

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİDROJEN ÜRETİMİ AMACIYLA METAL
KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

Meltem KARAİSMAİLOĞLU

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. Sema Z. BAYKARA

Mayıs, 2019

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİDROJEN ÜRETİMİ AMACIYLA METAL KATALİZÖRLERİN
GELİŞTİRİLMESİ**

Meltem KARAİSMAİLOĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 03.05.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Sema Z. BAYKARA

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Sema Z. BAYKARA, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Neşet KADIRGAN, Üye

Marmara Üniversitesi

Doç. Dr. Arzu HATİPOĞLU, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nuran DEVECİ AKSOY

İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Halit Eren FİGEN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Sema Z. BAYKARA sorumluluğunda tarafımda hazırlanan Hidrojen Üretimi Amacıyla Metal Katalizörlerin Geliştirilmesi 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

Meltem KARAIŞMAİLOĞLU

İmza



Bu alışma, TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Destek Grubu'nun 213M368 numaralı projesi ve Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü' nn 2016-07-01-DOP01 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Benim Güzel Annem'e...



TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca tecrübesi ve bilgi birikimi ile bana yol gösteren, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen değerli danışmanım, sevgili hocam Prof. Dr. Sema Zeynep BAYKARA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Bilime olan aşkı ve inancı ile beni her zaman motive eden zarif hocam ile birlikte çalışmış olmak benim için büyük bir onur.

Bu çalışmanın her aşamasında yardımlarını benden esirgemeyen, karşılaştığım zorluklarla mücadele etmemi kolaylaştıran ve her zaman gerçek bir ağabey gibi davranan değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Halit Eren FİGEN'e çok teşekkür ederim.

Doktora tez izleme komitesindeki hocalarım Sayın Prof. Dr. Neşet KARDIRGAN'a ve Sayın Doç. Dr. Arzu HATİPOĞLU'na değerli katkıları ve destekleri için çok teşekkür ederim.

Malzemelerin karakterizasyon analizlerinin gerçekleştirilmesi için ESAN Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler San. ve Tic. A.Ş ile gerekli iş birliğini sağlayan ve çalışmalarım boyunca desteğini derinden hissettiğim Cevher Hazırlama Sorumlu Uzmanı Sena Zeynep KUTLU'ya içtenlikle teşekkür eder, biricik dostuma minnetlerimi sunarım. ESAN A.Ş bünyesinde Sayın Adnan ALTAŞ'a, İş Geliştirme Müdürü Timuçin BÜLBÜL'e ve Ar-Ge Yöneticisi Tuğba Uçar DEMİR'e akademi ile iş birliği yapmaya açık ve vizyoner kimliklerinden dolayı sonsuz teşekkür ederim. BET analizlerinde büyük emeği olan sevgili Birgül BULĞAN'a ve XRD analizleri için fazlasıyla yardımcı olan sevgili İzzet ÇOLPAN'a çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımı daha da keyifli kılan, çok değerli arkadaşlarım Elif TEZEL'e ve Esra BALKANLI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Onların desteği, motivasyonu ve inancı olmasaydı eksik kalırdım.

Malzemelerin karakterizasyon analizleri için destek veren Yıldız Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne, SEM-EDS analizlerini gerçekleştiren Erhan AKKAYA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Değerli hocam Doç. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN'e ve değerli arkadaşım Öğretim Gör. Dr. Bilge COŞKUNER FİLİZ'e yardımları ve destekleri için çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım için gerekli maddi desteği sağlayan TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Destek Grubu'na (TÜBİTAK-MAG 213M368) ve Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'ne (YTÜ BAP, 2016-07-01-DOP01) teşekkürlerimi sunarım.

Türk Alman Üniversitesi'ndeki değerli hocalarıma, Fen, Mühendislik ve Hukuk Fakültesi'ndeki sevgili mesai arkadaşlarıma manevi desteklerini benden esirgemedikleri için çok teşekkür ederim.

Bu süreçte beni candan destekleyen çok değerli Sarı Siyahlı dostlarıma binlerce kez teşekkür ederim.

Beni ben yapan, bana her daim inanan ve güvenen biricik annem Mehtab KARAİSMAİLOĞLU'na, sevgili babam Abdurrahman KARAİSMAİLOĞLU'na, onlar olmasa ne yapardım dediğim güzel kardeşlerim Yasemen KARAİSMAİLOĞLU TAŞPINAR'a ve Büşra KARAİSMAİLOĞLU'na, son olarak da canım eniştem Volkan TAŞPINAR'a gönülden teşekkür ediyorum. Güzel ailem, benim en büyük destekçim...

Meltem KARAİSMAİLOĞLU

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ.....	ix
KISALTMA LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
TABLO LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvi
ABSTRACT.....	xviii
1 Giriş.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	2
1.3 Hipotez.....	2
2 Teorik Kısım.....	4
2.1 Hidrojen Enerjisi.....	4
2.1.1 Hidrojen.....	4
2.1.2 Hidrojen Üretimi.....	5
2.1.3 Hidrojen Üretiminde Katalizör Kullanımı.....	8
2.1.4 Metandan Hidrojen Üretimi.....	10
2.1.4.1 Metanın Katalitik Buhar Reformasyonu.....	10
2.1.4.2 Metanın Katalitik Kuru Reformasyonu.....	11
2.1.4.3 Metanın Doğrudan Katalitik Dekompozisyonu.....	13
2.1.4.4 Metanın Katalitik Kısmi Oksidasyonu.....	14
3 Materyal ve Metot.....	16
3.1 Katalizör Üretiminde Kullanılan Kimyasallar.....	16
3.2 Performans Testlerinde Kullanılan Gazlar.....	16
3.3 Katalizör Sentezi.....	17
3.4 Katalizörlerin Yapısal Analizleri.....	18
3.4.1 X-Işını Kırınımı Cihazı (XRD).....	18
3.4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılım Spektrometresi (SEM-EDS).....	19
3.4.3 Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı (BET).....	21
3.4.4 Termogravimetri ve Diferansiyel Termal Analiz Sistemi (TG-DTA).....	21
3.5 Hidrojen Üretimi ve Katalizör Performans Test Sistemi.....	22
3.5.1 Kütle Spektrometresi (MS).....	23

4	Katalitik Metan Dekompozisyonu.....	24
4.1	Nikel Oksit/İttriyum Oksit (NiO/Y ₂ O ₃) Yapılı Katalizörlerin Karakterizasyonu	24
4.2	Nikel Oksit/İttriyum Oksit (NiO/Y ₂ O ₃) Yapılı Katalizörler ile Katalitik Metan Dekompozisyonu	28
4.3	Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ ve NiO/Fe ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ Yapılı Katalizörlerin Karakterizasyonu.....	32
4.4	Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ ve NiO/Fe ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ Yapılı Katalizörler ile Katalitik Metan Dekompozisyonu	36
4.5	Alümina (Al ₂ O ₃) Üzerine Fe ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ Yapılı Katalizörlerin Karakterizasyonu.	38
4.6	Alümina (Al ₂ O ₃) Üzerine Fe ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ Yapılı Katalizörler ile Katalitik Metan Dekompozisyonu	43
5	Biyokütle Model Gazı Kısmı Oksidasyonu	46
5.1	Fe İçeren Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi ve Sonrası Karakterizasyonu.....	46
5.2	Fe İçeren Katalizörler Varlığında Biyokütle Model Gazı Kısmi Oksidasyonu ...	51
5.3	Nikel Oksit/İttriyum Oksit (NiO/Y ₂ O ₃) Yapılı Katalizörlerin Reaksiyon Sonrası Karakterizasyonu	55
5.4	Nikel Oksit/İttriyum Oksit (NiO/Y ₂ O ₃) Yapılı Katalizörler ile Biyokütle Model (BM) Gazı Kısmi Oksidasyonu	58
5.4.1	Nikel Oksit/İttriyum Oksit (NiO/Y ₂ O ₃) Yapılı Katalizörler ile Metan Gazı Kısmi Oksidasyonu.....	63
5.5	Nikel Oksit/Halosit Yapılı Katalizörlerin Karakterizasyonu	66
5.6	Nikel Oksit/Halosit Yapılı Katalizörler ile Biyokütle Model (BM) Gazı Kısmi Oksidasyonu	70
5.6.1	Nikel Oksit/Halosit Yapılı Katalizörler ile Metan Gazı Kısmi Oksidasyonu.....	73
5.7	Nikel Oksit/İttriyum Oksit (NiO/Y ₂ O ₃) ve Nikel Oksit /Halosit Yapılı Katalizörlerin Biyokütle Model-1 (BM-1) Gazı Kısmi Oksidasyonunu Sonrası Karakterizasyonu	77
5.8	Nikel Oksit/İttriyum Oksit (NiO/Y ₂ O ₃) ve Nikel Oksit /Halosit Yapılı Katalizörler ile Biyokütle Model-1 (BM-1) Gazı Kısmi Oksidasyonu	79
5.9	Kobalt (Co) ve Lantan (La) İçeren Nikel Oksit/İttriyum Oksit (NiO/Y ₂ O ₃) Yapılı Katalizörlerin Karakterizasyonu	83
5.10	Kobalt (Co) ve Lantan (La) İçeren Nikel Oksit/İttriyum Oksit (NiO/Y ₂ O ₃) Yapılı Katalizörler ile Biyokütle Model-1 (BM-1) Gazı Kısmi Oksidasyonu	87
5.10.1	Kobalt (Co) ve Lantan (La) İçeren Nikel Oksit/İttriyum Oksit (NiO/Y ₂ O ₃) Yapılı Katalizörler ile Metan Gazı Kısmi Oksidasyonu	90
6	Sonuç ve Öneriler	94
	Kaynakça	97
	Tezden Üretilmiş Yayınlar	107

SİMGE LİSTESİ

α	Alfa
γ	Gama
θ	Teta açısı
λ	Dalga boyu
$^{\circ}\text{C}$	Derece Celsius
ΔH°	Reaksiyon entalpisi
n	Madde miktarı
T	Sıcaklık
p	Basınç
$[E]$	Enerji girdisi



KISALTMA LİSTESİ

Å	Angstrom (Angström)
atm	atmosfer
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BSE	Geri Saçınımlı Elektron (Back Scattered Electron)
dak.	dakika
CFC	Kloroflorokarbon
cm ³	santimetreküp
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
g	gram
IEA	Uluslararası Enerji Ajansı (International Energy Agency)
keV	kiloelectron Volt
kJ	kilojoule
MS	Kütle Spektrometresi (Mass Spectrometry)
MPa	Megapascal
m ²	metrekare
mL	mililitre
nm	nanometre
OECD	Ekonomik Kalkınma ve İş Birliği Örgütü (The Organisation for Economic Co-Operation and Development)
Pa	Pascal
SE	İkincil Elektron (Secondary Electron)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi (Scanning Electron Microscopy)
SOFC	Katı Oksit Yakıt Hücresi (Solid Oxide Fuel Cell)
TG-DTA	Termogravimetrik Diferansiyel Termal Analiz (Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis)
TPR	Sıcaklık Programlı İndirgeme (Temperature Programmed Reduction)
XRD	X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction)

ŞEKİL LİSTESİ

- Şekil 2. 1 Katalizörün aktivasyon enerjisine etkisi [44].....9
- Şekil 3. 1 Kristal yapı üzerine düşen X-ışınının yansıması 19
- Şekil 3. 2 Katalizör performans test düzeneğinin proses akış şeması23
- Şekil 4. 1 NiO/Y₂O₃ yapıli katalizörlerin reaksiyon öncesi (a) C1, (b) C2, (c) C3, (d) C4, (f) C5 ve sonrası (a*) C1, (b*) C2, (c*) C3, (d*) C4 ve (e*) C5 XRD grafikleri (▲ NiO, ● Y₂O₃, △ Ni, □ C, ◆ SiO₂)26
- Şekil 4.2 NiO/Y₂O₃ yapıli katalizörlerin reaksiyon öncesi (a) C1, (b) C2, (c) C3, (d) C4, (e) C5 ve sonrası (a*) C1, (b*) C2, (c*) C3, (d*) C4, (f*) C5 20000X büyütme altında SEM görüntüleri.....27
- Şekil 4.3 Katalizörlerin sıcaklık programli indirgenme profilleri (a) C1, (b) C2, (c) C3, (d) C4 ve (e) C528
- Şekil 4.4 (a) T=390 °C C1, C4 ve C5, (b) T=500 °C C1, C4 ve C5, (c) T=590 °C C1, C4 ve C5, (d) T=690 °C C4 ve C5, (e) T=800 °C C3, C4 ve C5, (f) T=845 °C C3 katalizörleri varlığında zamana bağıli metan dönüşümleri29
- Şekil 4.5 C1, C2, C3, C4 ve C5 kodlu katalizörlerin reaksiyon sonrası sıcaklığa bağıli kütle kayıplarının karşılaştırılması32
- Şekil 4.6 Fe₂O₃, Fe₂O₃/Y₂O₃ ve NiO/Fe₂O₃/Y₂O₃ bileşimli katalizörlerin reaksiyon öncesi (a) C6, (b) C7, (c) C8 ve sonrası (a*) C6, (b*) C7, (c*) C8 XRD grafikleri (● Y₂O₃, △ Fe₂O₃, □ Fe₃O₄, ○ Fe₅O₁₂Y₃, ◆ Fe₂NiO₄, ● Fe₃C, ▲ Fe, ▼ C, ■ FeN₃, ◆ SiO₂).....34
- Şekil 4.7 Fe₂O₃, Fe₂O₃/Y₂O₃ ve NiO/Fe₂O₃/Y₂O₃ bileşimli katalizörlerin reaksiyon öncesi (a) C6, (b) C7, (c) C8 ve sonrası (a*) C6, (b*) C7, (c*) C8 10000X büyütme altında SEM görüntüleri.....35
- Şekil 4.8 Katalizörlerin sıcaklık programli indirgenme profilleri (a) C6, (b) C7 ve (c) C8.....36
- Şekil 4.9 C6, C7 ve C8 kodlu katalizörler varlığında, (a) T= 750 ve (b) 800 °C sıcaklıkta zamana bağıli metan dönüşümleri37
- Şekil 4.10 C6, C7 ve C8 kodlu katalizörlerin reaksiyon sonrası sıcaklığa bağıli kütle kayıplarının karşılaştırılması38
- Şekil 4.11 Alümina (Al₂O₃) üzerine Fe₂O₃/Y₂O₃ yapıli katalizörlerin reaksiyon öncesi (a) C11, (b) C12, (c) C13, (d) C14, (e) C15 ve sonrası (a*) C11, (b*) C12, (c*) C13, (d*) C14, (e*) XRD grafikleri (● Y₂O₃, △ Fe₂O₃, □ Fe₃O₄, ◆ Fe₅O₁₂Y₃, ◆ Al₅O₁₂Y₃, ▲ Al₄FeO₁₂Y₃, ● Al₃Fe₂O₁₂Y, ○ Al₂Fe₃O₁₂Y₃, ○ AlFe₄O₁₂Y₃, ■ Fe, ▼ Fe₃C, ▼ C, ★ SiO₂, ★ Al_{2,666}O_{3,999})40
- Şekil 4.12 Alümina (Al₂O₃) üzerine Fe₂O₃/Y₂O₃ yapıli katalizörlerin reaksiyon öncesi (a) C11, (b) C12, (c) C13, (d) C14, (e) C15 ve sonrası (a*) C11, (b*) C12, (c*) C13, (d*) C14, (e*) C15 10000X büyütme altında SEM görüntüleri.....42
- Şekil 4.13 Katalizörlerin sıcaklık programli indirgenme profilleri: (a) C11, (b) C12, (c) C13, (d) C14 ve (e) C15.....42
- Şekil 4.14 (a) T=700 °C C12 ve C13 (b) T=750 °C C11, C12 ve C13, (c) T=800 °C C11, C12, C13, C14 ve C15, (d) T=850 °C C11, C13, C14 ve C15 katalizörleri varlığında zamana bağıli metan dönüşümleri.....44
- Şekil 4.15 C11, C12, C13, C14 ve C15 kodlu katalizörlerin reaksiyon sonrası sıcaklığa bağıli kütle kayıplarının karşılaştırılması.....45
- Şekil 5.1 NiO/Fe₂O₃ bileşimli katalizörlerin reaksiyon öncesi (a) C9, (b) C10 ve sonrası (a*) C9, (b*) C10 XRD grafikleri (□ Fe₃O₄, ■ FeNi₃, ◆ Fe₂NiO₄)48

Şekil 5.2 NiO/Fe ₂ O ₃ bileşimli katalizörlerin reaksiyon öncesi (a) C9, (b) C10 ve sonrası (a*) C9, (b*) C10 20000X büyütme altında SEM görüntüleri.....	49
Şekil 5.3 Katalizörlerin sıcaklık programlı indirgenme profilleri: (a) C9 ve (b) C10	49
Şekil 5.4 Fe bazlı katalizörlerin reaksiyon sonrası XRD grafikleri (a) C6, (b) C7, (c) C8 ve C13 (● Fe _{3,71} O ₄ , ◊ Fe _{1,966} O _{2,963} , ◆ Al ₅ O ₁₂ Y ₃ , □ Fe ₃ O ₄ , ● Y ₂ O ₃ , ■ FeNi ₃ , ▼ Fe, ◊ CFeO ₃ , ▲ Fe ₂ O ₃ , ✦ SiO ₂).....	51
Şekil 5.5 Fe içeren katalizörlerin (a) C6, (b) C7, (c) C8 ve (d) C13 BM gazı kısmi oksidasyonu sonrası 20000X büyütme altında SEM görüntüleri.....	51
Şekil 5.6 Fe içeren katalizörler varlığında, biyokütle model (BM) gazı akışı altında elde edilen hidrojen mol fraksiyonunun zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C)..	52
Şekil 5.7 Fe ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ yapılı C9 katalizörü varlığında, biyokütle model (BM) gazı akışı altında karbon monoksit ve karbon dioksit mol fraksiyonunun zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C)	53
Şekil 5.8 Fe içeren katalizörler varlığında, biyokütle model (BM) gazı akışı altında karbon monoksit mol fraksiyonunun zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C).....	55
Şekil 5.9 NiO/Y ₂ O ₃ yapılı katalizörlerin BM gazı kısmi oksidasyonu sonrası XRD grafikleri (a) C1, (b) C2, (c) C3, (d) C4 ve (e) C5 (▲ Ni, ● Y ₂ O ₃)	56
Şekil 5.10 C4 ve C5 katalizörlerinin metan ve BM gazı kısmi oksidasyonu sonrası XRD grafiklerinin karşılaştırılması (a) C4 ve (b) C5 (▲ Ni, ● Y ₂ O ₃).....	57
Şekil 5.11 NiO/Y ₂ O ₃ yapılı katalizörlerin BM gazı kısmi oksidasyonu öncesi (a) C1, (b) C2, (c) C3, (d) C4, (e) C5 ve sonrası (a*) C1, (b*) C2, (c*) C3, (d*) C4 ve (e*) C5 20000X büyütme altında SEM görüntüleri.....	58
Şekil 5.12 NiO/Y ₂ O ₃ yapılı katalizörlerin metan gazı kısmi oksidasyonu sonrası (a) C4 ve (b) C5 20000X büyütme altında SEM görüntüleri.....	58
Şekil 5.13 C1, C2, C3, C4 ve C5 kodlu katalizörler varlığında, biyokütle model (BM) gazı akışı altında hidrojen mol fraksiyonunun zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C)	60
Şekil 5.14 C4 katalizörü varlığında çıkış gazında ölçülen metan, karbon monoksit, karbon dioksit ve hidrojen mol fraksiyonlarının zamana bağlı değişimi (T=700-850°C)	62
Şekil 5.15 C3, C4 ve C5 kodlu katalizörlerin reaksiyon sonrası sıcaklığa bağlı kütle kayıplarının karşılaştırılması	62
Şekil 5.16 C4 katalizörü varlığında zamana bağlı (a) metan dönüşümü ve (b) hidrojen seçiciliği (T=650-850 °C).....	64
Şekil 5.17 C4 katalizörü varlığında (a) H ₂ /CO oranının ve (b) CO ₂ mol fraksiyonunun zamana bağlı değişimi (T=650-850 °C).....	64
Şekil 5.18 C5 katalizörü varlığında zamana bağlı (a) metan dönüşümü ve (b) hidrojen seçiciliği (T=650-850 °C).....	65
Şekil 5.19 C5 katalizörü varlığında (a) H ₂ /CO oranının ve (b) CO ₂ mol fraksiyonunun zamana bağlı değişimi (T=650-850 °C).....	66
Şekil 5.20 C4 ve C5 kodlu katalizörlerin reaksiyon sonrası sıcaklığa bağlı kütle kayıplarının karşılaştırılması	66
Şekil 5.21 NiO/Halosit yapılı katalizörlerin reaksiyon öncesi XRD grafikleri (a) C16 ve (b) C17 (▲ NiO, ■ Ni ₂ O ₄ Si, ◆ SiO ₂ , ★ Al _{2,666} O _{3,999})	68
Şekil 5.22 C16 ve C17 katalizörlerinin metan ve BM gazı kısmi oksidasyonu sonrası XRD grafiklerinin karşılaştırılması (a) C16 ve (b) C17 (▲ Ni, ▲ NiO, ◆ SiO ₂ , ★ Al _{2,666} O _{3,999}).....	69
Şekil 5.23 NiO/halosit yapılı katalizörlerin BM gazı kısmi oksidasyonu öncesi (a) C16, (b) C17 ve sonrası (a*) C16, (b*) C17 20000X büyütme altında SEM görüntüleri	69

Şekil 5.24 NiO/halosit yapıları katalizörlerin metan gazı kısmi oksidasyonu sonrası (a) C16 ve (b) C17 20000X büyütme altında SEM görüntüleri.....	69
Şekil 5.25 Katalizörlerin sıcaklık programlı indirgenme profilleri: (a) C16 ve (b) C17.70	
Şekil 5.26 C16 ve C17 katalizörleri varlığında, biyokütle model (BM) gazı akışı altında hidrojen mol fraksiyonunun zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C).....	71
Şekil 5.27 C16 katalizörü varlığında çıkış gazında ölçülen metan, karbon monoksit, karbon dioksit ve hidrojen mol fraksiyonlarının zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C)	72
Şekil 5.28 C16 ve C17 kodlu katalizörlerin BM gazı kısmi oksidasyonu sonrası sıcaklığa bağlı kütle kayıplarının karşılaştırılması.....	73
Şekil 5.29 C16 katalizörü varlığında (a) metan dönüşümünün ve (b) hidrojen seçiciliğinin zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C).....	74
Şekil 5.30 C16 katalizörü varlığında (a) H ₂ /CO oranının ve (b) CO ₂ mol fraksiyonunun zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C).....	75
Şekil 5.31 C17 katalizörü varlığında (a) metan dönüşümünün ve (b) hidrojen seçiciliğinin zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C).....	76
Şekil 5.32 C17 katalizörü varlığında (a) H ₂ /CO oranının ve (b) CO ₂ mol fraksiyonunun zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C).....	77
Şekil 5.33 NiO/Y ₂ O ₃ ve NiO/halosit yapıları katalizörlerin biyokütle model (BM-1) gazı (a) C4, (b) C16, (c) C5, (d) C17 ve biyokütle model (BM) gazı (a*) C4, (b*) C16, (c*) C5 ve (d*) C17 kısmi oksidasyonu sonrası XRD grafiklerinin karşılaştırılması (▲ Ni, ● Y ₂ O ₃ , ◆ SiO ₂ , ★ Al _{2,666} O _{3,999}).....	78
Şekil 5.34 NiO/Y ₂ O ₃ ve NiO/halosit yapıları katalizörlerin BM-1 gazı kısmi oksidasyonu sonrası (a) C4, (b) C5, (c) C16 ve (d) C17 20000X büyütme altında SEM görüntüleri	79
Şekil 5.35 C4, C5, C16 ve C17 katalizörleri varlığında, biyokütle model-1 gazı (BM-1) akışı altında elde edilen metan dönüşümlerinin zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C)	80
Şekil 5.36 C4, C5, C16 ve C17 katalizörleri varlığında, biyokütle model-1 (BM-1) gazı akışı altında elde edilen H ₂ mol fraksiyonunun zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C)	81
Şekil 5.37 C5 katalizörü varlığında çıkış gazında ölçülen metan, karbon monoksit, karbon dioksit ve hidrojen mol fraksiyonlarının zamana bağlı değişimi (700-850 °C)	82
Şekil 5.38 Kobalt (Co) ve lantan (La) içeren nikel oksit/itriyum oksit (NiO/Y ₂ O ₃) yapıları katalizörlerin reaksiyon öncesi XRD grafikleri (a) C18 ve (b) C19 (▲ NiO, ● Y ₂ O ₃ , ■ LaNiO ₃).....	84
Şekil 5.39 C18 ve C19 katalizörlerinin metan (a) ve BM-1 gazı (b) kısmi oksidasyonu sonrası XRD grafiklerinin karşılaştırılması (▲ Ni, ● Y ₂ O ₃ , ▲ Co _{0,25} Ni _{0,75} , ■ La ₂ O ₃ , ◆ SiO ₂).....	85
Şekil 5.40 Kobalt (Co) ve lantan (La) içeren nikel oksit/itriyum oksit (NiO/Y ₂ O ₃) yapıları katalizörlerin BM-1 gazı kısmi oksidasyonu öncesi (a) C18, (b) C19 ve sonrası (a*) C18, (b*) C19 10000X büyütme altında SEM görüntüleri.....	85
Şekil 5.41 Kobalt (Co) ve lantan (La) içeren nikel oksit/itriyum oksit (NiO/Y ₂ O ₃) yapıları katalizörlerin metan gazı kısmi oksidasyonu sonrası (a) C18, (b) C19 10000X büyütme altında SEM görüntüleri	86
Şekil 5.42 Katalizörlerin sıcaklık programlı indirgenme profilleri: (a) C18 ve (b) C19.86	
Şekil 5.43 C18 ve C19 katalizörleri varlığında, BM-1 gazı kısmi oksidasyonunda elde edilen metan dönüşümlerinin zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C)	87

