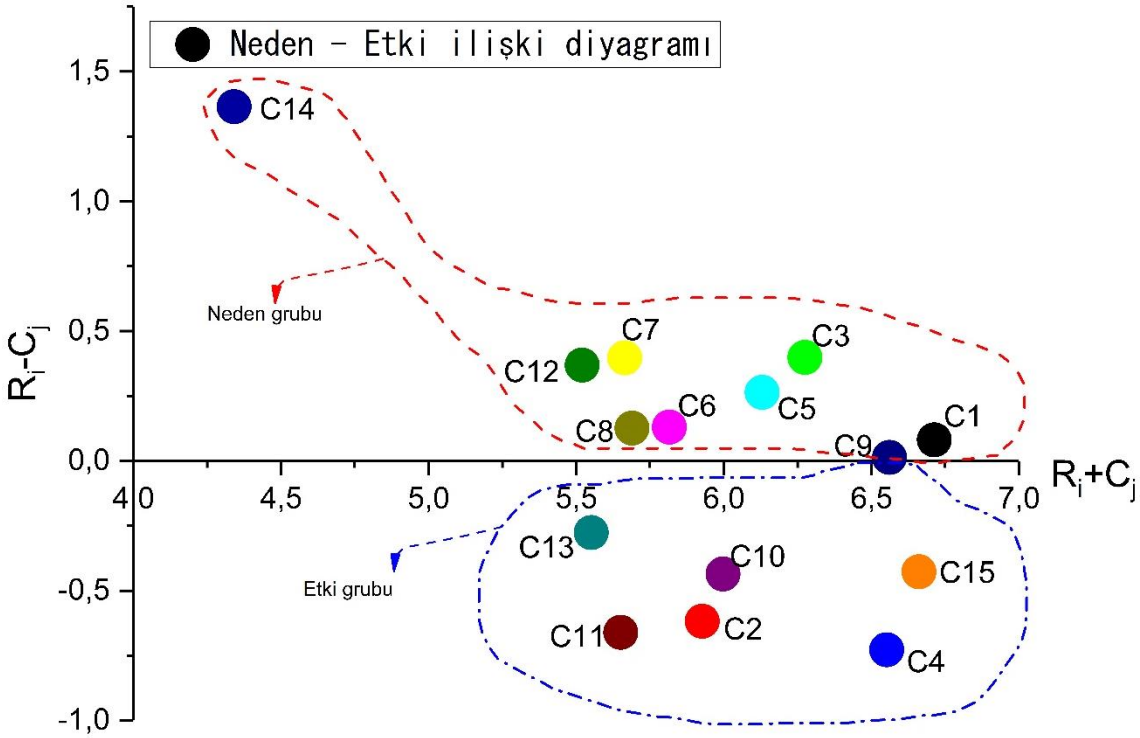
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15
C1	0.21	0.26	0.23	0.28	0.24	0.22	0.21	0.21	0.27	0.25	0.24	0.18	0.22	0.11	0.13
C2	0.18	0.16	0.18	0.24	0.16	0.18	0.15	0.17	0.19	0.18	0.20	0.18	0.19	0.08	0.10
C3	0.27	0.25	0.18	0.27	0.22	0.20	0.21	0.20	0.25	0.24	0.24	0.19	0.22	0.10	0.13
C4	0.21	0.20	0.19	0.20	0.19	0.19	0.16	0.18	0.22	0.21	0.24	0.16	0.20	0.12	0.13
C5	0.25	0.23	0.21	0.26	0.18	0.22	0.18	0.23	0.26	0.25	0.23	0.17	0.19	0.11	0.11
C6	0.22	0.22	0.20	0.24	0.21	0.16	0.19	0.19	0.21	0.22	0.21	0.18	0.19	0.10	0.10
C7	0.25	0.23	0.23	0.25	0.18	0.18	0.15	0.18	0.23	0.22	0.20	0.18	0.21	0.10	0.11
C8	0.22	0.22	0.20	0.23	0.21	0.20	0.17	0.16	0.21	0.21	0.20	0.18	0.18	0.09	0.11
C9	0.24	0.23	0.20	0.28	0.24	0.22	0.20	0.20	0.20	0.26	0.25	0.19	0.21	0.12	0.13
C10	0.22	0.21	0.18	0.24	0.20	0.17	0.16	0.18	0.19	0.17	0.19	0.17	0.21	0.09	0.10
C11	0.17	0.17	0.16	0.20	0.17	0.17	0.15	0.16	0.18	0.19	0.15	0.15	0.17	0.08	0.10
C12	0.22	0.23	0.19	0.23	0.18	0.20	0.17	0.21	0.21	0.21	0.20	0.15	0.20	0.10	0.11
C13	0.20	0.21	0.17	0.22	0.16	0.16	0.17	0.16	0.18	0.19	0.19	0.16	0.15	0.09	0.11
C14	0.21	0.20	0.20	0.24	0.19	0.18	0.17	0.18	0.23	0.19	0.19	0.16	0.17	0.09	0.11
C15	0.25	0.23	0.23	0.26	0.20	0.20	0.19	0.19	0.23	0.24	0.22	0.18	0.19	0.10	0.11

Tablo 5.7 $\tilde{r}_i, \tilde{c}_j, \tilde{r}_i + \tilde{c}_j, \tilde{r}_i - \tilde{c}_j$ bulanık değerleri

	$\tilde{r}_i$	$\tilde{c}_j$	$\tilde{r}_i + \tilde{c}_j$	$\tilde{r}_i - \tilde{c}_j$
C1	(0.63, 1.71, 7.85)	(0.59, 1.64, 7.72)	(1.22, 3.35, 15.57)	(-7.09, 0.06, 7.27)
C2	(0.39, 1.18, 6.40)	(0.56, 1.58, 7.68)	(0.95, 2.76, 14.08)	(-7.29, -0.40, 5.84)
C3	(0.62, 1.66, 7.74)	(0.45, 1.40, 6.97)	(1.07, 3.05, 14.71)	(-6.35, 0.26, 7.29)
C4	(0.47, 1.35, 6.92)	(0.69, 1.82, 8.41)	(1.16, 3.16, 15.33)	(-7.94, -0.47, 6.23)
C5	(0.55, 1.52, 7.52)	(0.48, 1.36, 6.96)	(1.02, 2.88, 14.49)	(-6.42, 0.17, 7.05)
C6	(0.45, 1.41, 7.06)	(0.36, 1.31, 6.86)	(0.81, 2.72, 13.92)	(-6.41, 0.10, 6.70)
C7	(0.49, 1.46, 7.14)	(0.30, 1.18, 6.43)	(0.79, 2.64, 13.57)	(-5.94, 0.28, 6.84)
C8	(0.44, 1.37, 6.91)	(0.36, 1.27, 6.71)	(0.80, 2.64, 13.62)	(-6.27, 0.10, 6.55)
C9	(0.58, 1.63, 7.65)	(0.60, 1.67, 7.55)	(1.17, 3.30, 15.21)	(-6.98, -0.04, 7.06)
C10	(0.39, 1.30, 6.65)	(0.52, 1.54, 7.58)	(0.92, 2.85, 14.23)	(-7.19, -0.24, 6.12)
C11	(0.27, 1.08, 6.14)	(0.57, 1.54, 7.36)	(0.83, 2.62, 13.50)	(-7.10, -0.45, 5.57)
C12	(0.43, 1.36, 7.05)	(0.34, 1.15, 6.24)	(0.76, 2.51, 13.28)	(-5.81, 0.21, 6.71)
C13	(0.33, 1.17, 6.41)	(0.41, 1.34, 6.99)	(0.74, 2.51, 13.40)	(-6.66, -0.17, 6.00)
C14	(0.47, 1.33, 6.76)	(0.09, 0.41, 3.97)	(0.56, 1.74, 10.73)	(-3.50, 0.92, 6.67)
C15	(0.51, 1.48, 7.36)	(0.68, 1.82, 8.13)	(1.19, 3.30, 15.50)	(-7.62, -0.34, 6.68)

Tablo 5.8 $\tilde{r}_i, \tilde{c}_j, \tilde{r}_i + \tilde{c}_j, \tilde{r}_i - \tilde{c}_j$'nin net değerleri

	$\tilde{r}_i$	$\tilde{c}_j$,	$\tilde{r}_i + \tilde{c}_j$,	$\tilde{r}_i - \tilde{c}_j$
C1	3.40	3.32	6.71	0.08
C2	2.65	3.27	5.93	-0.62
C3	3.34	2.94	6.27	0.40
C4	2.91	3.64	6.55	-0.73
C5	3.20	2.93	6.13	0.26
C6	2.97	2.84	5.82	0.13
C7	3.03	2.63	5.66	0.40
C8	2.91	2.78	5.69	0.13
C9	3.29	3.27	6.56	0.01
C10	2.78	3.22	6.00	-0.44
C11	2.50	3.16	5.65	-0.66
C12	2.94	2.58	5.52	0.37
C13	2.64	2.91	5.55	-0.28
C14	2.85	1.49	4.34	1.36
C15	3.12	3.54	6.66	-0.43



Şekil 5.6 s-CO_2 sistemindeki problemlerin neden-etki etkileşim diyagramı

5.1.5.1 Problem İlişkilerinin Bulguları ve Yorumları

Yukarıdaki hesaplama sonuçlarının yardımıyla Şekil 5.6 neden ve etki ilişkisinin iki farklı gruba ayrılmış bir diyagramını göstermektedir: Neden ve Etki grubu. R_i-C_j değeri için negatif bir değere sahip kriterler diğer kriterlerden daha fazla etkilenir. Bu kriterlerin nispeten daha düşük bir önceliğe sahip olduğu düşünülmektedir. R_i+C_j, bir ölçütün diğerleriyle ilişkisini ifade eder ve diğer ölçütten nispeten daha yüksek bir öneme sahip olarak yorumlanmalıdır.

5.1.5.2 Neden Faktörleri

Sistematik olarak, en yaygın kritik s-CO_2 Brayton güç sistemi operasyonel arızalarını ele almak ve çalışmadaki 15 temel sorun arasındaki ilişkiyi anlamak için büyük dikkat gerektiren nedensel faktörlere odaklanmak önemlidir. Şekil 5.6 araştırılırken; neden grubundaki tüm faktörler arasında C14'ün (Yangın koruma ve/veya yangınla mücadele sorunu) en yüksek Ri-Cj değerine (1.36) sahip olduğu görülmektedir. Bu, C14'ün tüm süreç üzerinde nispeten daha fazla etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Sistemde yangın olması durumunda veya yangın söndürme sistemi arızası durumunda, uzmanlar tüm sistemlerin etkileneceğini

belirtmişlerdir. Bu nedenle, bu sonuç çok anlamlıdır. Daha sonra, C3 (Jeneratör problemleri) ve C7 (Şanzıman arızaları) tüm faktörler arasında en yüksek ikinci Ri-Cj değerine (0.40) sahip tüm sistem arasında ikinci sırada yer aldığı için ikinci en önemli nedensel faktördür. Tüm faktörler arasındaki üçüncü en kritik faktör Ri-Cj değeri (0.37) olan C12'dir (Radyatör mekanik problemleri). Bu sekans C5 (Karbon dioksit kaçağı) Ri-Cj değeri (0.26) ve C6 (Reküperatör hataları) ve C8 (Kondenser sorunları) ile devam eder. Ve bundan sonra diğer neden faktörlerinin tüm s-CO_2 Brayton güç sistemi üzerinde nispeten ortalama bir etkiye sahip olduğu görülmüştür.

5.1.5.3 Etki Faktörleri

Efektif etki faktörleri, tüm sistemdeki diğer faktörlerden kaynaklanan sorunlardan yavaş yavaş etkilenebilir. Çalışma s-CO_2 Brayton güç sistemlerinde tehlikeli sonuçlara yol açabilecek etki faktörlerinin analizi açısından önemlidir. Şekil 5.6 'daki neden-etki ilişkileri şemasına göre, C1 (Türbin problemleri) açıkça en yüksek değere sahiptir (Ri+Cj=6.71) ancak pozitif bir değere sahip olması nedeniyle neden grubunda kalır. Bununla birlikte, en yüksek Ri + Cj değerine sahip olduğu için, uzmanlar bu durumu (türbin sorunları) tüm sistem üzerinde çok önemli etkilere sahip olduğu sonucuna varmışlardır. Önem sırası olarak ikinci en yüksek (Ri+Cj = 6.66) değeri olan C15 (Elektrik problemleri) gelmektedir. C9 (Katalitik yanma odası problemleri) incelendiğinde, Ri+Cj ekseninde bulunduğu ve değeri nedeniyle hem neden hem de etki gruplarında olduğu görülmektedir (Ri+ Cj= 6.56). Katalitik yanma odasından sağlanan ısı sayesinde türbinin genleşmesi sağlanır ve elektrik üretilir. Yanma odası elektrik (enerji) üretimi ile çok yakından ilişkili olduğundan, yanma odasındaki bir sorunun diğer sorunlara hem neden olması hem de etki etmesi sonucu oldukça anlamlıdır. Ayrıca C4'ün (Enstrümantasyon ve kontrol sistemi sorunları) tüm sistem üzerinde önemli bir etkisi vardır (Ri+Cj=6.55). s-CO_2 güç sistemlerinde, sistem performansını ölçmek için birçok sensör (hız, yatak sıcaklığı, basınç/sıcaklık/seviye/akış vericileri vb.) kullanılır. Ayrıca, sistem elemanları sensör verilerine göre korunabilir veya değiştirilebilir. Sonuçlar incelenirken uzman görüşlerinin teorik arka planla mükemmel bir uyum içinde olduğu görülmüştür.

5.1.6 Problemlerin Önlenmesi/Düzeltilmesi İçin Öneriler

Aslında Tablo 5.2'de listelenen temel problemler altında daha birçok problem listelenebilir. Türbin problemleri için alt başlıklar düşünüldüğünde, en önemlilerinden biri sürtünme ve duran bir cisme hareketli bir cismin verdiği hasara (impact damage) bağlı aşırı rotor titreşimlerinden kaynaklanan mekanizma hasarı olarak sıralanabilir. Yorulma hasarı ve kamaların, şimlerin, somunların ve cıvataların gevşetilmesi. Rotor titreşiminin başlıca nedenleri çoğunlukla rulman yanlış hizalamalarına, ağırlık dengesizliklerine, rezonansa ve bazen jeneratörde elektrik üretildikten sonra ortaya çıkan dengesiz elektromanyetik kuvvetlere bağlıdır. Benzer şekilde, yatak problemlerinin nedenleri uygun olmayan yağlama, aşırı yük ve yüksek titreşim seviyelerinde uzun süreli çalışma olarak gösterilebilir. Türbin jeneratör hızının neden olduğu sıcaklıklar nedeniyle metal yataklara zarar gelmesini önlemek için, yatakların yükleri, yağ giriş basınçları, giriş/çıkış sıcaklıkları ve yüzey koşulları kabul edilebilir aralıklarda olmalıdır. Kanat titreşimi ve kanat yorgunluğu da çok önemli problemlerdendir. Kanat titreşiminin başlıca nedenleri, nozul impuls etkileri, durma olukları (stall flutters), aerodinamik tamponlama (düşük basınçlı türbinin son aşamalarında meydana gelebilen hareketli kanatlardan akış kaynaklı titreşimler) ve yüksek rotor titreşimleridir. Bilindiği gibi, bir türbin kanadının yorulma problemi korozyon ve erozyon ile yakından ilişkilidir [505, 234]. Bu arızalar, türbine ve doğrudan tüm güç sistemine büyük çapta hasar verebilir. Vardar ve Ekerim'in [506] bir termik santralde 40 MW'lık gaz türbini kanadının analizi yapıldığında yüksek sıcaklığa maruz kalma nedeniyle problem yaşadığı görülmüştür. Benzer şekilde Das vd. [507] ayrıca 220 MW'lık bir termik santralde türbin kanadı arızası ile ilgili çalışma yürütmüşlerdir. Türbin kanadı arızaları ile ilgili diğer bazı çalışmalar literatürde bulunabilir [508]–[510]. Ayrıca, çalışmamızdaki sonuçlardan da anlaşılacağı gibi, enstrümantasyon ve kontrol sistemleri pratik olarak tüm güç sistemi bileşenleri ile ilişkilidir. Sistemden alınan veriler sayesinde, bir sistemin performans değerlendirmesi ve çalışma rejimi hakkında fikir sahibi olunabilir. Sistemlerin birçoğu akustik, ses, titreşim, kimyasal, nem, elektrik akımı, elektrik potansiyeli, manyetik, akış, basınç, kuvvet, yoğunluk, seviye, pozisyon, açı, yer değiştirme, mesafe, hız, ivme, optik, ışık,

görüntüleme, ısı, sıcaklık ve yakınlık ölçen çok sayıda sensöre sahiptir. Bu sensörlerden doğru veri almak çok önemlidir, bu yüzden doğru çalıştıklarından emin olmak gerekmektedir. Volkanovski ve Peinador-Veira [511] temel güç kaynağı sistemlerindeki operasyonel olay arızalarını ve eksikliklerini analiz etmek için bir çalışma yürütmüşlerdir. Problem nedenlerine ilişkin vardıkları sonuçlar bu tezde elde edilen sonuçlar ile iyi bir uyum içindedir. Ek olarak, katalitik yanma odasında bir sorun varsa türbinin iş üretmesi için gereken ısı elde edilemez hale gelir ve sistem güç üretemez hale gelir. Bu nedenle, katalitik yanma odaları da çok önemlidir. Katalizör aktivitesi azalırsa, katalitik reaktörler değiştirilmelidir. Yakıt besleme akış hızına göre uygun bir hacimde katalitik brülörler belirlenmeli ve kullanılmalıdır. Sistemin her bileşeni için üreticiler tarafından belirtilen kullanım kılavuzlarına uyulmalıdır. Tüm bunların yanı sıra, alarm sistemleri büyük öneme sahiptir ve tüm alarmların nedenlerini tespit etmek ve problemleri zamanında çözmek gerekmektedir. Tablo 5.9 çalışmaya dâhil edilen temel sorunlara ilişkin önleyici/düzeltici yaklaşımlar ve öneriler sunmaktadır.

Tablo 5.9 s-CO_2 güç sistemi sorunlarına önleyici/düzeltici yaklaşımlar

Hata Kodu	Önleyici/Düzeltici Yaklaşımlar
C1 (Türbin Problemleri)	• Türbinin, türbin malzemesinin dayanabileceğinden daha yüksek sıcaklıkta çalışmasını önlemek için türbin giriş sıcaklığı sürekli ölçülmelidir. • Aşırı hız tespiti için türbin şaftı hızı sürekli ölçülmelidir. • Türbin girişinden önce by-pass hattının yerleştirilmesi, türbin girişine kütle akışının kontrol edilmesine izin verecek ve aşırı hızın önlenmesine ve türbin gücünün ayarlanmasına yardımcı olacaktır. • Türbin dengesizliğini tespit etmek için ivmeölçerler kullanarak türbin gövdesinin titreşimlerinin ölçülmesi türbin çarkı arızasını ve yatak arızasını tespit etmeye/önlemeye yardımcı olacaktır. • Herhangi bir sızıntı veya soğutma sorunu tespit etmek için türbin gövdesi üzerindeki farklı konumların özellikle sıcak noktaların sıcaklığı ölçülmelidir. • Türbin çarkı gövdesi açıklığının periyodik kontrolleri yapılmalıdır. • Eksenel mesafe kontrolleri yapılmalıdır. • Karbon birikimi veya yağ birikimi için periyodik kontroller yapılmalıdır. Türbin çarkının ve yatağının içi kontrol edimelidir. Yağ keçelerinde görülen yağ birikintileri kontrol edilmelidir. • Türbin gücü sürekli olarak ölçülmeli ve referans değerlerle karşılaştırılmalıdır. Büyük performans düşüşü varsa contalar, boşluklar, türbin çarkı ve diğer olası sızıntılar kontrol edilmelidir.
C2 (Soğutma Sistemi)	• Sıvı/gaz çıkış sıcaklığı ölçülmelidir. Çıkış sıcaklığı beklenen değerden yüksekse fan, fan motoru kontrol edilmelidir. • Soğutucu kanallarındaki tıkanıklıkları tespit etmek için giriş ve çıkış akımı arasındaki basınç farkı ölçülmelidir. • Sızıntıları tespit etmek için hortumların ve soğutucu bağlantı hatlarının periyodik kontrolleri yapılmalıdır.
C3 (Jenerator Problemleri)	• Jeneratörün elektrik gücü daima tatmin edici bir şekilde izlenmelidir. • Herhangi bir yatak veya mil arızasını tespit etmek ve önlemek için yatak titreşimi ölçülmelidir. • Yağlama yağı çıkış sıcaklığı ve giriş basıncı ölçülmelidir. • Yağlama yağı filtresi sürekli kontrol edilmelidir. • Bakım sırasında yağ değiştirilmelidir. • Jeneratör soğutma sıvısı veya hava çıkış sıcaklığı ölçülmelidir.
C4 (Enstrümantasyon aletler, kontrol sistemi)	• Kalibrasyonlar periyodik olarak kontrol edilmelidir. • Sıcaklık, basınç, akış ve seviye gibi proses parametrelerinin sürekli ölçümü, çalışma aralığında olmaları kontrol edilmelidir. • Doğruluk, hatalar, hassasiyet, kesinlik, kararlılık, güvenilirlik, sensörlerin güvenliği düzgün çalışıyor olmalıdır. • Optik yaklaşım sensörleri, mekanik anahtarlar, kapasitif yaklaşım anahtarları, toplama sensörleri, piezoelektrik sensörler, yük hücreleri, seviye göstergeleri, termistörler, termokupllar, transistörler düzgün çalışıyor olmalıdır.
C5(CO_2 kaçağı)	• CO_2 sensörleri sistem odasına yerleştirilmeli ve düzgün çalışıyor olmalıdır. • s-CO_2 Brayton güç çevriminin CO_2 akış hızı ölçülmelidir. • CO_2 sensörü çalışmalı ve sızıntı varsa alarm çalmalıdır.

Tablo 5.9 Önemli s-CO_2 güç sistemi sorunları için önleyici/düzeltici yaklaşımlar (devamı)

C6 (Reküperator Problemleri)	• Giriş-çıkış portu bağlantıları, gerekirse kabarcık testi kullanılarak herhangi sızıntı olup olmadığı kontrol edilmelidir. • Tasarım sıcaklığından daha yüksek sıcaklıkları tespit etmek ve önlemek için reküperatör sıcak akım giriş sıcaklığı ölçülmelidir. • Aşırı akım basıncından kaçınmak için soğuk akım giriş basıncı ölçülmelidir. • Kanal tıkanıklığını tespit etmek için akışlar boyunca basınç farkı ölçülmelidir.
C7 (Şanzıman Problemleri)	• Herhangi bir dişli, yatak veya mil sorununu tespit etmek için gövde titreşimleri izlenmelidir. • Şanzıman ile türbin şaftı arasındaki kavrama, türbin aşırı hızı durumunda bu iki şaftı ayırmak için kullanılabilir. • Yağlama yağı çıkış sıcaklığı ölçülmelidir. • Yağ basıncı ölçülmelidir. • Yağlama yağı filtresi kontrol edilmelidir. • Bakım zamanında yağlama yağı periyodik olarak değiştirilmelidir.
C11 (Kütlesel/hacimlsel debimetre problemleri)	• Herhangi bir sızıntı veya mekanik kırığı tespit etmek için tüm bağlantılar sürekli kontrol edilmelidir. • Veri geçişi sırasında tüm elektrik bağlantıları kontrol edilmeli ve elektronik işlem gürültüsü dikkate alınmalıdır. • Kalibrasyonlar periyodik olarak kontrol edilmelidir. • Doğru bir ölçüm için ilgili yerlerde Coriolis akış ölçerler kullanılmalıdır. • İki fazlı akış için hassasiyet değerlendirilmeli ve hesaplamalar buna göre yapılmalıdır. • Bulamaç, hava kabarcıkları, girdap akışı, sürüklenen akış, titreşimli akış, boru titreşimleri, ölçekleme, çamur, iç süzgeçler ve pas koşulları dikkate alınmalıdır.
C13 (Yağ sistemi)	• Yağ filtresi temizlenmelidir. • Sızıntıları tespit etmek için hortumlar ve bağlantı hatları kontrol edilmelidir. • Yağ basıncı ölçülmeli ve çalışma aralığı arasında kalmalıdır. • Yağlama yağı ve katkı maddesi periyodik olarak değiştirilmelidir. • Yağ sıcaklığı ölçülmelidir.

5.1.7 s-CO_2 Güç Sisteminde Bulanık DEMATEL Sonuçları

Deneysel sistemlerde veya birçok bileşen ve yoğun mühendislik bilgisi içeren enerji sistemlerinde sorunların nedenlerini ve etkilerini bilmek her zaman önemlidir. Bir arıza diğer arızalara neden olabilir ve tüm sistemin düzgün çalışmasını olumsuz etkileyebilir. Birçok karmaşık unsurdan oluşan deney sistemlerinde beklenmedik bir sonucun nedenini belirlemek ve sorunun kaynağını bulmak için genellikle uzun bir süre gereklidir. Bu gibi durumlarda, uzmanların deneyimi büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, bu çalışma bulanık DEMATEL

yöntemini kullanarak ilgili sistem bileşenlerinin 15 temel problemini analiz etmiştir. DEMATEL yöntemi, s-CO_2 Brayton güç sistemindeki önemli hata ve/veya problemlerin neden-etki ilişkisi şemasına göre belirlenmesine ve analiz edilmesine olanak tanır. Benzer şekilde, bulanık kümeler karar vermede belirsizlikten ve DEMATEL uzmanlarının sözlü yorumlarından kurtulur. Pek çok alt bileşenin bir enerji santrali sisteminin bileşenlerini etkilediği bulunmuştur. Bu nedenle, bir arıza meydana geldiğinde, arızanın olası nedenlerini bulmak için birçok eleman dikkate alınmalıdır. Çalışmayı değerlendirirken sonuçlarının bir neden grubu ve etki grubu kullanarak enerji santrallerindeki problemlerin çözümü için bir önem sırası sağladığı görülmektedir. Gelecekte yapılacak araştırmalarda, diğer sayısız enerji sistemine benzer modeller önermek mümkündür. Ayrıca, diğer bazı çok kriterli karar verme yöntemleri çalışılabilir ve bu yöntemlerin karşılaştırılması etkili olabilir. Sonuç olarak, bu araştırmanın bulgularından gelen katkı, santral mühendisleri ve dolaylı olarak sahipleri için kabul edilebilir. Ek olarak, çalışmanın sonuçları s-CO_2 enerji santrali operasyonlarının güvenliğinin artmasına katkı sağlayabilir.

5.2 Perovskit Katalizörler ve Bulanık DEMATEL

Katalitik malzemeler hem doğada hem de endüstride çeşitli formlarda mevcuttur ve bunların hazırlanışları birçok olası hazırlık şemasına sahip çeşitli kimyasal protokolleri içerir. Ayrıca, herhangi bir katalizörün hazırlanması, birçoğu tam olarak bilinmeyen birkaç karmaşık işlem dizisini içerir. Bu nedenle, hazırlık detaylarındaki küçük değişiklikler, elde edilecek son katalizörün özelliklerinde gözle görülür değişikliklere neden olabilir. Tezin bu kısmındaki çalışmada, bulanık bir karar verme, deneme ve değerlendirme laboratuvarı (DEMATEL) yöntemi kullanarak hazırlık süreçlerinin neden-sonuç ilişkileri ortaya çıkarılmıştır. DEMATEL yöntemi, katalizörü neden-etki ilişki diyagramına göre hazırlarken karşılaşılan sorunları tespit etmek ve analiz etmek için kullanılır. Ek olarak, bulanık setler, karar vermede belirsizlikten ve DEMATEL uzmanlarının yorumlarından geçer. Sonuçlar incelendiğinde, homojen kaplamanın ve uygun kalsinasyon sıcaklığının belirlenmesinin nedenler açısından çok önemli olduğu görülmektedir. Ayrıca doğru molar yoğunlukların seçilmesinin ve kaplanacak

malzemenin fiziksel özelliklerinin nem ve sıcaklığa uygun hale getirilmesinin çok önemli olduğu görülmüştür. Çalışmadan elde edilen bulgular, uygun katalizör hazırlanmasına ve bu katalizörleri örneğin monolitlere kaplamaya katkıda bulunacaktır.