Şekil 5.44 C18 ve C19 katalizörleri varlığında, BM-1 gazı akışı altında elde edilen H ₂ mol fraksiyonunun zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C).....	88
Şekil 5.45 C18 ve C19 katalizörleri varlığında, BM-1 gazı kısmi oksidasyonu sonrası çıkış gazında ölçülen CO ₂ (a-b) ve CO mol fraksiyonunun (a*-b*) zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C)	89
Şekil 5.46 C18 katalizörü varlığında (a) metan dönüşümünün ve (b) hidrojen seçiciliğinin zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C).....	90
Şekil 5.47 C18 katalizörü varlığında (a) H ₂ /CO oranının ve (b) CO ₂ mol fraksiyonun zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C).....	91
Şekil 5.48 C19 katalizörü varlığında (a) metan dönüşümünün ve (b) hidrojen seçiciliğinin zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C).....	92
Şekil 5.49 C19 katalizörü varlığında (a) H ₂ /CO oranının ve (b) CO ₂ mol fraksiyonun zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C).....	93



TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Elementsel ve moleküler hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	5
Tablo 2.2 Hidrojen üretim prosesleri ve kullanılan katalizörler	10
Tablo 3.1 Katalizör sentezinde kullanılan kimyasallar	16
Tablo 3.2 Katalizörlerin performans testleri için kullanılan gazlar	16
Tablo 3.3 Sentezlenen metal oksit yapılı katalizörler	17
Tablo 4.1 NiO/Y ₂ O ₃ yapılı katalizörlerin kristal fazları, reaksiyon öncesi spesifik yüzey alanları (BET).....	24
Tablo 4.2 Sentezlenen Fe bazlı katalizörlerin kristal fazları, reaksiyon öncesi spesifik yüzey alanları (BET).....	33
Tablo 4.3 Alümina (Al ₂ O ₃) üzerine Fe ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ yapılı katalizörlerin kristal fazları, reaksiyon öncesi spesifik yüzey alanları (BET)	39
Tablo 5.1 Kısmi oksidasyon reaksiyonunda kullanılan biyokütle model gaz kompozisyonları	46
Tablo 5.2 NiO/Fe ₂ O ₃ yapılı katalizörlerin kristal fazları, reaksiyon öncesi spesifik yüzey alanları (BET).....	47
Tablo 5.3 Fe içeren katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası kristal fazları.....	50
Tablo 5.4 Fe ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ yapılı C9 katalizörü varlığında, 700-850 °C sıcaklık aralığında ortalama CO ve CO ₂ mol fraksiyonları.....	54
Tablo 5.5 NiO/Y ₂ O ₃ yapılı katalizörlerin BM gazı kısmi oksidasyonu öncesi ve sonrası kristal fazları.....	56
Tablo 5.6 C1, C2, C3, C4 ve C5 katalizörleri varlığında, 700-850 °C sıcaklık aralığında maksimum H ₂ mol fraksiyonları (%).....	59
Tablo 5.7 NiO/Halosit yapılı katalizörlerin kristal fazları, reaksiyon öncesi spesifik yüzey alanları (BET).....	67
Tablo 5.8 NiO/Y ₂ O ₃ ve NiO/halosit yapılı katalizörlerin BM-1 gazı kısmi oksidasyonu sonrası kristal fazları	78
Tablo 5.9 Kobalt (Co) ve lantan (La) içeren nikel oksit/itriyum oksit (NiO/Y ₂ O ₃) yapılı katalizörlerin kristal fazları, reaksiyon öncesi spesifik yüzey alanları (BET)	84

Hidrojen Üretimi Amacıyla Metal Katalizörlerin Geliştirilmesi

Meltem KARAİSMAİLOĞLU

Kimya Mühendisliği Bölümü

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Sema Z. BAYKARA

Küresel ısınma ve artan dünya nüfusu sebebiyle enerji değeri yüksek, temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması kaçınılmazdır. Bu yolda geleceğin enerji türü olmaya aday olan hidrojen enerjisini sürdürülebilir kılmak için çalışmalar yürütülmektedir. Bu tez çalışmasında da hidrojen üretimi amacıyla metal katalizörler geliştirilerek, (i) metanın katalitik doğrudan dekompozisyonu ve (ii) biyokütle model gazının kısmi oksidasyonu sürecinde test edilmiştir. Metan dekompozisyonu için sol-jel yöntemi ile sentezlenen itriyum oksit veya alümina üzerine desteklendirilen nikel ve demir bazlı katalizörlerin 390-850 °C sıcaklık aralığında aktiviteleri gerçekleştirilmiş olup, aktif bileşen olarak demir metalinin ve destek malzeme olarak da itriyum oksit yapısının kullanıldığı katalizörlerin bu süreçte daha etkin olduğu anlaşılmıştır. Metan dekompozisyonu için sentezlenen katalizörler biyokütle model gazı (karbon monoksit, karbon dioksit, metan, hidrojen ve azot gazları karışımı) kısmi oksidasyonunda test edilmiş olup, Fe bazlı katalizörlerin bu süreç için uygun olmadığı tespit edilmiştir. Biyokütle model gazı kısmi oksidasyonu 700-850 °C sıcaklık aralığında yürütülmüş olup, besleme gazındaki mevcut hidrojenin reaksiyonu olumsuz yönde etkilemesinden dolayı çalışmalara aynı sıcaklık aralığında içinde hidrojen bulunmayan biyokütle model gazı ile devam edilmiştir. Bu yaklaşımla daha yüksek metan dönüşümleri ve hidrojen üretimi sağlanmıştır. Biyokütle model gazı kısmi oksidasyonunda aktif olan nikel katalizörlerin performanslarını artırmak amacıyla çalışmanın son aşamasında alternatif destek malzemesi olarak halosit minerali, promotör olarak da kobalt ve lantan metalleri kullanılmıştır. Yapılan performans testleri neticesinde halosit mineralinin katalizörün aktivitesini ve dayanıklılığını arttırdığı, kobalt metalinin ise lantana göre daha etkin bir promotör olduğu saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: katalizör, hidrojen, metan dekompozisyonu, biyokütle gazı, kısmi oksidasyon



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Development of Metal Catalyst for Hydrogen Production

Meltem KARAISSMAILIOGLU

Department of Chemical Engineering

Doctor of Philosophy Thesis

Advisor: Prof. Dr. Sema Z. BAYKARA

Global warming and increasing world population necessitate the use of clean and renewable energy resources. Studies are being conducted to propose the hydrogen energy as a sustainable future energy source. In the present study, metal catalysts were developed for hydrogen production and tested in; (i) catalytic direct decomposition of methane and (ii) partial oxidation of biomass model gas. Nickel and iron based catalysts, supported by yttrium oxide or alumina, were synthesized via sol-gel method and their activities in methane decomposition were carried out in the range of 390-850 °C. The results indicated that iron based, yttrium oxide supported catalysts have higher activity in this process. The catalysts for methane decomposition were also tested in partial oxidation of biomass model gas (consisting of carbon monoxide, carbon dioxide, methane, hydrogen and nitrogen), and results revealed that iron based catalysts were not suitable for this process. Partial oxidation of biomass model gas was performed in the range of 700-850 °C. Due to negative effect of hydrogen in the feed gas, studies were continued in the same temperature range but with feed gas without hydrogen content. By this approach, higher methane conversions and hydrogen production were achieved. In order to increase their performance in partial oxidation of biomass model gas, halloysite mineral (as alternative support material), cobalt and lanthanum metals (as promoters) were used in synthesis of nickel catalysts. Activity tests indicated that halloysite mineral increased the catalytic activity and stability of nickel catalysts, and cobalt is a more efficient promoter compared to lanthanum.

Keywords: catalyst, hydrogen, methane decomposition, biomass gas, partial oxidation



YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

1.1 Literatür Özeti

Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) 2017 raporunda yer alan verilere göre 2015'ten 2040 yılına kadar Dünya'daki enerji tüketiminde % 28 artış beklenmektedir. Bu zaman zarfında Kanada, Amerika, İngiltere, Fransa, Meksika, Şili ve Türkiye gibi İktisadi İş Birliği ve Gelişme Teşkilatı'na (OECD) üye olan ülkelerde enerji tüketiminin % 9 artması beklenirken, teşkilata üye olmayan ülkelerde enerji tüketiminde % 41 artıştan bahsedilmektedir. Küresel enerji tüketimindeki bu artışın % 18'inin madencilik, imalat, tarım ve inşaat gibi endüstriyel alanlarda gerçekleşmesi ön görülürken, artan Dünya nüfusu da enerji tüketimin yükselmesine neden olan faktörler arasında yer almaktadır [1]. Enerji ihtiyacının büyük bir kısmı fosil yakıt tüketimi ile karşılanmaktadır. Fosil yakıtların yanma reaksiyonunda meydana gelen su buharı, karbon dioksit (CO₂), metan (CH₄), azot oksit (N₂O) ve kloroflorokarbon (CFC) gibi sera gazlarının atmosferdeki konsantrasyonunun artması sonucu küresel sıcaklık artışı diğer bir ifadeyle küresel ısınma sorunu ile mücadele etmek gerekmektedir [2]. Artan enerji ihtiyacını karşılamak, küresel ısınmaya sebebiyet veren sera gazı salımını azaltmak için alternatif ve çevre dostu enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır. Güneş, rüzgâr, biyokütle, jeotermal, hidroelektrik ve hidrojen enerjisi hem küresel enerji ihtiyacını karşılama potansiyeli olan hem de çevreye zararı olmayan başlıca yenilenebilir enerji çeşitleridir [3]. Yenilenebilir enerji kaynaklarının sürdürülebilirliği açısından karşılaşılan en büyük engel yüksek yatırım maliyetleridir. Ancak devletler tarafından sağlanan ekonomik teşvikler, son zamanlarda geliştirilen daha az maliyetli teknolojiler ve yenilenebilir enerji sistemlerinde üreticilerin daha tecrübeli bir hal alması yatırım maliyetlerini dolayısıyla da yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen elektrik enerjisi fiyatlarının düşmesini sağlamıştır [4]. Bu durumda fosil yakıt yerine yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak elektrik enerjisi üretmek her geçen gün daha çok benimsenmektedir.

Hem yakıt hem de enerji taşıyıcısı olan hidrojenin kullanıldığı hidrojen enerjisi sistemleri gerek sürdürülebilir gerekse temiz enerji sistemleri olmaları nedeniyle günümüz kritik teknolojilerinden biridir [5]. Hidrojen üretimi için çeşitli yöntemler mevcut olup, yakıt

hücreleri yardımıyla elektrik enerjisine dönüştürülebilmesi için yüksek saflıkta hidrojen üretimine ihtiyaç vardır [6]. Suyun elektrolizi ile yüksek saflıkta hidrojen üretimi mümkün olup, prosesin maliyeti oldukça yüksektir. Dolayısıyla günümüz teknolojisinde hidrojen üretiminin büyük bir kısmı metan gazından sağlanmaktadır. Daha düşük maliyetli ve yüksek verimli olması nedeniyle metanın katalitik buhar reformasyonu hidrojen üretiminde en sık kullanılan yöntemdir [7]. Buhar reformasyonunun yanı sıra metanın kuru reformasyonu ve kısmi oksidasyonu diğer hidrojen üretim yöntemleri arasında yer almaktadır. Suyun elektrolizinden farklı olarak ürün gazında karbon monoksit (CO) ve karbon dioksit (CO₂) gibi safızlıkların bulunması nedeniyle saf hidrojen eldesi için ürün gazının etkin bir temizleme sürecinden geçmesi gerekmektedir [7, 8]. Yüksek saflıkta hidrojen eldesi için metanın katalitik doğrudan dekompozisyonu uygun bir alternatif olmakla birlikte reaksiyon sonrası üretilen karbonun endüstriyel değeri mevcuttur [9].

Reaksiyon mekanizmaları birbirinden farklı olan metandan hidrojen üretim proseslerinin ortak özelliği katalizör kullanımınıdır. Üretilen hidrojen miktarını arttırmak ve harcanan ısı enerjisi azaltarak daha düşük maliyetlerde çalışma imkânı yaratmak için metal oksit yapıları katalizör kullanımı oldukça yaygındır [10–13].

1.2 Tezin Amacı

Hidrojen gibi endüstri değeri yüksek olan bir gazın üretimine yönelik olan bu çalışmada üretim performansını arttırması amacıyla metal oksit yapıları katalizörlerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Metanın doğrudan dekompozisyonu yöntemi ile düşük sıcaklıklarda ($T < 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$) hidrojen üretimi için geliştirilen katalizörler varlığında bitkisel biyokütlenin gazlaştırılması sonucu oluşan ürün gazını, kısmi oksidasyon yöntemi ile hidrojen gazı açısından zenginleştirmek bu çalışmanın diğer bir amacıdır. Böylelikle atık biyokütlenin zararlı içeriği nispeten azaltılarak, yakıt değeri taşıyan bir gaz karışımına dönüştürülmesi beklenmektedir.

1.3 Hipotez

Metanın katalitik doğrudan dekompozisyonu karbon monoksit veya karbon dioksit gibi zararlı ürün gazlarının oluşmadığı, yeşil ve etkin bir proses olarak görülmekte olup, mevcut tez çalışmasının başlangıç aşamasında bu sürece uygun katalizörler geliştirilmiştir. Böylece reaksiyon sıcaklığının $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den düşük olduğu koşullarda

hidrojen üretiminin sağlanması öngörülmüştür. Sentezlenen nikel ve demir bazlı katalizörler varlığında 390 ila 850 °C sıcaklık aralığında hidrojen üretimi mümkün olup, yapısına dâhil edilen itriyum oksit yapısı ile katalizörlerin dayanıklılığı artmıştır.

Bitkisel biyokütlenin gazlaştırılması sonucu oluşan ürün gazı karbon monoksit, karbon dioksit, metan, hidrojen ve azot gibi gazlar içermekte olup uygun prosesin uygulanması ile bu gaz karışımını hidrojen gazı açısından zenginleştirmek mümkündür. Katalitik kısmi oksidasyon yönteminin bu amaca uygun olduğu düşünülerek Ni ve Fe bazlı katalizörler hazırlanarak performans testleri gerçekleştirilmiştir. Fe bazlı katalizörlerin bu proses için uygun olmadığı anlaşılarak, çalışmalara Ni bazlı katalizörler ile devam edilmiştir. Katalitik kısmi oksidasyon sürecinde oksijenin metan ile reaksiyonu sonucu hidrojen üretiminin mümkün olmasından dolayı sağlanan metan dönüşümleri ve hidrojen mol fraksiyonundaki artışın karşılaştırılması üzerinden katalizörlerin performansları değerlendirilmiştir. Biyokütle ürün gazının içinde hidrojen gazının bulunmasından dolayı Ni bazlı katalizörler varlığında beklenen performans sağlanamadığı için hidrojen içermeyen biyokütle ürün gazı kullanılarak çalışmalara devam edilip, bu durumun katalizör aktivitesi üzerindeki etkisinin olumlu olduğu belirlenmiştir. Halosit mineralinin destek malzemesi, kobalt ve lantan geçiş metallerinin promotör olarak kullanıldığı alternatif Ni bazlı katalizörler sentezlenip, aktivitelerinin artması sağlanmıştır.

2.1 Hidrojen Enerjisi

Günümüzde dünyadaki enerji ihtiyacının büyük bir kısmı fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil yakıtların yakılması ise giderilen enerji ihtiyacı akabinde küresel ısınma gibi büyük bir soruna neden olmaktadır. Yanma reaksiyonu sonucu oluşan ve atmosfere salınan karbon dioksit (CO₂) gazı miktarındaki artış küresel sıcaklık artışına neden olmaktadır [14]. Yapılan araştırmalara göre enerji ile ilişkili olarak gerçekleşen CO₂ salımında 2017 yılında % 1,6 kadar bir artış olup, 2018 yılında bu oranın artmaya devam ettiği söylenmektedir [1]. Dolayısıyla fosil yakıtların haricinde alternatif ve temiz enerji kaynakları kullanılarak küresel ısınmanın önüne geçilmelidir. İyi bir enerji taşıyıcısı olan hidrojen gazının yakıt olarak kullanılması bu yolda atılabilecek en iyi adımlardan bir tanesidir. Hidrojenin oksijen gazı ile etkileşime girmesi ile meydana gelen yanma reaksiyonu sonucu oluşan ürün su ya da su buharından ibaret olup, her hangi bir toksik etkisi bulunmamaktadır [15]. Bu nedenle fosil yakıt kullanımına dayalı enerji sistemlerinden uzaklaşıp hidrojen teknolojilerine yönelmek zaman içinde kabul görmüştür. Elektrik enerjisine dönüştürülebilen, verimli yanma özelliğine sahip hafif bir madde olan hidrojen, hidrokarbon temelli yakıtların yerine kullanılabilen alternatif bir enerji kaynağı olarak görülmektedir [16]. En yaygın kullanım alanlarından biri olan yakıt hücreleri, elektrokimyasal bir proseste hidrojen enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülmesini sağlamaktadır [16, 17]. Bunun yanı sıra sadece yerleşik uygulamalarda değil kara, deniz ve hava araçları gibi mobil uygulamalarda yakıt olarak kullanılmakta olup, metallerle oluşturduğu hidrit bileşiklerinin batarya, soğutma sistemleri ve ısı pompaları gibi kullanım alanları mevcuttur [16].

2.1.1 Hidrojen

Periyodik tablonun en hafif elementi olan hidrojen bir elektron ve bir protondan oluşup, yeryüzünde oksijen, karbon ve azot gibi elementlerle yaptığı bileşikler halinde bulunmaktadır [18]. Doğadaki mevcut hidrojenin büyük bir kısmı oksijenle yapmış olduğu su bileşiğinin içindedir. Saf hidrojen ise iki atomdan oluşan molekül yapısına (H₂)

sahiptir [19]. Tablo 2.1’de elementel ve moleküler hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri belirtilmektedir.

Tablo 2.1 Elementel ve moleküler hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri [19]

Fiziksel Özellikleri	Kimyasal Özellikleri
Renksiz, kokusuz gaz (25 °C) Yoğunluk (gaz): 0,08988 g/L (0 °C, 1 atm) Yoğunluk (sıvı): 70,8 g/L (-253 °C) Erime noktası: -259,35 °C Kaynama noktası: -252,88 °C Sudaki çözünürlüğü: 0,0214 cm ³ /g (0 °C, 1 atm) Tutuşma Sıcaklığı: 500-571 °C	Atom numarası: 1 Atomik kütlesi: 1,00782519 u Molekül ağırlığı: 2,0159 g/mol İzotopları: Döteryum (D), Tritiyum (T)

Oldukça kararlı bir molekül olan hidrojen (bağ enerjisi: 436,002 kJ/mol) birçok farklı elementle bileşik oluşturabilme özelliğine sahiptir. Yüksek reaktif özelliği petrol arıtımı, amonyak sentezi, gıda ve metal sanayi gibi alanlarda sıkça kullanılmasını sağlarken, ayrıca enerji sektörü için büyük bir potansiyele sahiptir [20]. Oksijenle kolaylıkla yanma reaksiyona girmesi, hidrojenin enerji kaynağı olarak kullanılmasına imkân vermektedir. Ancak hidrojenin hava varlığında çok çabuk tutuşabilme özelliği bazı güvenlik önlemlerinin alınmasını gerektirmektedir.

2.1.2 Hidrojen Üretimi

Önemli bir endüstriyel ham madde olan hidrojenin üretim teknolojileri çeşitli yöntemlerin kullanılması ile geliştirilen süreçlerden oluşmaktadır. Bu üretim yöntemleri biyolojik, elektrokimyasal, oksidatif ve oksidatif olmayan termokimyasal yöntemler şeklinde üç ana başlıkta incelenebilir [21].

Termokimyasal yöntemler ısı enerjisi yardımıyla hidrojenin bulunduğu bileşikten ayrıştırılmasına yarayan kimyasal reaksiyonları kapsamaktadır. Oksijen, hava, su buharı (H₂O) ya da CO₂ gibi oksidasyon ajanlarının kullanıldığı ve yüksek sıcaklık gerektiren (T > 700 °C) oksidatif termokimyasal yöntemler özellikle hidrokarbon bileşiklerinden hidrojenin ayrıştırılmasında kullanılmaktadır. Hidrokarbon bileşiklerinin oksidatif reaksiyonunun genel ifadesi (2.1)’de belirtilmektedir.



Burada C_nH_m bir hidrokarbonu ve $[O_x]$ O_2 , H_2O ve CO_2 gibi kullanılan oksidasyon ajanını simgelemektedir. Metanın kuru, buharlı ya da ototermal reformasyonu şeklinde endüstride uygulamaları olan bu yöntem aynı zamanda metanın kısmi oksidasyonu sürecinin temel prensibini oluşturmaktadır [21–26]. Oksidatif olmayan termokimyasal yöntemler ise ısı, plazma, radyasyon gibi enerji kaynakları kullanılarak karbon ve hidrojen arasındaki bağların doğrudan kırılması prensibine dayanmakta olup, genel kimyasal reaksiyonu (2.2) numaralı eşitlikte belirtilmektedir [21].



C_nH_m süreçte kullanılan hidrokarbonu simgelerken $[E]$ enerji girdisini ve C_pH_q reaksiyon sonucu oluşabilecek yan ürünlerin genel ifadesidir.

Ham madde olarak biyokütlenin kullanıldığı termokimyasal süreçlerle hidrojen üretimini gerçekleştirmek mümkündür. Tam yanma, piroliz, sıvılaştırma ve gazlaştırma biyokütleden hidrojen elde etmek için uygulanan dört temel termokimyasal süreçtir. Hava varlığında biyokütlenin doğrudan yakılmasına dayanan tam yanma süreci biyokütle kimyasal enerjisinin ısı, mekanik ya da elektrik enerjisine dönüştürülmesini sağlamaktadır. Ancak enerji verimliliğinin düşük olması (% 10-30) ve yan ürünlerin çevre kirliliğine neden olması nedeniyle sürdürülebilir hidrojen üretimi için uygun bir süreç değildir. Biyokütlenin havasız ve sulu ortamda, 5-20 MPa basınç altında 250 ila 350 °C arasında bir sıcaklık değerine ısıtılmasına dayanan sıvılaştırma süreci ise operasyon koşullarının sağlanmasındaki zorluklar ve düşük miktarlarda hidrojen üretimi nedeniyle tercih edilmemektedir [27]. Biyokütlenin pirolizi ve gazlaştırılması tam yanma ve sıvılaştırma süreçlerine göre daha çok dikkat çekmektedir. Havasız ortamda ve yüksek sıcaklıkta 0,1 ila 0,5 MPa basınç altında biyokütlenin sıvı yağ, katı çar ve gaz haldeki bileşiklere dönüştürülmesi biyokütlenin piroliz sürecinden geçirilmesi demektir. Piroliz teknolojisi yavaş piroliz ve hızlı piroliz şeklinde ikiye ayrılmakta olup, yavaş piroliz ana ürün olarak bol miktarda kömür çarı üretmesi nedeniyle tercih edilmemektedir. Hızlı piroliz ise biyokütlenin havasız ortamda yüksek sıcaklıklara ısıtılması sonucu hidrojen, metan, karbon monoksit ve karbon dioksit gibi bileşiklerden oluşan ürün gazının üretimini sağlamaktadır [28]. Dolayısıyla hızlı piroliz sayesinde gerek hidrojen gazı gerekse diğer termokimyasal süreçlerden geçirilerek hidrojen gazı sentezinin sağlandığı metan gazı üretilmektedir. Biyokütlenin yüksek sıcaklıklara ısıtılması sonucu içinde

hidrojen ve metanın bulunduğu ürün gazı üretimini sağlayan gazlaştırma süreci ise pirolizden farklı olarak O₂ varlığında gerçekleşmektedir [29].

Hidrokarbon bileşiklerinin yerine suyun kullanıldığı termokimyasal teknolojilerle de hidrojen üretmek mümkündür. Termoliz yöntemiyle suyun dekompozisyonu sonucu hidrojen gazı elde edilebilir. Yüksek sıcaklıkta güneş ışınlarından faydalanılarak gerçekleşen bu reaksiyon atmosfer basıncında yaklaşık % 4 oranında hidrojen üretimini sağlamaktadır [30, 31]. Temiz bir hidrojen üretim yöntemi olan suyun termolizinin verimli bir şekilde gerçekleşmesi için bu teknolojinin güneş alan bölgelerde uygulanması gerekmektedir. Metal oksit yapılarının kullanılması ile oluşturulan redoks reaksiyonlarının termoliz sürecine dâhil edilmesi ile daha yüksek oranda hidrojen üretimi mümkündür [32].

Elektrokimyasal yöntemler elektrik enerjisinin kimyasal enerjiye dönüştürüldüğü diğer bir hidrojen üretim yoludur. Elektrik akımı varlığında elektrotlarda gerçekleşen kimyasal reaksiyon sonucu su moleküllerinin hidrojen ve oksijene parçalandığı elektroliz yöntemi hidrojen üretiminde kullanılan en temiz teknolojilerden biri olup, işletme maliyetinin oldukça yüksek olması bir dezavantaj oluşturmaktadır [33]. Diğer bir elektrokimyasal yöntem olan fotoelektrokimyasal süreçler ise elektrik akımı yerine fotonlar varlığında su moleküllerinin hidrojen ve oksijene parçalanmasını kapsamaktadır [21].

Biyolojik süreçlerin en önemli avantajı yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması ile hidrojen üretiminin sağlanmasıdır [34]. Glikoz, nişasta, sakkaroz ve selüloz gibi maddelerin ham madde olarak kullanıldığı bu prosesler biyofotoliz, foto-fermantasyon, karanlık fermentasyon ve hibrit sistemler olmak üzere dört kategoriye ayrılmaktadır [21]. Biyofotoliz doğrudan ve dolaylı biyofotoliz şeklinde ikiye ayrılıp, mekanizmaları siyanobakteriler ve yeşil algler tarafından suyun parçalanma prensibine dayanmaktadır [35]. Doğrudan biyofotoliz sürecinde fotosentez yapabilen algler ya da bakteriler güneş ışınlarını absorplayarak suyu, oksijen gazı ve hidrojen iyonuna parçalamaktadır. Biyofotoliz sisteminde bulunan hidrojenaz enzimi vasıtasıyla da hidrojen iyonu hidrojen gazına dönüştürülmektedir [35, 36]. Dolaylı biyofotoliz ise iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada CO₂ gazı, su molekülü yapısına sabitlenerek fotosentez ürünü olan glikoz üretilir. Hidrojenasyon reaksiyonu olarak adlandırılan ikinci aşamada ise ışık varlığında üretilen glikozun su ile reaksiyona girmesi sonucu CO₂ gazı serbest bırakılır ve bu esnada hidrojen üretilir [37]. Karanlık ve foto-fermantasyon biyofotolize göre daha verimli proseslerdir [37, 38]. Foto-fermantasyon mekanizması fotosentetik bakterilerin nitrojenaz

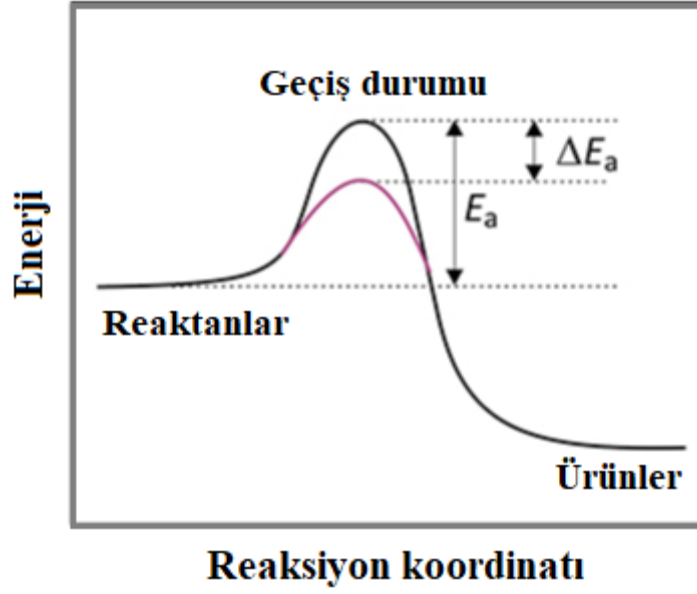
enzimi varlığında ışık enerjisini kullanarak organik asit ya da biyokütleden hidrojen üretmesine dayanmaktadır [21]. Karanlık fermantasyonda ise ışık enerjisi kullanılmaz. Aneorobik bakteriler ve bazı mikroalgler karanlık ortamda karbonhidrat açısından zengin maddeleri substrat olarak kullanarak hidrojen ve CO₂, CH₄ ve H₂S gazlarını üretirler [39]. Karanlık ve foto-fermantasyonun bir arada yürütüldüğü prosesler ise hibrit sistemler olarak adlandırılmaktadır. Öncelikle karanlık fermantasyon, akabinde foto-fermantasyon gerçekleştirilerek hibrit sistemler sayesinde üretilen hidrojen miktarı daha fazladır [40–42].

2.1.3 Hidrojen Üretiminde Katalizör Kullanımı

Proseslerde yüksek verimde hidrojen üretiminin sağlanabilmesi için reaksiyon hızını artıran maddeler kullanılmaktadır. Katalizör olarak adlandırılan bu maddeler reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisine etki ederek (azaltarak), o reaksiyonun daha hızlı bir şekilde gerçekleşmesini sağlamaktadır (Şekil 2.1). Katalizörler reaksiyonda reaktanlar gibi harcanmayıp, reaksiyon sonrasında mevcudiyetini korurlar. Ancak reaksiyon esnasında morfolojik ya da kristal yapılarında değişiklikler meydana gelebilir [43].

Katalitik reaksiyonlar homojen ve heterojen reaksiyonlar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Katalizör, reaktan ve ürünler aynı fiziksel fazda ise homojen, farklı fazlarda ise heterojen katalitik reaksiyondan bahsedilmektedir. Heterojen katalitik reaksiyonda katalizör genellikle katı fazda olup, reaktanlar sıvı ya da gaz fazındadır [43].

Bir katalizörün performansı içerdiği aktif merkez sayısı ile doğru orantılıdır. Dolayısıyla katalizörün uzun ömürlü olması için içerdiği aktif merkezlerin reaksiyon koşullarına karşı dayanıklı olması gerekir. Reaksiyon esnasında katalizöre ait kristal fazların büyümesi (sinterleşme), karbon ve benzeri reaksiyon ürünlerinin oluşması aktif merkez sayısının azalmasına neden olup, katalizör bu faktörler göz önünde bulundurularak sentezlenmeli ve geliştirilmelidir. Katalitik reaksiyona uygun aktif bileşen seçimi, destek ya da taşıyıcı malzeme kullanımı ve aktif bileşenin yanı sıra yapısına daha düşük miktarda yardımcı bir bileşenin (promoter) dâhil edilmesi katalizörün dayanıklılığını artırmak için yapılan uygulamalardır [43].



Şekil 2. 1 Katalizörün aktivasyon enerjisine etkisi [44]

Katalizör aktif bileşeni prostedeki esas reaksiyondan sorumlu olup, katalizör sentezinde ilk adım uygun aktif bileşen seçimidir. Örneğin hidrojenasyon, hidrojenoliz ve oksidasyon reaksiyonlarında aktif bileşen olarak demir (Fe), nikel (Ni), platin (Pt), paladyum (Pd), bakır (Cu), gümüş (Ag) gibi geçiş metalleri kullanılırken, polimerizasyon ve izomerizasyon reaksiyonlarında alüminyum oksit (Al_2O_3), silisyum oksit (SiO_2) ve magnezyum oksit (MgO) gibi metal oksit yapıları kullanılmaktadır. Katalizör yüzey alanı ve performansı arasında doğrusal bir ilişki bulunmaktadır. Bu nedenle aktif bileşenin yüzey alanını genişletmek için destek ya da taşıyıcı malzemeler kullanılabilir. Destek malzeme seçiminde dikkat edilmesi gereken unsur malzemenin erime noktasının aktif bileşeninkinden yüksek olmasıdır. Ayrıca aktif bileşenin destek malzeme üzerinde dağılması sonucu katalizör taneciklerinin sinterlenmesi, yani taneciklerin aglomere olup kristal yapılarının büyümesi engellenmektedir. Katalizör aktivitesini, dayanıklılığını ve seçiciliğini geliştirmeye yarayan ve genellikle düşük oranlarda katalizörün yapısına dâhil edilen yardımcı bileşenlerin görevi ise aktif bileşeni desteklemektir. Örneğin genellikle kreaking reaksiyonlarında meydana gelen karbon gibi istenmeyen bir ürünün oluşumunun önüne geçilmesi için yardımcı bileşenlerden faydalanılır [43].

Katalizörlerin reaksiyon üzerindeki olumlu etileri göz önünde bulundurularak hidrojen üretimi proseslerinde kullanılan yöntem ve belirlenen reaksiyon mekanizmalarına göre birinden farklı yapılarda katalizörler kullanılmıştır. Tablo 2.2'de bazı hidrojen üretim proseslerinde kullanılan katalizör yapılarına dair örnekler verilmektedir.

Tablo 2.2 Hidrojen üretim prosesleri ve kullanılan katalizörler

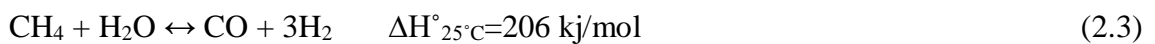
Proses	Aktif Bileşen	Destek Malzemesi	Yardımcı bileşen (Promotör)	Referanslar
Hidrokarbon bileşiklerinin reformasyonu	Ni, Rh, Pt, Pd	Al ₂ O ₃ , MgO, TiO ₂ , SiO ₂ , ZrO ₂ , CeO ₂	Mg, K	[45-48]
Hidrokarbon bileşiklerinin kısmi oksidasyonu	Ni, Ru, Co, Rh, Ir, Pt	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , monolit, dolomit	La, Cr, Ca, Ce	[10,49-51]
Biyokütlenin gazlaştırılması	Ni, Rh	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , dolomit	Ce, La, Fe	[52-54]
Biyokütlenin pirolizi	Ni	Na ₂ CO ₃		[55, 56]
Suyun elektrolizi (PEM yakıt hücreleri)	Pt, Ir, Ru, Rh	-	-	[6, 57]
Suyun fotoelektrolizi	TiO ₂ , Pt, Nb ₂ O ₅	-	RuO ₂ , Rh	[58]

2.1.4 Metandan Hidrojen Üretimi

Doğal gazın temel bileşeni olan metanın daha değerli ürünlere dönüştürülmesi akademik ve endüstriyel çalışmalarda geniş bir yer kaplamaktadır. Başlıca buhar reformasyonu, kuru reformasyon, kısmi oksidasyon ve dekompozisyon yöntemleri kullanılarak metandan hidrojen gibi önemli bir gazın eldesi mümkündür. Ancak molekül içinde hidrojen ve metil grubu arasındaki kimyasal bağın güçlü olması (439,3 kJ/mol) metanın başka moleküllere dönüştürülmesini zorlaştırdığı için katalizör kullanımı uygun reaksiyon koşullarında istenilen ürünü elde etmek için yerinde bir yaklaşımdır [59]. İlerleyen bölümlerde metandan hidrojen üretiminin sağlandığı yöntemler detaylıca anlatılmaktadır.

2.1.4.1 Metanın Katalitik Buhar Reformasyonu

Sentez gazı (CO + H₂) üretiminde çok önemli bir yeri olan metanın buhar reformasyonu genellikle 400 ila 550 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen endotermik bir reaksiyondur. Eşitlik (2.3)'te belirtildiği gibi metan ve su buharının reaksiyona girmesi sonucu karbon monoksit ve hidrojen gazları oluşur [60].



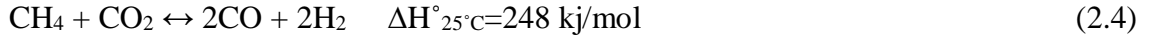
Metanın buhar reformasyonu sürecinde katalizör kullanımı oldukça yaygındır. Ni katalizörler bu proseste en sık kullanılan katalizörler arasındadır [61]. Ancak paralel

reaksiyonlar sonucu oluşan karbonun aktif yüzeyleri etkisiz hale getirmesi nedeniyle performans süresi oldukça kısadır [60, 62]. Dolayısıyla destek malzeme ve metal yapısında yardımcı bileşenler kullanılarak uzun ömürlü katalizör geliştirilmiştir. Al_2O_3 , MgO , $MgAl_2O_4$ gibi sık kullanılan destek malzemeleri arasındadır [62]. Matsumara vd. SiO_2 ve ZrO_2 üzerine desteklendirilmiş Ni katalizörlerin performansını Ni/Al_2O_3 yapılı katalizörler ile karşılaştırmıştır [63]. Elde ettikleri verilere göre $500\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta dört saatlik reaksiyon boyunca Ni taneciklerin oksitlenmesi sonucu Ni/Al_2O_3 katalizörünün aktivitesinde azalma görülürken, Ni/ZrO_2 katalizörü aynı reaksiyon koşullarında kararlılığını korumuştur. Iulianelli vd. $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de Ni/Al_2O_3 , Ni/SiO_2 , $Ni/ZnAl_2O_4$ ve $Ni/MgAl_2O_4$ yapısında dört farklı katalizörü test etmiş olup, bu seri içinde $Ni/ZnAl_2O_4$ katalizörünün en yüksek aktiviteye sahip olduğunu belirtmiştir. $Ni/MgAl_2O_4$ katalizörü aktivite sıralamasında ikinci sırayı alırken, $Ni/ZnAl_2O_4$ varlığında olduğu gibi reaksiyon esnasında oluşan karbon miktarı oldukça düşüktür. Ni/SiO_2 katalizörünün aktivitesi ve ömrü diğerlerine göre çok düşük olup, bu durum metalik Ni tanecikleri ve SiO_2 arasında güçlü bir etkileşim kurulamaması ile açıklanmaktadır [13].

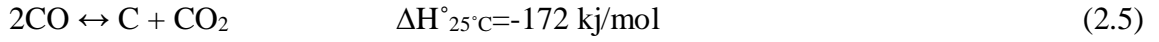
Nikel ile karşılaştırıldığında çok daha pahalı ama karbon oluşumuna karşı oldukça yüksek direnç gösteren soy metaller katalizör üretiminde kullanılan metal gruplarından biridir. Metanın buharlı reformasyonu için bu gruba ait genellikle Rh ve Pt metalleri kullanılmaktadır [64, 65]. Yapılan çalışmaların birinde $Ce_xZr_{1-x}O_2$ yapısının destek malzeme olarak kullanıldığı Pt, Ru ve Rh katalizörleri bu proseste test edilmiş olup, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de en yüksek metan dönüşümünün $Rh/Ce_{0,15}Zr_{0,85}O_2$ varlığında sağlandığı anlaşılmıştır [66]. Ni metalinin metanın buharlı reformasyonundaki yüksek performansını göz önünde bulundurarak bazı araştırma grupları Ni katalizörlerinin yapısına Rh soy metalini ekleyerek yüksek metan dönüşümleri elde etmişlerdir [67]. $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de elde edilen performans sonuçlarına göre ağırlıkça % 0,2 oranında Rh metali ekli $Ni/\gamma-Al_2O_3$ katalizörü varlığında elde edilen metan dönüşümünde soy metal içermeyen $Ni/\gamma-Al_2O_3$ katalizörüne göre % 26 oranında bir artış olmuştur.

2.1.4.2 Metanın Katalitik Kuru Reformasyonu

Metan ve karbon dioksit gazlarının reaksiyona girmesi (2.4) ile H_2/CO oranının bire eşit olduğu sentez gazı üretimini sağlayan metanın kuru reformasyonu endotermik bir reaksiyon olup, karbon dioksit gazı salımının azaltılması ve hidrojen gazı üretimini sağlaması açısından oldukça önemli bir prosestir [68, 69].



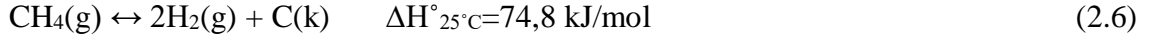
Metanın yanı sıra karbon dioksit gazının da oldukça kararlı bir molekül olmasından dolayı sentez gazı üretimi çok yüksek sıcaklıklarda mümkündür. Ayrıca metanın buharlı reformasyonuna göre daha endotermik bir reaksiyondur. Bu süreçte gerçekleşen Boudouard (2.5) ve metanın dekompozisyonu (2.6) gibi paralel reaksiyonlar sonucu üretilen karbon kullanılan katalizörlerin aktivitelerinin azalmasına neden olmaktadır [70].



Rh, Ru, Pd, Pt ve Ir gibi soy metalleri içeren katalizörler karbon oluşumuna karşı yüksek direnç gösterirken, üretimleri maliyetli olduğu için nikel ve kobalt (Co) bazlı katalizörlerin kullanımı daha yaygındır [71, 72]. Ancak bu katalizörlerin performansları soy metal içeren katalizörlerin performansları kadar iyi olmasına rağmen aktiviteleri oldukça kısa sürelidir. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizör ömrünü uzatmak için sıkça kullanılan destek malzemelerinden biridir. CaO, ZrO₂, CeO₂, MgO, TiO₂, SiO₂ ve La₂O₃ bu amaçla kullanılan diğer destek malzemelerine örneklerdir [73, 74]. Katalizör sentezinde iki farklı metalin kullanılması katalizör ömrünü uzatmak için uygulanan yöntemlerden bir diğeridir [75]. Menegazzo vd. bimetalik katalizör etkisini incelemek için Ni/ZrO₂ ve bimetalik Ni-Pt/ZrO₂ maddelerinin katalitik performanslarını karşılaştırıp, Ni-Pt/ZrO₂ katalizörünün daha yüksek aktiviteye ve kararlılığa sahip olduğunu belirtmiştir [76]. Garcia-Dieguez vd. gerçekleştirdiği bir çalışmada ise bimetalik Rh-Ni katalizörü test edilmiş olup, Rh metalinin nikel oksit (NiO) oluşumunu engelleyerek, nikeli metalik yapıda tutmaya yaradığı anlaşılmıştır [77]. Böylece katalizör aktivitesinde belirgin bir azalma gözlenmemiştir. Benzer bir yaklaşım Pt-Co/TiO₂ ve Ru-CO/TiO₂ katalizörleri için yapılmıştır. Katalizörün yapısına Pt ya da Ru metalinin dâhil edilmesi kobaltın metalik (Co⁰) formda kalmasını sağlayıp, bu katalizörler metanın kuru reformasyonu sürecinde Co/TiO₂ katalizöründen daha iyi ve uzun süreli performans göstermişlerdir [78]. Katalizör aktivitesinin ve ömrünün geliştirilmesi için yapısına yardımcı bileşenlerin eklenmesi yapılan çalışmalar arasında yer almaktadır [79, 80]. Sigl vd. Rh/SiO₂ katalizörüne vanadyum oksit (V₂O₅) promotörünün eklenmesi ile daha küçük boyutta aktif Rh merkezleri elde edilmiştir. Bu durum metan dönüşümünü artırıp, reaksiyon esnasında karbon oluşumunun azalmasını sağlamıştır [79]. Pt/ZrO₂ katalizörünün yapısına Ce metal promotörünün eklendiği diğer bir çalışmada ise Ce metalinin kullanılmasıyla katalitik aktivitenin arttığı belirtilmiştir [80].

2.1.4.3 Metanın Doğrudan Katalitik Dekompozisyonu

Metan dekompozisyonu endotermik bir reaksiyon olup, reaksiyon ürünleri olarak hidrojen gazı ve katı karbon meydana gelmektedir [81, 82]. Metan dekompozisyonu kimyasal reaksiyonu aşağıdaki denklemde (2.6) belirtilmektedir.