Bilindiği gibi katalizörler, bir kimyasal reaksiyonun hızını artıran veya yavaşlatan maddelerdir [35]. Belirli bir reaksiyonu katalize eden maddeyi bulmak için yapılacak ilk şey, bu reaksiyonu doğru bir şekilde hızlandıran doğru elementi seçmektir. Bu, doğrudan katalizörün verimliliğiyle ilgilidir ancak verimlilik ve seçicilik endüstride kullanılacak bir katalizör için yeterli değildir. Reaktördeki sıcaklık ve basınç koşullarına dayanamayan bir katalizör, belirtilen reaksiyon için uygun olmayacaktır. Endüstriyel süreçlerde katalizörün uygunluğu için genel olarak üç özellik düşünülmektedir. Bunlar aktivite, seçicilik ve kararlılıktır. Aktivite, bir katalizör varlığında bir veya daha fazla reaksiyonun ne kadar hızlı gerçekleştirildiğinin bir ölçüsüdür ve sıcaklık ile konsantrasyon aralıklarına bağlı olarak reaksiyon hızlarının ölçülmesine dayanır. Katalizörün kimyasal ve fiziksel yapısı, bileşimi, bileşenlerin dağılımı, katalizör yüzey alanı, sıcaklık ve dönüşüm etkinliği, seçiciliğini etkileyen faktörlerden bazılarıdır. Aktivite genellikle sıcaklık yükseltilerek artırılabilir. Ancak sıcaklığın çok fazla arttırılması katalizörün ömrünü kısaltacaktır veya istenmeyen reaksiyonlar meydana getirebilecektir [512]. Tüm bu bilgiler ışığında, amaca uygun katalizörü hazırlamak ve tüm işlem adımlarını katalizör hazırlama yöntem kurallarına uygun gerçekleştirmek için uygun elementi seçmek önemlidir. Farklı kimyasal reaksiyon amaçları için literatürde birçok katalizör hazırlama yöntemi vardır. Ayrıca bu katalizörlerin uygulama alanları, tasarımları, avantajları ve dezavantajları literatürde mevcuttur [513]. Katalizör hazırlamak için çeşitli yöntemler mevcuttur ve bu yöntemler birçok aşamadan oluşur. Bu aşamalar gerçekleştirilirken birçok makine, cihaz ve kimyasal kullanılır. Katalizörü hazırlama süreci hayati önem taşır. Kuşkusuz, hazırlanmış bir katalizörde bir sorunla karşılaşıldığında, bu, hazırlama işlemindeki bir sorunla büyük ölçüde ilişkilidir. Bu nedenle katalizör hazırlama işlemleri sırasında ortaya çıkabilecek sorunları ve bu sorunlar arasındaki ilişkileri ve katalizörü nasıl etkileyebileceklerini analiz etmek gerekmektedir. Böylesine karmaşık ve kapsamlı çok kriterli durumlarda konunun uzmanlarının tecrübesi

çok önemlidir. Böyle durumlarda bulanık DEMATEL yönteminin kullanılması çok faydalı olabilmektedir. DEMATEL yöntemi, katalizörü neden-etki ilişkisi diyagramına göre hazırlarken karşılaşılan sorunları belirleyip analiz etmeye imkân tanır. Benzer şekilde, bulanık kümeler DEMATEL uzmanlarının karar verme ve yorumlarındaki belirsizlikleri giderir. Bulanık DEMATEL yöntemi, literatürde hem mühendislik [488], [502] hem de sosyal bilimler [514], [515] ile ilgili çok anlamlı ve faydalı sonuçların elde edildiği birçok farklı konuya başarıyla uygulanmıştır. Bu bağlamda Serna vd. [516] etil asetat üretmek için bir kimyasal işlem yolunun değerlendirilmesi ve seçimi için analitik hiyerarşi süreci (AHP) ve DEMATEL yöntemlerini kullanarak bir çalışma yürütmüştür. Quader vd. [517], demir-çelik endüstrisinde karbondioksit tutma ve depolama kriterlerini değerlendirmek için 2 parçalı bir DEMATEL yöntemi kullanmışlardır. Yazdi vd. [498], bir açık deniz tesis platformunda olasılıklı güvenliği analiz etmek için yeni bir DEMATEL yöntemi kullanmışlardır. Wang vd. [497], gaz türbini sistemleri, yakıt hücresi sistemleri, fotovoltaik sistem ve içten yanmalı motor gibi enerji sistemlerinin sürdürülebilirlik önceliği için aralıklı DEMATEL ve aralıklı çok kriterli optimizasyon ve uzlaşma çözümü (VIKOR) kullanarak kapsamlı bir çerçeve geliştirmişlerdir. Francés-Chust vd. [518] basınç sensörlerinin optimum yerleşimini analiz etmek ve bulmak için DEMATEL yöntemini kullandı. Ren ve Toniolo [519], hidrojen üretim yollarının kriterlerinin ağırlıklarını belirlemek için DEMATEL yöntemini kullanmışlardır. Liang vd. [520], Çin'deki biyoyakıt endüstrisinin sürdürülebilir gelişimi için kritik başarı faktörlerini araştırmak ve aralarındaki neden-etki ilişkilerini belirlemek ve biyoyakıt endüstrisinin sürdürülebilir gelişimini teşvik etmek ve stratejik önlemler önermek için Çin'in biyoyakıt endüstrisinde DEMATEL metodolojisini uygulamışlardır. Jeong ve Ramírez-Gómez [521], biyokütle tesislerinin konumlarını belirlemek için bulanık DEMATEL yöntemini kullanmışlardır. Görüldüğü üzere bu yöntemler literatürde birçok farklı konuya başarıyla uygulanmıştır. Bu yöntemlerin katalizör hazırlanmasına uygulanabilmesi için, katalizör hazırlama işlemlerinin iyi bilinmesi gerekir. Literatürdeki katalizör hazırlama yöntemlerinden biri sol-jel işlemidir. Literatürde, sol-jel işlemi, farklı katalizör türleri için ayrıntılı olarak incelenmiştir [522]–[526]. Ayrıca, katalizör hazırlama yöntemleri de araştırılmıştır [527]–[530]. Bu çalışmalardan da

anlaşılacağı üzere katalizör hazırlanırken hassas terazi (kimyasal denge), pH metre, manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, vakumlu döner buharlaştırıcı, döner buharlaştırıcı vakum pompası ve kül fırını gibi pek çok ekipman çeşidi kullanılmaktadır. Tüm bu ekipmanın hassasiyeti ve kalibrasyonu, katalizörü hazırlarken sıklıkla karşılaşılan problemlerle yakından ilgilidir. Katalizör hazırlanırken sıkça karşılaşılan on beş önemli sorun gruplandırılmıştır. Bu problemlerin birbirleriyle olan ilişkileri, bulanık DEMATEL yöntemi kullanılarak bir neden etki diyagramı ile araştırılmıştır. Katalizörün hazırlanmasında birçok aşama vardır. Kimyasal amaç için uygun katalizörü seçmek yeterli değildir. Molar yoğunluk, pH, uygun hazırlama yöntemi, sıcaklık ve basınç gibi birçok detay doğru şekilde uygulanmalıdır. Aksi takdirde, elde edilen katalizör amaca uygun olmayacak ve muhtemelen çalışmayacaktır veya istenen performansı gerçekleştirmeyecektir. Böylece, tezin bu kısmında, katalizör hazırlama sürecinde meydana gelen önemli genel sorunlar tespit edilmiştir. Bu katalizörler çok yüksek hassasiyette hazırlandıkları ve genellikle çok yüksek sıcaklıklarda çalıştıkları için, hazırlama sırasındaki en ufak bir hata sonucu büyük ölçüde etkileyebilir. Bu yüzden katalizörün hazırlanmasında sıklıkla karşılaşılan sorunların ve hataların çok kriterli bir şekilde incelenmesi ve bu sorunların sebep-sonuç ilişkisinin bilinmesi gerekmektedir. Bu nedenle, aşağıdaki bölüm bu önemli konunun neden-etki ilişkisini sağlamak için bulanık kümeleri ve DEMATEL yöntemlerini analiz etmektedir. Bulanık DEMATEL yöntemi kullanılarak yapılan analiz ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

5.2.1 Bulanık DEMATEL ve Katalizör Hazırlanması

Bu bölüm, katalizör hazırlanırken karşılaşılan sorunları değerlendirmek için uygulanan bulanık DEMATEL yöntemini içerir. Genel bir değerlendirme ile belirlenen 15 kritik sorun tartışılmıştır.

Katalizörü hazırlarken herhangi bir özel amaç için uygun elementlerin seçilmesinin gerekli olduğu iyi bilinen bir gerçektir. Doğru elementlerin seçilmesinden sonra hangi molar konsantrasyonla karıştırılacağı katalitik aktivite ve performans açısından büyük önem taşımaktadır. Tüm karışım türlerinin hazırlama yöntemine ve kullanılan element türlerine göre ayarlanması gereken bir

pH değeri vardır. Bu işlemde kullanılan hammaddeler ve kimyasallar yeterli saflıkta olmalı ve saklama koşulları nem, sıcaklık ve kuruluk vb. açılardan uygun olmalıdır. Katalizör çözeltilerinin karıştırıldığı manyetik karıştırıcı ısıtıcı uygun hızda karıştırılmalıdır. Katalizör, monolit gibi bir madde üzerine kaplanacaksa, bu malzemenin fiziksel özelliklerinin kaplama için uygun olması gerekir.

5.2.1.1 Bulanık DEMATEL Yönteminin Uygulanması ve Sonuçları

Katalizör hazırlama sürecinde karşılaşılan kritik sorunlar Tablo 5.10'da verilmiş ve doktora derecesine sahip kimya mühendislerinden oluşan uzmanlardan bu 15 temel proses problemi arasındaki ilişkiyi anlamaları ve analiz etmeleri istenmiştir.

Tablo 5.10 Katalizörü hazırlarken karşılaşılan en yaygın sorunlar

C1	Katalizör için uygun bir element seçememe
C2	Molar yoğunlukların doğru seçilmemesi
C3	Eksik veya yanlış pH ayarı
C4	Hammaddenin uygun koşullarda depolanmaması veya yetersiz saflıkta olması
C5	Çözelti sıcaklığının doğru ayarlanmaması veya seçilememesi
C6	Çözeltiyi hazırlarken uygun olmayan karıştırma tipi, tekniği veya hızı
C7	Katalizör kaplanacaksa (örneğin bir monolite) kaplanacak malzemenin fiziksel özelliklerinin uygun olmaması (nemli, düşük sıcaklık vb.)
C8	Kaplama yönteminin uygun olmaması
C9	Kaplamanın homojen yapılamaması
C10	Kaplama sırasında sıcaklığın uygun olmaması
C11	Yanlış kurutma yöntemi ve sıcaklık
C12	Uygun olmayan kalsinasyon sıcaklığı
C13	Steril olmayan malzemelerin kullanımı
C14	Kullanılan cihazlarda kalibrasyon veya başka sorunların olması
C15	Yanlış veya uygun olmayan katalizör sentez yöntemi kullanılması

5.2.1.2 Katalizör Hazırlama Konusunda Uzmanların Belirlenmesi

Katalizör hazırlamak için gerekli olan elementlerin ham maddeleri oldukça pahalıdır. Uzun bir süreç zincirindeki herhangi bir arıza ve/veya hata, bunların işe yaramaz olmasına neden olabilir. Bu nedenle neredeyse günler süren bu süreci kalsinasyon işlemi ile birlikte yönetmek için çok detaylı bilgilere ihtiyaç vardır. Bu bilgiler konuyla ilgili uzmanların tecrübesi ile birleştirilirse sorunlar en aza indirilebilir. Nitekim bu çalışmada doktora derecesine sahip, farklı hazırlama yöntemleriyle farklı katalizör türlerini hazırlama konusunda uzman üç kimya mühendisinin görüşleri alınmıştır.

5.2.1.3 Katalizör Hazırlama Problemlerine Bulanık DEMATEL Uygulanması

Katalizör hazırlama sürecinde karşılaşılan kritik problemler Tablo 5.10'de verilmiş ve doktora derecesine sahip kimya mühendislerinden oluşan uzmanlardan bu 15 temel proses problemi arasındaki ilişkiyi anlamaları ve analiz etmeleri istenmiştir.

Daha sonra katalizör hazırlama konusunda deneyimli kimya mühendisleri, bulanık sözlü ölçek kullanılarak belirlenen 15 problem arasındaki ilişkiyi değerlendirmişlerdir. Buna göre Tablo 5.11, ilk doğrudan bulanık matrisi göstermektedir. Oluşturulan ilk doğrudan bulanık matrisi belirledikten sonra, sırasıyla 5.13-5.15 denklemlerinin yardımıyla normalize edilmiş bir doğrudan ilişkili bulanık matris elde edilir. Tablo 5.12 normalleştirilmiş ilk doğrudan ilişki bulanık matrisini göstermektedir. Ayrıca, toplam ilişki bulanık matrisi 5.16-5.20 denklemleri ile elde edilebilir. Ayrıca Tablo 5.13 toplam-ilişki bulanık matrisini göstermektedir. Son olarak, Tablo 5.14, T-matrisinin bulanıklaştırılmış eşik değerlerini göstermektedir; Tablo 5.15, $\tilde{r}_i, \tilde{c}_j$, $\tilde{r}_i + \tilde{c}_j$, $\tilde{r}_i - \tilde{c}_j$ bulanık değerleri göstermektedir. Eşitlik 5.21 ve 5.22 ile net sonuçlar elde edilmiş ve Tablo 5.16'da $\tilde{r}_i, \tilde{c}_j$, $\tilde{r}_i + \tilde{c}_j$, $\tilde{r}_i - \tilde{c}_j$'nin net değerleri sunulmuştur.

Tablo 5.11 Doğrudan bulanık matris

	C1	**C2**	**C3**	**…**	**C13**	**C14**	**C15**
C1	(0, 0, 0.25)	(0, 0.08, 0.33)	(0, 0, 0.25)	…	(0, 0, 0.25)	(0, 0, 0.25)	(0.67, 0.92, 1)
C2	(0, 0, 0.25)	(0, 0, 0.25)	(0, 0.17, 0.42)	…	(0.67, 0.92, 1)	(0, 0.08, 0.33)	(0.17, 0.42, 0.67)
C3	(0, 0.08, 0.33)	(0.67, 0.92, 1)	(0, 0, 0.25)	…	(0.67, 0.92, 1)	(0.58, 0.83, 0.92)	(0.67, 0.92, 1)
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
C13	(0, 0, 0.25)	(0, 0.17, 0.42)	(0, 0, 0.25)	…	(0, 0, 0.25)	(0, 0.08, 0.33)	(0, 0.08, 0.33)
C14	(0, 0, 0.25)	(0, 0, 0.25)	(0, 0.17, 0.42)	…	(0, 0.17, 0.42)	(0, 0, 0.25)	(0, 0.17, 0.42)
C15	(0.67, 0.92, 1)	(0.67, 0.92, 1)	(0.58, 0.83, 1)	…	(0, 0.08, 0.33)	(0, 0.08, 0.33)	(0, 0, 0.25)

Tablo 5.12 Normalleştirilmiş doğrudan ilişki bulanık matrisi

	C1	C2	C3	...	C13	C14	C15
C1	(0, 0, 0.02)	(0, 0.01, 0.03)	(0, 0, 0.02)	...	(0, 0, 0.02)	(0, 0, 0.02)	(0.06, 0.09, 0.10)
C2	(0, 0, 0.02)	(0, 0, 0.02)	(0, 0.02, 0.04)	...	(0.06, 0.09, 0.10)	(0, 0.01,0.03)	(0.02, 0.04, 0.06)
C3	(0, 0.01, 0.03)	(0.06, 0.09, 0.10)	(0, 0, 0.02)	...	(0.06, 0.09, 0.10)	(0.06, 0.08, 0.09)	(0.06, 0.09, 0.10)
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
C13	(0, 0, 0.02)	(0, 0.02, 0.04)	(0, 0, 0.02)	...	(0, 0, 0.02)	(0, 0.01, 0.03)	(0, 0.01, 0.03)
C14	(0, 0, 0.02)	(0, 0, 0.02)	(0, 0.02, 0.04)	...	(0, 0.02, 0.04)	(0, 0, 0.02)	(0, 0.02, 0.04)
C15	(0.06, 0.09, 0.10)	(0.06, 0.09, 0.10)	(0.06, 0.08, 0.10)	...	(0, 0.01, 0.03)	(0, 0.01, 0.03)	(0, 0, 0.02)

Tablo 5.13 Toplam-ilişki bulanık matrisi

	C1	C2	C3	...	C13	C14	C15
C1	(0, 0.01, 0.11)	(0.01, 0.02, 0.15)	(0, 0.01, 0.12)	...	(0, 0.01, 0.10)	(0, 0.01, 0.13)	(0.07, 0.10, 0.22)
C2	(0, 0.01, 0.13)	(0, 0.02, 0.16)	(0, 0.03, 0.15)	...	(0.06, 0.10, 0.19)	(0, 0.02, 0.16)	(0.02, 0.05, 0.21)
C3	(0.01, 0.02, 0.16)	(0.07, 0.12, 0.27)	(0, 0.02, 0.17)	...	(0.07, 0.11, 0.22)	(0.06, 0.10, 0.25)	(0.07, 0.12, 0.28)
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
C13	(0, 0.01, 0.11)	(0, 0.02, 0.15)	(0, 0.01, 0.11)	...	(0, 0, 0.01)	(0, 0.02, 0.13)	(0, 0.02, 0.15)
C14	(0, 0, 0.10)	(0, 0.01, 0.13)	(0, 0.02, 0.13)	...	(0, 0.02, 0.11)	(0, 0.01, 0.13)	(0, 0.03, 0.16)
C15	(0.07, 0.12, 0.29)	(0.08, 0.15, 0.36)	(0.07, 0.12, 0.31)	...	(0.01, 0.04, 0.21)	(0.02, 0.07, 0.28)	(0.03, 0.08, 0.31)

Tablo 5.14 T-matrisinin bulanıklaştırılmış eşik değerleri

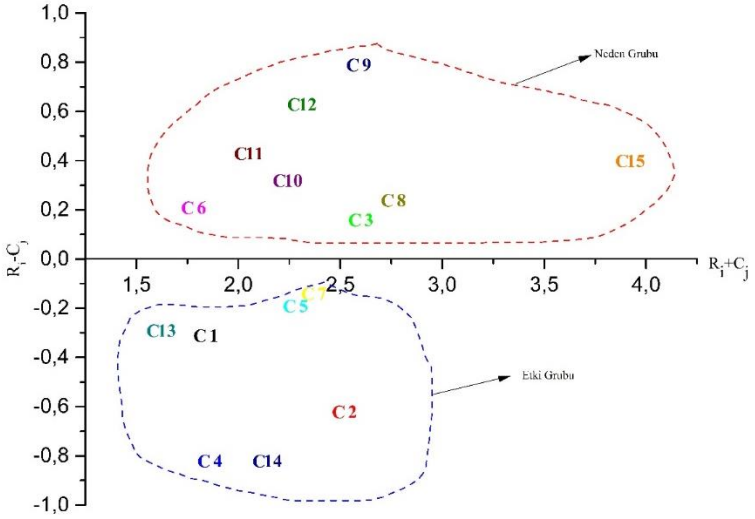
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15
C1	0.04	0.06	0.05	0.07	0.06	0.04	0.05	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.07
C2	0.05	0.06	0.06	0.12	0.05	0.04	0.06	0.06	0.05	0.06	0.06	0.04	0.12	0.06	0.07
C3	0.06	0.15	0.06	0.15	0.13	0.06	0.07	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	0.13	0.14	0.14
C4	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.05	0.04	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04	0.04
C5	0.06	0.10	0.06	0.09	0.06	0.07	0.06	0.06	0.05	0.05	0.04	0.04	0.05	0.14	0.13
C6	0.05	0.10	0.06	0.06	0.07	0.04	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.13	0.13
C7	0.05	0.12	0.11	0.11	0.10	0.04	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.04	0.07	0.07	0.08
C8	0.12	0.14	0.15	0.09	0.11	0.07	0.12	0.07	0.06	0.08	0.06	0.11	0.06	0.12	0.13
C9	0.08	0.15	0.11	0.11	0.12	0.09	0.13	0.16	0.07	0.13	0.09	0.11	0.07	0.12	0.13
C10	0.08	0.13	0.07	0.11	0.10	0.05	0.11	0.13	0.05	0.05	0.05	0.05	0.07	0.14	0.12
C11	0.10	0.11	0.08	0.07	0.07	0.05	0.11	0.13	0.08	0.05	0.05	0.05	0.06	0.13	0.12
C12	0.13	0.12	0.13	0.10	0.08	0.06	0.12	0.14	0.07	0.07	0.05	0.05	0.06	0.15	0.14
C13	0.04	0.06	0.04	0.06	0.04	0.03	0.04	0.06	0.04	0.05	0.04	0.03	0.03	0.05	0.05
C14	0.04	0.05	0.05	0.05	0.06	0.03	0.05	0.04	0.05	0.04	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04
C15	0.16	0.20	0.17	0.14	0.17	0.11	0.17	0.17	0.15	0.15	0.12	0.11	0.09	0.12	0.12

Tablo 5.15 $\tilde{r}_i, \tilde{c}_j, \tilde{r}_i + \tilde{c}_j, \tilde{r}_i - \tilde{c}_j$ bulanık değerleri

C1	(0.12, 0.32, 1.91)	(0.25, 0.57, 2.46)	(0.38, 0.88, 4.37)	(-2.34, -0.25, 1.65)
C2	(0.15, 0.47, 2.29)	(0.44, 0.99, 3.34)	(0.59, 1.46, 5.62)	(-3.18, -0.53, 1.85)
C3	(0.46, 0.85, 2.89)	(0.29, 0.69, 2.73)	(0.75, 1.54, 5.63)	(-2.28, 0.16, 2.60)
C4	(0, 0.10, 1.53)	(0.31, 0.80, 2.97)	(0.31, 0.90, 4.50)	(-2.97, -0.70, 1.23)
C5	(0.22, 0.56, 2.43)	(0.28, 0.71, 2.77)	(0.49, 1.27, 5.19)	(-2.55, -0.16, 2.15)
C6	(0.19, 0.52, 2.34)	(0.08, 0.32, 2.02)	(0.27, 0.84, 4.36)	(-1.83, 0.20, 2.26)
C7	(0.24, 0.58, 2.58)	(0.31, 0.72, 2.80)	(0.55, 1.30, 5.38)	(-2.55, -0.14, 2.27)
C8	(0.40, 0.95, 3.22)	(0.37, 0.73, 2.74)	(0.77, 1.68, 5.95)	(-2.34, 0.22, 2.84)
C9	(0.44, 1.09, 3.60)	(0.15, 0.43, 2.18)	(0.59, 1.52, 5.78)	(-1.75, 0.66, 3.45)
C10	(0.31, 0.72, 2.85)	(0.17, 0.48, 2.27)	(0.49, 1.20, 5.12)	(-1.95, 0.24, 2.68)
C11	(0.30, 0.71, 2.76)	(0.09, 0.33, 2.04)	(0.39, 1.04, 4.80)	(-1.74, 0.38, 2.66)
C12	(0.38, 0.90, 3.17)	(0.13, 0.36, 2.07)	(0.51, 1.26, 5.24)	(-1.68, 0.55, 3.04)
C13	(0.04, 0.21, 1.79)	(0.20, 0.48, 2.23)	(0.23, 0.69, 4.02)	(-2.19, -0.26, 1.59)
C14	(0.04, 0.21, 1.78)	(0.47, 0.93, 3.09)	(0.51, 1.14, 4.87)	(-3.04, -0.72, 1.31)
C15	(0.78, 1.51, 4.23)	(0.54, 1.15, 3.64)	(1.31, 2.66, 7.86)	(-2.86, 0.36, 3.69)

Tablo 5.16 $\tilde{r}_i, \tilde{c}_j, \tilde{r}_i + \tilde{c}_j, \tilde{r}_i - \tilde{c}_j$'nin net değerleri

	$\tilde{r}_i$	$\tilde{c}_j$	$\tilde{r}_i + \tilde{c}_j$	$\tilde{r}_i - \tilde{c}_j$
C1	0.78	1.09	1.88	-0.31
C2	0.97	1.59	2.56	-0.62
C3	1.40	1.24	2.64	0.16
C4	0.54	1.36	1.90	-0.82
C5	1.07	1.25	2.32	-0.19
C6	1.02	0.81	1.82	0.21
C7	1.14	1.28	2.41	-0.14
C8	1.52	1.28	2.80	0.24
C9	1.71	0.92	2.63	0.79
C10	1.30	0.97	2.27	0.32
C11	1.25	0.82	2.08	0.43
C12	1.48	0.85	2.34	0.63
C13	0.68	0.97	1.65	-0.29
C14	0.68	1.50	2.17	-0.82
C15	2.17	1.78	3.95	0.40



Şekil 5.7 Katalizör hazırlama problemlerinin neden-etki diyagramı

5.2.2 Katalizör Hazırlama Problemlerinin Bulguları ve Yorumları

Yukarıdaki denklem hesaplamaları sonucunda Şekil 5.7, belirlenen problemleri uzman kimya mühendislerinin yorumlarına göre neden-etki faktörleri olarak iki farklı gruba ayırmıştır. Teorik olarak Ri-Cj değeri negatif olan kriterlerin diğer kriterlere göre daha fazla etkilendiği bilinmektedir. Bu kriterlerin görece daha düşük önceliğe sahip olduğu kabul edilir. Ri + Cj, bir kriterin diğerleriyle olan ilişkisine atıfta bulunur ve diğerinden nispeten daha yüksek bir öneme sahip olarak yorumlanmalıdır. Bu sayede katalizör hazırlama ve kaplama işlemleri sırasında kullanılan sol-jel yönteminde sıklıkla karşılaşılan sorunlar analiz edilmiştir.

5.2.2.1 Neden Faktörleri

Katalizörü hazırlarken ve örneğin monolitlere kaplarken en yaygın ortaya çıkan sorunları değerlendirmek için nedensel faktörlere odaklanmak oldukça önemlidir. Yukarıdaki Şekil 5.7 incelendiğinde C1'den C15'e kadar olan problemlerin iki gruba ayrıldığı görülmektedir. Neden grubunda, C9 (Kaplamanın homojen yapılamaması) tüm neden faktörleri arasında en yüksek ri-cj değerine (0.79) sahiptir. Bu da C9'un nedensel olarak çok etkili olduğunu ve daha önce birçok sorunun sonucu olarak ortaya çıktığını göstermektedir. C12, ri-cj değeri (0.63) (Uygun olmayan kalsinasyon sıcaklığı), C11, ri-cj değeri (0.43) (Yanlış kurutma yöntemi ve sıcaklığı), C15 ise ri-cj değeri (0.40) (Yanlış veya uygun olmayan katalizör sentezi yöntemi kullanılarak) ve C10 ri-cj değeri (0.32) (Kaplama yapılırken sıcaklık uygun değildir) problemleri bu sırayı takip etmiştir. Aslında, C11 ve bundan böyle diğer neden faktörlerinin, tüm katalizör hazırlama ve kaplama işlemleri üzerinde nispeten ılımlı bir etkiye sahip olduğu görülmektedir.

5.2.2.2 Etki Faktörleri

Bilindiği gibi önemli etki faktörleri tüm problem grubundaki diğer faktörlerden kolaylıkla etkilenebilmektedir. Katalizörün hazırlanması ve bu hazırlanmış katalizörü, örneğin bir monolite kaplamanın verimini, reaktivitesini ve performansını ciddi şekilde etkileyecek etki faktörlerinin (problemlerinin) analiz edilmesi yine de gerekli olabilir. Şekil 5.7 neden-etki ilişkisi diyagramına göre, C2'deki (Molar yoğunlukların doğru seçilememesi) tüm etki faktörleri arasında en

yüksek ri + cj değerine (2.56) sahiptir. Uzmanların ortak görüşü, uygun olmayan molar konsantrasyonlara sahip katalizörler hazırlanırsa, bunun tüm süreci etkileyebileceğini ve belki de hiçbir faydası olmayan bir katalizörün sentezleneceğini göstermektedir. Ayrıca, C7 (Katalizör kaplanacaksa (örneğin bir monolite), kaplanacak malzemenin fiziksel özellikleri uygun değildir (nem, düşük sıcaklık, vb.)) ve C5 (Çözelti sıcaklığının doğru ayarlanmaması veya seçilememesi) etki faktörleri olarak tüm süreç üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Ayrıca C14 (Kullanılan cihazların kalibrasyon veya başka sorunlarının olması) ve C4 (Hammaddenin uygun koşullarda saklanamaması veya yetersiz saflıkta olması) sistemi etkileyen sorunlar açısından sırasıyla dördüncü ve beşinci sırada yer almaktadır. Tüm bu sorunlar ve çözüm önerileri aşağıdaki bölümde verilmektedir.

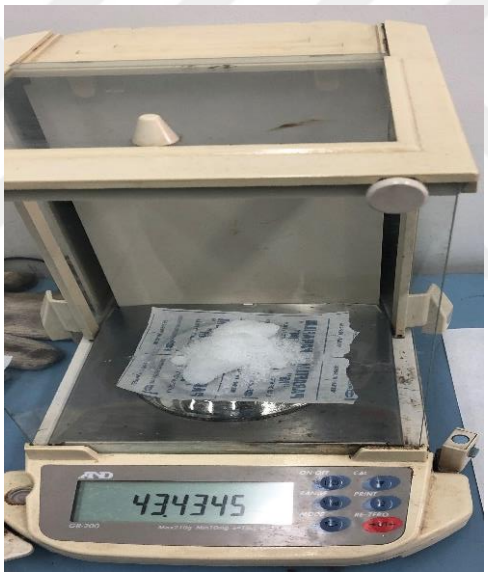
5.2.3 Katalizör Hazırlama Sorunlarını Önlemek İçin Öneriler

Metanın katalitik yanmasında, sol-jel yöntemi kullanılarak perovskit yapısında katalizör sentezinin aşamaları anlatılmış ve 15 yaygın problem ve çözüm önerileri yukarıda belirtilmiştir. İyi bir literatür taraması ile metanın katalitik yanmasında hangi elementlerin iyi performans gösterdiği anlaşılabilir. Şekil 5.8'de, bu amaç için tamamen uygun olan üç element gösterilmiştir.



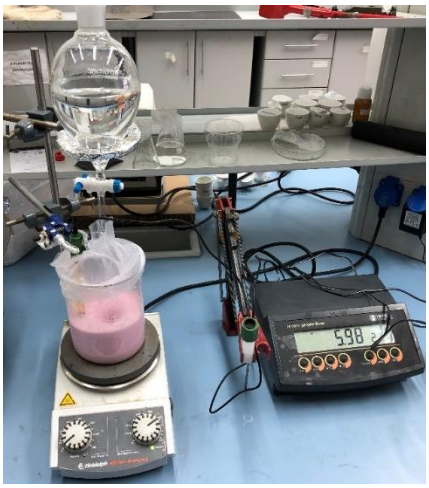
Şekil 5.8 Kobalt (sol), lantan (orta) ve seryum (sağ) elementleri

Bu kimyasal elementler incelendiğinde kobaltın >%99, lantan'ın %99.99 ve seryum'un %99 saflıklara sahip oldukları görülecektir. Elementlerin saflığı, üretilen katalizörün katalitik aktivitesinin doğru orantılı bir fonksiyonudur. Bu nedenle, mümkün olduğunca yüksek saflıkta elementler seçilmelidir. Fakat yüksek saflıkta element seçilince de maliyetin arttığı unutulmamalıdır. Doğru katalizör seçildikten sonra çözeltinin molaritesi belirlenmeli ve uygun hesaplamalar yapılarak çözeltiye konacak elementlerin miktarları belirlenmelidir. Kullanılacak katalizör elemanları, su, asitler, vb. aşağıda Şekil 5.9'da gösterildiği gibi hassas bir terazi ile doğru bir şekilde tartılmalıdır. Tutarlılık için tüm işlemlerin aynı ölçekte yapılması, terazinin kalibrasyonu sağlanmalı, terazi kapakları açılıp kapanırken klimalar gibi havanın yoğunluğunu değiştirebilecek makinelerin kapatılması ve aynı standartta tüm tartımların yapılması gerekmektedir.



Şekil 5.9 Elementleri tartan hassas terazi

Katalizör elementleri çözüldüğünde çok kuvvetli bir asit formundaki pH değerleri çoğunlukla 0-1 arasındadır. pH değerinin arttırılması için toz amonyum karbonat su içinde çözülür, ardından süzülür ve yavaşça çözeltiye eklenir ve çözelti, manyetik bir karıştırıcı ısıtıcıda uygun bir devir/dakikada karıştırılır. Amonyum karbonat ekleme oranını, çözeltinin karıştırma hızını, çözeltinin sıcaklığını ve sabit pH kontrolünü kontrol etmek katalizör çözeltisi açısından çok önemlidir (Şekil 5.10).



Şekil 5.10 Amonyum karbonat ile çözeltinin pH'ının ayarlanması

Çözelti uygun bir pH'a ayarlandığında (bu elementler için genellikle pH 6-8 arasında), çözelti uzun bir süre, bazen yaklaşık 24 saat tekrar karıştırılır. pH ayarlandıktan sonra, su banyosunda karıştırmaya devam edilir. Sıcaklığın her zaman aynı ve sabit olmasına dikkat etmek gerekir, aksi takdirde çözelti zarar görebilir. Çözelti hazırlandıktan sonra, örneğin bir monolit kaplanacaksa, monolit hassas teraziler üzerinde tartılır ve değeri not edilir. Nemden arındırılması için kaplanacak monolitlerin ısıtılması tavsiye edilir. Kaplama yöntemine göre monolitler gözeneklerin tıkanmamasına dikkat edilerek kaplanır. Kaplama yönteminin süreçleri adım adım takip edilir. Kaplamadan sonra monolitler önce etüvde kimi zaman 12 saat boyunca bekletilir. İçerisindeki su ve nem açıkça uzaklaştırılır. Daha sonra kalsinasyon fırınına (Şekil 5.11) kalsinasyon sıcaklığına kadar ısıtılır. Bu kalsinasyon sıcaklığı 650-900 °C arasında değişebilir ve yaklaşık 5 saat sürebilir. Kalsinasyon sıcaklığının katalizör üzerinde önemli bir etkisi olduğu unutulmamalıdır. Bunun nedeni kalsinasyonda nitrat yapılarının uzaklaştırılmasıdır.



Şekil 5.11 Katalizör kalsinasyon fırını

Seramik kaptaki kalsinasyon fırınına yerleştirilen malzemelere de (örn. Monolitler) dikkat etmek gerekir. Çünkü malzeme yüksek sıcaklıktan zarar görmüşse (örneğin kırılırsa, çatlarsa) zarar görmüş kısmı kaybetmemek önemlidir çünkü kaplama miktarı çoğunlukla ağırlık farkı yöntemi ile belirlenir. Eğer parça kırılırsa büyük olasılıkla yanıltıcı bilgi verir.

5.2.4 Katalizör Hazırlamada Bulanık DEMATEL Sonuçları

Normal bir katalizör tasarımı, birbiriyle yakından ilişkili üç ilkeyle yönetilir: Katalizörün hazırlanması, karakterizasyonu ve katalitik aktivitesi. Katalizör hazırlama, hazırlama tekniğine bağlı olarak değişmekle birlikte, genellikle birçok işlem aşamasından oluşur. Bu adımların her biri, katalizörün reaktivitesi üzerinde önemli etkilere sahiptir. Ayrıca katalizör hazırlanırken birçok kimyasal malzeme, cihaz ve ekipman kullanılmaktadır. Bu nedenle, katalizör hazırlama aşamalarında karşılaşılan sorunlar, katalizörün verimliliğini doğrudan etkiler. Bu bağlamda katalizörü hazırlarken ortaya çıkan sorunları bilmek, bu sorunların birbirleriyle olan karmaşık ilişkilerini anlamak, konuyla ilgili deneyimli bilim adamlarının görüşlerini harmanlamak oldukça önemlidir. Tez çalışmasının bu kısmında, çok kriterli, karmaşık ve bulanık bir problem olan katalizör hazırlama problemleri,

bulanık DEMATEL metodu ile neden-etki ilişkisi bağlamında incelenmiştir. Çalışma sonuçları şu şekilde özetlenebilir:

- Katalizörü hazırlamadan önce kapsamlı bir literatür araştırması yapmak gerekir. Amaca uygun elementlerin ve yöntemlerin belirlenmesi hayati önem taşımaktadır.
- Katalizör hazırlama aşamalarındaki teknik detayların çok hassas ve doğru bir şekilde gerçekleştirilmesi gerekmektedir. (pH, sıcaklık, basınç, nem, saflık vb.)
- Solüsyon hazırlandıktan sonra teknik detaylara azami özen gösterilmeli, makineler kalibre edilmeli, kalsinasyon sıcaklığı doğru seçilmeli ve steril malzemeler kullanılmalıdır.

Katalizör hazırlama hususunda tek bir adımın etkisi çoğunlukla bilinmektedir. Örneğin kalsinasyon sıcaklığını artırmanın etkisi bilinmektedir. Bununla birlikte, aynı anda birçok parametrenin değiştirilmesinin nasıl etkileyeceği tam olarak bilinmemektedir. Bu nedenle bu tür çok kriterli problemlerde bulanık mantık ve yapay zekâ gibi konuların kullanımının yaygınlaşacağını öngörmekteyiz.

6
SONUÇ VE ÖNERİLER

Kimyasal reaksiyonların kontrol edilebilmesi için dört özellik ile ilgili bilgiye ihtiyaç duyulur. Bunlar: sıcaklık, basınç, konsantrasyon ve etkileşim süresidir. Proses sonucunda istenilen türde bir ürün ve/veya sonuç elde edilebilmesi için genellikle endüstriyel reaksiyonlar yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleşmektedir. Ama bu durum enerji yoğunluğu yüksek reaksiyon olduğu için koroziftir ve malzemeye zarar vermektedir. Malzemenin özellikleri sebebiyle ısıl kısıtlamalar dolayısıyla da verim kısıtlaması mevcuttur. Bu sebeple, geleneksel yöntemlerle gerçekleştirilen yanma reaksiyonlarında hem çok yüksek sıcaklıklara ihtiyaç vardır hem de bu yüksek sıcaklıklar sebebiyle başta NOx olmak üzere birçok emisyon salımı gerçekleşmektedir. Bu bilgiler ışığında düşünüldüğünde, denizaltıların stratejik özelliklerini koruyabilmesi için su yüzeyine çıkmaması dolayısıyla da havadan bağımsız tahrik gerçekleştirmesi gerekmektedir. Ayrıca, ticari gemilerin veya balıkçı teknelerinin atmosferi çeşitli emisyonlarla kirletmemesi düşünüldüğünde mevcut güç ihtiyacını karşıladıkları makinelerin değişmesi veya bazı modifikasyonlara gidilmesi gerekir. Tüm bu kısıtlamaları ortadan kaldırmak katalitik yanma ile büyük ölçüde mümkün hale gelebilir. Zira reaksiyon hızını hızlandıran maddeler olan katalizörlerin kullanımı düşük sıcaklık ve basınçta reaksiyonların gerçekleşmesine imkân verir. Ayrıca dolgulu ve akışkanlaştırılmış katalizör yataklarında gelişmiş temas yöntemleri sürekli akış koşullarında daha yüksek verimlilikle çalışılabilmesini mümkün hale getirmektedir.

Tüm bu hususların araştırılabilmesi için bu tezde deneysel olarak metanın perovskit katalizörler ile katalitik yanması çalışılmıştır. Bunun için detaylı bir literatür araştırması yapılmış ve metanın katalitik yanmasında etkili olabilecek ucuz, efektif katalizörler lantan, seryum ve kobalt olarak belirlenmiştir. Bu elementler kullanılarak sol-jel sitrat yöntemi kullanılarak 6 farklı katalizör hazırlanmış, kordiyerit monolite kaplanmıştır. Hazırlanan altıncı katalizör, beşinci katalizöre eser miktarda platinyum eklenmesiyle elde edilmiştir. Katalizörlerin hazırlanmasında pH 8 olarak belirlenmiş ve kalsinasyon sıcaklığına 800 °C olarak karar verilmiştir. Hazırlanan katalizörlerde kullanılan elementlerin etkisi ve farklı

bileşimlerin katalizör özellikleri ve aktifliklerine olan etkisi incelenmiştir. Tüm bunlar, denizaltılarda havadan bağımsız tahrik sistemi için alternatif bir güç sistemi olan süperkritik karbondioksit güç sisteminin katalitik yanma odası olabilmesine yönelik olarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, katalizörlerin hazırlanmasında kullanılan elementlerin arttırılması veya değiştirilmesiyle katalitik reaktörlerin gemi veya dizel motor kaynaklı emisyonların giderilmesinde de kullanılabileceği öngörülmüştür.

Bu tez çalışmasında sırasıyla detaylı bir literatür araştırması yapılmış, ardından perovskit yapıda 6 farklı katalizör hazırlanarak kordiyerit esaslı monolite kaplanmıştır. Kaplama sonrasında elde edilen monolitik katalizörler SEM-EDS, XRD, BET, TG-DTA gibi analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Katalizörlerin, sıcaklık programlı indirgeme (TPR) deneyleri gerçekleştirilmiştir ve optimum indirgeme sıcaklıkları tespit edilmiştir. Karakterize edilen katalizörlerin mikro reaktör deney düzeneğinde farklı sıcaklıklarda ve farklı metan debilerinde katalitik yanmaları gerçekleştirilmiştir. Tüm bu farklı şartlarda ortaya çıkan reaksiyon sonu ürünlerin sıcaklığa bağlı değişimleri elde edilmiştir. Farklı metan debilerinde en etkili katalizörler karşılaştırmalı olarak tespit edilmiştir. Son olarak da labaratuvar ölçekli katalitik yanma odalı deneysel bir süperkritik karbondioksit güç çevriminin ve katalizör hazırlama prosesinin en sık karşılaşılan problemleri bulanık DEMATEL yöntemi ile incelenmiştir.

Bu tez çalışmasının bazı sonuçları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- SEM görüntüleri 5000 kata kadar büyütülüp incelendiğinde, çok gözeneğin olduğu ve küçük tanecik boyutlu olan katalizörlerin kordiyerit monolit içerisinde köşelerde biriktiği diğer tüm kanal boşluklarında homojen olduğu anlaşılmıştır.
- EDS yapılırken numune üzerinde daha koyu, boşluklu ve sıkı yerler esas alınarak üç farklı nokta analizi gerçekleştirilmiştir. Tüm katalizörlere yapılan bu analizlerde ana faz olarak kordiyerit yapısı (O, Al, Si, Mg) elementleri şiddetli pik vermiş, ilgili katalizöre ait elementler ise daha düşük piklerde ve her noktada farklı olduğu görülmüştür. Fakat yapılan elementel haritalandırma analizinde de katalizörlerin kaplanmasının

homojen olduğu anlaşılmış ve noktasal farklılıkların çok düşük olduğu teyit edilmiştir.

- XRD analiz sonuçlarında beklendiği gibi şiddetli pikler kordiyerit monolit malzemeye ait şekilde Al-Mg-Si-O gibi içeriklerden oluşmuştur. Monolitin üretici firmasının belirttiği içeriğe büyük ölçüde uyum gözlenmiştir. Ayrıca katalizör içeriklerine uygun olarak $AlLaO_3$, $CoLaO_3$, $CoLaO_{2.934}$, $AlCeO_3$, $Co_3La_3O_8$, $CoO_2Pt_{0.333}$ yapıları tespit edilmiştir. Seryum fazının katalitik aktiviteyi etkilediği ve seryum oksit içeren katalizörlerde daha yüksek oksijen hareketliliği ve boşluğu olduğu düşünülmüştür.
- BET analiz sonuçları incelendiğinde, V1 (LaCe) ve V2 (LaCo) katalizörlerinde lantan elementinin ortak olması sebebiyle lantanın yanına seryumun eklenmesi kobalta göre yüzey alanını daha çok arttırmıştır. V1 (LaCe) ve V3 (CoCe) incelendiğinde ise, seryumun ortak element olduğu ve seryumun yanına lantan yerine kobalt eklenmesinin yüzey olanını göreceli olarak daha fazla yükselttiği belirlenmiştir. V2 (LaCo) ve V3 (CoCe) birlikte incelendiğinde kobalt elementinin ortak olduğu ve kobaltın yanına seryum eklenmesinin yüzey alanını lantana göre daha çok arttırdığı belirlenmiştir. Tüm bu durumda seryum elementinin yüzey alanını artırıcı etkisi olduğu anlaşılmıştır. En düşük yüzey alanı 1.2185 m^2/g ile V5 ($La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) katalizöründe, en yüksek yüzey alanı ise 2.4742 m^2/g ile V3 (CoCe) katalizöründe tespit edilmiştir. Toplam yüzey alanının fazla olması ile metanın katalitik dönüşüm miktarı arasında kuvvetli bir ilişki vardır fakat bu yüzey alanı dönüşümde etkili elementlerden kaynaklı olmalıdır. Kısacası, katalizörün bileşimi yüzey alanını, yüzey alanı da metan dönüşümünü etkilemektedir.
- TG-DTA analizine göre karşılaştırmalı olarak $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ ile Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörlerinde biriken karbon miktarları tespit edilmiş ve biriken karbon miktarlarının katalizörün aktifliğini negatif etkilemeyecek kadar az olduğu görülmüştür.
- Yapılan sıcaklık programlı indirgeme (TPR) deneyleri sonucunda, LaCe katalizörünün 400 °C'de, LaCo katalizörünün 510 °C'de, CoCe katalizörünün 420 °C'de, $LaCe_{0.5}Co_{0.5}$ katalizörünün 520 °C'de, $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$

katalizörünün 410 °C'de Pt- $La_{0.5}Ce_{0.5}Co$ katalizörünün 450 °C'de indirgenmesine karar verilmiş ve bu sıcaklıklarda %5 hidrojen ile katalizörler indirgenmiştir.

- %2 metan düşük debi şartında, 400 °C'den 600 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda platinyum eklenmiş katalizörün (Pt-$La_{0.5}Ce_{0.5}Co$) en yüksek performansı sergilediği görülmüştür. 600 °C'de V1, V2, V3, V4, V5, indirgenmemiş V5 ve V6 katalizörlerinin metan dönüşümleri sırasıyla %40.73696, %40.97088, %44.14331, %46.00424, %56.00324, %52.17865 ve %56.84674 şeklindedir. 600 °C'de en yüksek dönüşüm V6'da olmuşken en düşük dönüşüm V1 katalizöründe gerçekleşmiştir. 750 °C, 800 °C ve 850 °C sıcaklıklarda en yüksek dönüşüm önce V4 katalizöründe sonra V6 katalizöründe gerçekleşmiştir ve bunun sebebinin sıcaklıkla birlikte V4 katalizöründe daha fazla lantan elementinin olması şeklinde düşünülmüştür. V6 katalizörünün 750 °C, 800 °C ve 850 °C'de daha düşük metan dönüşümü sergilemesinin platinyum miktarının çok az olması sebebiyle olabileceği ve platinyum miktarının arttılmasıyla tüm sıcaklıklarda V6 katalizörünün daha yüksek performans sergileyebileceği öngörülmüştür. 800 °C'de V1, V2, V3, V4, V5, indirgenmemiş V5 ve V6 katalizörlerinin metan dönüşümleri sırasıyla %91.83151, %92.04503, %88.66027, %97.29495, %94.9253, %94.80585 ve %96.5933 şeklindedir.
- %2 metan yüksek debi şartında, platinyum eklenmiş katalizörün özellikle düşük sıcaklıklarda (600 °C'ye kadar) tüm katalizörlerden daha yüksek performans sergilediği görülmüştür. İndirgenmemiş V5 katalizörünün deneyleri sadece 550-850 °C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmiştir. 850 °C sıcaklığı dışında neredeyse diğer tüm sıcaklıklarda indirgenmemiş V5 katalizörünün düşük metan dönüşümü sergilediği görülmüştür. İndirgemenin metan dönüşüm performansı üzerinde önemli bir etkisi olduğu anlaşılmıştır. 650 °C ile 850 °C sıcaklıkları arasında V4 katalizörü en yüksek performansı sergilemiştir. 650 °C'de V1, V2, V3, V4, indirgenmemiş V5 ve V6 katalizörlerinin metan dönüşümleri sırasıyla, %49.84248, %51.40433, %52.7199, %60.79185, %44.00805, %59.54101

şeklinde gerçekleşmiştir. V4 katalizörü platinyum eklenmiş olan V6 katalizöründen sadece %1 daha fazla metan dönüşümü gerçekleştirmiştir.

- %4 metan düşük debi şartında katalizörlerin performans karşılaştırması gösterilmiştir. Platinyum eklenmiş katalizör tıpkı diğer debilerde olduğu gibi, 650 °C sıcaklığa kadar diğer tüm katalizörlerden daha yüksek performans sergilemiştir. İndirgenmemiş V5 katalizörü 600-650-700 °C sıcaklıklarında en düşük performansı sergilemiştir. 750 °C sıcaklıkta V1, V2, V3, V4, indirgenmemiş V5 ve V6 katalizörlerinin metan dönüşümleri sırasıyla, %87.07, %86.756, %85.72, %94.67, %86.751, %92.08 şeklinde gerçekleşmiştir. V1, V2, V3 ve indirgenmemiş V5 katalizörlerinin metan dönüşüm performansları birbirlerine oldukça yakındır.
- Katalizörlerin yanma sonu ürünleri %2 metan düşük debi şartında incelendiğinde, LaCe katalizörü dışındaki diğer tüm katalizörlerde hidrojen dekompozisyonunun yok denecek kadar az olduğu görülmüştür. LaCe katalizöründe de 600 °C'de maksimum %0.27829 hidrojen dekompozisyonu gerçekleşmiştir. Karbonmonoksit, V6 katalizöründe 500 °C'de %0.00876 oluşmuş bunun dışında hiçbir sıcaklıkta ve hiçbir katalizörde oluşmamıştır. Metan dönüşümü yüksek olan katalizörlerde karbondioksit oluşumu da yüksek olur. Karbondioksit oluşumu da metan dönüşümü yüksek olan katalizörlerle uyum içerisindedir. Benzer şekilde, metan dönüşümü yüksek olan katalizör oksijeni daha fazla tüketeceği için sıcaklık arttıkça oksijen miktarındaki azalma performansı yüksek katalizörlerde daha fazla olmuştur.
- Denizaltılarda katalitik yanma odalı güç sistemi, gemilerde ve dizel motorlarda SCR sisteminde kullanılacak katalizörlerin sol-jel sistemiyle hazırlanabileceği ve emisyonları gidermek için kullanılabileceği ön görülmüştür.
- Bulanık DEMATEL yönteminin faydalı olduğu, katalizör hazırlama aşamalarındaki pH, sıcaklık, basınç, nem, saflık gibi teknik detayların ayarlanmasının çok hassas ve doğru bir şekilde gerçekleştirilmesi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. Kullanılan makinelerin ve cihazların kalibre edilmesi

gerektiği, kalsinasyon sıcaklığının doğru seçilmesi ve steril malzemeler kullanılması gerektiği sonuçlarına varılmıştır.

Bundan sonraki çalışmalarda; aynı elementlerle ama farklı bileşimlerde veya farklı elementler ile farklı katalizörler hazırlanarak performans analizleri gerçekleştirilebilir. Katalizör hazırlama yöntemi değiştirilerek diğer yöntemlerin etkinliği araştırılabilir. Katalizör hazırlarken karar verilen pH değeri, kalsinasyon sıcaklığı, solüsyonu karıştırma hızı ve süresi, kalsinasyon süresi, etüv sıcaklığı ve etüv süresi gibi değerler değiştirilerek değişimler incelenebilir. Aynı katalizörlerin toz haliyle performans deneyleri yapılabilir. Zirkonyum gibi farklı destek malzemeleri denenebilir. Farklı cpsi'ye sahip, farklı kanal geometrisindeki (üçgen, daire, altıgen) monolitler kullanılarak testler tekrarlanabilir. Seryum miktarı değiştirilerek La, Ce, Co katalizörleri elde edilerek performans testleri tekrarlanabilir. Katalizörlerin düşük sıcaklıklarda daha yüksek performans sergilemesi için eklenen Pt değeri arttırılabilir. Pt ile birlikte Pd ve Rh eklenebilir. SEM analizleri yapılmadan önce numunelerin demanyetize edilmesi daha net görüntüler elde edilmesi konusunda faydalı olabilir. SEM görüntülerinde dikkat çeken bazı aglomerasyonların nedenleri araştırılabilir. Denizaltılar düşünülerek reaktör sistemine uygun bir soğutma sistemi tasarlanarak saf metan saf oksijen ile katalitik olarak yakılabilir. Farklı akış hızları denenerek katalizörün en yüksek performans sergilediği optimum akış hızı belirlenebilir. Bir dizel motorunda egzoz manifolduna monolitik katalizör koyularak testler yapılabilir.

KAYNAKÇA

[1] S. Lee, *Methane and its Derivatives*, c. 70. Crc Press, 1996.

[2] H. Herzog ve D. Golomb, "Carbon capture and storage from fossil fuel use", *Encycl. Energy*, c. 1, sy 6562, ss. 277-287, 2004.

[3] X. Li *vd.*, "Enhanced catalytic performance for methane combustion of 3DOM CoFe 2 O 4 by co-loading MnO x and Pd–Pt alloy nanoparticles", *Appl. Surf. Sci.*, c. 403, ss. 590-600, May. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.01.237.

[4] F. F. Tao *vd.*, "Understanding complete oxidation of methane on spinel oxides at a molecular level", *Nat. Commun.*, c. 6, s. 7798, 2015.

[5] M. Anderson, K. Salo, ve E. Fridell, "Particle- and Gaseous Emissions from an LNG Powered Ship", *Environ. Sci. Technol.*, c. 49, sy 20, ss. 12568-12575, Eki. 2015, doi: 10.1021/acs.est.5b02678.

[6] M. Grubb, C. Vrolijk, ve D. Brack, *The Kyoto Protocol: a guide and assessment*. Royal Institute of International Affairs Energy and Environmental Programme., 1997.

[7] T. M. Gür, "Comprehensive review of methane conversion in solid oxide fuel cells: Prospects for efficient electricity generation from natural gas", *Prog. Energy Combust. Sci.*, c. 54, ss. 1-64, May. 2016, doi: 10.1016/j.pecs.2015.10.004.

[8] J. H. Lee ve D. L. Trimm, "Catalytic combustion of methane", *Fuel Process. Technol.*, c. 42, sy 2-3, ss. 339-359, Nis. 1995, doi: 10.1016/0378-3820(94)00091-7.

[9] L. Smith, H. Karim, M. Castaldi, S. Etemad, ve W. Pfefferle, "Rich-catalytic lean-burn combustion for fuel-flexible operation with ultra low emissions", *Catal. Today*, c. 117, sy 4, ss. 438-446, 2006.

[10] E. Campagnoli *vd.*, "$La_{1-x}A'_xCo_{1-y}Fe_yO$ $O_{3\pm\delta}$ (A′= Ce, Sr) catalysts for the flameless combustion of methane", *J. Mater. Sci.*, c. 41, sy 15, ss. 4713-4719, 2006.

[11] D. Ciuparu, M. R. Lyubovsky, E. Altman, L. D. Pfefferle, ve A. Datye, "Catalytic Combustion of Methane over Palladium-Based Catalysts", *Catal. Rev.*, c. 44, sy 4, ss. 593-649, Ara. 2002, doi: 10.1081/CR-120015482.

[12] S. Eriksson *vd.*, "Fuel-rich catalytic combustion of methane in zero emissions power generation processes", *Catal. Today*, c. 117, sy 4, ss. 447-453, Eki. 2006, doi: 10.1016/j.cattod.2006.06.010.

[13] W. Tang *vd.*, "Design and synthesis of porous non-noble metal oxides for catalytic removal of VOCs", *Sci. China Chem.*, c. 58, sy 9, ss. 1359-1366, 2015.

[14] T.-Y. Li, S.-J. Chiang, B.-J. Liaw, ve Y.-Z. Chen, "Catalytic oxidation of benzene over CuO/Ce1−xMnxO2 catalysts", *Appl. Catal. B Environ.*, c. 103, sy 1-2, ss. 143-148, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2011.01.020.

[15] M. Zang, C. Zhao, Y. Wang, ve S. Chen, "A review of recent advances in catalytic combustion of VOCs on perovskite-type catalysts", *J. Saudi Chem. Soc.*, Oca. 2019, doi: 10.1016/j.jscs.2019.01.004.

[16] C. Doroftei, P. D. Popa, E. Rezlescu, ve N. Rezlescu, "Nanocrystalline SrMnO3 powder as catalyst for hydrocarbon combustion", *J. Alloys Compd.*, c. 584, ss. 195-198, Oca. 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.09.054.