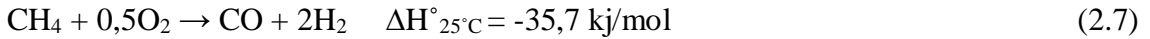


Metandan termal dekompozisyon sonucu hidrojen gazı elde edilmesi için 1200 °C'den yüksek sıcaklıklarda çalışılması gerekmektedir [11, 82]. Daha az enerji harcanması amacıyla, reaksiyonu daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirebilmek için katalizör kullanımı uygun bir yaklaşımdır. Nikel (Ni), kobalt (Co) ve demir (Fe) metan dekompozisyonu için hazırlanan katalizörlerin yapısında en sık kullanılan geçiş metalleri arasındadır [83–86]. Bu geçiş metallerini içeren katalizörlerin alümina (Al₂O₃), silika (SiO₂), magnezyum oksit (MgO) ve titanyum oksit (TiO₂) gibi malzemelerin üzerine desteklendirilmesi ile katalizörün yüzey alanı ile beraber aktivitesinin de arttığı görülmektedir [84, 87, 88]. Ni bazlı katalizörlerin yapısına iridyum (Ir), platin (Pt), paladyum (Pd) ve rodyum (Rh) gibi soy metallerin katılmasıyla katalizör aktivitesinin ve dayanıklılığının arttığı kanıtlanmış olup, katalizör üretiminde maliyeti azaltmak üzere araştırmalara devam edilmektedir [89]. Ni bazlı katalizörler yapısında kobalt ya da demir bulunduran katalizörlere göre daha yüksek aktivite göstermelerine rağmen yüksek sıcaklığa dayanıklı değildir [83, 88–90]. Dolayısıyla Ni temelli katalizörleri bahsi geçen destek malzemeleri ya da aktif metallerle modifiye etmek yerinde bir yaklaşımdır. Yapılan çalışmalar arasında zirkonyum oksit (ZrO₂) ile desteklendirilen Fe-Ni yapısındaki katalizör varlığında metan dekompozisyonu 650 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiş olup, Fe-Ni alaşımının katalizörün deaktivasyon hızını azalttığı ve aktivitesini arttırdığı anlaşılmıştır [91]. Diğer bir araştırma grubu Ni-Pd/Al₂O₃ katalizörü için performans testlerini 600-800 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirmiş olup, Pd metalinin katalizörün yapısına eklenmesi ile Ni katalizörünün aktivitesinin ve dayanıklılığının arttığını belirtmektedir [90]. Pudukudy vd. sol-jel yöntemi ile Pd içeren Ni/MgAl₂O₄ katalizörünü sentezlemiş olup, 700 °C sıcaklıkta performans testlerini gerçekleştirmişlerdir [92]. Elde edilen neticeler Ni katalizörünün yapısına Pd metalinin katılmasının katalizör aktivitesini arttırdığını desteklemektedir [92]. Birbirinden farklı miktarlarda (kütlece %10-40 aralığında) Ni içeren Ni-TiO₂ yapılı katalizörler Srilatha vd. tarafından metan dekompozisyonu reaksiyonunda test edilip, bu yapıdaki katalizörlerin

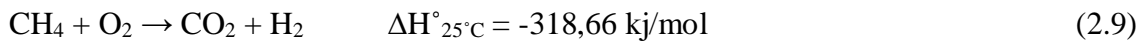
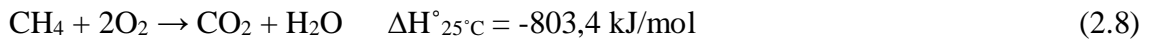
300 dakika boyunca aktif olduğu tespit edilmiştir [88]. Chesnokov vd. alümina üzerine kaplı Ni, Ni-Cu ve Ni-Cu-Fe katalizörleri birbirinden farklı sıcaklıklarda test edip, NiCu-Al₂O₃ katalizörü varlığında en uygun çalışma sıcaklığının 600-650 °C olduğunu saptamışlardır. Katalizörün yapısına Fe metalinin katılmasıyla çalışma sıcaklığının 700-750 °C'ye yükseldiği görülmüştür [84]. Koegler vd. katı oksit yakıt hücresi (SOFC) elektroliti olan itriya stabilize zirkonya (YSZ) varlığında hidrokarbon bileşiklerinin ayrıştırılmasını incelemiş olup, oluşan hidrokarbon dönüşümünü saf itriyum oksit (Y₂O₃) ve zirkonya (ZrO₂) varlığında elde ettikleri sonuçlarla karşılaştırmışlardır [93]. Deney sonuçlarına göre Y₂O₃ varlığında metan 800 °C sıcaklık değerinin üzerinde bir değerde hidrojen ve karbona parçalanmaya başlayıp, Y₂O₃ yüzeyinde daha fazla karbon biriktiği görülmüştür.

2.1.4.4 Metanın Katalitik Kısmi Oksidasyonu

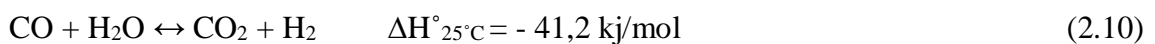
Metanın kısmi oksidasyonu (2.7) eşitliğinde belirtildiği gibi 1 mol metan ile 0,5 mol oksijen gazının reaksiyona girerek sentez gazının (stokiyometrik H₂/CO oranı:2) üretildiği ekzotermik bir reaksiyondur [94]. Hidrojen üretiminin sağlandığı bu süreçte kısmi oksidasyonun yanı sıra bilinen bazı paralel reaksiyonlar gerçekleşmektedir [10, 50, 95].



Eşitlik (2.8) ve (2.9)'da bu süreçte gerçekleşmesi mümkün olan, ekzotermik ve tersinmez paralel reaksiyonlar görülmektedir.



Hidrojen üretimine katkısı olan ve metanın kısmi oksidasyonu sürecinde gerçekleşmesi mümkün en önemli reaksiyonlardan biri olan su-gaz değişimi reaksiyonu (2.10), ekzotermik doğası gereği diğer paralel reaksiyonlara göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Ayrıca metanın buharlı reformasyonu (2.3), metanın kuru reformasyonu (2.4), metanın doğrudan dekompozisyonu (2.6) ve Boudouard reaksiyonu (2.5) bu süreçte gerçekleşmesi mümkün olan diğer paralel reaksiyonlardır [10].



Soy metal içeren katalizörler metanın kısmi oksidasyon reaksiyonu için oldukça aktif olup, ayrıca H₂ ve CO gazları için de seçici özelliğe sahiptir. Soy metal kullanımının maliyetli olması alternatif katalizörlerin geliştirilmesini gerektirmiştir [96]. Metanın buharlı ve kuru reformasyonunda da olduğu gibi kısmi oksidasyonu sürecinde Ni katalizörler soy metallere alternatif olarak geliştirilmiştir [97]. Ancak metan dekompozisyonu ya da Boudouard gibi paralel reaksiyonların gerçekleşmesi ile oluşan karbonun Ni aktif merkezlerini etkisiz hale getirmesinden dolayı farklı yapılarda Ni bazlı katalizörler sentezlenmiştir [98, 99]. Larrondo vd. sol-jel yöntemi ile Ni-Ce_{0,9}Zr_{0,1}O₂ katalizörünü sentezleyip, 350-750 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen performans testlerinde karbon oluşumuna rastlamamıştır [98]. Hong vd. ise üç boyutlu mezoporöz silika üzerine NiO/Y₂O₃ yapısını emdirerek hazırladıkları Y₂O₃ promotörlü Ni nanotelleri metanın kısmi oksidasyon reaksiyonunda test etmişlerdir. Ni katalizörüne göre daha büyük yüzey alanına sahip bu katalizör içerdiği aktif merkezler sayesinde daha yüksek oranda metan dönüşümü sağlamıştır [99]. Diğer bir araştırma grubu perovskit yapısındaki LaNi_{1-x}Co_xO₃ katalizörlerini (x = 0,0,2,0,5,1) sentezleyip, reaksiyon öncesi her bir katalizöre H₂ gazı akışı altında indirgenme işlemi uygulanmıştır. İndirgenme neticesinde katalizörlerin yapısında metanın kısmi oksidasyonu için aktif La₂B₂O₅ (B=Ni ve/veya Co) ve Ni_{1-x}Co_x/La₂O₃ perovskit fazları oluşmuştur. Bu katalizörlerin 800 °C'deki aktiviteleri karşılaştırıldığında Ni_{0,2}Co_{0,8}/La₂O₃ katalizörünün en iyi performansı gösterdiği anlaşılmıştır [96].

3.1 Katalizör Üretiminde Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada katalizör sentezinde kullanılan kimyasallar Tablo 3.1’de belirtilmektedir.

Tablo 3.1 Katalizör sentezinde kullanılan kimyasallar

Kimyasallar	Kimyasal Formül	Üretici Firma	Molekül Ağırlığı (g.mol ⁻¹)
Nikel (II) nitrat heksahidrat	N ₂ NiO ₆ .6H ₂ O	ABCR	290,80
Demir (III) nitrat nonahidrat	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Alfa Aesar	404,00
İtiryum nitrat heksahidrat	Y(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Sigma Aldrich	383,01
Kobalt nitrat heksahidrat	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Sigma Aldrich	291,07
Lantan nitrat heksahidrat	La(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Sigma Aldrich	433,01
γ-Alümina	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Alfa Aesar	375,13
Halosit	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Esan	258,16

3.2 Performans Testlerinde Kullanılan Gazlar

Katalizörlerin performans testleri için kullanılan gazlar ve uygulamaları Tablo 3.2’de gösterilmektedir.

Tablo 3.2 Katalizörlerin performans testleri için kullanılan gazlar

Gazlar	Safılık (%)	Üretici Firma	Uygulama
Metan	99,5	Linde	Reaktan
Biyokütle model gazı	99,5	HABAS	Reaktan
Biyokütle model-1 gazı	99,5	HABAS	Reaktan
Hidrojen	99,99	HABAS	İndirgeme
Azot	99,99	Linde, HABAS	Inert gaz
Oksijen	99,5	Hatgrup	Reaktan

3.3 Katalizör Sentezi

Metan dekompozisyonu ve biyokütle kısmi oksidasyonunda kullanılmak üzere sol-jel yöntemi ile metal oksit yapıları katalizörler sentezlenmiştir. Alümina (Al_2O_3), halosit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ve itriyum oksit (Y_2O_3) üzerine desteklendirilen metal oksit yapıları katalizörler de Tablo 3.3'te belirtilmektedir.

Tablo 3.3 Sentezlenen metal oksit yapıları katalizörler

Katalizör No	Katalizör Bileşimi	Mol Oranı		
		NiO/Y ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃	NiO/Fe ₂ O ₃
C1	NiO/Y ₂ O ₃	1:0	-	-
C2	NiO/Y ₂ O ₃	0:1	-	-
C3	NiO/Y ₂ O ₃	1:1	-	-
C4	NiO/Y ₂ O ₃	2,5:1	-	-
C5	NiO/Y ₂ O ₃	3,5:1	-	-
C6	Fe ₂ O ₃	-	1:0	-
C7	Fe ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃	-	1:1	-
C8	NiO/Fe ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃	1:5	1:1	1:5
C9	NiO/Fe ₂ O ₃	-	-	1:1
C10	NiO/Fe ₂ O ₃	-	-	3:1
*C11	Fe ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	-	1:1	-
*C12	Fe ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	-	2:1	-
*C13	Fe ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	-	3:1	-
*C14	Fe ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	-	1:2	-
*C15	Fe ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	-	1:3	-
*C16	NiO/Halosit	-	-	-
*C17	NiO/Halosit	-	-	-
**C18	CoO/NiO/Y ₂ O ₃	2,5:1	-	-
**C19	La ₂ O ₃ /NiO/Y ₂ O ₃	2,5:1	-	-

*4g Al₂O₃ ya da halosit üzerine metal oksit kaplanmıştır

**n_{Co} = n_{La₂O₃} = 0,2n_{NiO}

Sol-jel yöntemi ile katalizör sentezi için yapısında bulunan her bir metalin nitratlı bileşiklerinden konsantrasyonu 1 M olan sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltiler tek bir beher içine dökülüp, elde edilen yeni çözeltilere manyetik karıştırıcı üzerinde ve oda sıcaklığında yirmi dört saat boyunca karıştırma işlemi uygulanmıştır. Sol-jel ajanı olan 1 M sitrik asit çözeltisi mevcut çözeltilere eklendikten sonra, üzerine 1 M amonyum karbonat ((NH₄)₂CO₃) çözeltisinden damla damla ilave edilerek çözeltinin pH değeri 6'ya ayarlanmıştır. Bu işlemden sonra manyetik karıştırıcının ısıtıcı sıcaklığı 100 ila 110 °C arasında olacak şekilde ayarlanıp, çözücü çözelti ortamından uzaklaştırılmıştır. Buharlaştırma işlemi tamamlandıktan sonra jelimsi bir yapı elde edilip, katalizör 160 °C sıcaklıktaki etüve yerleştirilmiştir. Etüv sıcaklığı yavaş yavaş 230 °C'ye kadar artırılarak nitrat yapısının jelimsi yapıdan uzaklaşması sağlanmıştır. Etüv sıcaklığında toz yapıya dönüşen katalizör, ardından 1000 °C sıcaklıktaki fırında beş saat boyunca kalsine edilmiştir.

3.4 Katalizörlerin Yapısal Analizleri

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin reaksiyon öncesi karakteristik özelliklerini belirlemek için XRD (X-ışını Kırınımı), SEM (Taramalı Elektron Mikroskopisi) ve BET (Yüzey Alanı Ölçümü) teknikleri kullanılmıştır. Performans testleri tamamlanan katalizörlerin reaksiyon sonrası yapılarında oluşabilecek değişiklikleri belirlemek için XRD, SEM ve TG-DTA (Termogravimetri ve Diferansiyel Termal Analiz) analizlerinden faydalanılmıştır.

3.4.1 X-ışını Kırınımı Cihazı (XRD)

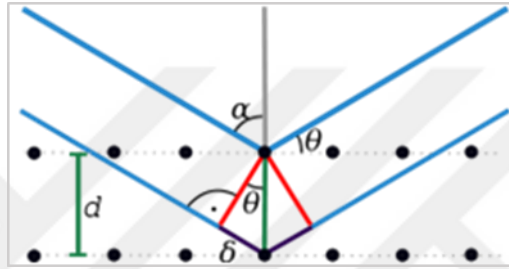
X-ışını kırınımı, katı malzemelerin kristal yapılarının tayininde sıkça kullanılan ve malzeme yapısına zarar vermeyen güvenilir bir yöntemdir. Bu teknik sayesinde polikristal yapılı malzemelerin karakter analizleri rahatlıkla yapılabilir.

X-ışını kırınım cihazı X-ışını tüpü, numune tutucusu ve X-ışını detektörü olmak üzere başlıca üç elementten oluşur. Katot ışını tüpü içerisinde X-ışını spektrumunun oluşumu sağlanır. Tüpün içinde bulunan elektron kaynağı yüksek voltaj yardımıyla aktif hale getirilir ve elektronlar hızları artarak tüp içerisindeki metal elektrota (anot) doğru hareket ederler. Elektronların elektrota çarpması sonucu hızlarında ani bir düşüş gerçekleşir ve bu esnada her yöne saçılan, farklı dalga boylarında ve yoğunlukta X-ışını ışıması gerçekleşir. Bu şekilde oluşan X-ışınları monokromatörden geçerek analizi yapılacak toz

numunenin üzerine yönlendirilir ve yansıyan X-ışınlarının yoğunluğu kaydedilir. Analiz sonucunda elde edilen difraktogramdaki belirgin piklerin pozisyonu ve yoğunluğu analizi yapılan malzemenin yapısal özelliklerinin belirlenmesini sağlar. Gelen X-ışınının dalga boyu, gelme açısı ve kristal kafes düzlemleri arasındaki ilişki Bragg Yasası (3.1) tarafından aşağıdaki matematiksel denklemle açıklanmaktadır.

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

Bu denklemde λ gelen ışının dalga boyunu, d kristal düzlemler arasındaki mesafeyi ve θ gelen ışın açısını simgelemektedir. Şekil 3.1’de kristal bir yapının üzerine saçılan X-ışını gösterilmektedir [100].



Şekil 3. 1 Kristal yapı üzerine düşen X-ışınının yansıması

Sentezlenen her bir katalizörün XRD analizlerinde Philips Panalytical X’Pert Pro cihazı kullanılmıştır. X-ışınları $\text{CuK}\alpha$ tüpü ile 45 kV ve 40 mA değerlerinde üretilip, analizler 0,01 adım sayısı ve 1,2 saniye tarama süresi ile yapılmıştır.

3.4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılım Spektrometresi (SEM-EDS)

Sistem taramalı elektron mikroskobu, elektron kolonu ve kontrol paneli olmak üzere başlıca üç ana bileşenden oluşmaktadır. Elektron kolonunun içinde elektron tabancası ve elektronların tahliye tüpüne doğru izleyeceği yolu belirlemeye yarayan iki ya da daha fazla sayıda mercekle bulunmaktadır. Kolonun alt bölümü bir vakum pompasına bağlı olup, burada 10^{-4} Pa büyüklüğünde vakum oluşturulur. Kontrol paneli ise katot ışın tüpü görüntüleme ekranı, elektron demetini kontrol eden düğmeler ve bilgisayar klavyesinden oluşmaktadır. Elektronların oluşumunu sağlayan elektron tabancası bu elektronları hızlandırarak enerji seviyelerinin 0,1 ila 30 keV (100 – 30 000 elektron volt) arasında olmasını sağlar. Tungsten elektron tabancasının oluşturduğu elektron demetinin büyüklüğü keskin bir görüntü oluşturmak için oldukça fazladır. Bu durumda merceklerin görevi numunenin üzerine daha küçük boyutta elektron demetinin odaklanmasını

sağlamaktır. Kabul edilebilir bir görüntünün oluşması için numuneye odaklanan elektron demeti boyutunun 10 nm'den (100 Å) küçük olması gerekir. Son elektron merceğinden geçen elektron demeti numunenin bulunduğu alana ulaştıktan sonra numunenin 1 µm kadar derinine nüfuz edip görüntünün oluşabilmesi için yeterli sinyali oluşturur. Elektron demetinin numuneye çarpması birden fazla türde sinyal meydana getirip, bunlardan herhangi bir tanesi uygun görüntüyü oluşturmak için yeterlidir. Genelde ikincil elektron (SE) ve geri saçılan elektron (BSE) sinyalleri detektör tarafından toplanarak SEM görüntüsünü oluşturulur [101].

Katı malzemelerin kimyasal bileşimlerini saptamaya yarayan enerji dağılım spektrometresinin en önemli kısmını oluşturan X-ışını detektörü kolimatör, elektron tuzağı, pencere, kristal, transistör (FET – Field Effect Transistor) ve kriyostat olmak üzere altı bileşenden oluşmaktadır. Kolimatör aralığı sınırlı oranda X-ışınının detektöre ulaşmasını sağlayıp, malzemenin elektron demetine maruz kalması ile oluşturduğu X-ışınının detektör tarafından algılanmasını sağlar. Detektörün içine nüfuz eden elektronlar arka planda oluşabilecek hatalara neden olmaktadır. Bir çift kalıcı mıknatıstan oluşan elektron tuzağı bu hataya sebebiyet veren elektronların başka yöne sapmalarını sağlar. Detektör, düşük enerji seviyeli X-ışınlarına mümkün olduğunca geçirgen hale gelirken, berilyum ya da polimer yapılı pencerenin görevi detektör içindeki vakumu sabitlemektir. Silisyum (Si) yapılı kristalin içinde küçük seviyedeki safsızlıkları telafi etmek için ayrıca lityum (Li) bulunmaktadır. Detektöre giren X-ışını yüksek enerjili fotoelektron oluşturmak için absorplanır. Bu elektron Si-Li kristalin içindeki atomlara çarparak düşük enerji seviyesine geçerken, diğer atomların iyonize olmasını ve daha fazla sayıda elektronun serbest kalmasını sağlar. Serbest kalan elektronlar, bir üst seviyedeki iletkenlik bandına geçerek kristal içinde pozitif yük gibi davranan elektron boşluklarını oluştururlar. Uygulanan elektriksel alanın etkisi ile serbest elektronlar kristalin arka yüzüne doğru geçerken, elektron boşlukları negatif yüklü ön yüzeye doğru sürüklenir. Bu esnada gelen X-ışınının enerjisi ile doğru orantılı olarak yük sinyali oluşur. Transistör, kristal içinde üretilen bu yükü voltaja dönüştürür ve uygun yazılım programıyla enerji pikleri elde edilir. Detektör tarafından oluşturulan yük sinyali düşüktür; bu sinyalin detektörün oluşturduğu elektronik gürültüden ayrıştırılabilmesi için kristal ve transistör soğutularak bu gürültü azaltılır (kriyostat aracılığıyla) [102].

Bu çalışmada sentezlenen katalizörlerin morfolojik ve mikro yapıları (SEM-ZEISS EVO LS 10) aynı zamanda kimyasal bileşenleri (EDS-EDAX) enerji dağılım spektrometre

entegreli taramalı elektron mikroskopu kullanılarak tayin edilmiştir. SEM ölçümü yapılacak toz numuneler öncelikle karbon bant üzerine yerleştirilip, yüzeyleri iletkenlik kazanmaları için altın ile kaplanmıştır.

3.4.3 Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı (BET)

Langmuir Adsorpsiyon Teorisi'nden yola çıkarak Stephan Brunauer, Paul Emmett ve Edward Teller BET Teorisi'ni geliştirmişlerdir. BET analizi malzemenin yüzey alanının belirlenmesi için kullanılan standart yöntemlerden bir tanesidir. Bu yöntem ile adsorpsiyon izotermi ölçümlerinden faydalanılarak katı malzemelerin yüzey alanları hesaplanmaktadır. Adsorpsiyon izotermi oluşturulması için katı malzeme yüzeyi ile reaksiyona girmemesi, yüksek saflıkta eldesinin mümkün olması ve birçok katı malzemenin yüzeyi ile güçlü etkileşim kurabilmesi nedeniyle inert azot gazı kullanılmaktadır.

BET ölçümleri esnasında miktarı bilinen azot gazı numunenin bulunduğu hücreye doğru yönlendirilip azotun katı malzemenin yüzeyine tutunma süreci başlar. Hücre içindeki basınç doygunluk noktasına ulaştıktan sonra adsorpsiyon süreci sona erer. Bu durumda adsorplanan gaz miktarının hücre içindeki rölatif basınca bağlı fonksiyon grafiği oluşturulur. Katı numunenin yüzey alanını hesaplamak için aşağıda belirtilen denklemden (3.2) faydalanılmaktadır.

$$\frac{1}{X\left[\left(\frac{p_0}{p}\right)^{-1}\right]} = \frac{1}{X_m \cdot C} + \frac{C-1}{X_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (3.2)$$

Bu denklemde X rölatif basınçta (p/p_0) adsorplanan azot kütlesini, X_m yüzeyin adsorpsiyon kapasitesini (standart sıcaklık ve basınçta adsorplanan gaz hacmi) ve C ise matematiksel bir sabiti simgelemektedir [103].

Bu çalışmada Micromeritics Gemini VII marka yüzey karakterizasyonu cihazı kullanılarak, N₂ adsorpsiyonu tekniğiyle ile sentezlenen katalizörlerin spesifik yüzey alanları tespit edilmiştir. BET ölçümlerinden önce 300 °C sıcaklıkta her bir numune gaz giderme (degassing) işleminden geçirilmiştir.

3.4.4 Termogravimetri ve Diferansiyel Termal Analiz Sistemi (TG-DTA)

Termogravimetri ve diferansiyel termal analiz sistemi fırın, numune haznesi, regülatör göstergesi ve yükseltici olmak üzere beş ana kısımdan oluşmaktadır. Termogravimetrik

yöntemin çalışma prensibi fırının içindeki numune haznesine yerleştirilen maddenin oda sıcaklığından 1100 °C gibi yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılmasıyla meydana gelen kütle ve enerji değişimlerinin ölçülmesine dayanmaktadır. Su kaybı, karbon dioksit veya sulfur dioksit vb. gaz çıkışı nedeniyle oluşan kütle kaybının sıcaklığa bağlı grafiği bu sistem tarafından oluşturulup, mevcut kalibrasyon eğrileri ile nicel tayinler de yapılmaktadır.

Diferansiyel termal analizde ise numune ile inert bir referans malzeme (alüminyum, silisyum karbür veya cam) arasındaki sıcaklık farkı ölçülerek sistemin absorbladığı veya yaydığı ısı enerjisi hesaplanır.