[17] C. Doroftei, “Nanostructured Perovskites for Catalytic Combustion”, içinde *Nanostructures in Energy Generation, Transmission and Storage*, Y. Fedorenko, Ed. IntechOpen, 2019.
[18] W. Li, J. Wang, ve H. Gong, “Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts”, *Catal. Today*, c. 148, sy 1-2, ss. 81-87, 2009.
[19] M. Tomatis, H.-H. Xu, J. He, ve X.-D. Zhang, “Recent development of catalysts for removal of volatile organic compounds in flue gas by combustion: a review”, *J. Chem.*, c. 2016, 2016.
[20] A. Aranzabal, B. Pereda-Ayo, M. González-Marcos, J. González-Marcos, R. López-Fonseca, ve J. González-Velasco, “State of the art in catalytic oxidation of chlorinated volatile organic compounds”, *Chem. Pap.*, c. 68, sy 9, ss. 1169-1186, 2014.
[21] W. R. Schwartz ve L. D. Pfefferle, “Combustion of Methane over Palladium-Based Catalysts: Support Interactions”, *J. Phys. Chem. C*, c. 116, sy 15, ss. 8571-8578, Nis. 2012, doi: 10.1021/jp2119668.
[22] J. Yang ve Y. Guo, “Nanostructured perovskite oxides as promising substitutes of noble metals catalysts for catalytic combustion of methane”, *Chin. Chem. Lett.*, c. 29, sy 2, ss. 252-260, Şub. 2018, doi: 10.1016/j.cclet.2017.09.013.
[23] S. Ponce, M. Pena, ve J. Fierro, “Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites”, *Appl. Catal. B Environ.*, c. 24, sy 3-4, ss. 193-205, 2000.
[24] J. Niu *vd.*, “Nanosized perovskite-type oxides La1−xSrxMO3−δ (M=Co, Mn; x=0, 0.4) for the catalytic removal of ethylacetate”, *Catal. Today*, c. 126, sy 3-4, ss. 420-429, Ağu. 2007, doi: 10.1016/j.cattod.2007.06.027.
[25] N. E. Machin, C. Karakaya, ve A. Celepci, “Catalytic Combustion of Methane on La-, Ce-, and Co-Based Mixed Oxides”, *Energy Fuels*, c. 22, sy 4, ss. 2166-2171, Tem. 2008, doi: 10.1021/ef8000983.
[26] J. Deng, L. Zhang, H. Dai, H. He, ve C. T. Au, “Hydrothermally fabricated single-crystalline strontium-substituted lanthanum manganite microcubes for the catalytic combustion of toluene”, *J. Mol. Catal. Chem.*, c. 299, sy 1-2, ss. 60-67, Şub. 2009, doi: 10.1016/j.molcata.2008.10.006.
[27] S. Royer *vd.*, “Perovskites as Substitutes of Noble Metals for Heterogeneous Catalysis: Dream or Reality”, *Chem. Rev.*, c. 114, sy 20, ss. 10292-10368, Eki. 2014, doi: 10.1021/cr500032a.
[28] N. Labhasetwar *vd.*, “Perovskite-type catalytic materials for environmental applications”, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, c. 16, sy 3, s. 036002, Haz. 2015, doi: 10.1088/1468-6996/16/3/036002.
[29] H. Zhu, P. Zhang, ve S. Dai, “Recent Advances of Lanthanum-Based Perovskite Oxides for Catalysis”, *ACS Catal.*, c. 5, sy 11, ss. 6370-6385, Kas. 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b01667.
[30] M. Konsolakis, “Recent Advances on Nitrous Oxide (N_2O) Decomposition over Non-Noble-Metal Oxide Catalysts: Catalytic Performance, Mechanistic Considerations, and Surface Chemistry Aspects”, *ACS Catal.*, c. 5, sy 11, ss. 6397-6421, Kas. 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b01605.
[31] F. Polo-Garzon ve Z. Wu, “Acid–base catalysis over perovskites: a review”, *J. Mater. Chem. A*, c. 6, sy 7, ss. 2877-2894, 2018, doi: 10.1039/C7TA10591F.

[32] K. Kamata, “Perovskite Oxide Catalysts for Liquid-Phase Organic Reactions”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, c. 92, sy 1, ss. 133-151, Oca. 2019, doi: 10.1246/bcsj.20180260.
[33] S. Sengodan *vd.*, “Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, c. 82, ss. 761-780, Şub. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.09.071.
[34] H. S. Taylor, “A Theory of the Catalytic Surface”, *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, c. 108, sy 745, ss. 105-111, May. 1925, doi: 10.1098/rspa.1925.0061.
[35] H. Scott Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 5. bs. Prentice Hall.
[36] R. M. Hazen, “Perovskites”, *Sci. Am.*, c. 258, sy 6, ss. 74-81, 1988.
[37] G. d Parravano, “Ferroelectric transitions and heterogenous catalysis”, *J. Chem. Phys.*, c. 20, sy 2, ss. 342-343, 1952.
[38] G. Parravano, “Catalytic activity of lanthanum and strontium manganite”, *J. Am. Chem. Soc.*, c. 75, sy 6, ss. 1497-1498, 1953.
[39] L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro, ve J. M. D. Tascón, “Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides”, içinde *Advances in Catalysis*, c. 36, Elsevier, 1989, ss. 237-328.
[40] T. Choudhary, S. Banerjee, ve V. Choudhary, “Catalysts for combustion of methane and lower alkanes”, *Appl. Catal. Gen.*, c. 234, sy 1-2, ss. 1-23, 2002.
[41] M. Goldwasser *vd.*, “Perovskites as catalysts precursors: synthesis and characterization”, *J. Mol. Catal. Chem.*, c. 228, sy 1-2, ss. 325-331, 2005.
[42] H. Tanaka ve M. Misono, “Advances in designing perovskite catalysts”, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, c. 5, sy 5, ss. 381-387, 2001.
[43] T. C. Ozawa ve S. J. Kang, “Balls&Sticks: easy-to-use structure visualization and animation program”, *J. Appl. Crystallogr.*, c. 37, sy 4, ss. 679-679, 2004.
[44] “Download - VESTA”. http://jp-minerals.org/vesta/en/download.html (erişim May. 14, 2019).
[45] N. Mizuno ve M. Misono, “Heterogeneous catalysis”, *Chem. Rev.*, c. 98, sy 1, ss. 199-218, 1998.
[46] L. G. Tejuca ve J. L. Fierro, *Properties and applications of perovskite-type oxides*. CRC Press, 2000.
[47] A. Celepçi, “Preparation and Characterization of Perovskite-Type LaxCeyCo(2-x-y) Catalysts and Investigation of Their Catalytic Activity in Methane Combustion”, Master Thesis, Kocaeli University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, 2006.
[48] J. McCarty ve H. Wise, “Perovskite catalysts for methane combustion”, *Catal. Today*, c. 8, sy 2, ss. 231-248, 1990.
[49] P. Ciambelli *vd.*, “La, Ca and Fe oxide perovskites: preparation, characterization and catalytic properties for methane combustion”, *Appl. Catal. B Environ.*, c. 33, sy 3, ss. 193-203, 2001.
[50] A. Ladavos ve P. Pomonis, “Methane Combustion on Perovskites”, *Perovskites Relat. Mix. Oxides Concepts Appl.*, 2015.

[51] S. Keav, S. K. Matam, D. Ferri, ve A. Weidenkaff, “Structured perovskite-based catalysts and their application as three-way catalytic converters—a review”, *Catalysts*, c. 4, sy 3, ss. 226-255, 2014.
[52] A. Mukherjee, K. Roy, J. Bagchi, ve K. Mondal, “Catalytic Converter in Automobile Exhaust Emission”, *J. Res. Vol.*, c. 2, sy 10, 2016.
[53] J. Sunarso, S. S. Hashim, N. Zhu, ve W. Zhou, “Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, c. 61, ss. 57-77, 2017.
[54] D. D. Athayde *vd.*, “Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods”, *Ceram. Int.*, c. 42, sy 6, ss. 6555-6571, 2016.
[55] M. Misono, “Catalysis of Perovskite and Related Mixed Oxides”, içinde *Studies in Surface Science and Catalysis*, c. 176, Elsevier, 2013, ss. 67-95.
[56] S. L. Guertin, E. A. Josepha, D. Montasserasadi, ve J. B. Wiley, “Thermal stability and high temperature polymorphism of topochemically-prepared Dion–Jacobson triple-layered perovskites”, *J. Alloys Compd.*, c. 647, ss. 370-374, Eki. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.06.045.
[57] H. Hashimoto, T. Kusunose, ve T. Sekino, “Thermoelectric Properties of Perovskite-Type Rare Earth Cobalt Oxide Solid Solutions Pr 1-xDyxCoO3”, *J. Ceram. Process. Res.*, c. 12, sy 3, ss. 223-227, 2011.
[58] K. Gurunathan, A. Baraskar, R. Marimuthu, ve D. P. Amalnerkar, “Co-precipitation synthesis in the presence of surfactant and characterization of nanosized CaRuO3 powders and its application in fired thick film resistors in nanoelectronics”, *Mater. Lett.*, c. 59, sy 19-20, ss. 2555-2562, Ağu. 2005, doi: 10.1016/j.matlet.2005.03.045.
[59] X. Han, H. Ni, K. Zhao, ve W. Xiang, “Highly sensitive reversible light-driven switches based on LaSrAlO4 single crystals”, *Opt. Commun.*, c. 284, sy 24, ss. 5702-5704, Ara. 2011, doi: 10.1016/j.optcom.2011.08.043.
[60] L. Nedelcu, M. I. Toacsan, M. G. Banciu, ve A. Ioachim, “Microwave properties of Ba(Zn1/3Ta2/3)O3 dielectric resonators”, *J. Alloys Compd.*, c. 509, sy 2, ss. 477-481, Oca. 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.09.069.
[61] X. Xiong *vd.*, “Structural and electrical properties of thick film thermistors based on perovskite La–Mn–Al–O”, *Ceram. Int.*, c. 40, sy 7, ss. 10505-10510, Ağu. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.03.022.
[62] Z. Wang *vd.*, “Wavelength-tunable waveguides based on polycrystalline organic–inorganic perovskite microwires”, *Nanoscale*, c. 8, sy 12, ss. 6258-6264, 2016, doi: 10.1039/C5NR06262D.
[63] H. Gong, X. Wang, S. Zhang, ve L. Li, “Synergistic effect of rare-earth elements on the dielectric properties and reliability of BaTiO 3 -based ceramics for multilayer ceramic capacitors”, *Mater. Res. Bull.*, c. 73, ss. 233-239, Oca. 2016, doi: 10.1016/j.materresbull.2015.07.010.
[64] L. Bian *vd.*, “Designing perovskite BFO (111) membrane as an electrochemical sensor for detection of amino acids: A simulation study”, *J. Mol. Struct.*, c. 1099, ss. 1-9, Kas. 2015, doi: 10.1016/j.molstruc.2015.06.045.
[65] Z. Du *vd.*, “Electrocatalytic performances of LaNi1−xMgxO3 perovskite oxides as bi-functional catalysts for lithium air batteries”, *J. Power Sources*, c. 265, ss. 91-96, Kas. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.04.096.

[66] P. D. Lopath, Seung-Eek Park, K. K. Shung, ve T. R. Shrout, “Ultrasonic transducers using piezoelectric single crystal perovskites”, içinde *ISAF ’96. Proceedings of the Tenth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, East Brunswick, NJ, USA, 1996, c. 2, ss. 543-546, doi: 10.1109/ISAF.1996.598030.

[67] K. Ichimura, Y. Inoue, ve I. Yasumori, “Hydrogenation and Hydrogenolysis of Hydrocarbons on Perovskite Oxides”, *Catal. Rev.*, c. 34, sy 4, ss. 301-320, Ara. 1992, doi: 10.1080/01614949208016314.

[68] R. J. Voorhoeve, J. Remeika, P. Freeland, ve B. Matthias, “Rare-earth oxides of manganese and cobalt rival platinum for the treatment of carbon monoxide in auto exhaust”, *Science*, c. 177, sy 4046, ss. 353-354, 1972.

[69] D. B. Meadowcroft, “Low-cost Oxygen Electrode Material”, *Nature*, c. 226, sy 5248, ss. 847-848, May. 1970, doi: 10.1038/226847a0.

[70] J. Shu ve S. Kaliaguine, “Well-dispersed perovskite-type oxidation catalysts”, *Appl. Catal. B Environ.*, c. 16, sy 4, ss. L303-L308, 1998.

[71] R. Leanza, I. Rossetti, L. Fabbrini, C. Oliva, ve L. Forni, “Perovskite catalysts for the catalytic flameless combustion of methane: Preparation by flame-hydrolysis and characterisation by TPD–TPR-MS and EPR”, *Appl. Catal. B Environ.*, c. 28, sy 1, ss. 55-64, 2000.

[72] Z. Zhong, K. Chen, Y. Ji, ve Q. Yan, “Methane combustion over B-site partially substituted perovskite-type LaFeO3 prepared by sol-gel method”, *Appl. Catal. Gen.*, c. 156, sy 1, ss. 29-41, Ağu. 1997, doi: 10.1016/S0926-860X(97)00003-3.

[73] P. Granger, V. I. Parvulescu, S. Kaliaguine, ve W. Prellier, Ed., *Perovskites and related mixed oxides: concepts and applications. Volume 2: ...*, First edition. Weinheim: Wiley-VCH, 2016.

[74] A. K. Ladavos ve P. J. Pomonis, “Catalytic combustion of methane on La 2–x Sr x NiO 4–λ (x= 0.00–1.50) perovskites prepared via the nitrate and citrate routes”, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, c. 88, sy 17, ss. 2557-2562, 1992.

[75] D. Klvana, J. Vaillancourt, J. Kirchnerova, ve J. Chaouki, “Combustion of methane over La0.66Sr0.34Ni0.3Co0.7O3 and La0.4Sr0.6Fe0.4Co0.6O3 prepared by freeze-drying”, *Appl. Catal. Gen.*, c. 109, sy 2, ss. 181-193, Mar. 1994, doi: 10.1016/0926-860X(94)80117-7.

[76] H. Najjar, H. Batis, J.-F. Lamonier, O. Mentré, ve J.-M. Giraudon, “Effect of praseodymium and europium doping in La1−xLnxMnO3+δ (Ln: Pr or Eu, 0≤x≤1) perosvkite catalysts for total methane oxidation”, *Appl. Catal. Gen.*, c. 469, ss. 98-107, Oca. 2014, doi: 10.1016/j.apcata.2013.09.014.

[77] T. Baldwin ve R. Burch, “Catalytic combustion of methane over supported palladium catalysts: I. Alumina supported catalysts”, *Appl. Catal.*, c. 66, sy 1, ss. 337-358, 1990.

[78] R. J. Farrauto, M. Hobson, T. Kennelly, ve E. Waterman, “Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane”, *Appl. Catal. Gen.*, c. 81, sy 2, ss. 227-237, 1992.

[79] Y.-H. (Cathy) Chin, C. Buda, M. Neurock, ve E. Iglesia, “Consequences of Metal–Oxide Interconversion for C–H Bond Activation during CH_4 Reactions on Pd Catalysts”, *J. Am. Chem. Soc.*, c. 135, sy 41, ss. 15425-15442, Eki. 2013, doi: 10.1021/ja405004m.

[80] Y. Feng, P. M. Rao, D. R. Kim, ve X. Zheng, "Methane oxidation over catalytic copper oxides nanowires", *Proc. Combust. Inst.*, c. 33, sy 2, ss. 3169-3175, Oca. 2011, doi: 10.1016/j.proci.2010.05.017.
[81] G. Águila, F. Gracia, J. Cortés, ve P. Araya, "Effect of copper species and the presence of reaction products on the activity of methane oxidation on supported CuO catalysts", *Appl. Catal. B Environ.*, c. 77, sy 3-4, ss. 325-338, Oca. 2008, doi: 10.1016/j.apcatb.2007.08.002.
[82] G. Águila, F. Gracia, ve P. Araya, "CuO and CeO2 catalysts supported on Al2O3, ZrO2, and SiO2 in the oxidation of CO at low temperature", *Appl. Catal. Gen.*, c. 343, sy 1-2, ss. 16-24, Tem. 2008, doi: 10.1016/j.apcata.2008.03.015.
[83] P. W. Park ve J. S. Ledford, "The influence of surface structure on the catalytic activity of alumina supported copper oxide catalysts. Oxidation of carbon monoxide and methane", *Appl. Catal. B Environ.*, c. 15, sy 3-4, ss. 221-231, Şub. 1998, doi: 10.1016/S0926-3373(98)80008-8.
[84] J. Chen, H. Arandiyan, X. Gao, ve J. Li, "Recent Advances in Catalysts for Methane Combustion", *Catal. Surv. Asia*, c. 19, sy 3, ss. 140-171, Eyl. 2015, doi: 10.1007/s10563-015-9191-5.
[85] M. A. Ulla, R. Spretz, E. Lombardo, W. Daniell, ve H. Knözinger, "Catalytic combustion of methane on Co/MgO: characterisation of active cobalt sites", *Appl. Catal. B Environ.*, c. 29, sy 3, ss. 217-229, Şub. 2001, doi: 10.1016/S0926-3373(00)00204-6.
[86] T. Xiao, S. Ji, H. Wang, K. S. Coleman, ve M. L. H. Green, "Methane combustion over supported cobalt catalysts", *J. Mol. Catal. Chem.*, c. 175, sy 1-2, ss. 111-123, Eki. 2001, doi: 10.1016/S1381-1169(01)00205-9.
[87] U. Zavyalova, P. Scholz, ve B. Ondruschka, "Influence of cobalt precursor and fuels on the performance of combustion synthesized Co3O4/γ-Al2O3 catalysts for total oxidation of methane", *Appl. Catal. Gen.*, c. 323, ss. 226-233, Nis. 2007, doi: 10.1016/j.apcata.2007.02.021.
[88] Y. Han *vd.*, "Kinetic and spectroscopic study of methane combustion over α-Mn2O3 nanocrystal catalysts", *J. Catal.*, c. 253, sy 2, ss. 261-268, Oca. 2008, doi: 10.1016/j.jcat.2007.11.010.
[89] Y. Zhang *vd.*, "Catalytic performance of MnOx–NiO composite oxide in lean methane combustion at low temperature", *Appl. Catal. B Environ.*, c. 129, ss. 172-181, Oca. 2013, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.09.021.
[90] T. Montini *vd.*, "Identification of the Structural Phases of $Ce_x Zr_{1-x} O_2$ by Eu(III) Luminescence Studies", *J. Am. Chem. Soc.*, c. 131, sy 36, ss. 13155-13160, Eyl. 2009, doi: 10.1021/ja905158p.
[91] J. Li, X. Liang, S. Xu, ve J. Hao, "Catalytic performance of manganese cobalt oxides on methane combustion at low temperature", *Appl. Catal. B Environ.*, c. 90, sy 1-2, ss. 307-312, Tem. 2009, doi: 10.1016/j.apcatb.2009.03.027.
[92] H. Li, G. Lu, D. Qiao, Y. Wang, Y. Guo, ve Y. Guo, "Catalytic Methane Combustion over Co3O4/CeO2 Composite Oxides Prepared by Modified Citrate Sol–Gel Method", *Catal. Lett.*, c. 141, sy 3, ss. 452-458, Mar. 2011, doi: 10.1007/s10562-010-0513-y.
[93] S. Thaicharoensutcharittham, V. Meeyoo, B. Kitiyanan, P. Rangsunvigit, ve T. Rirksomboon, "Catalytic combustion of methane over

NiO/Ce0.75Zr0.25O2 catalyst", *Catal. Commun.*, c. 10, sy 5, ss. 673-677, Oca. 2009, doi: 10.1016/j.catcom.2008.11.014.
[94] P. Hurtado, S. Ordóñez, H. Sastre, ve F. V. Dıez, "Development of a kinetic model for the oxidation of methane over Pd/Al2O3 at dry and wet conditions", *Appl. Catal. B Environ.*, c. 51, sy 4, ss. 229-238, 2004.
[95] J. C. van Giezen, F. R. van den Berg, J. L. Kleinen, A. J. van Dillen, ve J. W. Geus, "The effect of water on the activity of supported palladium catalysts in the catalytic combustion of methane", *Catal. Today*, c. 47, sy 1-4, ss. 287-293, Oca. 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(98)00309-5.
[96] M. A. Peña ve J. L. G. Fierro, "Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides", *Chem. Rev.*, c. 101, sy 7, ss. 1981-2018, Tem. 2001, doi: 10.1021/cr980129f.
[97] R. Auer ve F. C. Thyrion, "Kinetics of the Total Oxidation of Methane over a La $_{0.9}$ Ce $_{0.1}$ CoO $_{3}$ Perovskite Catalyst", *Ind. Eng. Chem. Res.*, c. 41, sy 4, ss. 680-690, Şub. 2002, doi: 10.1021/ie0104924.
[98] M. Stojanović, C. A. Mims, H. Moudallal, Y. L. Yang, ve A. J. Jacobson, "Reaction Kinetics of Methane Oxidation over LaCr1−xNixO3Perovskite Catalysts", *J. Catal.*, c. 166, sy 2, ss. 324-332, Mar. 1997, doi: 10.1006/jcat.1997.1510.
[99] G. Saracco, F. Geobaldo, ve G. Baldi, "Methane combustion on Mg-doped LaMnO3 perovskite catalysts", *Appl. Catal. B Environ.*, c. 20, sy 4, ss. 277-288, 1999.
[100] H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi, ve T. Seiyama, "Catalytic combustion of methane over various perovskite-type oxides", *Appl. Catal.*, c. 26, ss. 265-276, Oca. 1986, doi: 10.1016/S0166-9834(00)82556-7.
[101] G. Saracco, "Methane combustion on Mg-doped LaCrO3 perovskite catalysts", *Appl. Catal. B Environ.*, c. 8, sy 2, ss. 229-244, Nis. 1996, doi: 10.1016/0926-3373(95)00084-4.
[102] G. Saracco, "Methane combustion on Mg-doped LaMnO3 perovskite catalysts", *Appl. Catal. B Environ.*, c. 20, sy 4, ss. 277-288, Nis. 1999, doi: 10.1016/S0926-3373(98)00118-0.
[103] J. W. Veldsink, G. F. Versteeg, ve W. P. M. van Swaaij, "Intrinsic kinetics of the oxidation of methane over an industrial copper(II) oxide catalyst on a γ-alumina support", *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.*, c. 57, sy 3, ss. 273-283, May. 1995, doi: 10.1016/0923-0467(94)02872-8.
[104] T.-N. Angelidis ve V. Tzitzios, "A comparative kinetic study of CH4 oxidation by NiO/Al2O3, Pt/Al2O3 and NiO-Pt/Al2O3 catalysts", içinde *Studies in Surface Science and Catalysis*, c. 122, Elsevier, 1999, ss. 341-348.
[105] T. Seiyama, "Total Oxidation of Hydrocarbons on Perovskite Oxides", *Catal. Rev.*, c. 34, sy 4, ss. 281-300, Ara. 1992, doi: 10.1080/01614949208016313.
[106] T. F. Garetto ve C. R. Apesteguía, "Oxidative catalytic removal of hydrocarbons over Pt/Al2O3 catalysts", *Catal. Today*, c. 62, sy 2-3, ss. 189-199, Kas. 2000, doi: 10.1016/S0920-5861(00)00420-X.
[107] G. Groppi, W. Ibashi, E. Tronconi, ve P. Forzatti, "Structured reactors for kinetic measurements in catalytic combustion", *Chem. Eng. J.*, c. 82, sy 1-3, ss. 57-71, Mar. 2001, doi: 10.1016/S1385-8947(00)00342-9.

[108] R. J. Tilley, *Perovskites: structure-property relationships*. John Wiley & Sons, 2016.
[109] A. Musialik-Piotrowska ve H. Landmesser, "Noble metal-doped perovskites for the oxidation of organic air pollutants", *Catal. Today*, c. 137, sy 2-4, ss. 357-361, 2008.
[110] Y. Nishihata *vd.*, "Self-regeneration of a Pd-perovskite catalyst for automotive emissions control", *Nature*, c. 418, sy 6894, ss. 164-167, Tem. 2002, doi: 10.1038/nature00893.
[111] S. Cimino, M. P. Casaletto, L. Lisi, ve G. Russo, "Pd–LaMnO3 as dual site catalysts for methane combustion", *Appl. Catal. Gen.*, c. 327, sy 2, ss. 238-246, Ağu. 2007, doi: 10.1016/j.apcata.2007.05.021.
[112] E. Tzimpilis, N. Moschoudis, M. Stoukides, ve P. Bekiaroglou, "Preparation, active phase composition and Pd content of perovskite-type oxides", *Appl. Catal. B Environ.*, c. 84, sy 3-4, ss. 607-615, Ara. 2008, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.05.016.
[113] L. Giebeler, D. Kießling, ve G. Wendt, "LaMnO3 Perovskite Supported Noble Metal Catalysts for the Total Oxidation of Methane", *Chem. Eng. Technol.*, c. 30, sy 7, ss. 889-894, Tem. 2007, doi: 10.1002/ceat.200600306.
[114] B. Kucharczyk ve W. Tylus, "Effect of Pd or Ag additive on the activity and stability of monolithic LaCoO3 perovskites for catalytic combustion of methane", *Catal. Today*, c. 90, sy 1-2, ss. 121-126, Haz. 2004, doi: 10.1016/j.cattod.2004.04.016.
[115] B. Kucharczyk ve W. Tylus, "Effect of Pd additive on the activity of monolithic LaMnO3-based catalysts for methane combustion", *Catal. Today*, c. 137, sy 2-4, ss. 318-323, Eyl. 2008, doi: 10.1016/j.cattod.2007.11.049.
[116] K.-S. Song, H. Xing Cui, S. D. Kim, ve S.-K. Kang, "Catalytic combustion of CH4 and CO on La1−xMxMnO3 perovskites", *Catal. Today*, c. 47, sy 1-4, ss. 155-160, Oca. 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(98)00295-8.
[117] A. Machocki *vd.*, "Manganese–lanthanum oxides modified with silver for the catalytic combustion of methane", *J. Catal.*, c. 227, sy 2, ss. 282-296, Eki. 2004, doi: 10.1016/j.jcat.2004.07.022.
[118] L. Fabbrini *vd.*, "SrAgTiO (, 0.1) perovskite-structured catalysts for the flameless combustion of methane", *J. Catal.*, c. 232, sy 2, ss. 247-256, Haz. 2005, doi: 10.1016/j.jcat.2005.03.012.
[119] O. Buchneva, I. Rossetti, C. Biffi, M. Allieta, A. Kryukov, ve N. Lebedeva, "La–Ag–Co perovskites for the catalytic flameless combustion of methane", *Appl. Catal. Gen.*, c. 370, sy 1-2, ss. 24-33, Kas. 2009, doi:10.1016/j.apcata.2009.09.025.
[120] O. Buchneva *vd.*, "Effective Ag doping and resistance to sulfur poisoning of La–Mn perovskites for the catalytic flameless combustion of methane", *J. Mater. Chem.*, c. 20, sy 44, s. 10021, 2010, doi: 10.1039/c0jm01344g.
[121] B. Kucharczyk ve W. Tylus, "Partial substitution of lanthanum with silver in the LaMnO3 perovskite: Effect of the modification on the activity of monolithic catalysts in the reactions of methane and carbon oxide oxidation", *Appl. Catal. Gen.*, c. 335, sy 1, ss. 28-36, Şub. 2008, doi: 10.1016/j.apcata.2007.11.004.

[122] Z. Zhang *vd.*, "Silver-doped strontium niobium cobaltite as a new perovskite-type ceramic membrane for oxygen separation", *J. Membr. Sci.*, c. 563, ss. 617-624, Eki. 2018, doi: 10.1016/j.memsci.2018.05.061.
[123] Q. Rong *vd.*, "Highly selective and sensitive methanol gas sensor based on molecular imprinted silver-doped $LaFeO_3$ core–shell and cage structures", *Nanotechnology*, c. 29, sy 14, s. 145503, Nis. 2018, doi: 10.1088/1361-6528/aaabd0.
[124] W. Y. Hernández, D. Lopez-Gonzalez, S. Ntais, C. Zhao, A. Boréave, ve P. Vernoux, "Silver-modified manganite and ferrite perovskites for catalyzed gasoline particulate filters", *Appl. Catal. B Environ.*, c. 226, ss. 202-212, Haz. 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.12.029.
[125] T. Nakamura, M. Misono, ve Y. Yoneda, "Catalytic Properties of Perovskite-type Mixed Oxides, La1- x Sr x CoO3", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, c. 55, sy 2, ss. 394-399, 1982.
[126] T. Nakamura, Makoto Misano, ve Yukio Yoneda, "Reduction-oxidation and catalytic properties of La1 $minus; xSrxCoO3", *J. Catal.*, c. 83, sy 1, ss. 151-159, Eyl. 1983, doi: 10.1016/0021-9517(83)90038-6.
[127] D. Ferri ve Lucio, "Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides", *Appl. Catal. B Environ.*, c. 16, sy 2, ss. 119-126, Mar. 1998, doi: 10.1016/S0926-3373(97)00065-9.
[128] L. Marchetti ve L. Forni, "Catalytic combustion of methane over perovskites", *Appl. Catal. B Environ.*, c. 15, sy 3-4, ss. 179-187, Şub. 1998, doi: 10.1016/S0926-3373(97)00045-3.
[129] C. Oliva, M. Allieta, M. Scavini, C. Biffi, I. Rossetti, ve L. Forni, "Electron Paramagnetic Resonance Analysis of $La_{1-x}M_xMnO_{3+\delta}$ (M = Ce, Sr) Perovskite-Like Nanostructured Catalysts", *Inorg. Chem.*, c. 51, sy 15, ss. 8433-8440, Ağu. 2012, doi: 10.1021/ic300977e.
[130] G. Pecchi, M. G. Jiliberto, A. Buljan, ve E. J. Delgado, "Relation between defects and catalytic activity of calcium doped LaFeO3 perovskite", *Solid State Ion.*, c. 187, sy 1, ss. 27-32, Nis. 2011, doi: 10.1016/j.ssi.2011.02.014.
[131] W. Shan, "Reduction property and catalytic activity of Ce1−XNiXO2 mixed oxide catalysts for CH4 oxidation", *Appl. Catal. Gen.*, c. 246, sy 1, ss. 1-9, Haz. 2003, doi: 10.1016/S0926-860X(02)00659-2.
[132] M. Alifanti, R. Auer, J. Kirchnerova, F. Thyrion, P. Grange, ve B. Delmon, "Activity in methane combustion and sensitivity to sulfur poisoning of La1−xCexMn1−yCoyO3 perovskite oxides", *Appl. Catal. B Environ.*, c. 41, sy 1-2, ss. 71-81, Mar. 2003, doi: 10.1016/S0926-3373(02)00194-7.
[133] X.-P. Xiang *vd.*, "Catalytic combustion of methane on La1−xCexFeO3 oxides", *Appl. Surf. Sci.*, c. 276, ss. 328-332, Tem. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.03.091.
[134] K. Zhao, J. Chen, H. Li, A. Zheng, ve F. He, "Effects of Co-substitution on the reactivity of double perovskite oxides LaSrFe 2-x Co x O 6 for the chemical-looping steam methane reforming", *J. Energy Inst.*, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.joei.2018.03.013.
[135] H. Tanaka, N. Mizuno, ve M. Misono, "Catalytic activity and structural stability of La0.9Ce0.1Co1−xFexO3 perovskite catalysts for automotive emissions control", *Appl. Catal. Gen.*, c. 244, sy 2, ss. 371-382, May. 2003, doi: 10.1016/S0926-860X(02)00609-9.

[136] A. Leontiou, A. Ladavos, A. Giannakas, T. Bakas, ve P. Pomonis, "A comparative study of substituted perovskite-type solids of oxidic La1−xSrxFeO3±δ and chlorinated La1−xSrxFeO3±δClσ form: Catalytic performance for CH4 oxidation by O2 or N2O", *J. Catal.*, c. 251, sy 1, ss. 103-112, Eki. 2007, doi: 10.1016/j.jcat.2007.07.012.
[137] Q.-X. Gao, X.-F. Wang, X.-C. Wu, Y.-R. Tao, ve J.-J. Zhu, "Mesoporous zirconia nanobelts: Preparation, characterization and applications in catalytical methane combustion", *Microporous Mesoporous Mater.*, c. 143, sy 2-3, ss. 333-340, Eyl. 2011, doi: 10.1016/j.micromeso.2011.03.019.
[138] H. Arandiyan *vd.*, "Methane reforming to syngas over LaNixFe1−xO3 (0≤x≤1) mixed-oxide perovskites in the presence of CO2 and O2", *J. Ind. Eng. Chem.*, c. 18, sy 6, ss. 2103-2114, Kas. 2012, doi: 10.1016/j.jiec.2012.06.004.
[139] D. H. Prasad *vd.*, "Synthesis of nano-crystalline La1–xSrxCoO3–δ perovskite oxides by EDTA–citrate complexing process and its catalytic activity for soot oxidation", *Appl. Catal. Gen.*, c. 447-448, ss. 100-106, Ara. 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2012.09.008.
[140] Z. Fattah, M. Rezaei, A. Biabani-Ravandi, A. Irankhah, ve H. R. Arandiyan, "Synthesis, Characterization and Application of Co–MgO Mixed Oxides in Oxidation of Carbon Monoxide", *Chem. Eng. Commun.*, c. 203, sy 2, ss. 200-209, Şub. 2016, doi: 10.1080/00986445.2014.983269.
[141] L. Chen *vd.*, "CeO2–WO3 Mixed Oxides for the Selective Catalytic Reduction of NO x by NH3 Over a Wide Temperature Range", *Catal. Lett.*, c. 141, sy 12, ss. 1859-1864, Ara. 2011, doi: 10.1007/s10562-011-0701-4.
[142] C. Liu *vd.*, "Comparison on the Performance of α-Fe2O3 and γ-Fe2O3 for Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Ammonia", *Catal. Lett.*, c. 143, sy 7, ss. 697-704, Tem. 2013, doi: 10.1007/s10562-013-1017-3.
[143] Y. Liu *vd.*, "Au/3DOM La0.6Sr0.4MnO3: Highly active nanocatalysts for the oxidation of carbon monoxide and toluene", *J. Catal.*, c. 305, ss. 146-153, Eyl. 2013, doi: 10.1016/j.jcat.2013.04.025.
[144] H. Arandiyan, H. Dai, K. Ji, H. Sun, Y. Zhao, ve J. Li, "Enhanced Catalytic Efficiency of Pt Nanoparticles Supported on 3D Ordered Macro-/Mesoporous Ce $_{0.6}$ Zr $_{0.3}$ Y $_{0.1}$ O $_{2}$ for Methane Combustion", *Small*, c. 11, sy 20, ss. 2366-2371, May. 2015, doi: 10.1002/smll.201402951.
[145] H. Arandiyan, H. Dai, K. Ji, H. Sun, ve J. Li, "Pt Nanoparticles Embedded in Colloidal Crystal Template Derived 3D Ordered Macroporous Ce $_{0.6}$ Zr $_{0.3}$ Y $_{0.1}$ O $_{2}$: Highly Efficient Catalysts for Methane Combustion", *ACS Catal.*, c. 5, sy 3, ss. 1781-1793, Mar. 2015, doi: 10.1021/cs501773h.
[146] S. Xie *vd.*, "Au–Pd/3DOM Co 3 O 4 : Highly active and stable nanocatalysts for toluene oxidation", *J. Catal.*, c. 322, ss. 38-48, Şub. 2015, doi: 10.1016/j.jcat.2014.09.024.
[147] Y. Wang *vd.*, "3DOM InVO4-supported chromia with good performance for the visible-light-driven photodegradation of rhodamine B", *Solid State Sci.*, c. 24, ss. 62-70, Eki. 2013, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2013.07.007.
[148] Y. Wang *vd.*, "Three-dimensionally ordered macroporous InVO4: Fabrication and excellent visible-light-driven photocatalytic performance for

methylene blue degradation", *Chem. Eng. J.*, c. 226, ss. 87-94, Haz. 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.04.032.
[149] L. Zhong, Q. Fang, X. Li, Q. Li, C. Zhang, ve G. Chen, "Influence of preparation methods on the physicochemical properties and catalytic performance of Mn-Ce catalysts for lean methane combustion", *Appl. Catal. Gen.*, c. 579, ss. 151-158, Haz. 2019, doi: 10.1016/j.apcata.2019.04.013.
[150] G. Lee, I. Kim, I. Yang, J.-M. Ha, H. B. Na, ve J. C. Jung, "Effects of the preparation method on the crystallinity and catalytic activity of LaAlO 3 perovskites for oxidative coupling of methane", *Appl. Surf. Sci.*, c. 429, ss. 55-61, Oca. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.08.092.
[151] N. Miniajluk, J. Trawczyński, M. Zawadzki, ve W. Tylus, "LaMnO3 (La0.8Sr0.2MnO3) Perovskites for Lean Methane Combustion: Effect of Synthesis Method", *Adv. Mater. Phys. Chem.*, c. 08, sy 04, ss. 193-215, 2018, doi: 10.4236/ampc.2018.84013.
[152] S. Wang, X. Xu, J. Zhu, D. Tang, ve Z. Zhao, "Effect of preparation method on physicochemical properties and catalytic performances of LaCoO3 perovskite for CO oxidation", *J. Rare Earths*, s. S1002072118307531, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.jre.2018.11.011.
[153] B. Kucharczyk, J. Okal, W. Tylus, J. Winiarski, ve B. Szczygieł, "The effect of the calcination temperature of LaFeO 3 precursors on the properties and catalytic activity of perovskite in methane oxidation", *Ceram. Int.*, Ağu. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.07.299.
[154] Y. Ding, S. Wang, L. Zhang, Z. Chen, M. Wang, ve S. Wang, "A facile method to promote LaMnO 3 perovskite catalyst for combustion of methane", *Catal. Commun.*, c. 97, ss. 88-92, Tem. 2017, doi: 10.1016/j.catcom.2017.04.022.
[155] X. Fan, L. Li, F. Jing, J. Li, ve W. Chu, "Effects of preparation methods on CoAlO x /CeO 2 catalysts for methane catalytic combustion", *Fuel*, c. 225, ss. 588-595, Ağu. 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2018.03.006.
[156] N. Das ve S. Kandimalla, "Application of perovskites towards remediation of environmental pollutants: an overview: A review on remediation of environmental pollutants using perovskites", *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, c. 14, sy 7, ss. 1559-1572, Tem. 2017, doi: 10.1007/s13762-016-1233-7.
[157] S. Kaliaguine, V. Szabo, A. Van Neste, J. E. Gallot, M. Bassir, ve R. Muzychuk, "Perovskite-Type Oxides Synthesized by Reactive Grinding", *J. Metastable Nanocrystalline Mater.*, c. 11, ss. 39-56, Haz. 2001, doi: 10.4028/www.scientific.net/JMNM.11.39.
[158] L. Wang *vd.*, "Production of hydrogen by steam reforming of methanol over Cu/ZnO catalysts prepared via a practical soft reactive grinding route based on dry oxalate-precursor synthesis", *J. Catal.*, c. 246, sy 1, ss. 193-204, Şub. 2007, doi: 10.1016/j.jcat.2006.12.006.
[159] D. Tank, F. Patel, ve S. Patel, "Review paper on perovskite prepared by reactive grinding", içinde *Int Conf Curr Trends Technol*, 2011, c. 382, ss. 8-10.
[160] C. Chen, J. Cheng, S. Yu, L. Che, ve Z. Meng, "Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite crystallites", *J. Cryst. Growth*, c. 291, sy 1, ss. 135-139, May. 2006, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2006.02.048.
[161] B. Basavalingu, M. S. Vijaya Kumar, H. N. Girish, ve S. Yoda, "Hydrothermal synthesis and characterization of rare earth doped yttrium aluminium

perovskite – R:YAlO3 (R=Nd, Eu & Er)", *J. Alloys Compd.*, c. 552, ss. 382-386, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.10.091.
[162] X. Yang *vd.*, "Monodisperse hollow perovskite BaTiO3 nanostructures prepared by a sol–gel–hydrothermal method", *Ceram. Int.*, c. 40, sy 7, ss. 9663-9670, Ağu. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.02.047.
[163] M. Mori, N. M. Sammes, ve G. A. Tompsett, "Fabrication processing condition for dense sintered La0.6AE0.4MnO3 perovskites synthesized by the coprecipitation method (AE=Ca and Sr)", *J. Power Sources*, c. 86, sy 1-2, ss. 395-400, Mar. 2000, doi: 10.1016/S0378-7753(99)00405-X.
[164] C. Cristiani, G. Dotelli, M. Mariani, R. Pelosato, ve L. Zampori, "Synthesis of nanostructured perovskite powders via simple carbonate co-precipitation", *Chem. Pap.*, c. 67, sy 5, Oca. 2013, doi: 10.2478/s11696-013-0306-z.
[165] A. Feldhoff, M. Arnold, J. Martynczuk, Th. M. Gesing, ve H. Wang, "The sol–gel synthesis of perovskites by an EDTA/citrate complexing method involves nanoscale solid state reactions", *Solid State Sci.*, c. 10, sy 6, ss. 689-701, Haz. 2008, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2007.11.030.
[166] S. Rousseau, S. Loridant, P. Delichere, A. Boreave, J. P. Deloume, ve P. Vernoux, "La(1−x)SrxCo1−yFeyO3 perovskites prepared by sol–gel method: Characterization and relationships with catalytic properties for total oxidation of toluene", *Appl. Catal. B Environ.*, c. 88, sy 3-4, ss. 438-447, May. 2009, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.10.022.
[167] N. H. Batis, P. Delichere, ve H. Batis, "Physicochemical and catalytic properties in methane combustion of La1−xCaxMnO3±y ($0 \leq x \leq 1$; $-0.04 \leq y \leq 0.24$) perovskite-type oxide", *Appl. Catal. Gen.*, c. 282, sy 1-2, ss. 173-180, Mar. 2005, doi: 10.1016/j.apcata.2004.12.009.
[168] P. Cousin ve R. A. Ross, "Preparation of mixed oxides: a review", *Mater. Sci. Eng. A*, c. 130, sy 1, ss. 119-125, Kas. 1990, doi: 10.1016/0921-5093(90)90087-J.
[169] Y. Yang, S. Priya, Y. U. Wang, J.-F. Li, ve D. Viehland, "Solid-state synthesis of perovskite-spinel nanocomposites", *J. Mater. Chem.*, c. 19, sy 28, s. 4998, 2009, doi: 10.1039/b903762d.
[170] L. Djoudi, M. Omari, ve N. Madoui, "Synthesis and characterization of lanthanum monoaluminate by co-precipitation method", *EPJ Web Conf.*, c. 29, s. 00016, 2012, doi: 10.1051/epjconf/20122900016.
[171] L.-J. He, D. Zhang, S.-H. Feng, B. Zou, ve G. Chen, "Hydrothermal synthesis and characterization of perovskite oxide AgTaO 3", *Chem. Res. Chin. Univ.*, c. 28, sy 5, ss. 760-763, 2012.
[172] D. Segal, "Chemical synthesis of ceramic materials", *J. Mater. Chem.*, c. 7, sy 8, ss. 1297-1305, 1997, doi: 10.1039/a700881c.
[173] T. Nagai, W. Ito, ve T. Sakon, "Relationship between cation substitution and stability of perovskite structure in SrCoO3–δ-based mixed conductors", *Solid State Ion.*, c. 177, sy 39-40, ss. 3433-3444, Oca. 2007, doi: 10.1016/j.ssi.2006.10.022.
[174] E. Juste *vd.*, "Oxygen permeation, thermal and chemical expansion of (La, Sr)(Fe, Ga)O3−δ perovskite membranes", *J. Membr. Sci.*, c. 319, sy 1-2, ss. 185-191, Tem. 2008, doi: 10.1016/j.memsci.2008.03.034.
[175] M. Reichmann, P.-M. Geffroy, J. Fouletier, N. Richet, ve T. Chartier, "Effect of cation substitution in the A site on the oxygen semi-permeation flux in

La0.5A0.5Fe0.7Ga0.3O3−δ and La0.5A0.5Fe0.7Co0.3O3−δ dense perovskite membranes with A = Ca, Sr and Ba (part I)", *J. Power Sources*, c. 261, ss. 175-183, Eyl. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.074.

[176] V. Szabo, M. Bassir, A. Van Neste, ve S. Kaliaguine, "Perovskite-type oxides synthesized by reactive grinding", *Appl. Catal. B Environ.*, c. 43, sy 1, ss. 81-92, Haz. 2003, doi: 10.1016/S0926-3373(02)00308-9.

[177] P. Femina ve P. Sanjay, "Carbon monoxide oxidation on LaCoO3 perovskite type catalysts prepared by reactive grinding", *Res J Recent Sci*, c. 1, ss. 152-159, 2012.

[178] D. A. Palmer, R. J. Fernández-Prini, A. H. Harvey, ve International Association for the Properties of Water and Steam, Ed., *Aqueous systems at elevated temperatures and pressures: physical chemistry in water, steam and hydrothermal solutions*, 1st ed. Amsterdam ; Boston: Elsevier Academic Press, 2004.

[179] H. Hayashi ve Y. Hakuta, "Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water", *Materials*, c. 3, sy 7, ss. 3794-3817, Haz. 2010, doi: 10.3390/ma3073794.

[180] T. R. N. Kutty ve R. Vivekanandan, "Preparation of CaTiO3 fine powders by the hydrothermal method", *Mater. Lett.*, c. 5, sy 3, ss. 79-83, Şub. 1987, doi: 10.1016/0167-577X(87)90080-2.

[181] J. Sunarso *vd.*, "Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation", *J. Membr. Sci.*, c. 320, sy 1-2, ss. 13-41, Tem. 2008, doi: 10.1016/j.memsci.2008.03.074.

[182] K. Sardar, M. R. Lees, R. J. Kashtiban, J. Sloan, ve R. I. Walton, "Direct Hydrothermal Synthesis and Physical Properties of Rare-Earth and Yttrium Orthochromite Perovskites", *Chem. Mater.*, c. 23, sy 1, ss. 48-56, Oca. 2011, doi: 10.1021/cm102925z.

[183] M. Khorasani-Motlagh, M. Noroozifar, M. Yousefi, ve S. Jahani, "Chemical synthesis and characterization of perovskite NdFeO3 nanocrystals via a co-precipitation method", *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.*, c. 9, sy 1, ss. 7-14, 2013.

[184] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, ve C. J. O'Connor, "Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles", *Chem. Rev.*, c. 104, sy 9, ss. 3893-3946, 2004.

[185] E. Mostafavi, A. Babaei, ve A. Ataie, "Synthesis of nano-structured La0. 6Sr0. 4Co0. 2Fe0. 8O3 perovskite by co-precipitation method", *J. Ultrafine Grained Nanostructured Mater.*, c. 48, sy 1, ss. 45-52, 2015.

[186] I. V. Chislova, A. A. Matveeva, A. V. Volkova, ve I. A. Zvereva, "Sol-gel synthesis of nanostructured perovskite-like gadolinium ferrites", *Glass Phys. Chem.*, c. 37, sy 6, ss. 653-660, Ara. 2011, doi: 10.1134/S1087659611060071.

[187] N. Cornei, S. Feraru, I. Bulimestru, A. V. Sandu, ve C. Mita, "Influence of type of precursors on the sol-gel synthesis of the LaCoO3 nanoparticles", *Acta Chem. Iasi*, c. 22, sy 1, ss. 1-12, Tem. 2014, doi: 10.2478/achi-2014-0001.

[188] M. Pechini, "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods using the same to form a capacitor", *US Pat. No 3330697*, 1967.

[189] S. Liu, X. Tan, K. Li, ve R. Hughes, “Synthesis of strontium cerates-based perovskite ceramics via water-soluble complex precursor routes”, *Ceram. Int.*, c. 28, sy 3, ss. 327-335, Oca. 2002, doi: 10.1016/S0272-8842(01)00098-0.

[190] J. Shao, Y. Tao, J. Wang, C. Xu, ve W. G. Wang, “Investigation of precursors in the preparation of nanostructured La0.6Sr0.4Co0.2Fe0.8O3−δ via a modified combined complexing method”, *J. Alloys Compd.*, c. 484, sy 1-2, ss. 263-267, Eyl. 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.04.075.

[191] H. Patra, S. K. Rout, S. K. Pratihar, ve S. Bhattacharya, “Effect of process parameters on combined EDTA–citrate synthesis of Ba0.5Sr0.5Co0.8Fe0.2O3−δ perovskite”, *Powder Technol.*, c. 209, sy 1-3, ss. 98-104, May. 2011, doi: 10.1016/j.powtec.2011.02.015.

[192] I. Rossetti, O. Buchneva, C. Biffi, ve R. Rizza, “Effect of sulphur poisoning on perovskite catalysts prepared by flame-pyrolysis”, *Appl. Catal. B Environ.*, c. 89, sy 3-4, ss. 383-390, Tem. 2009, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.12.017.

[193] Y. Zhu, R. Tan, J. Feng, S. Ji, ve L. Cao, “The reaction and poisoning mechanism of SO2 and perovskite LaCoO3 film model catalysts”, *Appl. Catal. Gen.*, c. 209, sy 1-2, ss. 71-77, Şub. 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(00)00763-8.

[194] S. Royer, A. Van Neste, R. Davidson, S. McIntyre, ve S. Kaliaguine, “Methane Oxidation over Nanocrystalline LaCo $_{1-X}$ Fe $_{X}$ O $_{3}$: Resistance to SO $_{2}$ Poisoning”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, c. 43, sy 18, ss. 5670-5680, Eyl. 2004, doi: 10.1021/ie030775r.

[195] J. Feng *vd.*, “Effect of sulfur–carbon interaction on sulfur poisoning of Ni/Al 2 O 3 catalysts for hydrogenation”, *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 42, sy 10, ss. 6727-6737, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.01.125.

[196] J. C. De Vero *vd.*, “Sulfur poisoning behavior of La 1-x Sr x Co 1-y Fe y O 3-δ thin films with different compositions”, *J. Alloys Compd.*, c. 748, ss. 608-619, Haz. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.03.198.

[197] I. Rosso, Guiddo Saracco, Vito Specchia, ve Edoardo Garrone, “Sulphur poisoning of LaCr0.5−xMnxMg0.5O3·yMgO catalysts for methane combustion”, *Appl. Catal. B Environ.*, c. 40, sy 3, ss. 195-205, Şub. 2003, doi: 10.1016/S0926-3373(02)00153-4.

[198] I. Rosso, E. Garrone, F. Geobaldo, B. Onida, G. Saracco, ve V. Specchia, “Sulphur poisoning of LaMn1−xMgxO3·yMgO catalysts for methane combustion”, *Appl. Catal. B Environ.*, c. 34, sy 1, ss. 29-41, Eki. 2001, doi: 10.1016/S0926-3373(01)00196-5.

[199] M. Kurt, Z. Say, K. E. Ercan, E. I. Vovk, C. H. Kim, ve E. Ozensoy, “Sulfur Poisoning and Regeneration Behavior of Perovskite-Based NO Oxidation Catalysts”, *Top. Catal.*, c. 60, sy 1-2, ss. 40-51, Şub. 2017, doi: 10.1007/s11244-016-0721-9.

[200] T. Li, W. Sun, Z. Zhou, T. Xie, L. Cao, ve J. Yang, “Di-metal-doped sulfur resisting perovskite catalysts for highly efficient H2-SCR of NO”, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, c. 25, sy 25, ss. 25504-25514, Eyl. 2018, doi: 10.1007/s11356-018-2608-8.

[201] S. Royer ve D. Duprez, “Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides”, *ChemCatChem*, c. 3, sy 1, ss. 24-65, Oca. 2011, doi: 10.1002/cctc.201000378.

[202] H. Falcón, J. A. Barbero, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, ve J. L. G. Fierro, "SrFeO $_{3-\delta}$ Perovskite Oxides: Chemical Features and Performance for Methane Combustion", *Chem. Mater.*, c. 14, sy 5, ss. 2325-2333, May. 2002, doi: 10.1021/cm011292l.

[203] J. Du, T. Zhang, F. Cheng, W. Chu, Z. Wu, ve J. Chen, "Nonstoichiometric Perovskite CaMnO $_{3-\delta}$ for Oxygen Electrocatalysis with High Activity", *Inorg. Chem.*, c. 53, sy 17, ss. 9106-9114, Eyl. 2014, doi: 10.1021/ic501631h.

[204] X. Wang, K. Huang, W. Ma, Y. Cong, C. Ge, ve S. Feng, "Defect Engineering, Electronic Structure, and Catalytic Properties of Perovskite Oxide La $_{0.5}$ Sr $_{0.5}$ CoO $_{3-\delta}$", *Chem. - Eur. J.*, c. 23, sy 5, ss. 1093-1100, Oca. 2017, doi: 10.1002/chem.201604065.

[205] R. M. García de la Cruz, H. Falcón, M. A. Peña, ve J. L. G. Fierro, "Role of bulk and surface structures of La1−xSrxNiO3 perovskite-type oxides in methane combustion", *Appl. Catal. B Environ.*, c. 33, sy 1, ss. 45-55, Eyl. 2001, doi: 10.1016/S0926-3373(01)00157-6.

[206] S. Gennari, F. Maglia, U. Anselmi-Tamburini, ve G. Spinolo, "Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Intermetallic Compounds: A Computer Simulation Approach to the Chemical Mechanisms", *J. Phys. Chem. B*, c. 107, sy 3, ss. 732-738, Oca. 2003, doi: 10.1021/jp021821o.

[207] E. A. Levashov, A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, ve D. V. Shtansky, "Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings", *Int. Mater. Rev.*, c. 62, sy 4, ss. 203-239, May. 2017, doi: 10.1080/09506608.2016.1243291.

[208] G. Zhang, W. Han, H. Zhao, L. Zong, ve Z. Tang, "Solvothermal synthesis of well-designed ceria-tin-titanium catalysts with enhanced catalytic performance for wide temperature NH 3 -SCR reaction", *Appl. Catal. B Environ.*, c. 226, ss. 117-126, Haz. 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.12.030.

[209] M. Wang, Z. Wang, L. Wei, J. Li, ve X. Zhao, "Catalytic performance and synthesis of a Pt/graphene-TiO 2 catalyst using an environmentally friendly microwave-assisted solvothermal method", *Chin. J. Catal.*, c. 38, sy 10, ss. 1680-1687, Eki. 2017, doi: 10.1016/S1872-2067(17)62876-6.

[210] S. Aruna, "Studies on strontium substituted rare earth manganites", *Solid State Ion.*, c. 120, sy 1-4, ss. 275-280, May. 1999, doi: 10.1016/S0167-2738(99)00021-1.

[211] A.-H. Lu ve F. Schüth, "Nanocasting: A Versatile Strategy for Creating Nanostructured Porous Materials", *Adv. Mater.*, c. 18, sy 14, ss. 1793-1805, Tem. 2006, doi: 10.1002/adma.200600148.

[212] Y. Wang *vd.*, "Nanocasted Synthesis of Mesoporous LaCoO $_3$ Perovskite with Extremely High Surface Area and Excellent Activity in Methane Combustion", *J. Phys. Chem. C*, c. 112, sy 39, ss. 15293-15298, Eki. 2008, doi: 10.1021/jp8048394.

[213] H. Zhang, Y. Shimizu, Y. Teraoka, N. Miura, ve N. Yamazoe, "Oxygen sorption and catalytic properties of La1- xSrxCo1- yFeyO3 perovskite-type oxides", *J. Catal.*, c. 121, sy 2, ss. 432-440, 1990.