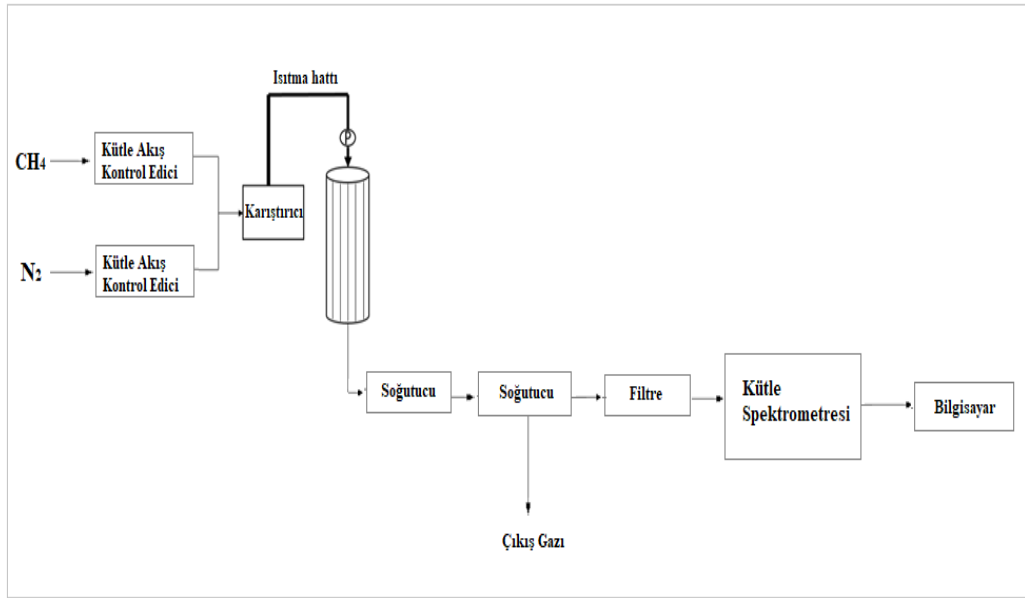
Termogravimetrik ve diferansiyel termal analizler hava, karbon dioksit, azot ya da argon gazlarından birinin tercih edildiği fırın atmosferinde gerçekleştirilir. Bu çalışmada katalizörlerin reaksiyon sonrası termogravimetrik analizleri EXTAR marka 6300 model termal analiz cihazı ile gerçekleştirilmiş olup, her bir numune hava atmosferinde 10 °C/min hızla oda sıcaklığından 1000 °C'ye kadar ısıtılmıştır [104].

3.5 Hidrojen Üretimi ve Katalizör Performans Test Sistemi

Şekil 3.2'de sentezlenen katalizörlerin performans testlerinin gerçekleştirildiği sistemin proses akış şeması gösterilmektedir. Bu test sistemi katalitik metan dekompozisyonu ve biyokütle model gazı kısmi oksidasyonu için geliştirilmiş olup, paslanmaz çelik tübüler reaktör (iç çap: 14 mm, uzunluk: 1 m), tüp fırın (Protherm, PTF 14/50/450), dört adet kütle akış kontrol edici ile donatılmış (Teledyne Hastings, HFC 202) kütle akım kontrol istasyonu (TRL Instruments) ve kütle spektrometresinden (Hiden Analytical QGA) oluşmaktadır. Kütle akış kontrol ediciler 100, 200, 1000 ve 3000 sccm (standart santimetre küp/dakika) olmak üzere dört farklı akış hızını desteklemektedir. Katalitik metan dekompozisyonu sürecinde, metan (azot gazı ile seyreltilmiş) ve biyokütle model gazları kütle akış kontrol ediciler sayesinde istenilen akış hızlarında ısıtmalı hattan geçirilerek reaktöre beslenmektedir. Reaktörden çıkan gaz akımı diğer bir ısıtmalı hat (yaklaşık 160 °C) üzerinden analizi yapılmak üzere kütle spektrometresine gönderilmektedir. Kısmi oksidasyon sürecinde paralel reaksiyonlarda oluşan suyun kütle spektrometresine gönderilmesini engellemek için sisteme iki adet yoğurturucu dâhil edilmiştir. Sisteme bağlı manometreler yardımıyla reaksiyon esnasında reaktör içindeki gaz basıncı ölçülmektedir. Metan dekompozisyonu sürecinde reaktöre % 6 metan (CH₄) ve % 94 azot (N₂) gaz karışımı 500 mL/dak ile beslenmiştir. Biyokütle kısmi oksidasyonunda ise metan, karbon dioksit, karbon monoksit, hidrojen ve azot gazından

oluşan karışım gazı 1250 mL/dak ve oksijen gazı ise 40 mL/dak akış hızı ile reaktöre beslenmiştir.

Reaksiyonlarda kullanılan katalizörlerin indirgenme profilleri Şekil 3.2’de gösterilen test sisteminde belirlenmiş olup, bu süreçte reaktör 3 °C/dak. hızla 1000 °C’ye kadar ısıtılarak katalizörlerin % 5 H₂ ve % 95 N₂ gaz akışı altında indirgenme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Kütle spektrometresi (Hiden Analytical QGA) yardımıyla çıkış gazında ölçülen H₂ miktarına göre indirgenme reaksiyonu esnasında tüketilen H₂ miktarı hesaplanmıştır. H₂ tüketiminin en yüksek olduğu sıcaklık değeri katalizörün indirgenme sıcaklığı olarak belirlenmiştir.



Şekil 3. 2 Katalizör performans test düzeneğinin proses akış şeması

3.5.1 Kütle Spektrometresi (MS)

Kütle spektrometresi başlıca numune girişi, iyon kaynağı, kütle analizörü ve detektör gibi dört ana kısımdan oluşmaktadır. Analiz edilecek gaz, numune girişinden iyon kaynağına gönderilip iyonize edilir. İyon kaynağı içindeki ısıtılmalı filamandan yayılan elektronlar, hızlıca anoda doğru ilerlerken burada analizi yapılacak gaz molekülleri ile etkileşime girip pozitif yüklü iyonların oluşmasını sağlarlar. Gaz fazındaki iyonlar oluşturulduktan sonra bu iyonların kütle numaralarının belirlenmesi gerekir. Bu aşamada kütle analizörü, iyonun kütle/yük oranını (m/z) belirler. Kuadropol kütle analizörü, silindir şeklinde birbirine paralel dört tane metal çubuktan oluşmaktadır. Kuadropolden geçen pozitif yüklü iyonlar bu metal çubuklar arasındaki gerilim farkı sayesinde filtrelenirler. Detektör ise kütle analizöründen geçen iyonları tespit edip sinyale dönüştürür [105]

KATALİTİK METAN DEKOMPOZİSYONU

4.1 Nikel Oksit/İttriyum Oksit (NiO/Y₂O₃) Yapılı Katalizörlerin Karakterizasyonu

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen ve farklı oranda NiO/Y₂O₃ bileşimine sahip katalizörlerin kristal yapıları (XRD), spesifik yüzey alanları (BET), morfolojik özellikleri (SEM-EDS) ve reaksiyon sonucu yüzeyinde biriken karbon miktarları (TG-DTA) analiz edilmiştir. Tablo 4.1'de farklı mol oranlarda sentezlenen NiO/Y₂O₃ yapılı katalizörler gösterilmektedir.

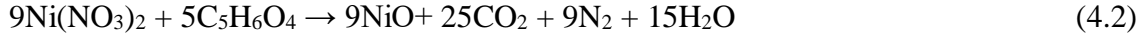
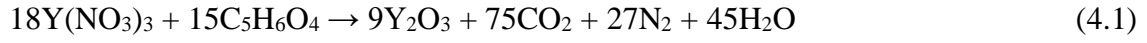
Tablo 4. 1 NiO/Y₂O₃ yapılı katalizörlerin kristal fazları, reaksiyon öncesi spesifik yüzey alanları (BET)

Katalizör No	NiO/Y ₂ O ₃ Mol oranı	Kristal fazlar (Referans kodu)		BET (m ² /g)
		Reaksiyon öncesi	Reaksiyon sonrası	
C1	1:0	NiO (98-007-6669)	Ni (98-006-4989), C (98-007-6767)	1,8617
C2	0:1	Y ₂ O ₃ (98-015-3500)	Y ₂ O ₃ (98-015-3500)	6,9793
C3	1:1	NiO (98-007-6669), Y ₂ O ₃ (98-015-3500)	Ni (98-006-4989), Y ₂ O ₃ (98-015-3500)	2,6456
C4	2,51	NiO (98-007-6669), Y ₂ O ₃ (98-015-3500)	Ni (98-006-4989), Y ₂ O ₃ (98-015-3500), C (98-007-6767)	6,4254
C5	3,5:1	NiO (98-007-6669), Y ₂ O ₃ (98-015-3500)	Ni (98-006-4989), Y ₂ O ₃ (98-015-3500) C (98-007-6767) *SiO ₂ (98-007-0005)	4,6646

*Katalizör yatağında bulunan cam yünden kaynaklanan kristal faz

Sol-jel yöntemiyle sentezlenen katalizörler 1000 °C gibi yüksek bir sıcaklıkta kalsine edilmiş olup, nitrat ve sitrat anyonları arasında meydana gelen yanma reaksiyonu sonucu

yapılarında itriyum oksit (Y₂O₃) ve nikel oksit (NiO) gibi metal oksit fazları oluşmuştur [106]. Sentez için gerekli olan itriyum nitrat heksahidrat ve nikel(II)nitrat heksahidrat miktarları (4.1) ve (4.2) numaralı reaksiyonlar temel alınarak hesaplanmıştır [106, 107].

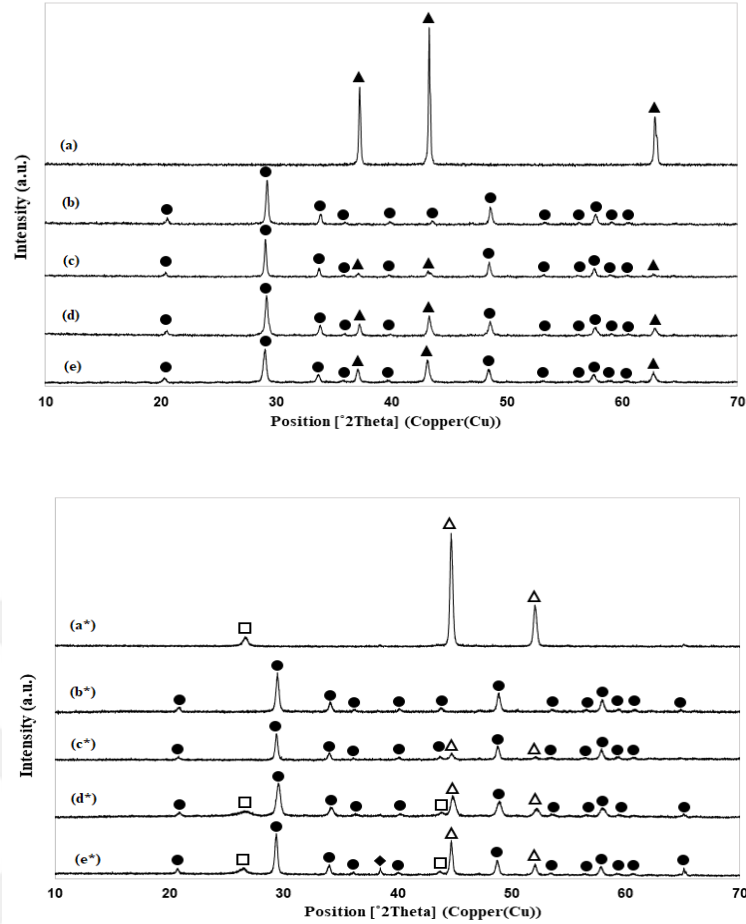


İçinde sitrik asit (C₆H₈O₇) bulunan çözeltinin 210 °C ve üzerinde bir sıcaklığa ısıtılması sitrik asidin itakonik aside (C₅H₆O₄) dönüşmesine neden olmaktadır [106]. Dolayısıyla (4.1) ve (4.2) numaralı kimyasal reaksiyonlarda sitrik aside yer verilmemektedir.

NiO/Y₂O₃ yapıları katalizörlerin metan dekompozisyonu öncesi ve sonrasında sahip oldukları kristal fazları Tablo 4.1’de belirtilmektedir. Şekil 4.1’de görülen XRD grafikleri her bir katalizörün yapısında bulunan saf NiO ve Y₂O₃ fazlarının varlığını kanıtlamaktadır. C1, C3, C4 ve C5 katalizörleri için 2θ = 37,2°, 43,2° ve 62,8° açı değerlerinde kübik NiO fazları görülmektedir. NiO fazına ait pik yoğunluğunun (Intensity) fazla olması, o katalizörün daha fazla miktarda NiO yapısına sahip olması ile açıklanmaktadır. C5 katalizörünün yapısında, C3 ve C4 kodlu katalizöre kıyasla daha fazla miktarda NiO fazı bulunduğu için bu faza ait pik yoğunluğu diğer katalizörlerdeki NiO pik yoğunluğundan daha fazladır. C2, C3, C4 ve C5 katalizörlerine ait Y₂O₃ kristal fazı ise 2θ = 20,6°, 29,2°, 33,9°, 48,6° ve 57,7° açı değerlerinde görülmektedir.

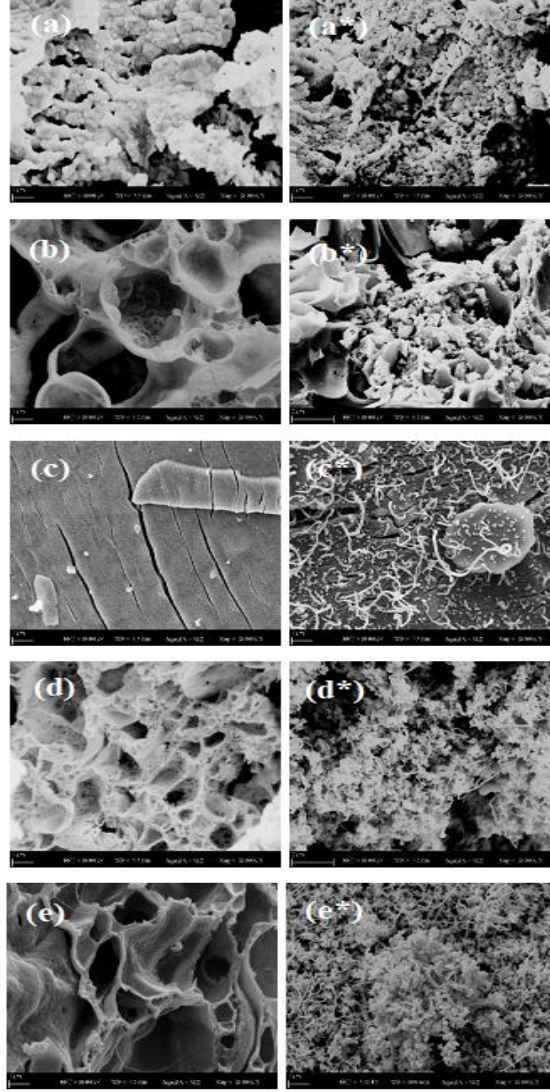
Şekil 4.1’de NiO/Y₂O₃ yapıları katalizörlerin reaksiyon sonrasına ait XRD grafikleri incelendiğinde C1, C4 ve C5 kodlu katalizörlerin yapısında elemental Ni, karbon (C) ve Y₂O₃ fazlarına rastlanmıştır. Açı değerinin 44,6° ve 52,0° olduğu durumda gözlenen pikler ile Ni fazının varlığı kanıtlanmış olup, C2 kodlu katalizör hariç diğer tüm numunelerde Ni varlığı gösterilmektedir. Metan dekompozisyonu sonucu oluşan karbon XRD analizleri neticesinde kanıtlanmış olup, açı değerinin 26,8° ve 43,8° olduğu durumlarda karbon fazına ait pikler görülmektedir.

NiO/Y₂O₃ yapıları katalizörlerin reaksiyon öncesi spesifik yüzey alanları Tablo 4.1’de belirtilmiş olup, Şekil 4.2’de her bir katalizörün reaksiyon öncesi ve sonrası 20000 büyütmede (20000X) SEM görüntüleri sunulmaktadır.



Şekil 4. 1 NiO/Y₂O₃ yapılı katalizörlerin reaksiyon öncesi (a) C1, (b) C2, (c) C3, (d) C4, (e) C5 ve sonrası (a*) C1, (b*) C2, (c*) C3, (d*) C4 ve (e*) C5 XRD grafikleri (▲ NiO, ● Y₂O₃, △ Ni, □ C, ◆ SiO₂)

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi C1 kodlu NiO katalizörü küresel taneciklerden oluşmaktadır. Saf Y₂O₃ yapısına sahip C2 katalizörünün SEM görüntüsü bu maddenin gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermekte olup, bu durum Y₂O₃ katalizörünün NiO yapısındaki C1 katalizöründen daha büyük bir yüzey alanına sahip olmasını açıklamaktadır (Tablo 4.1). NiO yapısına Y₂O₃ metal oksit yapısının dahil edilmesiyle katalizör gözenekli yapıdan uzaklaşıp Şekil 4.2(c)’de görüldüğü gibi aglomere bir yapıya dönüşmüştür. Dolayısıyla C3 kodlu NiO/Y₂O₃ katalizörü saf Y₂O₃ katalizöründen daha küçük bir yüzey alanına sahiptir. Yüzey alanları sırasıyla 6,4254 ve 4,6646 m²/g olan C4 ve C5 katalizörlerinin reaksiyon öncesi SEM görüntüleri (Şekil 4.2(d) ve 4.2(e)) bu katalizörlerin C3 kodlu katalizörden daha gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

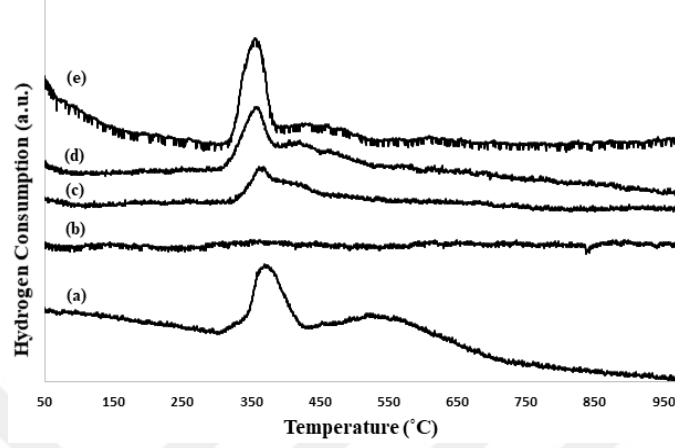


Şekil 4.2 NiO/Y₂O₃ yapılı katalizörlerin reaksiyon öncesi (a) C1, (b) C2, (c) C3, (d) C4, (e) C5 ve sonrası (a*) C1, (b*) C2, (c*) C3, (d*) C4, (f*) C5 20000X büyütme altında SEM görüntüleri

Yüzey alanının katalizör aktivitesi üzerindeki muhtemel etkisi göz önüne alındığında yüzey alanındaki artışın katalizör aktivitesi ile doğru orantılı olduğu bilinmektedir [108, 109]. Dolayısıyla C4 ve C5 kodlu katalizörlerin dekompozisyon sürecinde daha yüksek bir aktivite göstermesi beklenmektedir. Katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM görüntüleri C1, C3, C4 ve C5 kodlu katalizör taneciklerinin yüzeyinde dekompozisyon ürünü olan katı karbon taneciklerinin varlığını kanıtlamaktadır.

Katalizörlerin sıcaklık programlı indirgenme profilleri Şekil 4.3'te gösterilmektedir. Şekil 4.3(b)'de görüldüğü gibi saf Y₂O₃ (C2) için indirgenme piki mevcut değildir. Bu durumda H₂ gazı akışı altında Y³⁺ iyonunun metalik Y⁰'ye indirgenmediği anlaşılmaktadır. Dolayısıyla Y₂O₃ eklenmiş Ni bazlı katalizörler için (C3, C4 ve C5)

yaklaşık 360 °C'de meydana gelen indirgenme pikleri Ni²⁺ iyonunun indirgenerek metalik Ni oluştuğunu göstermektedir [110]. Ayrıca C3 katalizörüne ait pikin, C4 ve C5 katalizörlerine ait piklerden daha düşük bir yoğunlukta olması yapısında daha düşük miktarda nikel oksit bulunması ile açıklanmaktadır.

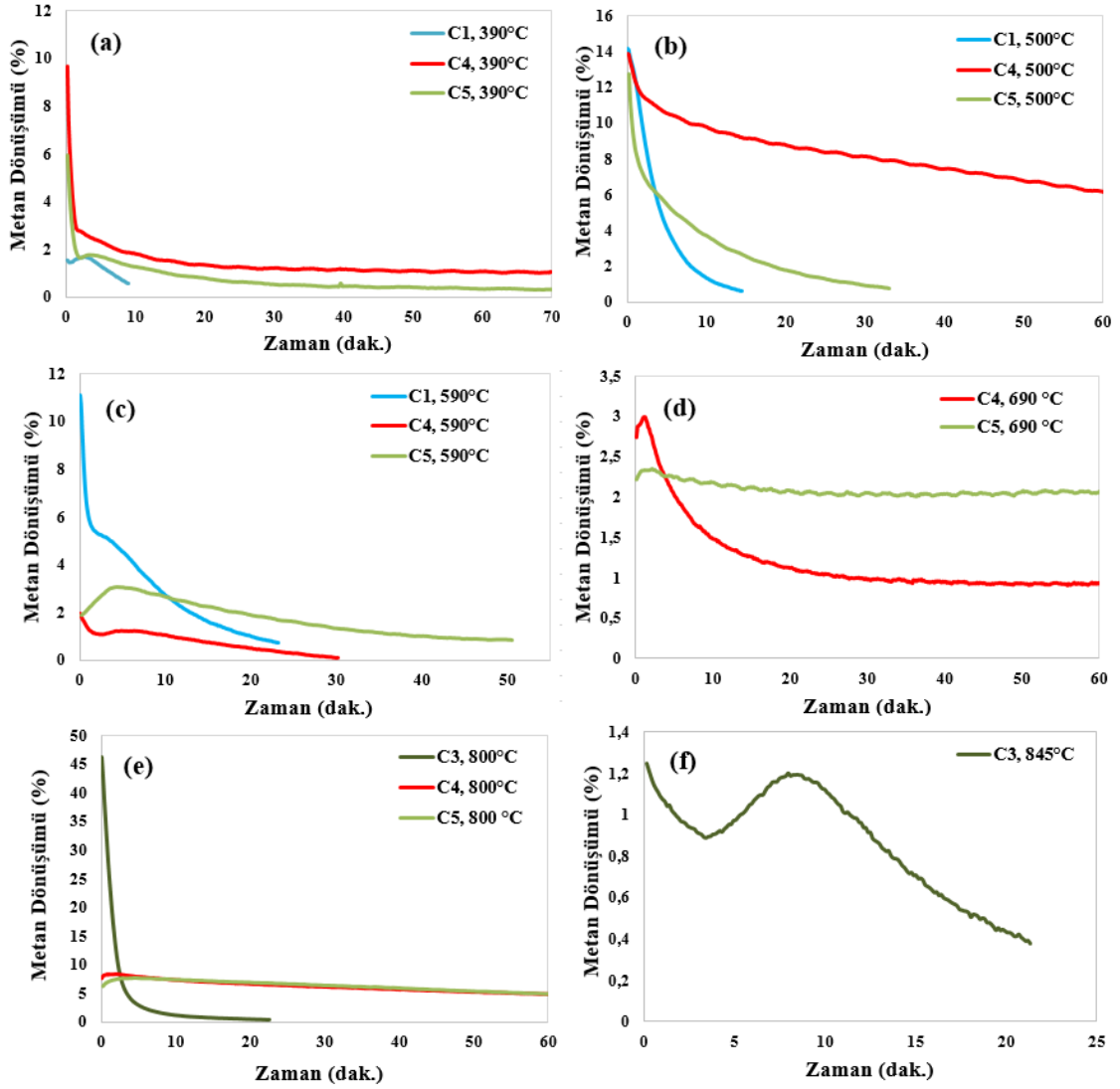


Şekil 4.3 Katalizörlerin sıcaklık programlı indirgenme profilleri (a) C1, (b) C2, (c) C3, (d) C4 ve (e) C5

4.2 Nikel Oksit/İttriyum Oksit (NiO/Y₂O₃) Yapılı Katalizörler Varlığında Katalitik Metan Dekompozisyonu

Elde edilen deney sonuçlarına göre katalitik olmayan koşullarda sıcaklık değerinin 880 °C'den yüksek olduğu şartlarda metan molekülü hidrojen ve karbona ayrılmaktadır. Dolayısıyla düşük sıcaklıklarda hidrojen gazı üretilmesi için uygun katalizöre ihtiyaç vardır.