[214] L. Nie, J. Wang, ve Q. Tan, "In-situ preparation of macro/mesoporous NiO/LaNiO 3 pervoskite composite with enhanced methane combustion

performance", *Catal. Commun.*, c. 97, ss. 1-4, Tem. 2017, doi: 10.1016/j.catcom.2017.04.010.
[215] O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, ve A. M. Lenhoff, "Porous silica via colloidal crystallization", *Nature*, c. 389, sy 6650, ss. 447-448, Eki. 1997, doi: 10.1038/38921.
[216] A. A. Zakhidov *vd.*, "Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths", *Science*, c. 282, sy 5390, ss. 897-901, 1998.
[217] C.-G. Oh, Y. Baek, ve S.-K. Ihm, "Synthesis of Skeletal-Structured Biporous Silicate Powders through Microcolloidal Crystal Templating", *Adv. Mater.*, c. 17, sy 3, ss. 270-273, 2005.
[218] S.-W. Woo, K. Dokko, K. Sasajima, T. Takei, ve K. Kanamura, "Three-dimensionally ordered macroporous carbons having walls composed of hollow mesosized spheres", *Chem. Commun.*, sy 39, ss. 4099-4101, 2006.
[219] Y. Wang *vd.*, "The controlled disassembly of mesostructured perovskites as an avenue to fabricating high performance nanohybrid catalysts", *Nat. Commun.*, c. 8, s. 15553, May. 2017, doi: 10.1038/ncomms15553.
[220] H. Arandiyan, H. Dai, J. Deng, Y. Wang, S. Xie, ve J. Li, "Dual-templating synthesis of three-dimensionally ordered macroporous La0.6Sr0.4MnO3-supported Ag nanoparticles: controllable alignments and super performance for the catalytic combustion of methane", *Chem. Commun.*, c. 49, sy 91, s. 10748, 2013, doi: 10.1039/c3cc46312e.
[221] P. Xu *vd.*, "Three-dimensionally ordered macroporous LaMnAl 11 O 19 -supported Pd nanocatalysts highly active for methane combustion", *Mol. Catal.*, c. 439, ss. 200-210, Eki. 2017, doi: 10.1016/j.mcat.2017.06.036.
[222] H. Arandiyan *vd.*, "Three-Dimensionally Ordered Macroporous $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ Supported Ag Nanoparticles for the Combustion of Methane", *J. Phys. Chem. C*, c. 118, sy 27, ss. 14913-14928, Tem. 2014, doi: 10.1021/jp502256t.
[223] Y. Guo *vd.*, "Robust 3-D configurated metal oxide nano-array based monolithic catalysts with ultrahigh materials usage efficiency and catalytic performance tunability", *Nano Energy*, c. 2, sy 5, ss. 873-881, Eyl. 2013, doi: 10.1016/j.nanoen.2013.03.004.
[224] Y. Guo, Z. Zhang, Z. Ren, H. Gao, ve P.-X. Gao, "Synthesis, characterization and CO oxidation of TiO2/(La,Sr)MnO3 composite nanorod array", *Catal. Today*, c. 184, sy 1, ss. 178-183, Nis. 2012, doi: 10.1016/j.cattod.2011.10.027.
[225] S. Wang *vd.*, "ZnO/perovskite core–shell nanorod array based monolithic catalysts with enhanced propane oxidation and material utilization efficiency at low temperature", *Catal. Today*, c. 258, ss. 549-555, Ara. 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2015.03.026.
[226] H. C. Fonseca *vd.*, "Partial oxidation of methane over lanthana-supported catalysts derived from perovskites", *Catal. Today*, Şub. 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2019.02.010.
[227] P. Nikolaidis ve A. Poullikkas, "A comparative overview of hydrogen production processes", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, c. 67, ss. 597-611, Oca. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.09.044.
[228] J. R. Bartels, M. B. Pate, ve N. K. Olson, "An economic survey of hydrogen production from conventional and alternative energy sources", *Int. J.*

Hydrog. Energy, c. 35, sy 16, ss. 8371-8384, Ağu. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.04.035.
[229] I. Dincer ve C. Zamfirescu, "Sustainable hydrogen production options and the role of IAHE", *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 37, sy 21, ss. 16266-16286, Kas. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.02.133.
[230] I. Dincer, "Green methods for hydrogen production", *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 37, sy 2, ss. 1954-1971, Oca. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.03.173.
[231] C. Acar ve I. Dincer, "Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources", *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 39, sy 1, ss. 1-12, Oca. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.10.060.
[232] S. Z. Baykara, "Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact", *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 43, sy 23, ss. 10605-10614, Haz. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.02.022.
[233] H. Liander, "The utilisation of natural gases for the ammonia process", *Trans. Faraday Soc.*, c. 25, s. 462, 1929, doi: 10.1039/tf9292500462.
[234] C. Padovani ve P. Franchetti, "Incomplete oxidation of methane with oxygen and air", *Giorn Chim Ind Appl.*, c. 15, 1933.
[235] M. Prettre, C. Eichner, ve M. Perrin, "The catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen", *Trans. Faraday Soc.*, c. 42, ss. 335b-3339, 1946.
[236] M. A. Pen˜a, J. P. Gómez, ve J. L. G. Fierro, "New catalytic routes for syngas and hydrogen production", *Appl. Catal. Gen.*, c. 144, sy 1-2, ss. 7-57, Eyl. 1996, doi: 10.1016/0926-860X(96)00108-1.
[237] S. A. Al-Sayari, "Recent Developments in the Partial Oxidation of Methane to Syngas", *Open Catal. J.*, c. 6, sy 1, ss. 17-28, Eyl. 2013, doi: 10.2174/1876214X20130729001.
[238] E. P. J. Mallens, J. H. B. J. Hoebink, ve G. B. Marin, "An investigation on the reaction mechanism for the partial oxidation of methane to synthesis gas over platinum", *Catal. Lett.*, c. 33, sy 3-4, ss. 291-304, 1995, doi: 10.1007/BF00814232.
[239] D. Wang, O. Dewaele, A. M. D. Groote, ve G. F. Froment, "Reaction Mechanism and Role of the Support in the Partial Oxidation of Methane on Rh/Al2O3", *J. Catal.*, c. 159, sy 2, ss. 418-426, Nis. 1996, doi: 10.1006/jcat.1996.0105.
[240] E. P. J. Mallens, J. H. B. J. Hoebink, ve G. B. Marin, "The Reaction Mechanism of the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas: A Transient Kinetic Study over Rhodium and a Comparison with Platinum", *J. Catal.*, c. 167, sy 1, ss. 43-56, Nis. 1997, doi: 10.1006/jcat.1997.1533.
[241] A. P. York, T. Xiao, ve M. L. Green, "Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas", *Top. Catal.*, c. 22, sy 3-4, ss. 345-358, 2003.
[242] G. Kolios, J. Frauhammer, ve G. Eigenberger, "Autothermal fixed-bed reactor concepts", *Chem. Eng. Sci.*, c. 55, sy 24, ss. 5945-5967, 2000.
[243] A. Mitri, D. Neumann, T. Liu, ve G. Veser, "Reverse-flow reactor operation and catalyst deactivation during high-temperature catalytic partial oxidation", *Chem. Eng. Sci.*, c. 59, sy 22-23, ss. 5527-5534, 2004.
[244] D. Neumann ve G. Veser, "Catalytic partial oxidation of methane in a high-temperature reverse-flow reactor", *AIChE J.*, c. 51, sy 1, ss. 210-223, 2005.

[245] A. M. De Groote ve G. F. Froment, “Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas”, *Appl. Catal. Gen.*, c. 138, sy 2, ss. 245-264, 1996.
[246] O. Deutschmann ve L. D. Schmidt, “Modeling the partial oxidation of methane in a short-contact-time reactor”, *AIChE J.*, c. 44, sy 11, ss. 2465-2477, 1998.
[247] A. Basile, L. Paturzo, ve F. Laganà, “The partial oxidation of methane to syngas in a palladium membrane reactor: simulation and experimental studies”, *Catal. Today*, c. 67, sy 1-3, ss. 65-75, 2001.
[248] B. C. Enger, R. Lødeng, ve A. Holmen, “A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts”, *Appl. Catal. Gen.*, c. 346, sy 1-2, ss. 1-27, 2008.
[249] P. M. Biesheuvel ve G. J. Kramer, “Two-section reactor model for autothermal reforming of methane to synthesis gas”, *AIChE J.*, c. 49, sy 7, ss. 1827-1837, 2003.
[250] D. Dissanayake, M. P. Rosynek, K. C. Kharas, ve J. H. Lunsford, “Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over a Ni/Al2O3 catalyst”, *J. Catal.*, c. 132, sy 1, ss. 117-127, 1991.
[251] E. Ruckenstein ve Y. H. Hu, “Methane partial oxidation over NiO/MgO solid solution catalysts”, *Appl. Catal. Gen.*, c. 183, sy 1, ss. 85-92, 1999.
[252] T. Zhu ve M. Flytzani-Stephanopoulos, “Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni–CeO2”, *Appl. Catal. Gen.*, c. 208, sy 1-2, ss. 403-417, 2001.
[253] P. Pantu ve G. R. Gavalas, “Methane partial oxidation on Pt/CeO2 and Pt/Al2O3 catalysts”, *Appl. Catal. Gen.*, c. 223, sy 1-2, ss. 253-260, 2002.
[254] J. Schicks, D. Neumann, U. Specht, ve G. Veser, “Nanoengineered catalysts for high-temperature methane partial oxidation”, *Catal. Today*, c. 81, sy 2, ss. 287-296, 2003.
[255] G. Pantaleo, V. La Parola, F. Deganello, R. Singha, R. Bal, ve A. Venezia, “Ni/CeO2 catalysts for methane partial oxidation: Synthesis driven structural and catalytic effects”, *Appl. Catal. B Environ.*, c. 189, ss. 233-241, 2016.
[256] S. Grundner, W. Luo, M. Sanchez-Sanchez, ve J. A. Lercher, “Synthesis of single-site copper catalysts for methane partial oxidation”, *Chem. Commun.*, c. 52, sy 12, ss. 2553-2556, 2016.
[257] W. Chu, W. Yang, ve L. Lin, “Selective Oxidation of Methane to Syngas over NiO/Barium Hexaaluminate”, *Catal. Lett.*, c. 74, sy 3, ss. 139-144, Tem. 2001, doi: 10.1023/A:1016622301743.
[258] P. Torniainen, X. Chu, ve L. Schmidt, “Comparison of monolith-supported metals for the direct oxidation of methane to syngas1”, *J. Catal.*, c. 146, sy 1, ss. 1-10, Mar. 1994, doi: 10.1016/0021-9517(94)90002-7.
[259] V. A. Sadykov *vd.*, “Selective oxidation of hydrocarbons into synthesis gas at short contact times: Design of monolith catalysts and main process parameters”, *Kinet. Catal.*, c. 46, sy 2, ss. 227-250, Mar. 2005, doi: 10.1007/s10975-005-0070-3.
[260] R. Schwiedernoch, S. Tischer, O. Deutschmann, ve J. Warnatz, “Experimental and numerical investigation of the ignition of methane combustion in a platinum-coated honeycomb monolith”, *Proc. Combust.*

Inst., c. 29, sy 1, ss. 1005-1011, Oca. 2002, doi: 10.1016/S1540-7489(02)80127-4.
[261] A. T. Ashcroft *vd.*, "Selective oxidation of methane to synthesis gas using transition metal catalysts", *Nature*, c. 344, sy 6264, ss. 319-321, Mar. 1990, doi: 10.1038/344319a0.
[262] P. D. Vernon, M. L. Green, A. K. Cheetham, ve A. T. Ashcroft, "Partial oxidation of methane to synthesis gas", *Catal. Lett.*, c. 6, sy 2, ss. 181-186, 1990.
[263] W. J. M. Vermeiren, E. Blomsma, ve P. A. Jacobs, "Catalytic and thermodynamic approach of the oxyreforming reaction of methane", *Catal. Today*, c. 13, sy 2-3, ss. 427-436, Mar. 1992, doi: 10.1016/0920-5861(92)80168-M.
[264] D. Hickman ve L. D. Schmidt, "Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Pt monoliths", *J. Catal.*, c. 138, sy 1, ss. 267-282, 1992.
[265] V. Choudhary, A. Rajput, ve V. Rane, "Low temperature oxidative conversion of methane to synthesis gas over Co/rare earth oxide catalysts", *Catal. Lett.*, c. 16, sy 3, ss. 269-272, 1992.
[266] V. R. Choudhary, S. D. Sansare, ve A. S. Mamman, "Low-temperature selective oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over cobalt-MgO catalysts", *Appl. Catal. Gen.*, c. 90, sy 1, ss. L1-L5, Eki. 1992, doi: 10.1016/0926-860X(92)80242-5.
[267] V. R. Choudhary, V. H. Rane, ve A. M. Rajput, "Selective oxidation of methane to CO and H2 over unreduced NiO-rare earth oxide catalysts", *Catal. Lett.*, c. 22, sy 4, ss. 289-297, 1993, doi: 10.1007/BF00807236.
[268] D. A. Hickman ve L. D. Schmidt, "Steps in CH4 oxidation on Pt and Rh surfaces: High-temperature reactor simulations", *AIChE J.*, c. 39, sy 7, ss. 1164-1177, Tem. 1993, doi: 10.1002/aic.690390708.
[269] D. A. Hickman ve L. D. Schmidt, "Production of Syngas by Direct Catalytic Oxidation of Methane", *Science*, c. 259, sy 5093, ss. 343-346, Oca. 1993, doi: 10.1126/science.259.5093.343.
[270] K. T. de C. Roseno, M. Schmal, R. Brackmann, R. M. B. Alves, ve R. Giudici, "Partial oxidation of methane on neodymium and lanthanium chromate based perovskites for hydrogen production", *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 44, sy 16, ss. 8166-8177, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.02.039.
[271] D. S. Costa *vd.*, "Study of nickel, lanthanum and niobium-based catalysts applied in the partial oxidation of methane", *Catal. Today*, s. S0920586118302438, Kas. 2018, doi: 10.1016/j.cattod.2018.10.022.
[272] Q. Duan *vd.*, "Partial oxidation of methane over Ni based catalyst derived from order mesoporous LaNiO 3 perovskite prepared by modified nanocasting method", *Fuel*, c. 193, ss. 112-118, Nis. 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2016.12.033.
[273] V. R. Choudhary, A. S. Mammon, ve S. D. Sansare, "Selective oxidation of methane to CO and H2 over Ni/MgO at low temperatures", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, c. 31, sy 9, ss. 1189-1190, 1992.
[274] V. R. Choudhary, A. M. Rajput, ve V. H. Rane, "Low-temperature catalytic selective partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over nickel/ytterbium sesquioxide", *J. Phys. Chem.*, c. 96, sy 22, ss. 8686-8688, 1992.

[275] V. Choudhary, A. Rajput, ve B. Prabhakar, "Nonequilibrium oxidative conversion of methane to CO and H2 with high selectivity and productivity over Ni/Al2O3 at low temperatures", *J. Catal.*, c. 139, sy 1, ss. 326-328, 1993.
[276] V. Choudhary, A. Rajput, ve B. Prabhakar, "Low temperature oxidative conversion of methane to syngas over NiO-CaO catalyst", *Catal. Lett.*, c. 15, sy 4, ss. 363-370, 1992.
[277] V. Choudhary, V. Rane, ve A. Rajput, "Beneficial effects of cobalt addition to Ni-catalysts for oxidative conversion of methane to syngas", *Appl. Catal. Gen.*, c. 162, sy 1-2, ss. 235-238, 1997.
[278] V. Choudhary, A. Rajput, B. Prabhakar, ve A. Mamman, "Partial oxidation of methane to CO and H2 over nickel and/or cobalt containing ZrO2, ThO2, UO2, TiO2 and SiO2 catalysts", *Fuel*, c. 77, sy 15, ss. 1803-1807, 1998.
[279] H. S. Bengaard *vd.*, "Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts", *J. Catal.*, c. 209, sy 2, ss. 365-384, Tem. 2002, doi: 10.1006/jcat.2002.3579.
[280] K. O. Christensen, D. Chen, R. Lødeng, ve A. Holmen, "Effect of supports and Ni crystal size on carbon formation and sintering during steam methane reforming", *Appl. Catal. Gen.*, c. 314, sy 1, ss. 9-22, Eki. 2006, doi: 10.1016/j.apcata.2006.07.028.
[281] C. H. Bartholomew, "Carbon Deposition in Steam Reforming and Methanation", *Catal. Rev.*, c. 24, sy 1, ss. 67-112, Oca. 1982, doi: 10.1080/03602458208079650.
[282] M. C. Demicheli, E. N. Ponzi, O. A. Ferretti, ve A. A. Yeramian, "Kinetics of carbon formation from CH4-H2 mixtures on nickel-alumina catalyst", *Chem. Eng. J.*, c. 46, sy 3, ss. 129-136, Tem. 1991, doi: 10.1016/0300-9467(91)87004-T.
[283] D. L. Trimm, "Coke formation and minimisation during steam reforming reactions", *Catal. Today*, c. 37, sy 3, ss. 233-238, Ağu. 1997, doi: 10.1016/S0920-5861(97)00014-X.
[284] J. B. Claridge, M. L. H. Green, S. C. Tsang, A. P. E. York, A. T. Ashcroft, ve P. D. Battle, "A study of carbon deposition on catalysts during the partial oxidation of methane to synthesis gas", *Catal. Lett.*, c. 22, sy 4, ss. 299-305, 1993, doi: 10.1007/BF00807237.
[285] N. Nichio *vd.*, "Partial oxidation of methane to synthesis gas. Behaviour of different Ni supported catalysts", *Catal. Lett.*, c. 42, sy 1-2, ss. 65-72, 1996, doi: 10.1007/BF00814468.
[286] Y. Zhang, W. Chu, W. Cao, C. Luo, X. Wen, ve K. Zhou, "A plasma-activated Ni/α-Al2O3 catalyst for the conversion of CH4 to syngas", *Plasma Chem. Plasma Process.*, c. 20, sy 1, ss. 137-144, 2000.
[287] H. Wang ve E. Ruckenstein, "Conversions of methane to synthesis gas over Co/γ-Al2O3 by CO2 and/or O2", *Catal. Lett.*, c. 75, sy 1-2, ss. 13-18, 2001.
[288] \AAse Slagtern, H. M. Swaan, U. Olsbye, I. M. Dahl, ve C. Mirodatos, "Catalytic partial oxidation of methane over Ni-, Co-and Fe-based catalysts", *Catal. Today*, c. 46, sy 2-3, ss. 107-115, 1998.
[289] V. Sokolovskii, N. Coville, A. Parmaliana, I. Eskendirov, ve M. Makoa, "Methane partial oxidation. Challenge and perspective", *Catal. Today*, c. 42, sy 3, ss. 191-195, 1998.

[290] Y.-F. Chang ve H. Heinemann, “Partial oxidation of methane to syngas over Co/MgO catalysts. Is it low temperature?”, *Catal. Lett.*, c. 21, sy 3-4, ss. 215-224, 1993.
[291] E. Ruckenstein ve H. Wang, “Combined catalytic partial oxidation and CO2 reforming of methane over supported cobalt catalysts”, *Catal. Lett.*, c. 73, sy 2-4, ss. 99-105, 2001.
[292] H. Wang ve E. Ruckenstein, “Partial oxidation of methane to synthesis gas over alkaline earth metal oxide supported cobalt catalysts”, *J. Catal.*, c. 199, sy 2, ss. 309-317, 2001.
[293] U. Olsbye, E. Tangstad, ve I. M. Dahl, “Partial oxidation of methane to synthesis gas in a fluidized bed reactor”, içinde *Studies in Surface Science and Catalysis*, c. 81, Elsevier, 1994, ss. 303-308.
[294] Q. Miao, G. Xiong, X. Li, S. Sheng, ve X. Guo, “Acid-base properties and the directions of oxidative transformation of methane over nickel-based catalysts”, *Catal. Lett.*, c. 41, sy 3-4, ss. 165-169, 1996, doi: 10.1007/BF00811485.
[295] H. Swaan, R. Rouanet, P. Widyananda, ve C. Mirodatos, “Partial oxidation of methane over nickel-and cobalt-based catalysts”, içinde *Studies in surface science and catalysis*, c. 107, Elsevier, 1997, ss. 447-453.
[296] A. G. Steghuis, J. G. van Ommen, K. Seshan, ve J. A. Lercher, “New highly active catalysts in direct partial oxidation of methane to synthesis gas”, içinde *Studies in Surface Science and Catalysis*, c. 107, Elsevier, 1997, ss. 403-408.
[297] T. Ostrowski, A. Giroir-Fendler, C. Mirodatos, ve L. Mleczko, “Comparative study of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas in fixed-bed and fluidized-bed membrane reactors”, *Catal. Today*, c. 40, sy 2-3, ss. 181-190, Nis. 1998, doi: 10.1016/S0920-5861(98)00006-6.
[298] Y. H. Hu ve E. Ruckenstein, “Catalyst temperature oscillations during partial oxidation of methane”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, c. 37, sy 6, ss. 2333-2335, 1998.
[299] E. Ruckenstein ve Y. H. Hu, “Combination of CO_2 Reforming and Partial Oxidation of Methane over NiO/MgO Solid Solution Catalysts”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, c. 37, sy 5, ss. 1744-1747, May. 1998, doi: 10.1021/ie9707883.
[300] K.-J. Marschall ve L. Mleczko, “Short-Contact-Time Reactor for Catalytic Partial Oxidation of Methane”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, c. 38, sy 5, ss. 1813-1821, May. 1999, doi: 10.1021/ie9806646.
[301] R. Jin *vd.*, “Mechanism for catalytic partial oxidation of methane to syngas over a Ni/Al2O3 catalyst”, *Appl. Catal. Gen.*, c. 201, sy 1, ss. 71-80, 2000.
[302] Y. Ji, W. Li, H. Xu, ve Y. Chen, “Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni/γ-Al2O3 catalyst in a fluidized-bed”, *Appl. Catal. Gen.*, c. 213, sy 1, ss. 25-31, 2001.
[303] L. Mo, X. Zheng, Y. Chen, ve J. Fei, “Combination of CO 2 reforming and partial oxidation of CH 4 over Ni/Al 2 O 3 catalysts using fluidized bed reactor”, *React. Kinet. Catal. Lett.*, c. 78, sy 2, ss. 233-242, 2003.
[304] J. A. Dias ve J. M. Assaf, “Autothermal reforming of methane over Ni/γ-Al2O3 catalysts: the enhancement effect of small quantities of noble metals”, *J. Power Sources*, c. 130, sy 1-2, ss. 106-110, 2004.

[305] B. Li, K. Maruyama, M. Nurunnabi, K. Kunimori, ve K. Tomishige, "Effect of Ni loading on catalyst bed temperature in oxidative steam reforming of methane over α-Al2O3-supported Ni catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.*, c. 44, sy 3, ss. 485-494, 2005.
[306] K. Puolakka ve A. Krause, "Combined CO2 reforming and partial oxidation of fuel compounds", *Catal. Lett.*, c. 116, sy 3-4, ss. 87-93, 2007.
[307] M. Dajiang, C. Yaoqiang, Z. Junbo, W. Zhenling, M. Di, ve G. Maochu, "Catalytic partial oxidation of methane over Ni/CeO2-ZrO2-Al2O3", *J. Rare Earths*, c. 25, sy 3, ss. 311-315, 2007.
[308] Y. Song, H. Liu, S. Liu, ve D. He, "Partial Oxidation of Methane to Syngas over Ni/Al2O3 Catalysts Prepared by a Modified Sol- Gel Method", *Energy Fuels*, c. 23, sy 4, ss. 1925-1930, 2009.
[309] C. Yu, J. Hu, W. Zhou, ve Q. Fan, "Novel Ni/CeO2-Al2O3 composite catalysts synthesized by one-step citric acid complex and their performance in catalytic partial oxidation of methane", *J. Energy Chem.*, c. 23, sy 2, ss. 235-243, 2014.
[310] Z. Boukha, C. Jiménez-González, B. de Rivas, J. R. González-Velasco, J. I. Gutiérrez-Ortiz, ve R. López-Fonseca, "Synthesis, characterisation and performance evaluation of spinel-derived Ni/Al2O3 catalysts for various methane reforming reactions", *Appl. Catal. B Environ.*, c. 158, ss. 190-201, 2014.
[311] C. Ding *vd.*, "Anti-coking of Yb-promoted Ni/Al2O3 catalyst in partial oxidation of methane", *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 41, sy 25, ss. 10707-10718, 2016.
[312] F. R. Shamskar, M. Rezaei, ve F. Meshkani, "The influence of Ni loading on the activity and coke formation of ultrasound-assisted co-precipitated Ni–Al2O3 nanocatalyst in dry reforming of methane", *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 42, sy 7, ss. 4155-4164, 2017.
[313] R. Chai, Z. Zhang, P. Chen, G. Zhao, Y. Liu, ve Y. Lu, "Ni-foam-structured NiO-MOx-Al2O3 (M= Ce or Mg) nanocomposite catalyst for high throughput catalytic partial oxidation of methane to syngas", *Microporous Mesoporous Mater.*, c. 253, ss. 123-128, 2017.
[314] A. I. Osman, J. Meudal, F. Laffir, J. Thompson, ve D. Rooney, "Enhanced catalytic activity of Ni on η-Al2O3 and ZSM-5 on addition of ceria zirconia for the partial oxidation of methane", *Appl. Catal. B Environ.*, c. 212, ss. 68-79, 2017.
[315] D. Kang, H. S. Lim, M. Lee, ve J. W. Lee, "Syngas production on a Ni-enhanced Fe2O3/Al2O3 oxygen carrier via chemical looping partial oxidation with dry reforming of methane", *Appl. Energy*, c. 211, ss. 174-186, 2018.
[316] Y. Ma *vd.*, "Comparison of fibrous catalysts and monolithic catalysts for catalytic methane partial oxidation", *Renew. Energy*, c. 138, ss. 1010-1017, Ağu. 2019, doi: 10.1016/j.renene.2019.02.027.
[317] R.-Y. Chein ve W.-Y. Fung, "Syngas production via dry reforming of methane over CeO2 modified Ni/Al2O3 catalysts", *Int. J. Hydrog. Energy*, 2019.
[318] Y. Hu ve E. Ruckenstein, "Pulse-MS study of the partial oxidation of methane over Ni/La 2 O 3 catalyst", *Catal. Lett.*, c. 34, sy 1-2, ss. 41-50, 1995.

[319] Y. Hu ve E. Ruckenstein, “Transient kinetic studies of partial oxidation of CH4”, *J. Catal.*, c. 158, sy 1, ss. 260-266, 1996.
[320] Y. Chu, S. Li, J. Lin, J. Gu, ve Y. Yang, “Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over NiO/La2O3/γ-Al2O3 catalyst”, *Appl. Catal. Gen.*, c. 134, sy 1, ss. 67-80, 1996.
[321] C. Au, Y. Hu, ve H. Wan, “Methane activation over unsupported and La 2 O 3-supported copper and nickel catalysts”, *Catal. Lett.*, c. 36, sy 3-4, ss. 159-163, 1996.
[322] V. Tsipouriari, Z. Zhang, ve X. Verykios, “Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni-based catalysts: I. Catalyst performance characteristics”, *J. Catal.*, c. 179, sy 1, ss. 283-291, 1998.
[323] V. Tsipouriari ve X. Verykios, “Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni-based catalysts: II. Transient, FTIR, and XRD measurements”, *J. Catal.*, c. 179, sy 1, ss. 292-299, 1998.
[324] X. Bi, P. Hong, X. Xie, ve S. Dai, “Microwave effect on partial oxidation of methane to syngas”, *React. Kinet. Catal. Lett.*, c. 66, sy 2, ss. 381-386, Mar. 1999, doi: 10.1007/BF02475816.
[325] J. Barbero, M. Peña, J. Campos-Martin, J. Fierro, ve P. Arias, “Support effect in supported Ni catalysts on their performance for methane partial oxidation”, *Catal. Lett.*, c. 87, sy 3-4, ss. 211-218, 2003.
[326] H. Nishimoto, K. Nakagawa, N. Ikenaga, M. Nishitani-Gamo, T. Ando, ve T. Suzuki, “Partial oxidation of methane to synthesis gas over oxidized diamond catalysts”, *Appl. Catal. Gen.*, c. 264, sy 1, ss. 65-72, Haz. 2004, doi: 10.1016/j.apcata.2003.12.029.
[327] J. Requies *vd.*, “Partial oxidation of methane to syngas over Ni/MgO and Ni/La2O3 catalysts”, *Appl. Catal. Gen.*, c. 289, sy 2, ss. 214-223, 2005.
[328] M. Fleys, Y. Simon, D. Swierczynski, A. Kiennemann, ve P.-M. Marquaire, “Investigation of the reaction of partial oxidation of methane over Ni/La2O3 catalyst”, *Energy Fuels*, c. 20, sy 6, ss. 2321-2329, 2006.
[329] S. M. de Lima *vd.*, “Evaluation of the performance of Ni/La2O3 catalyst prepared from LaNiO3 perovskite-type oxides for the production of hydrogen through steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol”, *Appl. Catal. Gen.*, c. 377, sy 1-2, ss. 181-190, 2010.
[330] K. Sutthiumporn ve S. Kawi, “Promotional effect of alkaline earth over Ni–La2O3 catalyst for CO2 reforming of CH4: role of surface oxygen species on H2 production and carbon suppression”, *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 36, sy 22, ss. 14435-14446, 2011.
[331] T. H. Nguyen *vd.*, “Partial oxidation of methane over Ni0/La2O3 bifunctional catalyst II: Global kinetics of methane total oxidation, dry reforming and partial oxidation”, *Appl. Catal. B Environ.*, c. 165, ss. 389-398, 2015.
[332] X. Li, D. Li, H. Tian, L. Zeng, Z.-J. Zhao, ve J. Gong, “Dry reforming of methane over Ni/La2O3 nanorod catalysts with stabilized Ni nanoparticles”, *Appl. Catal. B Environ.*, c. 202, ss. 683-694, 2017.
[333] C. Alvarez-Galvan *vd.*, “Partial oxidation of methane to syngas over nickel-based catalysts: influence of support type, addition of rhodium and preparation method”, *Front. Chem.*, c. 7, s. 104, 2019.