NiO/ Y₂O₃ yapılı katalizörler varlığında ve 390 ila 845 °C sıcaklık aralığında elde edilen metan dönüşümlerinin zamanla değişimi Şekil 4.4'te gösterilmektedir. Uygulanan sıcaklık aralığında Y₂O₃ (C2) katalizörü varlığında CH₄ dönüşümü gerçekleşmemiştir. Bu durum tek başına Y₂O₃'ün indirgenme işlemi sonucu CH₄'ü parçalamaya yarayacak metalik Y aktif merkezini oluşturamaması ile açıklanabilir. Yapısına Y₂O₃ eklenmiş katalizörlerle karşılaştırıldığında saf NiO yaklaşık 10 dak. gibi kısa bir zamanda aktivitesini kaybetmiştir.



Şekil 4.4 (a) T=390 °C C1, C4 ve C5, (b) T=500 °C C1, C4 ve C5, (c) T=590 °C C1, C4 ve C5, (d) T=690 °C C4 ve C5, (e) T=800 °C C3, C4 ve C5, (f) T=845 °C C3 katalizörleri varlığında zamana bağlı metan dönüşümleri

Literatürde bulunan çalışmalara göre Ni içerikli katalizörler varlığında katalitik metan dekompozisyonu için uygun sıcaklık aralığı genellikle 550-900 °C olup, bu çalışmada geliştirilen NiO/Y₂O₃ yapısındaki katalizörler varlığında 390 °C gibi düşük bir sıcaklıkta metan dönüşümü elde edilmiştir [111–113]. Şekil 4.4(a)'da C1, C4 ve C5 kodlu katalizörler varlığında ve 390 °C sıcaklıkta zamana bağlı metan dönüşümleri gösterilmektedir. Y₂O₃ içeren Ni içerikli C4 ve C5 kodlu katalizörler kullanılarak başlangıçta sırasıyla % 9,6 ve % 5,9 metan dönüşümleri sağlanmış olup, her bir katalizörün aktivitesinde kısa zamanda düşüş gözlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının 500 °C'ye artırıldığında, metan dekompozisyonun endotermik bir reaksiyon oluşu dolayısıyla C1, C4 ve C5 kodlu katalizörler varlığında elde edilen CH₄ dönüşüm değerleri de artmıştır. Ancak Şekil 4.4(b)'de görüldüğü gibi nikel oksit (C1) katalizörü 12 dak. içinde

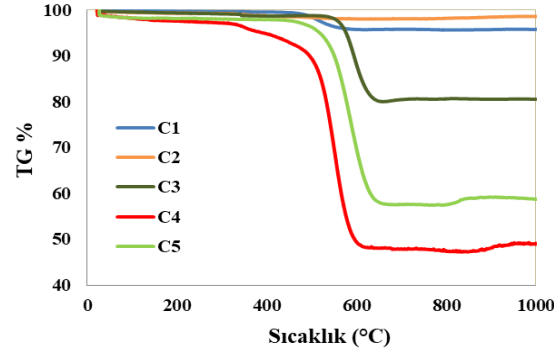
aktivitesini kaybetmiştir. Katalizör aktivitesindeki bu hızlı düşüş reaksiyon sonucu oluşan karbonun aktif Ni merkezlerinin yüzeyinde birikmesi ile açıklanmaktadır [114]. Bir araştırma grubunun SiO₂ üzerine molce % 70 oranda Ni kaplayarak hazırladığı Ni/SiO₂ yapısındaki katalizör, 500 °C reaksiyon sıcaklığında maksimum % 6 oranında metan dönüşümü sağlarken; bu çalışmada kullanılan C4 kodlu katalizör % 14 gibi bir metan dönüşümü ile daha yüksek performans göstermektedir [89]. Ancak yüzeyini kaplayan yüksek miktarda karbon nedeniyle bu katalizörün aktivitesi daha kısa zamanda azalmaktadır.

Şekil 4.4(c) saf nikel oksit (C1) ve NiO/Y₂O₃ yapılı C4 ve C5 katalizörleri varlığında 590 °C'de elde edilen metan dönüşümlerinin zamana bağlı değişimini göstermektedir. C4 kodlu katalizöre ait dönüşüm grafiği incelendiğinde sıcaklık artışı ile katalizör aktivitesinde azalma olduğu görülmektedir. Bu durumda bu katalizör için 500 °C reaksiyon sıcaklığının daha uygun olduğu anlaşılmış olup, bir araştırma grubunun yaptığı çalışmada benzer netice ortaya çıkmıştır [115]. Bu çalışmada Ni/xMgO/Al₂O₃ katalizörü 600 ve 675 °C sıcaklıklarda metan dekompozisyonu reaksiyonunda test edilmiş olup, katalizör aktivitesinin 675 °C sıcaklıkta daha hızlı bir şekilde azaldığı anlaşılmıştır. 675 °C sıcaklıkta meydana gelen yüksek miktarda karbonun katalizör yüzeyine kaplanarak aktivitesinin kısa zamanda düşmesine sebep olduğu, bu durumdan sakınmak için reaksiyonun 600 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmesinin daha uygun olduğu anlaşılmıştır [115].

500 °C sıcaklıkta başlangıçta % 12,7 metan dönüşümünü sağlayan C5 kodlu katalizör 35 dak. içinde aktivitesini kaybetmiştir (Şekil 4.4(b)). Bu sıcaklıkta katalizör etkisini tamamen kaybettikten sonra reaksiyon sıcaklığı 590 °C'ye yükseltip, başlangıçta % 3 oranında metan dönüşümü elde edilmiştir. Düşük metan dönüşümü ile beraber oluşan karbon miktarı da az olduğu için katalizör bu sıcaklıkta diğerlerine göre daha uzun süre boyunca aktivitesini korumaktadır (Şekil 4.4(c)). C4 ve C5 kodlu katalizörlerin 690 °C sıcaklıktaki performans sonuçları Şekil 4.4(d)'de görülmekte olup, bu katalizörler varlığında elde edilen maksimum metan dönüşümleri sırasıyla % 3 ve % 2,3'tür. C4 kodlu katalizörün performansı ilk beş dakika içinde hızla azalır, sonrasında aktivitesi sabit kalmaktadır. C5 kodlu katalizör ise reaksiyon boyunca başlangıçtaki aktivitesini korumaktadır. NiO/Y₂O₃ mol oranının 1:1 olduğu C3 kodlu katalizör 390 ila 790 °C sıcaklık aralığında katalitik aktivite göstermeyip, Şekil 4.4(e)'de belirtildiği gibi 800 °C'de başlangıçta yaklaşık % 50 civarında metan dönüşümünü sağlamıştır. Bu katalizör

20 dakika gibi kısa bir sürede aktivitesini tamamen kaybetmiş olup, sıcaklık değeri 845 °C'ye yükseltildiğinde ise maksimum % 1,2 olmak üzere düşük oranda aktivite göstermiştir (Şekil 4.4(f)). Her birinin yapısında farklı miktarlarda NiO bulunan C4 ve C5 kodlu katalizörler varlığında ise 800 °C sıcaklıkta başlangıçta sırasıyla % 8,3 ve % 7,7 oranında metan dönüşümleri elde edilmiş olup, her bir katalizör yüksek sıcaklığa rağmen aktivitesini bir saat boyunca korumuştur.

Katalizörlerin performans sonuçları değerlendirildiğinde C4 ve C5 kodlu katalizörler diğerlerinden daha yüksek aktivite göstermiştir. C3 kodlu katalizörün reaksiyon öncesi SEM görüntüsünden (Şekil 4.2(c)) anlaşıldığı gibi bu katalizör aglomere bir yapıya sahip olup, BET neticelerinde göre diğer NiO/Y₂O₃ yapılı katalizörlerden (C4 ve C5) daha düşük bir yüzey alanına sahiptir. Bir katalizörün mikro yapısı, yüzey alanı ve aktivitesi arasındaki ilişki göz önüne alındığında C3 kodlu katalizörün, C4 ve C5 kodlu katalizörlerden daha düşük bir aktivite göstermesi beklenmiştir. Reaksiyon sonrası C3 kodlu katalizöre ait SEM görüntüsü (Şekil 4.2(c*)) yüzeyinde bulunan düşük miktarda karbon partikülleri ile bu teoriyi desteklemektedir. Şekil 4.2(d*) ve Şekil 4.2(e*)'de sırasıyla C4 ve C5 kodlu katalizörlere ait olan SEM görüntüleri, her bir katalizör yüzeyinde bulunan yüksek miktarda karbon taneciklerinin varlığını kanıtlayıp, bu katalizörlerin daha yüksek aktiviteye sahip olduklarını göstermektedir. Bu durumda katalizör yüzeyinde biriken karbon miktarı tayin edilerek reaksiyon sonucu oluşan karbon ile doğru orantılı olarak katalizör aktivitesine dair değerlendirme yapılmaktadır. Şekil 4.5'te termogravimetrik (TG) analiz sonucu katalizör partiküllerinde biriken karbon kütleindeki sıcaklığa bağlı değişim yüzdeleri karşılaştırılmıştır. Katalizör partiküllerinde biriken karbon miktarı ile katalizör kütleindeki değişim yüzdesi doğru orantılı olup, C4 ve C5 kodlu katalizöre ait kütle değişim yüzdelerinin daha fazla olması bu katalizörler üzerinde daha yüksek miktarda karbon biriktiğini ve bununla ilişkili olarak aktivitelerinin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla TG analizi sonuçları, SEM görüntülerini desteklemektedir.



Şekil 4.5 C1, C2, C3, C4 ve C5 kodlu katalizörlerin reaksiyon sonrası sıcaklığa bağlı kütle kayıplarının karşılaştırılması

4.3 Fe₂O₃, Fe₂O₃/Y₂O₃ ve NiO/Fe₂O₃/Y₂O₃ Yapılı Katalizörlerin

Karakterizasyonu

Literatürde Fe içerikli katalizörlerin metan dekompozisyonu reaksiyonundaki yüksek performanslar göz önünde bulundurularak bu çalışmada dekompozisyon sürecinde test edilmek üzere sol-jel yöntemiyle Fe₂O₃/Y₂O₃ ve NiO/Fe₂O₃/Y₂O₃ yapılı katalizörler sentezlenip, XRD, BET ve SEM analizleri ile reaksiyon öncesi ve sonrası karakteristik özellikleri belirlenmiştir [116–118].

Fe içerikli katalizörlerin metan dekompozisyonu öncesi ve sonrasında sahip oldukları kristal fazları ve BET yüzey alanları Tablo 4.2’de belirtilmekte olup, XRD grafikleri Şekil 4.6’da görülmektedir. Fe₂O₃ katalizörü beklenildiği gibi saf Fe₂O₃ kristal fazından oluşup, daha büyük yüzey alanına sahip Fe₂O₃/Y₂O₃ bileşimli C7 katalizörü Fe₂O₃, Fe₃O₄, Y₂O₃ ve Fe₅O₁₂Y₃ garnet (Fe_{5+x}O₁₂Y_x) yapılı kristal fazlardan oluşmaktadır. Kalsinasyon sıcaklığının 1000 °C olmasından kaynaklanan garnet fazının oluşumu diğer Mezun vd. tarafından elde edilen verilerle desteklenmektedir [119]. İtiryum demir garnet (YIG) film sentezini 1050 °C kalsinasyon sıcaklığında tamamlayan bu deney grubu, numune içinde Fe₅O₁₂Y₃ formüllü kristal garnet yapısının varlığını kanıtlamıştır. Sol-jel yöntemiyle kobalt (Co) eklenmiş itiryum demir garnet yapılı nanopartikül numunelerini sentezleyen Pena-Garcia vd. katalizörleri 950 °C kalsine etmiş olup, XRD analizleri neticesinde itiryum demir garnet yapısının varlığını belirtmiştir [120]. Fe₂O₃/Y₂O₃ katalizörünün yapısına NiO eklenmesi sonucu elde edilen C8 kodlu katalizörün reaksiyon öncesi XRD sonuçları incelendiğinde Fe₂O₃ ve Y₂O₃ fazlarının yanı sıra (4.3) numaralı reaksiyona göre oluşan Fe₂NiO₄ kristal fazı mevcuttur [121].

Tablo 4.2 Sentezlenen Fe bazlı katalizörlerin kristal fazları, reaksiyon öncesi spesifik yüzey alanları (BET)

Katalizör No	NiO/Fe ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ Oranı	Kristal fazlar (Referans kodu)		BET (m ² /g)
		Reaksiyon öncesi	Reaksiyon sonrası	
C6	0:0:1	Fe ₂ O ₃ (98-008-2134)	Fe ₃ C (98-006-4689),	2,3054
C7	1:1	Fe ₂ O ₃ (98-016-1286) Fe ₃ O ₄ (98-008-7697) Fe ₅ O ₁₂ Y ₃ (98-017-2134) Y ₂ O ₃ (98-015-3500)	Fe (98-005-2258) C (98-008-8812) Y ₂ O ₃ (98-015-3500) *SiO ₂ (98-000-0174)	3,9733
C8	0,2:1:1	Fe ₂ O ₃ (98-008-8418) Fe ₂ NiO ₄ (98-015-7691) Y ₂ O ₃ (98-015-3500)	Fe (98-006-4999) Fe ₃ C (98-004-2542) FeNi ₃ (98-004-0334) Y ₂ O ₃ (98-015-3500)	2,2287

* Katalizör yatağında bulunan cam yünden kaynaklanan kristal faz

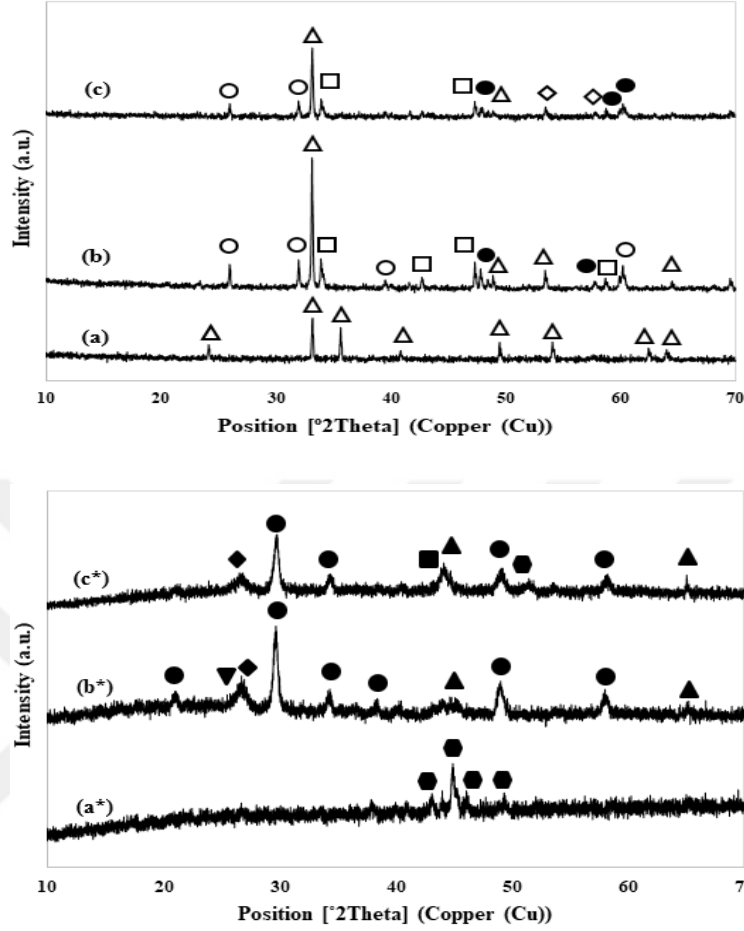
Ayrıca katalizöre ait Fe₂O₃ fazının yoğunluğu C7 katalizöründeki mevcut Fe₂O₃ fazının yoğunluğundan daha düşüktür (Şekil 4.6(c)).



Katalizörlerin reaksiyon sonrası kristal fazlarına bakıldığında ise C6 ve C8 kodlu katalizörlere ait Fe₃C yapısı dikkat çekmektedir. Bu faz, reaksiyon esnasında oluşan karbonun katalizörün yapısındaki Fe metali ile etkileşime girmesi sonucu oluşmuştur. C7 kodlu katalizörün reaksiyon sonrası kristal faz analizi sonuçlarına göre Fe₅O₁₂Y₃ garnet yapısının bozulup, metalik Fe ve metal oksit yapısındaki Y₂O₃ yapılarına dönüştüğü görülmektedir.

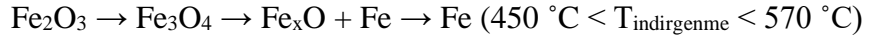
Şekil 4.7’de her bir katalizörün reaksiyon öncesi ve sonrası 10000 büyütmedeki (10000X) SEM görüntüleri verilmektedir. SEM sonuçları ile her bir katalizörün aglomere bir yapıya sahip olduğu anlaşılmış olup, BET yüzey alanlarının küçük olması katalizörlerin gözenekli bir yapıya sahip olmamaları ile ilişkilendirilmektedir. C7 ve C8 kodlu numunelerin reaksiyon sonrası SEM görüntüleri (Şekil 4.7(b*) ve Şekil 4.7(c*)) katalizör tanecikleri üzerinde biriken karbon yapısının varlığını kanıtlamaktadır. SEM analizine göre C6 kodlu katalizör taneciklerinin yüzlerinde böyle bir yapılaşma olmamıştır. Bu

durum oluşan karbonun Fe elementi ile bağ yaparak Fe_3C gibi yeni bir faz oluşturması ile açıklanmaktadır.

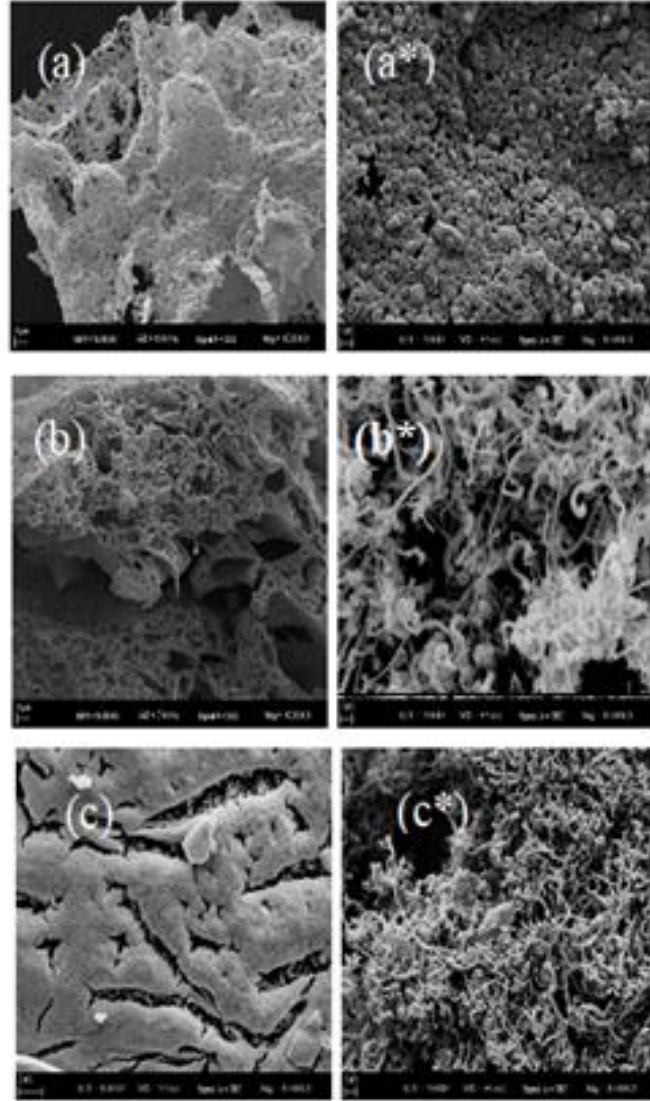


Şekil 4.6 Fe_2O_3 , Fe_2O_3/Y_2O_3 ve $NiO/Fe_2O_3/Y_2O_3$ bileşimli katalizörlerin reaksiyon öncesi (a) C6, (b) C7, (c) C8 ve sonrası (a*) C6, (b*) C7, (c*) C8 XRD grafikleri (● Y_2O_3 , △ Fe_2O_3 , □ Fe_3O_4 , ○ $Fe_5O_{12}Y_3$, ◇ Fe_2NiO_4 , ● Fe_3C , ▲ Fe, ▼ C, ■ FeN_3 , ◆ SiO_2)

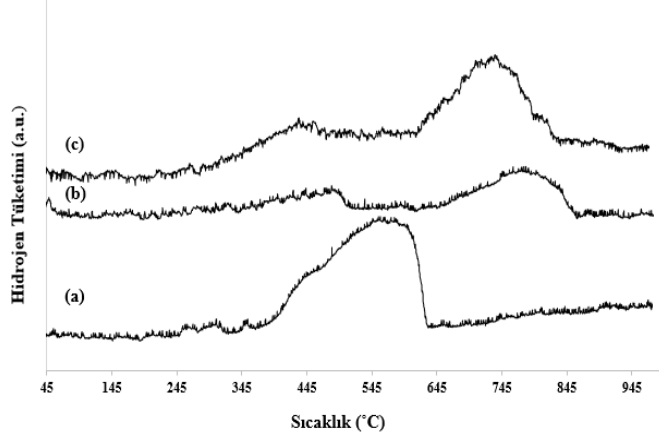
Şekil 4.8’de katalizörlere ait sıcaklık programlı indirgenme profilleri görülmektedir. C6 kodlu katalizör $T=546\text{ }^{\circ}C$ ’de indirgenme pikine sahip olup, (4.4) numaralı denklemde indirgenme profilini açıklayan reaksiyon belirtilmektedir [118]. Buna göre redoks reaksiyonu sonucu Fe_2O_3 öncelikle Fe_3O_4 yapısına, sıcaklığın yükselmesiyle metalik Fe yapısına indirgenmiştir. C7 kodlu katalizörünün indirgenme profili $T=483\text{ }^{\circ}C$ ve $T=778\text{ }^{\circ}C$ sıcaklık değerlerinde olmak üzere iki tane indirgenme pikinden oluşmaktadır. C8 kodlu katalizör ise C7 numunesine benzer şekilde $T=432\text{ }^{\circ}C$ ve $T=737\text{ }^{\circ}C$ sıcaklık değerlerinde iki tane indirgenme pikine sahiptir. Bu katalizörlerin XRD analizlerinde görülen belirgin Fe_3O_4 kristal fazları da göz önünde bulundurulduğunda daha düşük sıcaklıkta gözlenen pikin Fe_2O_3 yapısının Fe_3O_4 yapısına, yüksek sıcaklıkta beliren pikin ise Fe_3O_4 yapısının metalik Fe yapısına indirgenmesi ile oluştuğu düşünülmektedir [122].



(4.4)



Şekil 4.7 Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ ve $\text{NiO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ bileşimli katalizörlerin reaksiyon öncesi (a) C6, (b) C7, (c) C8 ve sonrası (a*) C6, (b*) C7, (c*) C8 10000X büyütme altında SEM görüntüleri



Şekil 4.8 Katalizörlerin sıcaklık programlı indirgenme profilleri (a) C6, (b) C7 ve (c) C8

4.4 Fe₂O₃, Fe₂O₃/Y₂O₃ ve NiO/Fe₂O₃/Y₂O₃ Yapılı Katalizörler ile Katalitik Metan Dekompozisyonu

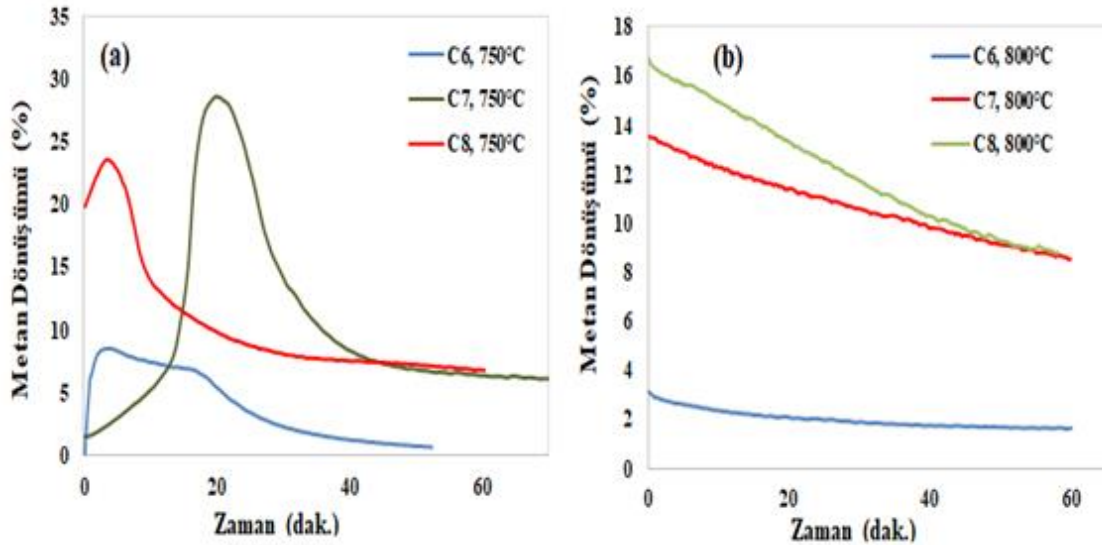
Fe₂O₃ (C6), Fe₂O₃/Y₂O₃ (C7) ve NiO/Fe₂O₃/Y₂O₃ (C8) yapılı katalizörler ile 750 ve 800 °C sıcaklık değerlerinde elde edilen metan dönüşümlerinin zamanla değişimleri Şekil 4.9’da gösterilmektedir. C6 kodlu katalizör yaklaşık 50 dak. içinde aktivitesini tamamen kaybederken, C7 ve C8 kodlu katalizörler metan dönüşümü reaksiyonunda daha uzun süre boyunca aktivitesini korumuştur. Her bir katalizörün sağladığı metan dönüşümü öncelikle belirli bir maksimum değere ulaşmış, oluşan karbon nedeniyle bu dönüşümler zamanla azalmıştır. (4.5) numaralı reaksiyonda belirtildiği gibi Fe bazlı katalizörlerin yüksek sıcaklıkta karbon ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan ve XRD analizi ile tespit edilen Fe₃C yapısı metan dönüşümünde görülen azalmanın nedeni olarak gösterilmektedir [117, 123, 124].



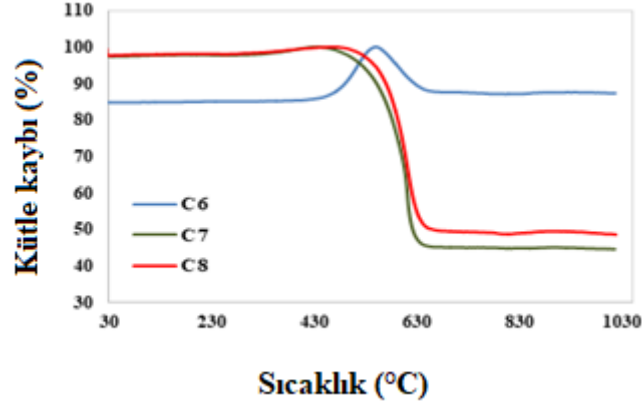
Bu nedenle reaksiyon sonrasında C6 katalizörünün kristal yapısının sadece Fe₃C fazından oluşması (Şekil 4.6(a*)) aktivitesinin ve dayanıklılığının diğer katalizörlere daha düşük olmasını açıklamaktadır [117]. C7 ve C8 kodlu katalizörlerin aktivitesinin azalarak da olsa daha uzun süre boyunca devam etmesi içerdiği Y₂O₃ yapısından kaynaklanmaktadır. Fe₂O₃ yapısına Y₂O₃ eklenmesi ile elde edilen C7 kodlu katalizörün 750 °C sıcaklıkta sağladığı maksimum metan dönüşü % 30 olup, yapısına ek olarak NiO dâhil edilerek hazırlanan C8 kodlu katalizör varlığında gözlenen maksimum metan dönüşümü yaklaşık % 25 oranındadır. Sıcaklığın 800 °C’ye yükseltilmesi ile her bir katalizörün sağladığı metan dönüşümü artmış olup, elde edilen maksimum metan dönüşümleri C6, C7 ve C8

katalizörleri için sırasıyla % 3, % 14 ve % 17 oranındadır. C6 diğer katalizörlerle mukayese edildiğinde oldukça düşük bir dönüşüm sağlamış olup, itriya destekli Fe katalizörler birbirlerine yakın oranda dönüşüm ve aktivite trendi göstermişlerdir. Dolayısıyla katalizörün yapısına dâhil edilen NiO yapısının aktivite üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı düşünülmektedir.

Şekil 4.10'da katalizör üzerinde biriken karbon kütlesinin sıcaklığa bağlı değişimi görülmektedir. Üç katalizörün de termogravimetrik analizi katalitik aktiviteleri ile uyumluluk göstermektedir. C7 ve C8 kodlu katalizör için 650°C'de meydana gelen karbon değişimi yüzdeleri sırasıyla % 55 ve % 51 olup, aktivitelerinde olduğu gibi karbon kütle kayıp yüzdeleri birbirine yakın değerlerdir. C6 kodlu katalizörü diğer katalizörlere göre daha farklı bir profil göstermektedir. 400 ile 600 °C sıcaklık aralığında meydana gelen kütle artışı reaksiyon sonucu oluşan Fe₃C yapısının oksijen varlığında yükseltgenerek Fe₂O₃ yapısına dönüşmesi ile açıklanmaktadır [125]. Yaklaşık 660 °C'de sonlanan % 13 oranındaki kütle kaybı diğer katalizörde meydana gelen kütle kaybından düşük olup, aktivitesinin daha düşük olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.9 C6, C7 ve C8 kodlu katalizörler varlığında, (a) 750 °C ve (b) 800 °C sıcaklıkta zamana bağlı metan dönüşümleri



Şekil 4.10 C6, C7 ve C8 kodlu katalizörlerin reaksiyon sonrası sıcaklığa bağlı kütle kayıplarının karşılaştırılması

4.5 Alümina (Al_2O_3) Üzerine $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ Yapılı Katalizörlerin Karakterizasyonu

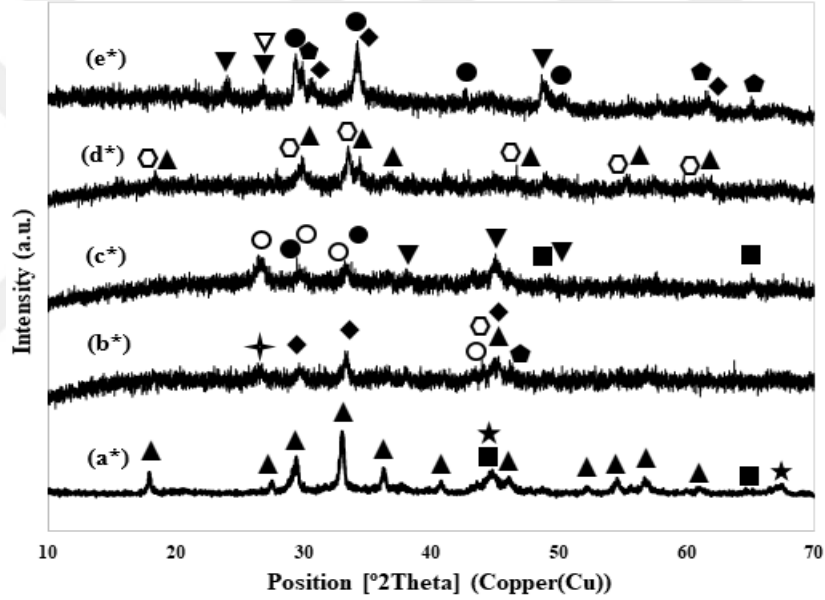
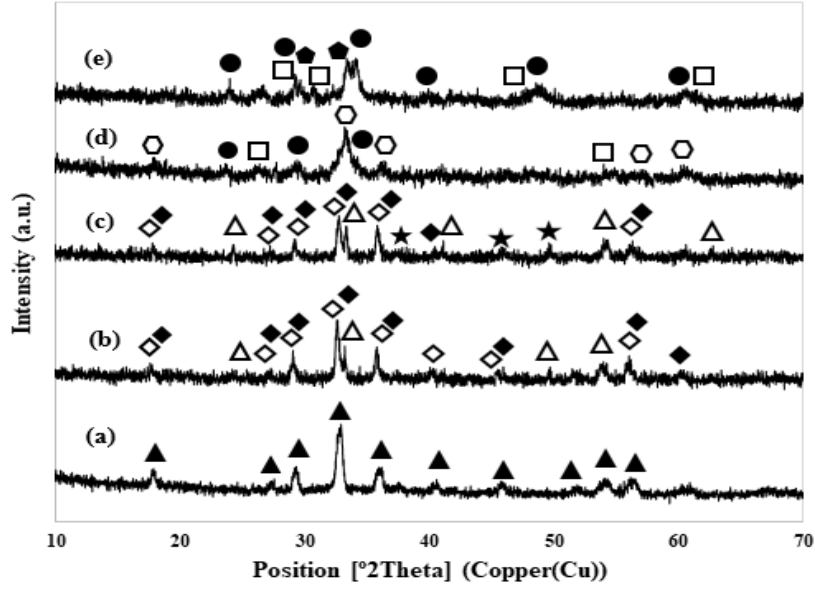
Alümina desteğinin Fe içeren katalizörlerin aktiviteleri ve dayanıklılıkları üzerindeki olumlu etkisi göz önünde bulundurularak bu çalışmada sol-jel yöntemiyle toz $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ üzerine $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ yapılı katalizörler sentezlenmiştir. Tablo 4.3'te birbirinden farklı $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ mol oranlarına sahip katalizörlere ait reaksiyon öncesi ve sonrası XRD kristal fazları ve reaksiyon öncesi BET yüzey alanları gösterilmektedir [126].

Bir önceki bölümde karakteristik özellikleri detaylı bir şekilde anlatılan ve $3,9733 \text{ m}^2/\text{g}$ BET yüzey alanına sahip olan C7 kodlu katalizör ile aynı $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ mol oranına (1:1) sahip olan C11 kodlu katalizörün BET yüzey alanı $23,8861 \text{ m}^2/\text{g}$ olup, alüminanın eklenmesi ile malzemenin yüzey alanında belirgin bir artış olduğu görülmektedir. C12 ve C13 kodlu katalizörler sırasıyla $20,3056$ ve $24,0542 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip olup, daha fazla mol oranında Y_2O_3 içeren C14 ve C15 kodlu katalizörlerin yüzey alanları (sırasıyla $24,3357$ ve $30,8322 \text{ m}^2/\text{g}$) bu katalizörlerin yüzey alanlarından daha büyüktür. Reaksiyon öncesi ve sonrası her bir katalizöre ait XRD grafiği Şekil 4.11'de gösterilmektedir. C11 kodlu katalizör sadece $\text{Al}_4\text{FeO}_{12}\text{Y}_3$ garnet fazından oluşurken, farklı miktarlarda demir nitrat nonahidrat ve itriyum nitrat heksahidrat kullanılarak sentezlenen C12, C13, C14 ve C15 kodlu katalizörler birden fazla kristal faza sahiptirler. Demir oranının daha yüksek olduğu C12 ve C13 katalizörlerinin XRD grafikleri (Şekil 4.11(b) ve Şekil 4.11(c)) $\text{Fe}_5\text{O}_{12}\text{Y}_3$ ve $\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{Y}_3$ garnet yapısının varlığını kanıtlayan piklere ek olarak $24,202^\circ$, $40,954^\circ$, $54,203^\circ$ ve $64,149^\circ$ gibi 2θ değerlerinde Fe_2O_3 kristal fazına ait piklerden oluşmaktadır.

Tablo 4.3 Alümina (Al_2O_3) üzerine $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ yapıları katalizörlerin kristal fazları, reaksiyon öncesi spesifik yüzey alanları (BET)

Katalizör No	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ Mol oranı	Kristal fazlar (Referans kodu)		BET (m^2/g)
		Reaksiyon öncesi	Reaksiyon sonrası	
C11	1:1	$\text{Al}_4\text{FeO}_{12}\text{Y}_3$ (98-009-3633)	$\text{Al}_4\text{FeO}_{12}\text{Y}_3$ (98-009-3633) Fe (04-014-0171) Al_2O_3 (00-047-1770)	23,8861
C12	2:1	Fe_2O_3 (98-008-2135) $\text{Fe}_5\text{O}_{12}\text{Y}_3$ (98-017-3997) $\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{Y}_3$ (98-017-0158)	$\text{AlFe}_4\text{O}_{12}\text{Y}_3$ (98-009-3627) $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{O}_{13}\text{Y}_3$ (98-009-3629) $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{O}_{12}\text{Y}_3$ (98-009-3631) $\text{Al}_4\text{FeO}_{12}\text{Y}_3$ (98-009-3633) $\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{Y}_3$ (98-004-1144) * SiO_2 (98-016-2613)	20,3056
C13	3:1	Fe_2O_3 (98-020-1097) $\text{Fe}_5\text{O}_{12}\text{Y}_3$ (98-017-3997) $\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{Y}_3$ (98-017-0158) $\text{Al}_{2,666}\text{O}_{3,999}$ (98-009-9836)	Fe (98-006-4999) Fe_3C (98-002-9341) $\text{AlFe}_4\text{O}_{12}\text{Y}_3$ (98-009-3627) Y_2O_3 (98-015-3500)	24,0542
C14	1:2	$\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}\text{Y}_3$ (98-009-3628) Y_2O_3 (98-015-3500) Fe_3O_4 (98-008-7967)	$\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}\text{Y}_3$ (98-009-3628) $\text{Al}_4\text{FeO}_{12}\text{Y}_3$ (98-009-3633)	24,3357
C15	1:3	$\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{O}_{12}\text{Y}_3$ (98-009-3631) Y_2O_3 (98-015-3500) Fe_3O_4 (98-003-5001)	$\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{O}_{12}\text{Y}_3$ (98-009-3631) C (98-005-2230) Fe_3C (98-002-9341) Y_2O_3 (98-015-3500) $\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{Y}_3$ (98-009-3635)	30,8322

* Katalizör yatağında bulunan cam yünden kaynaklanan kristal faz



Şekil 4.11 Alümina (Al_2O_3) üzerine $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ yapıları katalizörlerin reaksiyon öncesi (a) C11, (b) C12, (c) C13, (d) C14, (e) C15 ve sonrası (a*) C11, (b*) C12, (c*) C13, (d*) C14, (e*) XRD grafikleri (● Y_2O_3 , ▲ Fe_2O_3 , ◻ Fe_3O_4 , ◆ $\text{Fe}_5\text{O}_{12}\text{Y}_3$, ◆ $\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{Y}_3$, ▲ $\text{Al}_4\text{FeO}_{12}\text{Y}_3$, ◆ $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{O}_{12}\text{Y}$, ◻ $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}\text{Y}_3$, ○ $\text{AlFe}_4\text{O}_{12}\text{Y}_3$, ■ Fe , ▼ Fe_3C , ▽ C , ✦ SiO_2 , ★ $\text{Al}_{2,666}\text{O}_{3,999}$)

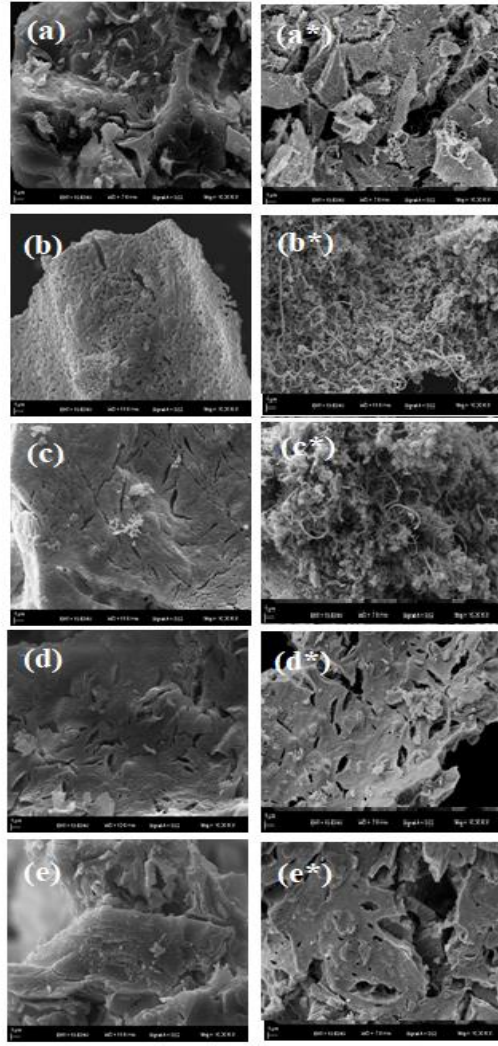
$\text{Fe}_5\text{O}_{12}\text{Y}_3$ fazının, sentez sürecinde demir taneciklerinin Y_2O_3 tanecikleri ile güçlü bir etkileşime girmesi sonucu meydana geldiği düşünülmektedir. Aynı şekilde Y_2O_3 ve γ - Al_2O_3 tanecikleri arasındaki etkileşim ile $\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{Y}_3$ fazının meydana geldiği kanısı oluşmuştur. Daha yüksek oranlarda itriyum nitrat heksahidrat kullanılarak sentezlenen C14 ve C15 katalizörleri ise demir, itriya ve alümina tanecikleri arasındaki etkileşim

sonucu sırasıyla $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}\text{Y}_3$ ve $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{O}_{12}\text{Y}_3$ garnet fazlarına sahip olup, iki katalizör saf Y_2O_3 fazının varlığından bahsedilmektedir.

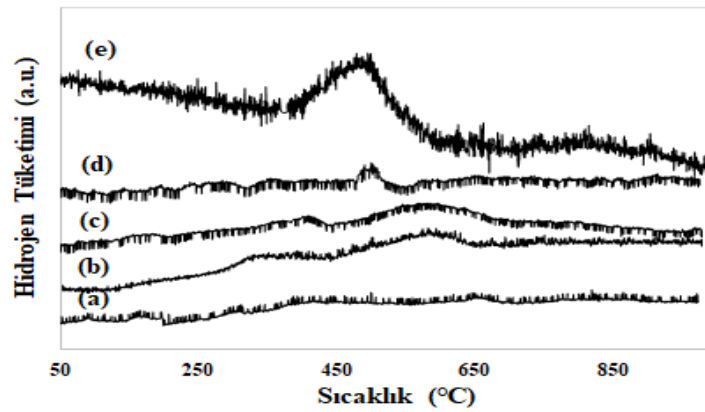
Katalizörlerin reaksiyon sonrası kristal fazları reaksiyon öncesi sahip oldukları fazlardan farklılıklar göstermekte olup, garnet yapılarında değişiklikler görülmektedir. Katalizörlerin indirgenmesi sonucu oluşan Fe metali C13 katalizörüne ait XRD grafiğinde (Şekil 4.11(c*)) mevcut olup, 2θ değerinin $38,04^\circ$ ve $45,09^\circ$ olduğu durumda Fe metalinin karbonla etkileşime girmesi sonucu oluşan Fe_3C yapısına ait pikler görülmektedir.

Katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası mikro yapılarını gösteren 10000X büyütme altındaki SEM görüntüleri Şekil 4.12'de görülmektedir. Alümina üzerine $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ metal oksit yapısının sentezlenmesi ile elde edilen C11, C12, C13, C14 ve C15 katalizör serisi birbirine benzer SEM görüntülerine sahip olmakla birlikte her bir katalizör aglomere taneciklerden oluşmaktadır. Bu katalizörlere ait reaksiyon sonrası SEM görüntüleri incelendiğinde ise C12 ve C13 katalizör taneciklerinin üzerinde (sırasıyla Şekil 4.12(b*) ve Şekil 4.12(c*)) yoğun karbon yapısı tespit edilip, diğer katalizörler üzerinde az miktarda ve daha ince yapıli karbon görülmüştür.

Şekil 4.13'te alümina üzerine kaplanan $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ yapıli katalizörlere ait sıcaklık programli indirgenme profilleri görülmektedir. XRD analizlerine göre garnet yapılarının yanı sıra Fe_2O_3 kristal fazını da içerdiği anlaşılan C12 katalizörünün 348 ve 591 °C, C13 katalizörünün ise 403 ve 590 °C sıcaklık değerlerinde olmak üzere ait iki ayrı indirgenme pikine sahip olması Bölüm 4.3'te detayli bir şekilde anlatıldığı gibi Fe_2O_3 metal oksit yapısının indirgenerek öncelikle Fe_3O_4 daha sonra metalik Fe yapısına dönüşmesinden kaynaklanmaktadır [122]. Dolayısıyla Fe_3O_4 kristal fazı içeren C14 ve C15 katalizörlerine ait indirgenme profillerinin sırasıyla 503 ve 493 °C sıcaklıkta olmak üzere birer pikten oluşması Fe_3O_4 metal oksit yapısının metalik Fe yapısına dönüşmesi ile açıklanmaktadır. C11 katalizörünün belirgin bir indirgenme pikine sahip olmaması içerdiği garnet fazının ($\text{Al}_4\text{FeO}_{12}\text{Y}_3$) H_2 gazı akışı altında indirgenme reaksiyonuna girmediğini göstermektedir.