[334] A. M. Diskin, R. H. Cunningham, ve R. M. Ormerod, "The oxidative chemistry of methane over supported nickel catalysts", *Catal. Today*, c. 46, sy 2-3, ss. 147-154, Kas. 1998, doi: 10.1016/S0920-5861(98)00336-8.
[335] K. Nakagawa, N. Ikenaga, T. Kobayashi, ve T. Suzuki, "Transient response of catalyst bed temperature in the pulsed reaction of partial oxidation of methane to synthesis gas over supported group VIII metal catalysts", *Catal. Today*, c. 64, sy 1-2, ss. 31-41, Oca. 2001, doi: 10.1016/S0920-5861(00)00506-X.
[336] Q. Yan, W. Weng, H. Wan, H. Toghiani, R. Toghiani, ve C. Pittman Jr, "Activation of methane to syngas over a Ni/TiO2 catalyst", *Appl. Catal. Gen.*, c. 239, sy 1-2, ss. 43-58, 2003.
[337] S. H. Sharif Zein, A. R. Mohamed, ve P. S. Talpa Sai, "Kinetic studies on catalytic decomposition of methane to hydrogen and carbon over Ni/TiO2 catalyst", *Ind. Eng. Chem. Res.*, c. 43, sy 16, ss. 4864-4870, 2004.
[338] T. Wu, Q. Yan, ve H. Wan, "Partial oxidation of methane to hydrogen and carbon monoxide over a Ni/TiO2 catalyst", *J. Mol. Catal. Chem.*, c. 226, sy 1, ss. 41-48, 2005.
[339] Y. Zhang, Z. Li, X. Wen, ve Y. Liu, "Partial oxidation of methane over Ni/Ce-Ti-O catalysts", *Chem. Eng. J.*, c. 121, sy 2-3, ss. 115-123, 2006.
[340] S. Abate *vd.*, "Catalytic performance of γ-Al2O3–ZrO2–TiO2–CeO2 composite oxide supported Ni-based catalysts for CO2 methanation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, c. 55, sy 16, ss. 4451-4460, 2016.
[341] W.-S. Dong, K.-W. Jun, H.-S. Roh, Z.-W. Liu, ve S.-E. Park, "Comparative study on partial oxidation of methane over Ni/ZrO2, Ni/CeO2 and Ni/Ce–ZrO2 catalysts", *Catal. Lett.*, c. 78, sy 1-4, ss. 215-222, 2002.
[342] S. Pengpanich, V. Meeyoo, ve T. Rirksomboon, "Methane partial oxidation over Ni/CeO2–ZrO2 mixed oxide solid solution catalysts", *Catal. Today*, c. 93, ss. 95-105, 2004.
[343] F. Pompeo, N. Nichio, O. Ferretti, ve D. Resasco, "Study of Ni catalysts on different supports to obtain synthesis gas", *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 30, sy 13-14, ss. 1399-1405, Eki. 2005, doi: 10.1016/j.ijhydene.2004.10.004.
[344] S. Xu ve X. Wang, "Highly active and coking resistant Ni/CeO2–ZrO2 catalyst for partial oxidation of methane", *Fuel*, c. 84, sy 5, ss. 563-567, 2005.
[345] H.-S. Roh, W.-S. Dong, K.-W. Jun, ve S.-E. Park, "Partial oxidation of methane over Ni catalysts supported on Ce-ZrO2 mixed oxide", *Chem. Lett.*, c. 30, sy 1, ss. 88-89, 2001.
[346] Y.-Q. Song, D.-H. He, ve B.-Q. Xu, "Effects of preparation methods of ZrO2 support on catalytic performances of Ni/ZrO2 catalysts in methane partial oxidation to syngas", *Appl. Catal. Gen.*, c. 337, sy 1, ss. 19-28, 2008.
[347] T. Takeguchi, S. Furukawa, ve M. Inoue, "Hydrogen spillover from NiO to the large surface area CeO2–ZrO2 solid solutions and activity of the NiO/CeO2–ZrO2 catalysts for partial oxidation of methane", *J. Catal.*, c. 202, sy 1, ss. 14-24, 2001.
[348] Q. Jing ve X. Zheng, "Combined catalytic partial oxidation and CO2 reforming of methane over ZrO2-modified Ni/SiO2 catalysts using fluidized-bed reactor", *Energy*, c. 31, sy 12, ss. 2184-2192, 2006.

[349] A. Larimi ve S. Alavi, "Ceria-Zirconia supported Ni catalysts for partial oxidation of methane to synthesis gas", *Fuel*, c. 102, ss. 366-371, 2012.
[350] C. Ding *vd.*, "Coking resistant Ni/ZrO2@ SiO2 catalyst for the partial oxidation of methane to synthesis gas", *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 40, sy 21, ss. 6835-6843, 2015.
[351] M. Zhang *vd.*, "Insight into the effects of the oxygen species over Ni/ZrO2 catalyst surface on methane reforming with carbon dioxide", *Appl. Catal. B Environ.*, c. 244, ss. 427-437, 2019.
[352] F. van Looij, J. C. van Giezen, E. R. Stobbe, ve J. W. Geus, "Mechanism of the partial oxidation of methane to synthesis gas on a silica-supported nickel catalyst", *Catal. Today*, c. 21, sy 2-3, ss. 495-503, Ara. 1994, doi: 10.1016/0920-5861(94)80172-X.
[353] Q. Jing, H. Lou, J. Fei, Z. Hou, ve X. Zheng, "Syngas production from reforming of methane with CO2 and O2 over Ni/SrO–SiO2 catalysts in a fluidized bed reactor", *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 29, sy 12, ss. 1245-1251, 2004.
[354] Q. Jing, H. Lou, L. Mo, J. Fei, ve X. Zheng, "Combination of CO2 reforming and partial oxidation of methane over Ni/BaO-SiO2 catalysts to produce low H2/CO ratio syngas using a fluidized bed reactor", *J. Mol. Catal. Chem.*, c. 212, sy 1-2, ss. 211-217, 2004.
[355] M. G. Poirier, J. Trudel, ve D. Guay, "Partial oxidation of methane over ruthenium catalysts", *Catal. Lett.*, c. 21, sy 1-2, ss. 99-111, 1993.
[356] C. Au ve H. Wang, "Pulse study of methane partial oxidation to syngas over SiO 2-supported nickel catalysts", *Catal. Lett.*, c. 41, sy 3-4, ss. 159-163, 1996.
[357] R. S. Drago, K. Jurczyk, N. Kob, A. Bhattacharyya, ve J. Masin, "Partial oxidation of methane to syngas using NiO-supported catalysts", *Catal. Lett.*, c. 51, sy 3-4, ss. 177-181, 1998.
[358] S. Fukada, N. Nakamura, ve J. Monden, "Effects of temperature, oxygen-to-methane molar ratio and superficial gas velocity on partial oxidation of methane for hydrogen production", *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 29, sy 6, ss. 619-625, 2004.
[359] J. Li ve G. Lu, "Reaction performance of partial oxidation of methane over Ni/SiO2 catalysts using monodisperse silica sol as supporting precursor", *Appl. Catal. Gen.*, c. 273, sy 1-2, ss. 163-170, Eki. 2004, doi: 10.1016/j.apcata.2004.06.026.
[360] S. Takenaka, H. Umebayashi, E. Tanabe, H. Matsune, ve M. Kishida, "Specific performance of silica-coated Ni catalysts for the partial oxidation of methane to synthesis gas", *J. Catal.*, c. 245, sy 2, ss. 392-400, 2007.
[361] S. He, Q. Jing, W. Yu, L. Mo, H. Lou, ve X. Zheng, "Combination of CO2 reforming and partial oxidation of methane to produce syngas over Ni/SiO2 prepared with nickel citrate precursor", *Catal. Today*, c. 148, sy 1-2, ss. 130-133, 2009.
[362] J. Zhang ve F. Li, "Coke-resistant Ni@ SiO2 catalyst for dry reforming of methane", *Appl. Catal. B Environ.*, c. 176, ss. 513-521, 2015.
[363] C. Ding *vd.*, "Effects of surface states over core-shell Ni@ SiO2 catalysts on catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas", *J. Energy Chem.*, c. 24, sy 1, ss. 45-53, 2015.

[364] S. He *vd.*, "Ni/SiO 2 catalyst prepared with nickel nitrate precursor for combination of CO 2 reforming and partial oxidation of methane: characterization and deactivation mechanism investigation", *J. Nanomater.*, c. 16, sy 1, s. 48, 2015.
[365] X. Yan *vd.*, "Highly efficient and stable Ni/CeO2-SiO2 catalyst for dry reforming of methane: Effect of interfacial structure of Ni/CeO2 on SiO2", *Appl. Catal. B Environ.*, 2019.
[366] S. Tang, J. Lin, ve K. Tan, "Partial oxidation of methane to syngas over Ni/MgO, Ni/CaO and Ni/CeO 2", *Catal. Lett.*, c. 51, sy 3-4, ss. 169-175, 1998.
[367] A. Shamsi, "Partial oxidation and dry reforming of methane over Ca/Ni/K (Na) catalysts", *Catal. Lett.*, c. 109, sy 3-4, ss. 189-193, 2006.
[368] W. Shan *vd.*, "Syngas production from partial oxidation of methane over Ce1- XNiXOY catalysts prepared by complexation–combustion method", *Appl. Catal. Gen.*, c. 311, ss. 24-33, 2006.
[369] R. K. Singha, A. Shukla, A. Yadav, L. S. Konathala, ve R. Bal, "Effect of metal-support interaction on activity and stability of Ni-CeO2 catalyst for partial oxidation of methane", *Appl. Catal. B Environ.*, c. 202, ss. 473-488, 2017.
[370] M. Peymani, S. M. Alavi, ve M. Rezaei, "Preparation of highly active and stable nanostructured Ni/CeO2 catalysts for syngas production by partial oxidation of methane", *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 41, sy 15, ss. 6316-6325, 2016.
[371] V. La Parola, G. Pantaleo, ve A. Venezia, "Effects of Synthesis on the Structural Properties and Methane Partial Oxidation Activity of Ni/CeO2 Catalyst", *Catalysts*, c. 8, sy 5, s. 220, 2018.
[372] F. Meshkani, M. Rezaei, ve M. Andache, "Investigation of the catalytic performance of Ni/MgO catalysts in partial oxidation, dry reforming and combined reforming of methane", *J. Ind. Eng. Chem.*, c. 20, sy 4, ss. 1251-1260, 2014.
[373] A. Shamsi ve J. J. Spivey, "Partial Oxidation of Methane on Ni- MgO Catalysts Supported on Metal Foams", *Ind. Eng. Chem. Res.*, c. 44, sy 19, ss. 7298-7305, 2005.
[374] A. Rastegarpanah *vd.*, "Influence of group VIB metals on activity of the Ni/MgO catalysts for methane decomposition", *Appl. Catal. B Environ.*, 2019.
[375] K. G. Marnasidou, S. S. Voutetakis, G. J. Tjatjopoulos, ve I. A. Vasalos, "Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas in a pilot-plant-scale spouted-bed reactor", *Chem. Eng. Sci.*, c. 54, sy 15-16, ss. 3691-3699, Tem. 1999, doi: 10.1016/S0009-2509(98)00455-2.
[376] Q. Miao, G. Xiong, S. Sheng, W. Cui, L. Xu, ve X. Guo, "Partial oxidation of methane to syngas over nickel-based catalysts modified by alkali metal oxide and rare earth metal oxide", *Appl. Catal. Gen.*, c. 154, sy 1-2, ss. 17-27, 1997.
[377] H. Wang, Z. Li, ve S. Tian, "Effect of promoters on the catalytic performance of Ni/Al 2 O 3 catalyst for partial oxidation of methane to syngas", *React. Kinet. Catal. Lett.*, c. 83, sy 2, ss. 245-252, 2004.

[378] S. Liu, G. Xiong, W. Yang, ve S. Sheng, “The effect of Li and La on NiO/Al2O3 catalyst for CH4/O2 to syngas reaction”, *React. Kinet. Catal. Lett.*, c. 68, sy 2, ss. 243-247, Kas. 1999, doi: 10.1007/BF02475508.
[379] L. Cao, Y. Chen, ve W. Li, “Effect of La2O3 added to NiO/Al2O3 catalyst on partial oxidation of methane to syngas”, içinde *Studies in Surface Science and Catalysis*, c. 107, Elsevier, 1997, ss. 467-471.
[380] N. Charisiou *vd.*, “Investigating the correlation between deactivation and the carbon deposited on the surface of Ni/Al2O3 and Ni/La2O3-Al2O3 catalysts during the biogas reforming reaction”, *Appl. Surf. Sci.*, 2018.
[381] F. Basile, G. Fornasari, F. Trifirò, ve A. Vaccari, “Partial oxidation of methane: Effect of reaction parameters and catalyst composition on the thermal profile and heat distribution”, *Catal. Today*, c. 64, sy 1-2, ss. 21-30, Oca. 2001, doi: 10.1016/S0920-5861(00)00505-8.
[382] K. Takehira *vd.*, “Preparation of egg-shell type Ni-loaded catalyst by adopting ‘Memory Effect’ of Mg–Al hydrotalcite and its application for CH4 reforming”, *Catal. Commun.*, c. 5, sy 5, ss. 209-213, 2004.
[383] K. Takehira, T. Shishido, P. Wang, T. Kosaka, ve K. Takaki, “Autothermal reforming of CH4 over supported Ni catalysts prepared from Mg–Al hydrotalcite-like anionic clay”, *J. Catal.*, c. 221, sy 1, ss. 43-54, 2004.
[384] H. Morioka *vd.*, “Partial oxidation of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts prepared from Ni–Ca/Al-layered double hydroxide”, *Appl. Catal. Gen.*, c. 215, sy 1-2, ss. 11-19, 2001.
[385] V. D. Sokolovskii, J. C. Jeannot, N. J. Coville, D. Glasser, D. Hildebrandt, ve M. Makoa, “High yield syngas formation by partial oxidation of methane over Co-alumina catalysts”, içinde *Studies in Surface Science and Catalysis*, c. 107, Elsevier, 1997, ss. 461-465.
[386] S. Tang, J. Lin, ve K. Tan, “Partial oxidation of methane to synthesis gas over α-Al 2 O 3-supported bimetallic Pt–Co catalysts”, *Catal. Lett.*, c. 59, sy 2-4, ss. 129-135, 1999.
[387] L. Mo, X. Zheng, C. Huang, ve J. Fei, “A Novel Catalyst Pt/CoAl 2 O 4/Al 2 O 3 for Combination CO 2 Reforming and Partial Oxidation of CH 4”, *Catal. Lett.*, c. 80, sy 3-4, ss. 165-169, 2002.
[388] A. E. Awadallah, D. S. El-Desouki, S. M. Abdel-Azim, N. A. Aboul-Gheit, S. M. Abdel-Hamid, ve A. K. Aboul-Gheit, “Effect of La, Ce and Nd oxides addition on the activity and stability of Co/MgO catalyst for methane decomposition into COx-free H2 production and carbon nanotubes”, *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures*, c. 26, sy 9, ss. 525-534, 2018.
[389] J. Li, J. Li, Q. Zhu, ve H. Li, “Magnetic field acceleration of CO2 reforming of methane over novel hierarchical Co/MgO catalyst in fluidized bed reactor”, *Chem. Eng. J.*, c. 350, ss. 496-506, 2018.
[390] J. Li, J. Li, Q. Zhu, W. Peng, ve H. Li, “Fabrication of Hierarchical Co/MgO Catalyst for Enhanced CO2 Reforming of CH4 in a Fluidized-Bed Reactor”, *AIChE J.*, c. 65, sy 1, ss. 120-131, 2019.
[391] N. Iwasaki, T. Miyake, E. Yagasaki, ve T. Suzuki, “Partial oxidation of ethane to synthesis gas over Co-loaded catalysts”, *Catal. Today*, c. 111, sy 3-4, ss. 391-397, 2006.

[392] J. Li, G. Jacobs, T. Das, ve B. H. Davis, “Fischer–Tropsch synthesis: effect of water on the catalytic properties of a ruthenium promoted Co/TiO2 catalyst”, *Appl. Catal. Gen.*, c. 233, sy 1-2, ss. 255-262, 2002.
[393] F. Morales, F. M. de Groot, O. L. Gijzeman, A. Mens, O. Stephan, ve B. M. Weckhuysen, “Mn promotion effects in Co/TiO2 Fischer–Tropsch catalysts as investigated by XPS and STEM-EELS”, *J. Catal.*, c. 230, sy 2, ss. 301-308, 2005.
[394] K. Takanabe, K. Nagaoka, K. Nariai, ve K. Aika, “Influence of reduction temperature on the catalytic behavior of Co/TiO2 catalysts for CH4/CO2 reforming and its relation with titania bulk crystal structure”, *J. Catal.*, c. 230, sy 1, ss. 75-85, 2005.
[395] A. S. Al-Fatesh, M. A. Naeem, A. H. Fakeeha, ve A. E. Abasaeed, “The Effect of Sc Promoter on the Performance of Co/TiO $_2$ -P25 Catalyst in Dry Reforming of Methane: Methane Reforming Over Sc Promoted Co/TiO2-P25 Catalyst”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, c. 36, sy 8, ss. 2081-2088, Ağu. 2015, doi: 10.1002/bkcs.10408.
[396] G. V. Pankina, P. A. Chernavskii, A. Yu. Krylova, ve V. V. Lunin, “Formation of Co-Ru/MgO/Al2O3 catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis: A magnetic method for the estimation of cobalt particle size”, *Kinet. Catal.*, c. 48, sy 4, ss. 567-571, Tem. 2007, doi: 10.1134/S0023158407040143.
[397] M. S. Vázquez, A. R. Rojas, V. Collins-Martínez, ve A. L. Ortiz, “Study of the stabilizing effect of Al2O3 and ZrO2 in mixed metal oxides of Cu for hydrogen production through REDOX cycles”, *Catal. Today*, c. 107, ss. 831-837, 2005.
[398] C. Au, H. Wang, ve H. Wan, “Mechanistic studies of CH ${$sub 4$}$/O ${$sub 2$}$ conversion over SiO ${$sub 2$}$-supported nickel and copper catalysts”, *J. Catal.*, c. 158, sy 1, 1996.
[399] A. C. Ferreira *vd.*, “Partial oxidation of methane over bimetallic copper–cerium oxide catalysts”, *J. Mol. Catal. Chem.*, c. 320, sy 1-2, ss. 47-55, 2010.
[400] H. Provendier, C. Petit, C. Estournes, S. Libs, ve A. Kiennemann, “Stabilisation of active nickel catalysts in partial oxidation of methane to synthesis gas by iron addition”, *Appl. Catal. Gen.*, c. 180, sy 1-2, ss. 163-173, 1999.
[401] J. Wang, C. Liu, Y. Zhang, K. Yu, X. Zhu, ve F. He, “Partial oxidation of methane to syngas over glow discharge plasma treated Ni–Fe/Al2O3 catalyst”, *Catal. Today*, c. 89, sy 1-2, ss. 183-191, 2004.
[402] A. Parmaliana, “Effect of Fe-addition on the catalytic activity of silicas in the partial oxidation of methane to formaldehyde”, *Appl. Catal. Gen.*, c. 226, sy 1-2, ss. 163-174, Mar. 2002, doi: 10.1016/S0926-860X(01)00897-3.
[403] J. Claridge, M. Green, ve S. Tsang, “Methane conversion to synthesis gas by partial oxidation and dry reforming over rhenium catalysts”, *Catal. Today*, c. 21, sy 2-3, ss. 455-460, 1994.
[404] K. Sato, S. Fujita, K. Suzuki, ve T. Mori, “High performance of Ni-substituted calcium aluminosilicate for partial oxidation of methane into syngas”, *Catal. Commun.*, c. 8, sy 11, ss. 1735-1738, Kas. 2007, doi: 10.1016/j.catcom.2007.02.006.
[405] L. Basini, A. Aragno, ve G. Vlaic, “Molecular mechanisms in partial oxidation of methane on Ir/α-Al 2 O 3: reactivity dependence on catalyst properties

and transport phenomena limitations", *Catal. Lett.*, c. 39, sy 1-2, ss. 49-55, 1996.
[406] K. Nakagawa *vd.*, "Effect of support on the conversion of methane to synthesis gas over supported iridium catalysts", *Catal. Lett.*, c. 51, sy 3-4, ss. 163-167, 1998.
[407] K. Nakagawa, N. Ikenaga, Y. Teng, T. Kobayashi, ve T. Suzuki, "Transient response of catalyst bed temperature in the pulsed reaction of partial oxidation of methane to synthesis gas over supported rhodium and iridium catalysts", *J. Catal.*, c. 186, sy 2, ss. 405-413, 1999.
[408] F. Van Looij, E. Stobbe, ve J. Geus, "Mechanism of the partial oxidation of methane to synthesis gas over Pd", *Catal. Lett.*, c. 50, sy 1-2, ss. 59-67, 1998.
[409] M. Fathi, K. H. Hofstad, T. Sperle, O. Rokstad, ve A. Holmen, "Partial oxidation of methane to synthesis gas at very short contact times", *Catal. Today*, c. 42, sy 3, ss. 205-209, 1998.
[410] J.-H. Ryu, K.-Y. Lee, H.-J. Kim, J.-I. Yang, ve H. Jung, "Promotion of palladium-based catalysts on metal monolith for partial oxidation of methane to syngas", *Appl. Catal. B Environ.*, c. 80, sy 3-4, ss. 306-312, 2008.
[411] J. Galuszka, R. N. Pandey, ve S. Ahmed, "Methane conversion to syngas in a palladium membrane reactor", *Catal. Today*, c. 46, sy 2-3, ss. 83-89, Kas. 1998, doi: 10.1016/S0920-5861(98)00329-0.
[412] S. Tang, J. Lin, ve K. L. Tan, "Pulse-MS studies on CH4/CD4 isotope effect in the partial oxidation of methane to syngas over Pt/α-Al23", *Catal. Lett.*, c. 55, sy 2, ss. 83-86, Eki. 1998, doi: 10.1023/A:1019018509194.
[413] Q.-G. Yan, W. Chu, L.-Z. Gao, Z.-L. Yu, ve S.-Y. Yuan, "Reactivity of Pt/Al2O3 and Pt/CeO2/Al2O3 catalysts for partial oxidation of methane to syngas**This project is supported by the National Natural Science Foundation of China No. 29573128.", içinde *Studies in Surface Science and Catalysis*, c. 119, Elsevier, 1998, ss. 855-860.
[414] K. H. Hofstad, O. A. Rokstad, ve A. Holmen, "Partial oxidation of methane over platinum metal gauze", *Catal. Lett.*, c. 36, sy 1-2, ss. 25-30, 1996, doi: 10.1007/BF00807201.
[415] K. Heitnes Hofstad, T. Sperle, O. A. Rokstad, ve A. Holmen, "Partial oxidation of methane to synthesis gas over a Pt/10% Rh gauze", *Catal. Lett.*, c. 45, sy 1, s. 97, Nis. 1997, doi: 10.1023/A:1019030604516.
[416] C. R. H. de Smet, M. H. J. M. de Croon, R. J. Berger, G. B. Marin, ve J. C. Schouten, "Kinetics for the partial oxidation of methane on a Pt gauze at low conversions", *AIChE J.*, c. 46, sy 9, ss. 1837-1849, Eyl. 2000, doi: 10.1002/aic.690460912.
[417] M. Fathi, F. Monnet, Y. Schuurman, A. Holmen, ve C. Mirodatos, "Reactive Oxygen Species on Platinum Gauzes during Partial Oxidation of Methane into Synthesis Gas", *J. Catal.*, c. 190, sy 2, ss. 439-445, Mar. 2000, doi: 10.1006/jcat.1999.2770.
[418] M. Soick, O. Buyevskaya, M. Höhenberger, ve D. Wolf, "Partial oxidation of methane to synthesis gas over PtMgO. Kinetics of surface processes", *Catal. Today*, c. 32, sy 1-4, ss. 163-169, Ara. 1996, doi: 10.1016/S0920-5861(96)00076-4.

[419] P. Kraus ve R. P. Lindstedt, “Microkinetic Mechanisms for Partial Oxidation of Methane over Platinum and Rhodium”, *J. Phys. Chem. C*, c. 121, sy 17, ss. 9442-9453, May. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b02397.
[420] Y. Boucouvalas, Z. Zhang, ve X. E. Verykios, “Heat transport limitations and reaction scheme of partial oxidation of methane to synthesis gas over supported rhodium catalysts”, *Catal. Lett.*, c. 27, sy 1-2, ss. 131-142, 1994, doi: 10.1007/BF00806986.
[421] O. V. Buyevskaya, D. Wolf, ve M. Baerns, “Rhodium-catalyzed partial oxidation of methane to CO and H2. Transient studies on its mechanism”, *Catal. Lett.*, c. 29, sy 1-2, ss. 249-260, 1994, doi: 10.1007/BF00814271.
[422] O. V. Buyevskaya, K. Walter, D. Wolf, ve M. Baerns, “Primary reaction steps and active surface sites in the rhodium-catalyzed partial oxidation of methane to CO and H2”, *Catal. Lett.*, c. 38, sy 1-2, ss. 81-88, 1996, doi: 10.1007/BF00806904.
[423] K. Heitnes Hofstad, J. H. B. J. Hoebink, A. Holmen, ve G. B. Marin, “Partial oxidation of methane to synthesis gas over rhodium catalysts”, *Catal. Today*, c. 40, sy 2-3, ss. 157-170, Nis. 1998, doi: 10.1016/S0920-5861(98)00004-2.
[424] J. C. Slaa, R. J. Berger, ve G. B. Marin, “Partial oxidation of methane to synthesis gas over Rh/α-Al2O3 at high temperatures”, *Catal. Lett.*, c. 43, sy 1, ss. 63-70, Oca. 1997, doi: 10.1023/A:1018957631890.
[425] Z. Tian, O. Dewaele, ve G. B. Marin, “The state of Rh during the partial oxidation of methane into synthesis gas”, *Catal. Lett.*, c. 57, sy 1, ss. 9-17, ubat 1999, doi: 10.1023/A:1019058507319.
[426] A. Scarabello, D. Dalle Nogare, P. Canu, ve R. Lanza, “Partial oxidation of methane on Rh/ZrO2 and Rh/Ce–ZrO2 on monoliths: Catalyst restructuring at reaction conditions”, *Appl. Catal. B Environ.*, c. 174-175, ss. 308-322, Eyl. 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.03.012.
[427] A. Shafiefarhood, J. Zhang, L. M. Neal, ve F. Li, “Rh-promoted mixed oxides for ‘low-temperature’ methane partial oxidation in the absence of gaseous oxidants”, *J. Mater. Chem. A*, c. 5, sy 23, ss. 11930-11939, 2017, doi: 10.1039/C7TA01398A.
[428] P. Benito *vd.*, “Improvement in the coating homogeneity in electrosynthesized Rh structured catalysts for the partial oxidation of methane”, *Catal. Today*, c. 246, ss. 154-164, May. 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2014.10.003.
[429] R. Palcheva *vd.*, “Rh promoted La 0.75 Sr 0.25 (Fe 0.8 Co 0.2) 1−x Ga x O 3-δ perovskite catalysts: Characterization and catalytic performance for methane partial oxidation to synthesis gas”, *Appl. Surf. Sci.*, c. 357, ss. 45-54, Ara. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.08.237.
[430] C. Cheephat, P. Daorattanachai, S. Devahastin, ve N. Laosiripojana, “Partial oxidation of methane over monometallic and bimetallic Ni-, Rh-, Re-based catalysts: Effects of Re addition, co-fed reactants and catalyst support”, *Appl. Catal. Gen.*, c. 563, ss. 1-8, Ağu. 2018, doi: 10.1016/j.apcata.2018.06.032.
[431] Z. Boukha, M. Gil-Calvo, B. de Rivas, J. R. González-Velasco, J. I. Gutiérrez-Ortiz, ve R. López-Fonseca, “Behaviour of Rh supported on hydroxyapatite catalysts in partial oxidation and steam reforming of methane: On the role

of the speciation of the Rh particles", *Appl. Catal. Gen.*, c. 556, ss. 191-203, Nis. 2018, doi: 10.1016/j.apcata.2018.03.002.
[432] V. N. Rogozhnikov *vd.*, "Rh/θ-Al2O3/FeCrAlloy wire mesh composite catalyst for partial oxidation of natural gas", *Mater. Lett.*, c. 236, ss. 316-319, Şub. 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2018.10.133.
[433] I. Balint, M. Akane, ve A. Ken-ichi, "The relevance of Ru nanoparticles morphology and oxidation state to the partial oxidation of methane", *J. Catal.*, c. 220, sy 1, ss. 74-83, Kas. 2003, doi: 10.1016/S0021-9517(03)00279-3.
[434] S. Rabe, M. Nachtegaal, ve F. Vogel, "Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over a ruthenium catalyst: the role of the oxidation state", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, c. 9, sy 12, s. 1461, 2007, doi: 10.1039/b617529e.
[435] C. Elmasides, D. I. Kondarides, S. G. Neophytides, ve X. E. Verykios, "Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Ru/TiO2 Catalysts: Effects of Modification of the Support on Oxidation State and Catalytic Performance", *J. Catal.*, c. 198, sy 2, ss. 195-207, Mar. 2001, doi: 10.1006/jcat.2000.3120.
[436] C. Elmasides ve X. E. Verykios, "Mechanistic Study of Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Modified Ru/TiO2 Catalyst", *J. Catal.*, c. 203, sy 2, ss. 477-486, Eki. 2001, doi: 10.1006/jcat.2001.3342.
[437] R. Lanza, S. G. Järås, ve P. Canu, "Partial oxidation of methane over supported ruthenium catalysts", *Appl. Catal. Gen.*, c. 325, sy 1, ss. 57-67, May. 2007, doi: 10.1016/j.apcata.2007.03.005.
[438] N. Perkas, Z. Zhong, L. Chen, M. Besson, ve A. Gedanken, "Sonochemically Prepared high Dispersed Ru/TiO2 Mesoporous Catalyst for Partial Oxidation of Methane to Syngas", *Catal. Lett.*, c. 103, sy 1-2, ss. 9-14, Eyl. 2005, doi: 10.1007/s10562-005-6496-4.
[439] H. E. Figen ve S. Z. Baykara, "Effect of ruthenium addition on molybdenum catalysts for syngas production via catalytic partial oxidation of methane in a monolithic reactor", *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 43, sy 2, ss. 1129-1138, Oca. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.10.173.
[440] H. Najjar, J.-F. Lamonier, O. Mentré, J.-M. Giraudon, ve H. Batis, "Combustion synthesis of $LaMn1-xAlxO3+\delta$ ($0 \leq x \leq 1$): tuning catalytic properties for methane deep oxidation", *Catal. Sci. Technol.*, c. 3, sy 4, s. 1002, 2013, doi: 10.1039/c2cy20645e.
[441] R. Hu *vd.*, "Surface structure and catalytic performance of Sr-doped La2NiAlO6 double perovskite catalysts for methane combustion", *J. Rare Earths*, c. 33, sy 12, ss. 1284-1292, Ara. 2015, doi: 10.1016/S1002-0721(14)60558-5.
[442] Y. Wang *vd.*, "High Performance Au–Pd Supported on 3D Hybrid Strontium-Substituted Lanthanum Manganite Perovskite Catalyst for Methane Combustion", *ACS Catal.*, c. 6, sy 10, ss. 6935-6947, Eki. 2016, doi: 10.1021/acscatal.6b01685.
[443] J.-W. Kim, K. Tazumi, R. Okaji, ve M. Ohshima, "Honeycomb Monolith-Structured Silica with Highly Ordered, Three-Dimensionally Interconnected Macroporous Walls", *Chem. Mater.*, c. 21, sy 15, ss. 3476-3478, Ağu. 2009, doi: 10.1021/cm901265y.

[444] H. Taguchi, K. Nakade, M. Yosinaga, M. Kato, ve K. Hirota, "Methane Oxidation on Perovskite-Type Ca(Mn1−xTix)O3−δ: Communications of the American Ceramic Society", *J. Am. Ceram. Soc.*, c. 91, sy 1, ss. 308-310, Ara. 2007, doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.02028.x.

[445] F. Huang, X. Wang, A. Wang, J. Xu, ve T. Zhang, "A two-step synthesis of Fe-substituted hexaaluminates with enhanced surface area and activity in methane catalytic combustion", *Catal. Sci. Technol.*, c. 6, sy 13, ss. 4962-4969, 2016, doi: 10.1039/C5CY02187A.

[446] W. Si, Y. Wang, Y. Peng, ve J. Li, "Selective Dissolution of A-Site Cations in ABO3 Perovskites: A New Path to High-Performance Catalysts", *Angew. Chem. Int. Ed.*, c. 54, sy 27, ss. 7954-7957, 2015.

[447] J. Chen, W. Shi, X. Zhang, H. Arandiyan, D. Li, ve J. Li, "Roles of Li^{+} and Zr^{4+} Cations in the Catalytic Performances of $Co_{1-x}M_xCr_2O_4$ (M = Li, Zr; x = 0–0.2) for Methane Combustion", *Environ. Sci. Technol.*, c. 45, sy 19, ss. 8491-8497, Eki. 2011, doi: 10.1021/es201659h.

[448] L. Zhang, Y. Zhang, H. Dai, J. Deng, L. Wei, ve H. He, "Hydrothermal synthesis and catalytic performance of single-crystalline La2−xSrxCuO4 for methane oxidation", *Catal. Today*, c. 153, sy 3-4, ss. 143-149, Ağu. 2010, doi: 10.1016/j.cattod.2010.02.059.

[449] W. Tang *vd.*, "Oxalate route for promoting activity of manganese oxide catalysts in total VOCs' oxidation: effect of calcination temperature and preparation method", *J Mater Chem A*, c. 2, sy 8, ss. 2544-2554, 2014, doi: 10.1039/C3TA13847J.

[450] L. Hu, K. Sun, Q. Peng, B. Xu, ve Y. Li, "Surface active sites on Co3O4 nanobelt and nanocube model catalysts for CO oxidation", *Nano Res.*, c. 3, sy 5, ss. 363-368, May. 2010, doi: 10.1007/s12274-010-1040-2.

[451] H. Arandiyan, J. Scott, Y. Wang, H. Dai, H. Sun, ve R. Amal, "Meso-Molding Three-Dimensional Macroporous Perovskites: A New Approach to Generate High-Performance Nanohybrid Catalysts", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, c. 8, sy 4, ss. 2457-2463, Şub. 2016, doi: 10.1021/acsami.5b11050.

[452] P. Ciambelli *vd.*, "AFeO3 (A= La, Nd, Sm) and LaFe1- xMgxO3 perovskites as methane combustion and CO oxidation catalysts: structural, redox and catalytic properties", *Appl. Catal. B Environ.*, c. 29, sy 4, ss. 239-250, 2001.

[453] S. Miao ve Y. Deng, "Au–Pt/Co3O4 catalyst for methane combustion", *Appl. Catal. B Environ.*, c. 31, sy 3, ss. L1-L4, 2001.

[454] M. Campanati, G. Fornasari, ve A. Vaccari, "Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts", *Catal. Today*, c. 77, sy 4, ss. 299-314, Oca. 2003, doi: 10.1016/S0920-5861(02)00375-9.

[455] H. E. Figen, "Hidrojen Üretimi Amacıyla Muhtelif Yakıtlarla Kullanılabilecek Düşük Emisyonlu Katalitik Yakıt İşlemci İçin Katalizör Geliştirilmesi", Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2012.

[456] "Rauschert Technical Ceramics", *Catalytic Carriers-Material and Physical Characteristics*, 2017. www.rauschert.de.

[457] E. G. Feher, "The supercritical thermodynamic power cycle", *Energy Convers.*, c. 8, sy 2, ss. 85-90, 1968.

[458] G. Angelino, "Real gas effects in carbon dioxide cycles", içinde *ASME 1969 Gas Turbine Conference and Products Show*, 1969, s. V001T01A071-V001T01A071.

[459] V. Dostal, “A Supercritical Carbon Dioxide Cycle for Next Generation Nuclear Reactors”, Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts, 2004.
[460] V. Bashan ve E. Gumus, “Comprehensive energy and exergy analysis on optimal design parameters of recuperative supercritical CO2 power cycle”, *Int. J. Exergy*, c. 27, sy 2, s. 165, 2018, doi: 10.1504/IJEX.2018.10015678.
[461] M. Binotti, M. Astolfi, S. Campanari, G. Manzolini, ve P. Silva, “Preliminary assessment of sCO 2 cycles for power generation in CSP solar tower plants”, *Appl. Energy*, Haz. 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.05.121.
[462] F. Crespi, G. Gavagnin, D. S?nchez, ve G. S. Mart?nez, “Supercritical carbon dioxide cycles for power generation: A review”, *Appl. Energy*, c. 195, ss. 152-183, Haz. 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.02.048.
[463] E. J. Parma *vd.*, “Supercritical CO2 Direct Cycle Gas Fast Reactor (SC-GFR) Concept”, içinde *Proceedings of the Supercritical CO2 Power Cycle Symposium, Boulder, CO, May*, 2011, ss. 24-25.
[464] J. J. Sienicki, L. Krajtl, ve A. Moisseytsev, “Utilization of the supercritical CO2 Brayton cycle with sodium-cooled fast reactors”, 2014.
[465] C. S. Turchi, Z. Ma, ve J. Dyreby, “Supercritical CO2 for application in concentrating solar power systems”, içinde *SCCO2 Power Cycle Symposium, RPI, Troy, NY*, 2009, ss. 1-5.
[466] Y. Muto, M. Aritomi, T. Ishizuka, ve N. Watanabe, “Comparison of supercritical CO2 gas turbine cycle and Brayton CO2 gas turbine cycle for solar thermal power plants”, içinde *Fourth Supercritical CO 2 Power Cycles Symposium, Pittsburgh, PA, Sept*, 2014, ss. 9-10.
[467] F. A. Di Bella, “Gas turbine engine exhaust waste heat recovery navy shipboard module development”, 2011.
[468] S. A. Wright, C. S. Davidson, ve W. O. Scammell, “Bulk Energy Storage using a Supercritical CO2 Waste Heat Recovery Power Plant”, içinde *4th International Symposium–Supercritical CO2*, 2014, c. 2, ss. 9-10.
[469] W.-W. Wu ve Y.-T. Lee, “Developing global managers’ competencies using the fuzzy DEMATEL method”, *Expert Syst. Appl.*, c. 32, sy 2, ss. 499-507, Şub. 2007, doi: 10.1016/j.eswa.2005.12.005.
[470] G. Büyüközkan ve G. Çifçi, “A novel hybrid MCDM approach based on fuzzy DEMATEL, fuzzy ANP and fuzzy TOPSIS to evaluate green suppliers”, *Expert Syst. Appl.*, c. 39, sy 3, ss. 3000-3011, Şub. 2012, doi: 10.1016/j.eswa.2011.08.162.
[471] B. Chang, C.-W. Chang, ve C.-H. Wu, “Fuzzy DEMATEL method for developing supplier selection criteria”, *Expert Syst. Appl.*, c. 38, sy 3, ss. 1850-1858, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.eswa.2010.07.114.
[472] R.-J. Lin, “Using fuzzy DEMATEL to evaluate the green supply chain management practices”, *J. Clean. Prod.*, c. 40, ss. 32-39, 2013.
[473] Q. Zhou, W. Huang, ve Y. Zhang, “Identifying critical success factors in emergency management using a fuzzy DEMATEL method”, *Saf. Sci.*, c. 49, sy 2, ss. 243-252, Şub. 2011, doi: 10.1016/j.ssci.2010.08.005.
[474] A. Baykasoğlu, V. Kaplanoğlu, Z. D. U. Durmuşoğlu, ve C. Şahin, “Integrating fuzzy DEMATEL and fuzzy hierarchical TOPSIS methods for truck selection”, *Expert Syst. Appl.*, c. 40, sy 3, ss. 899-907, Şub. 2013, doi: 10.1016/j.eswa.2012.05.046.

[475] J. Jassbi, F. Mohamadnejad, ve H. Nasrollahzadeh, "A Fuzzy DEMATEL framework for modeling cause and effect relationships of strategy map", *Expert Syst. Appl.*, c. 38, sy 5, ss. 5967-5973, May. 2011, doi: 10.1016/j.eswa.2010.11.026.
[476] H. Chen-Yi, C. Ke-Ting, ve T. Gwo-Hshiung, "FMCDM with Fuzzy DEMATEL Approach for Customers' Choice Behavior Model.", *Int. J. Fuzzy Syst.*, c. 9, sy 4, 2007.
[477] S. Tadić, S. Zečević, ve M. Krstić, "A novel hybrid MCDM model based on fuzzy DEMATEL, fuzzy ANP and fuzzy VIKOR for city logistics concept selection", *Expert Syst. Appl.*, c. 41, sy 18, ss. 8112-8128, Ara. 2014, doi: 10.1016/j.eswa.2014.07.021.
[478] L. Abdullah ve N. Zulkifli, "Integration of fuzzy AHP and interval type-2 fuzzy DEMATEL: An application to human resource management", *Expert Syst. Appl.*, c. 42, sy 9, ss. 4397-4409, Haz. 2015, doi: 10.1016/j.eswa.2015.01.021.
[479] M.-L. Tseng ve Y. H. Lin, "Application of fuzzy DEMATEL to develop a cause and effect model of municipal solid waste management in Metro Manila", *Environ. Monit. Assess.*, c. 158, sy 1-4, ss. 519-533, Kas. 2009, doi: 10.1007/s10661-008-0601-2.
[480] T.-M. Yeh ve Y.-L. Huang, "Factors in determining wind farm location: Integrating GQM, fuzzy DEMATEL, and ANP", *Renew. Energy*, c. 66, ss. 159-169, Haz. 2014, doi: 10.1016/j.renene.2013.12.003.
[481] K.-H. Chang ve C.-H. Cheng, "Evaluating the risk of failure using the fuzzy OWA and DEMATEL method", *J. Intell. Manuf.*, c. 22, sy 2, ss. 113-129, Nis. 2011, doi: 10.1007/s10845-009-0266-x.
[482] Business School, Zhejiang Wanli University, Ningbo, China ve M. Vukić, "A multicriteria model for the selection of the transport service provider: A single valued neutrosophic DEMATEL multicriteria model", *Decis. Mak. Appl. Manag. Eng.*, c. 1, sy 2, Eki. 2018, doi: 10.31181/dmame1802128l.
[483] I. Petrović ve M. Kankaraš, "DEMATEL-AHP multi-criteria decision making model for the determination and evaluation of criteria for selecting an air traffic protection aircraft", *Decis. Mak. Appl. Manag. Eng.*, c. 1, sy 2, Eki. 2018, doi: 10.31181/dmame1802091p.
[484] A. Mentes, H. Akyildiz, M. Yetkin, ve N. Turkoglu, "A FSA based fuzzy DEMATEL approach for risk assessment of cargo ships at coasts and open seas of Turkey", *Saf. Sci.*, c. 79, ss. 1-10, 2015.
[485] D. Pamucar, K. Chatterjee, ve E. K. Zavadskas, "Assessment of third-party logistics provider using multi-criteria decision-making approach based on interval rough numbers", *Comput. Ind. Eng.*, c. 127, ss. 383-407, Oca. 2019, doi: 10.1016/j.cie.2018.10.023.
[486] S. Luthra, K. Govindan, R. K. Kharb, ve S. K. Mangla, "Evaluating the enablers in solar power developments in the current scenario using fuzzy DEMATEL: An Indian perspective", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, c. 63, ss. 379-397, Eyl. 2016, doi: 10.1016/j.rser.2016.04.041.
[487] H. Salarpour, G. Ghodrati Amiri, ve S. Meysam Mousavi, "A hierarchical group decision approach based on DEMATEL and dynamic hesitant fuzzy sets to evaluate sustainability criteria for strategic management of housing

market problem", *J. Intell. Fuzzy Syst.*, c. 37, sy 1, ss. 821-833, Tem. 2019, doi: 10.3233/JIFS-181482.
[488] V. Başhan ve H. Demirel, "Evaluation of Critical Operational Faults of Marine Diesel Generator Engines by Using DEMATEL Method", *J. ETA Marit. Sci.*, c. 6, sy 2, ss. 119-128, 2018, doi: 10.5505/jems.2018.24865.
[489] V. Başhan ve H. Demirel, "Application of Fuzzy Dematel Technique to Assess Most Common Critical Operational Faults of Marine Boilers", *Politek. Derg.*, c. 22, sy 3, ss. 545-555, 2019, doi: 10.2339/politeknik.426644.
[490] J. Roy, D. Pamučar, K. Adhikary, ve K. Kar, "A rough strength relational DEMATEL model for analysing the key success factors of hospital service quality", *Decis. Mak. Appl. Manag. Eng.*, c. 1, sy 1, ss. 121-142, Mar. 2018, doi: 10.31181/dmame1801121r.
[491] O. A. Ozsoysal, "Siphoning Sea Water Back into the Engine in Fast Boats", *J. Mar. Sci. Technol.*, c. 18, sy 4, s. 8, 2010.
[492] A. Balin, H. Demirel, E. Celik, ve F. Alarcin, "A Fuzzy DEMATEL Model Proposal for the Cause and Effect of the Fault Occuring in the Auxiliary Systems of the Ships' Main Engine", *Int. J. Marit. Eng.*, c. 160, ss. A141-A153, 2018.
[493] A. Karaşan ve C. Kahraman, "A novel intuitionistic fuzzy DEMATEL – ANP – TOPSIS integrated methodology for freight village location selection", *J. Intell. Fuzzy Syst.*, c. 36, sy 2, ss. 1335-1352, Mar. 2019, doi: 10.3233/JIFS-17169.
[494] J. Chen, T. Zheng, A. Garg, L. Xu, S. Li, ve Y. Fei, "Alternative Maritime Power application as a green port strategy: Barriers in China", *J. Clean. Prod.*, c. 213, ss. 825-837, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.12.177.
[495] Z. Chen, X. Ming, X. Zhang, D. Yin, ve Z. Sun, "A rough-fuzzy DEMATEL-ANP method for evaluating sustainable value requirement of product service system", *J. Clean. Prod.*, c. 228, ss. 485-508, Ağu. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.04.145.
[496] X.-M. Fu, N. Wang, S.-S. Jiang, F. Yang, J.-M. Li, ve C.-Y. Wang, "A research on influencing factors on the international cooperative exploitation for deep-sea bioresources based on the ternary fuzzy DEMATEL method", *Ocean Coast. Manag.*, c. 172, ss. 55-63, Nis. 2019, doi: 10.1016/j.ocecoaman.2019.01.019.
[497] Z. Wang, G. Xu, H. Wang, ve J. Ren, "Distributed energy system for sustainability transition: A comprehensive assessment under uncertainties based on interval multi-criteria decision making method by coupling interval DEMATEL and interval VIKOR", *Energy*, c. 169, ss. 750-761, Şub. 2019, doi: 10.1016/j.energy.2018.12.105.
[498] M. Yazdi, A. Nedjati, E. Zarei, ve R. Abbassi, "A novel extension of DEMATEL approach for probabilistic safety analysis in process systems", *Saf. Sci.*, c. 121, ss. 119-136, Oca. 2020, doi: 10.1016/j.ssci.2019.09.006.
[499] H. R. Feili, N. Akar, H. Lotfizadeh, M. Bairampour, ve S. Nasiri, "Risk analysis of geothermal power plants using Failure Modes and Effects Analysis (FMEA) technique", *Energy Convers. Manag.*, c. 72, ss. 69-76, Ağu. 2013, doi: 10.1016/j.enconman.2012.10.027.

[500] L. A. Zadeh, "Fuzzy sets", içinde *Fuzzy Sets, Fuzzy Logic, And Fuzzy Systems: Selected Papers by Lotfi A Zadeh*, World Scientific, 1996, ss. 394-432.
[501] J. J. Liou, L. Yen, ve G.-H. Tzeng, "Building an effective safety management system for airlines", *J. Air Transp. Manag.*, c. 14, sy 1, ss. 20-26, 2008, doi: 10.1016/j.jairtraman.2007.10.002.
[502] E. Akyuz ve E. Celik, "A fuzzy DEMATEL method to evaluate critical operational hazards during gas freeing process in crude oil tankers", *J. Loss Prev. Process Ind.*, c. 38, ss. 243-253, Kas. 2015, doi: 10.1016/j.jlp.2015.10.006.
[503] T. J. Ross, *Fuzzy logic with engineering applications*. John Wiley & Sons, 2009.
[504] A. T. Gumus, A. Y. Yayla, E. Çelik, ve A. Yildiz, "A combined fuzzy-AHP and fuzzy-GRA methodology for hydrogen energy storage method selection in Turkey", *Energies*, c. 6, sy 6, ss. 3017-3032, 2013, doi: https://doi.org/10.3390/en6063017.
[505] "Module 234-14 Turbine Operational Problems". https://canteach.candu.org/Content%20Library/20042414.pdf.
[506] N. Vardar ve A. Ekerim, "Failure analysis of gas turbine blades in a thermal power plant", *Eng. Fail. Anal.*, c. 14, sy 4, ss. 743-749, Haz. 2007, doi: 10.1016/j.engfailanal.2006.06.001.
[507] G. Das, S. Ghosh Chowdhury, A. Kumar Ray, S. Kumar Das, ve D. Kumar Bhattacharya, "Turbine blade failure in a thermal power plant", *Eng. Fail. Anal.*, c. 10, sy 1, ss. 85-91, Şub. 2003, doi: 10.1016/S1350-6307(02)00022-5.
[508] Z. Mazur, R. Garcia-Illescas, J. Aguirre-Romano, ve N. Perez-Rodriguez, "Steam turbine blade failure analysis", *Eng. Fail. Anal.*, c. 15, sy 1-2, ss. 129-141, Oca. 2008, doi: 10.1016/j.engfailanal.2006.11.018.
[509] Z. Huda, "Metallurgical failure analysis for a blade failed in a gas-turbine engine of a power plant", *Mater. Des.*, c. 30, sy 8, ss. 3121-3125, Eyl. 2009
[510] S. Rani, A. K. Agrawal, ve V. Rastogi, "Failure investigations of a first stage Ni based super alloy gas turbine blade", *Mater. Today Proc.*, c. 5, sy 1, ss. 477-486, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2017.11.108.
[511] A. Volkanovski ve M. Peinador Veira, "Analysis of Loss of Essential Power System Reported in Nuclear Power Plants", *Sci. Technol. Nucl. Install.*, c. 2018, ss. 1-21, Tem. 2018, doi: 10.1155/2018/3671640.
[512] Okan İçten, "Hydrogen Production from Sorghum by Aqueous Phase Reforming Process", Master Thesis, Çukurova University, Institute of Natural and Applied Sciences, Chemistry Department, 2011.
[513] V. Bashan ve Y. Ust, "Perovskite catalysts for methane combustion: applications, design, effects for reactivity and partial oxidation", *Int. J. Energy Res.*, Ağu. 2019, doi: 10.1002/er.4721.
[514] I. Vardopoulos, "Critical sustainable development factors in the adaptive reuse of urban industrial buildings. A fuzzy DEMATEL approach", *Sustain. Cities Soc.*, c. 50, s. 101684, 2019.
[515] G. C. Feng ve R. Ma, "Identification of the factors that influence service innovation in manufacturing enterprises by using the fuzzy DEMATEL method", *J. Clean. Prod.*, s. 120002, 2020.

[516] J. Serna, E. N. Díaz Martinez, P. C. Narváez Rincón, M. Camargo, D. Gálvez, ve ÿlvaro Orjuela, "Multi-criteria decision analysis for the selection of sustainable chemical process routes during early design stages", *Chem. Eng. Res. Des.*, c. 113, ss. 28-49, Eyl. 2016, doi: 10.1016/j.cherd.2016.07.001.
[517] M. A. Quader, S. Ahmed, R. A. Raja Ghazilla, S. Ahmed, ve M. Dahari, "Evaluation of criteria for CO2 capture and storage in the iron and steel industry using the 2-tuple DEMATEL technique", *J. Clean. Prod.*, c. 120, ss. 207-220, May. 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2015.10.056.
[518] J. Francés-Chust, B. M. Brentan, S. Carpitella, J. Izquierdo, ve I. Montalvo, "Optimal Placement of Pressure Sensors Using Fuzzy DEMATEL-Based Sensor Influence", *Water*, c. 12, sy 2, s. 493, Şub. 2020, doi: 10.3390/w12020493.
[519] J. Ren ve S. Toniolo, "Life cycle sustainability decision-support framework for ranking of hydrogen production pathways under uncertainties: An interval multi-criteria decision making approach", *J. Clean. Prod.*, c. 175, ss. 222-236, Şub. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.12.070.
[520] H. Liang *vd.*, "Identification of critical success factors for sustainable development of biofuel industry in China based on grey decision-making trial and evaluation laboratory (DEMATEL)", *J. Clean. Prod.*, c. 131, ss. 500-508, Eyl. 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.04.151.
[521] J. S. Jeong ve Á. Ramírez-Gómez, "Optimizing the location of a biomass plant with a fuzzy-DEcision-MAking Trial and Evaluation Laboratory (F-DEMATEL) and multi-criteria spatial decision assessment for renewable energy management and long-term sustainability", *J. Clean. Prod.*, c. 182, ss. 509-520, May. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.12.072.
[522] M. Cauqui ve J. Rodriguez-Izquierdo, "Application of the sol-gel methods to catalyst preparation", *J. Non-Cryst. Solids*, c. 147, ss. 724-738, 1992.
[523] R. D. Gonzalez, T. Lopez, ve R. Gomez, "Sol—Gel preparation of supported metal catalysts", *Catal. Today*, c. 35, sy 3, ss. 293-317, 1997.
[524] C. Su, B.-Y. Hong, ve C.-M. Tseng, "Sol–gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide", *Catal. Today*, c. 96, sy 3, ss. 119-126, 2004.
[525] N. Venkatachalam, M. Palanichamy, ve V. Murugesan, "Sol–gel preparation and characterization of nanosize TiO2: Its photocatalytic performance", *Mater. Chem. Phys.*, c. 104, sy 2-3, ss. 454-459, 2007.
[526] N. Venkatachalam, M. Palanichamy, ve V. Murugesan, "Sol–gel preparation and characterization of alkaline earth metal doped nano TiO2: Efficient photocatalytic degradation of 4-chlorophenol", *J. Mol. Catal. Chem.*, c. 273, sy 1-2, ss. 177-185, 2007.
[527] J. A. Schwarz, C. Contescu, ve A. Contescu, "Methods for preparation of catalytic materials", *Chem. Rev.*, c. 95, sy 3, ss. 477-510, 1995.
[528] C. Perego ve P. Villa, "Catalyst preparation methods", *Catal. Today*, c. 34, sy 3-4, ss. 281-305, Şub. 1997, doi: 10.1016/S0920-5861(96)00055-7.
[529] F. Schmidt, "New catalyst preparation technologies—observed from an industrial viewpoint", *Appl. Catal. Gen.*, c. 221, sy 1-2, ss. 15-21, 2001.
[530] J. Regalbuto, Catalyst preparation: science and engineering. CRC press, 2016.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Makaleler

1. V. Bashan ve Y. Ust, "Perovskite catalysts for methane combustion: applications, design, effects for reactivity and partial oxidation", Int J Energy Res, c. 43, sy 14, ss. 7755-7789, Ağu. 2019, doi: 10.1002/er.4721.
2. V. Başhan ve Y. Ust, "Application of fuzzy dematel method to analyse s-CO2 Brayton power systems," IFS, vol.37, no.6, pp. 8483–8498, Dec. 2019, doi: 10.3233/JIFS-191133.
3. V. Başhan, Y. Ust, E. Balkanli ve H. Eren Figen, "A mixed algorithm for investigation the effects of the preparation processes during the catalyst synthesis with sol–gel method and coating", J Sol-Gel Sci Technol, c. 96, sy 1, ss. 131-142, Eki. 2020, doi: 10.1007/s10971-020-05371-3.

Konferans Bildirileri

1. Y. Ust ve V. Başhan, "Evaluation of Supercritical Carbon dioxide (sCO_2) Brayton Power Cycle with Catalytic Combustion in Marine Applications", International Conference on Engineering and Natural Sciences (ICENS), Kiev, Ukrayna, 2018.

Projeler

1. Karbondioksitin perovskit katalist kullanılan sCO_2 güç çevrimlerinde metan yanmasına etkilerinin incelenmesi, YTÜ BAP Projesi, Proje No: FBA-2018-3295

2. Dizel ve Doğalgazın Farklı Katalitik Ortam Koşullarında Yanma Modellemesi ve Optimizasyonu, YTÜ Doktora Tez Projesi, Proje No: FDK-2018-3376