Şekil 4.12 Alümina (Al_2O_3) üzerine Fe_2O_3/Y_2O_3 yapılı katalizörlerin reaksiyon öncesi (a) C11, (b) C12, (c) C13, (d) C14, (e) C15 ve sonrası (a*) C11, (b*) C12, (c*) C13, (d*) C14, (e*) C15 10000X büyütme altında SEM görüntüleri



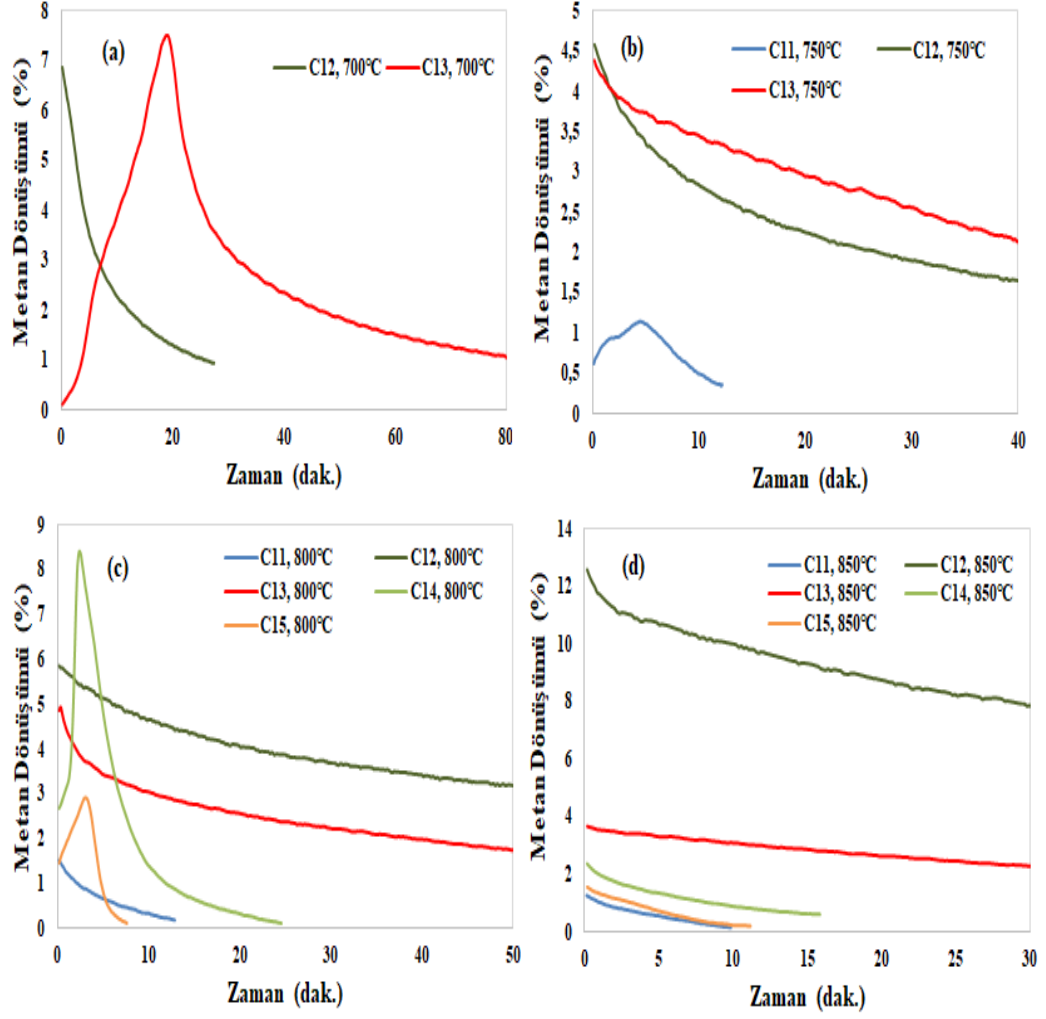
Şekil 4.13 Katalizörlerin sıcaklık programlı indirgenme profilleri: (a) C11, (b) C12, (c) C13, (d) C14 ve (e) C15

4.6 Alümina (Al_2O_3) Üzerine $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ Yapılı Katalizörler ile Katalitik Metan Dekompozisyonu

Alümina üzerine $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ yapılı katalizörler ile, 700 ila 850 °C sıcaklık aralığında elde edilen metan dönüşümlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.14'te gösterilmektedir. C11, C14 ve C15 gibi sentezinde daha düşük oranda demir nitrat nonahidrat kullanılan katalizörler varlığında ve 700 °C sıcaklıkta metan dönüşümü gerçekleşmezken, C12 ve C13 kodlu katalizörler varlığında bu sıcaklıkta sırasıyla % 7 ve % 7,5 oranlarında maksimum metan dönüşümleri sağlanmıştır. C13 katalizörü bu sıcaklıkta düşük verimde ancak C12 katalizörüne göre daha uzun süre aktivite göstermeye devam etmiştir. 750 °C sıcaklıkta birbirine benzer metan dönüşüm eğilimi gösteren C12 ve C13 katalizörlerinin aktivitesi sıcaklıkla birlikte artmıştır. Bu katalizörler 750 °C sıcaklıkta sırasıyla % 4,6 ve % 4,4 maksimum metan dönüşümlerini sağlarken, 800°C sıcaklıkta elde edilen maksimum metan dönüşümleri sırasıyla % 6 ve % 5 oranındadır. C12 katalizörünün 850 °C sıcaklıkta aktivitesi daha da artmış olup, sağlanan metan dönüşümü % 13 oranına ulaşmıştır. Dolayısıyla bu katalizör yapısının yüksek sıcaklıktaki reaksiyonlar için uygun olduğu söylenebilir. 750-850 °C sıcaklık aralığında C11 katalizörü çok düşük oranda ve kısa süreli metan dönüşümleri sağlamış olup, bu durum sahip olduğu tek fazlı $\text{Al}_4\text{FeO}_{12}\text{Y}_3$ garnet yapısının metan molekülünü hidrojen ve karbona parçalamak için uygun bir faz olmadığını göstermektedir.

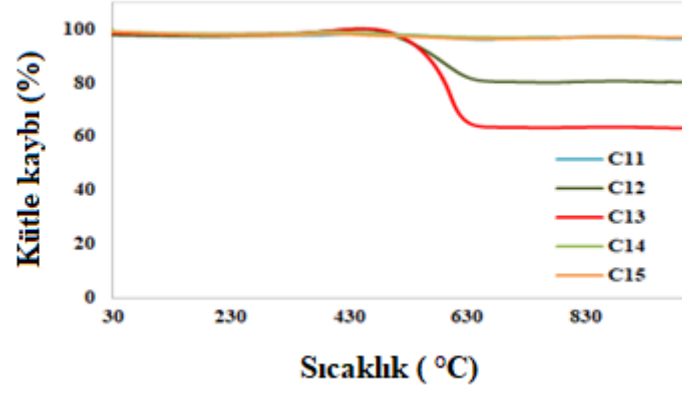
C14 katalizörü 800 ve 850 °C sıcaklıklarda sırasıyla % 8 ve % 2,5 metan dönüşümü sağlamış olup, kısa sürede katalitik etkisini kaybetmiştir. Reaksiyon süresince katalizör yapısında ikinci bir garnet fazının ($\text{Al}_4\text{FeO}_{12}\text{Y}_3$) oluşmasının katalizör aktivitesini sonlandırdığı düşünülebilir. Sentez esnasında daha düşük miktarda demir nitrat nonahidrat kullanılarak hazırlanan C15 katalizörü 800 ve 850 °C sıcaklıkta sırasıyla % 3 ve % 2 oranlarında maksimum metan dönüşümlerini sağlamış olup, kısa sürede aktivitesini kaybetmiştir. Bu katalizör taneciklerinin reaksiyon esnasında oluşan karbonla kaplandığı XRD analizinde tespit edilmiş olup, bu durum katalizörün etkisiz hale gelmesini açıklamaktadır.

Şekil 4.15'te katalizörde biriken karbon kütesinin sıcaklığa bağlı değişimi görülmektedir. C12 ve C13 kodlu katalizöre ait karbon kütesi değişim yüzdeleri sırasıyla % 20 ve % 37 oranındadır. C13 katalizörü için hesaplanan kütle kaybı oranının daha yüksek olması aktivitesinin C12 katalizöründen daha yüksek olduğunu desteklemektedir.



Şekil 4.14 (a) $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ C12 ve C13 (b) $T=750\text{ }^{\circ}\text{C}$ C11, C12 ve C13, (c) $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$ C11, C12, C13, C14 ve C15, (d) $T=850\text{ }^{\circ}\text{C}$ C11, C13, C14 ve C15 katalizörleri varlığında zamana bağlı metan dönüşümleri

C11, C14 ve C15 katalizörlerinin TG analiz sonuçları çok büyük oranda benzeşmekle birlikte eğriler üst üste geldiği için Şekil 4.15'te ayırt edilememektedir. Bu katalizörün TG analiz sonuçlarına bakıldığında hesaplanan karbon kütlesi kaybı yaklaşık % 2 olup, bu oran her bir katalizörün sağladığı kısa süreli ve çok düşük değerdeki metan dönüşümü ile uyumluluk göstermektedir. Dolayısıyla termogravimetrik analiz sonuçları ile sağlanan metan dönüşümlerinin arasında doğrusal bir ilişki olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 4.15 C11, C12, C13, C14 ve C15 kodlu katalizörlerin reaksiyon sonrası sıcaklığa bağlı kütle kayıplarının karşılaştırılması

BİYOKÜTLE MODEL GAZI KISMI OKSİDASYONU

Biyokütle model gazı kısmi oksidasyonunda test edilmek üzere sentezlenen Ni, Fe ve Ni/Fe içeren katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası karakteristik özellikleri incelenmiş olup, bu süreçteki aktiviteleri değerlendirilmiştir. Metan dekompozisyonu reaksiyonunda katalitik aktiviteleri tespit edilen C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8 ve C13 kodlu katalizör serisi aynı zamanda biyokütle model gazı kısmi oksidasyonu sürecinde de test edilmiştir. Biyokütle model gazı olarak iki farklı kompozisyonda gaz karışımı kullanılmış olup, bu model gazlar Tablo 5.1’de belirtilmektedir.

Tablo 5.1 Kısmi oksidasyon reaksiyonunda kullanılan biyokütle model gaz kompozisyonları

Gaz Karışımı	H ₂ mol fraksiyonu (%)	CH ₄ mol fraksiyonu (%)	CO mol fraksiyonu (%)	CO ₂ mol fraksiyonu (%)	N ₂ mol fraksiyonu (%)
Biyokütle Model (BM)	11,01	5,96	12,78	15,20	55,05
Biyokütle Model-1 (BM-1)	-	5,96	12,78	15,20	66,06

5.1 Fe İçeren Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi ve Sonrası

Karakterizasyonu

Metan dekompozisyonunda test edilen Fe bazlı C6, C7, C8 ve C13 katalizörleri biyokütle model gazı kısmi oksidasyonunda da test edilmiş olup, ayrıca bu reaksiyonda denenmek üzere NiO/Fe₂O₃ yapılı C9 ve C10 kodlu katalizörler sentezlenmiştir. C6, C7, C8 ve C13 kodlu katalizörlerin reaksiyon öncesi karakteristik özellikleri Bölüm 4.3 ve 4.5’te detaylı bir şekilde anlatılmıştır. Bu katalizörlerin biyokütle model gazı kısmi oksidasyonu sonrası karakterizasyon analizleri, C9 ve C10 kodlu katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası karakterizasyon özellikleri ayrıntılı olarak anlatılmaktadır.

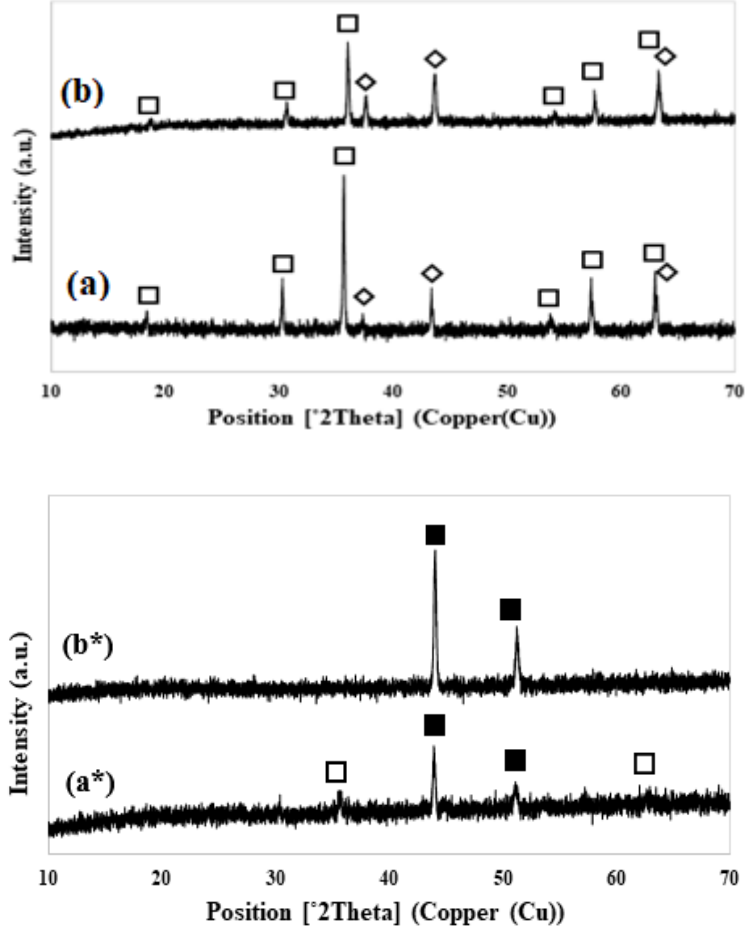
Tablo 5.2’de C9 ve C10 kodlu katalizörlere ait reaksiyon öncesi ve sonrası kristal fazları ve reaksiyon öncesi spesifik yüzey alanları verilmekte olup, Şekil 5.1’de bu katalizörlere ait XRD grafikleri görülmektedir.

Tablo 5. 2 NiO/Fe₂O₃ yapılı katalizörlerin kristal fazları, reaksiyon öncesi spesifik yüzey alanları (BET)

Katalizör No	NiO/Fe ₂ O ₃ Oranı	Kristal fazlar (Referans kodu)		BET (m ² /g)
		Reaksiyon öncesi	Reaksiyon sonrası	
C9	1:1	Fe ₃ O ₄ (98-015-8506)	Fe ₃ O ₄ (98-015-9969)	2,7968
		Fe ₂ NiO ₄ (98-005-2387)	FeNi ₃ (98-004-0334)	
C10	3:1	Fe ₃ O ₄ (98-015-8741)	FeNi ₃ (98-063-2926)	2,2214
		Fe ₂ NiO ₄ (98-015-7691)		

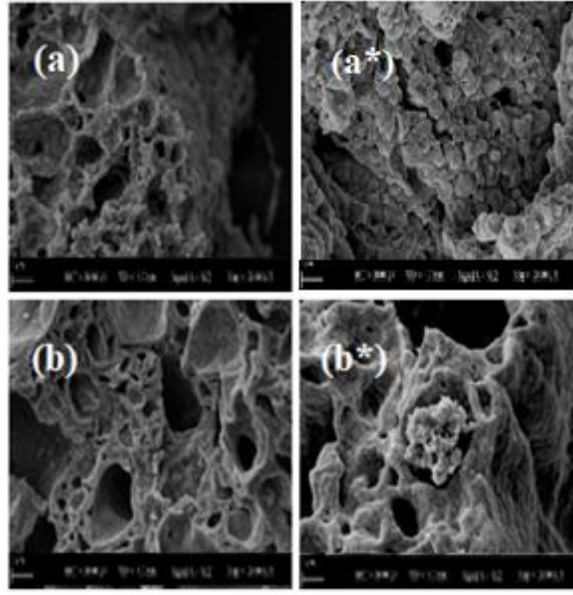
Şekil 5.1(a) ve Şekil 5.1(b)’de görüldüğü gibi her bir katalizör Fe₃O₄ ve Fe₂NiO₄ kristal fazlarından oluşmaktadır. Demir oksit yapısının nikel oksit yapısı ile etkileşimi sonucu oluşan Fe₂NiO₄ fazına ait pikler 37,83°, 43,75° ve 63,36° 2θ değerlerinde mevcut olup, yüksek Ni içerikli C10 katalizöründe bu faza ait pik yoğunluğunun daha yüksek olduğu görülmektedir. C10 katalizörü için Fe₃O₄ kristal fazına ait pik yoğunluğu ise C9 katalizörüne ait Fe₃O₄ pik yoğunluğundan daha düşüktür. BM gazı kısmi oksidasyonunda kullanılan bu katalizörlerin reaksiyon sonrası XRD grafikleri (Şekil 5.1(a*) ve Şekil 5.1(b*)) incelendiğinde kristal faz yapılarında değişiklik meydana geldiği, iki katalizörün kristal yapısının ağırlıklı olarak FeNi₃ fazından oluştuğu anlaşılmıştır. C10 katalizörü için FeNi₃ fazına ait pik yoğunlukları daha yüksek olmakla birlikte, bu durum sentezinde daha yüksek oranda nikel nitrat heksahidrat kullanılması ile açıklanmaktadır. Katalizörlerin spesifik yüzey alanları mukayese edildiğinde ise aralarında belirgin bir fark olmasa da Tablo 5.2’de görüldüğü gibi C9 katalizörü daha büyük BET yüzey alanına sahiptir.

Şekil 5.2’de C9 ve C10 kodlu katalizörlerin BM gazı kısmi oksidasyonu öncesi ve sonrası SEM görüntüleri bulunmaktadır. Katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrasına ait SEM görüntüleri arasında belirgin bir fark olmaması morfolojik yapılarının değişmemesi ile açıklanmaktadır.

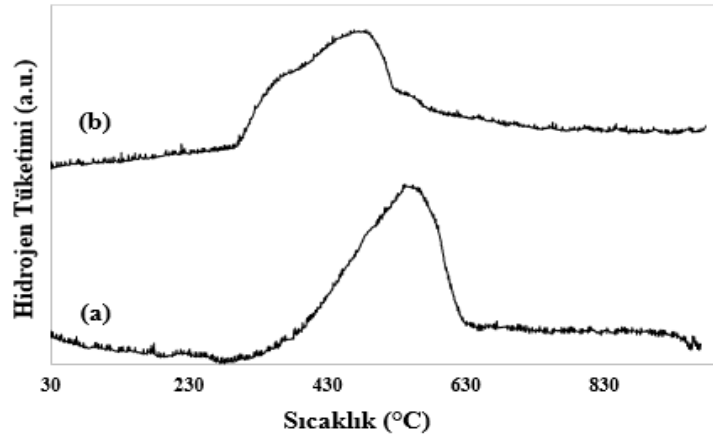


Şekil 5.1 NiO/Fe₂O₃ bileşimli katalizörlerin reaksiyon öncesi (a) C9, (b) C10 ve sonrası (a*) C9, (b*) C10 XRD grafikleri (□ Fe₃O₄, ■ FeNi₃, ◇ Fe₂NiO₄)

Şekil 5.3'te görülen, farklı NiO/Fe₂O₃ bileşimleri kullanılarak sentezlenen C9 ve C10 kodlu katalizörlerin indirgenme profilleri iç içe geçmiş iki ayrı pikten oluşmaktadır. Daha az NiO yapısına sahip olacak şekilde sentezlenen C9 katalizörüne ait indirgenme pikleri 480 ve 560 °C sıcaklıkta mevcut iken, daha yüksek NiO yapısına sahip C10 katalizörü 365 ve 496 °C gibi daha düşük sıcaklık değerlerinde belirgin piklere sahiptir. XRD analizleri ile belirlenen ve her bir katalizörün sahip olduğu Fe₂NiO₄ fazı öncelikle Fe₃O₄ ve NiO yapılarına, sıcaklık artışı ile birlikte Fe_xNi_y alaşımına indirgenerek mevcut indirgenme piklerinin oluştuğu anlaşılmaktadır [127].



Şekil 5.2 NiO/Fe₂O₃ bileşimli katalizörlerin reaksiyon öncesi (a) C9, (b) C10 ve sonrası (a*) C9, (b*) C10 20000X büyütme altında SEM görüntüleri



Şekil 5.3 Katalizörlerin sıcaklık programlı indirgenme profilleri: (a) C9 ve (b) C10

Tablo 5.3'te C6, C7, C8 ve C13 katalizörlerine ait reaksiyon öncesi ve sonrası kristal fazları belirtilmekte olup, Şekil 5.4'te bu katalizörlere ait reaksiyon sonrası XRD grafikleri gösterilmektedir. Katalizörlerin kısmi oksidasyon reaksiyonundan önce H₂ gazı varlığında indirgenmeleri sonucu reaksiyon öncesi içerdikleri demir oksit yapısının metalik Fe yapısına indirgendiği bilinmektedir. Ancak bu katalizörlerin BM gazı kısmi oksidasyonu sonrası sahip oldukları kristal fazları incelendiğinde her bir katalizörün demir oksit yapısı içerdiği görülmektedir. Buna göre kısmi oksidasyon esnasında reaktöre beslenen O₂ gazının Fe ile etkileşime girmesi sonucu redoks reaksiyonun gerçekleştiği, metalik Fe yapısının demir oksit yapısına yükseltildiği anlaşılmıştır. C13

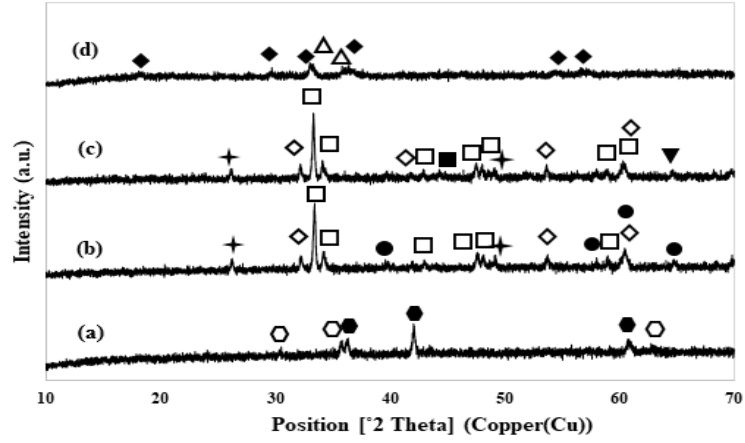
katalizörlerine ait $\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{Y}_3$ garnet fazı reaksiyon sonrası varlığını korumakta olup, C7 katalizöründe de olduğu gibi $\text{Fe}_5\text{O}_{12}\text{Y}_3$ fazına reaksiyon sonrası analizlerde rastlanmamıştır.

Tablo 5.3 Fe içeren katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası kristal fazları

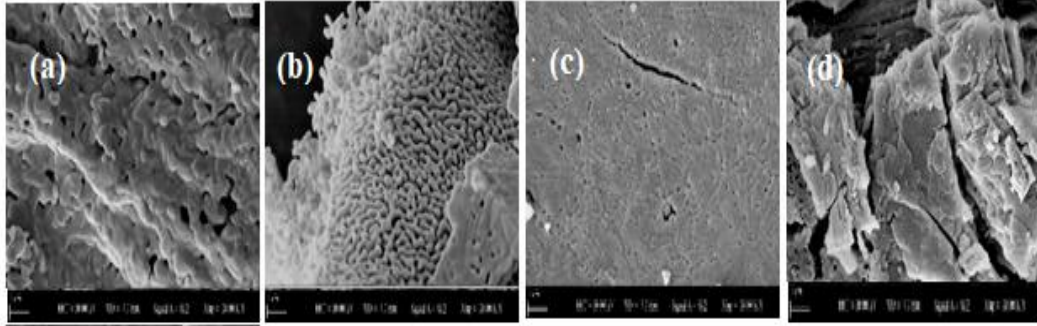
Katalizör No	Katalizör Bileşimi	Kristal fazlar (Referans kodu)	
		Reaksiyon öncesi	Reaksiyon sonrası
C6	Fe_2O_3	Fe_2O_3 (98-008-2134)	$\text{Fe}_{3,71}\text{O}_4$ (98-010-8764) $\text{FeO}_{2,963}$ (98-010-7121)
C7	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$	Fe_2O_3 (98-016-1286) Fe_3O_4 (98-008-7697) $\text{Fe}_5\text{O}_{12}\text{Y}_3$ (98-017-2134) Y_2O_3 (98-015-3500)	Fe_3O_4 (98-008-7697) CFeO_3 (98-016-2312) Y_2O_3 (98-015-3500) * SiO_2 (98-003-1088)
C8	$\text{NiO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$	Fe_2O_3 (98-008-8418) Fe_2NiO_4 (98-015-7691) Y_2O_3 (98-015-3500)	Fe_3O_4 (98-008-7697) CFeO_3 (98-016-2312) FeNi_3 (98-063-2926) Fe (98-007-6747) * SiO_2 (98-003-1088)
C13	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	Fe_2O_3 (98-020-1097) $\text{Fe}_5\text{O}_{12}\text{Y}_3$ (98-017-3997) $\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{Y}_3$ (98-017-0158) $\text{Al}_{2,666}\text{O}_{3,999}$ (98-009-9836)	Fe_2O_3 (98-001-5840) $\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{Y}_3$ (98-009-3635)

* Katalizör yatağında bulunan cam yünden kaynaklanan kristal faz

C7 ve C8 katalizörüne ait CFeO_3 kristal fazı reaksiyon esnasında oluşan karbonun demir yapısı ile etkileşime girdiğini göstermekte olup, bu katalizörlerin Şekil 5.5(b) ve Şekil 5.5(c)'de gösterilen reaksiyon sonrası SEM görüntüleri karbon yapısının oluşmadığını kanıtlamaktadır. Ayrıca tüm bu katalizörlerin morfolojik yapılarında belirgin bir değişikliğe rastlanmamıştır (Şekil 5.5).



Şekil 5.4 Fe bazlı katalizörlerin reaksiyon sonrası XRD grafikleri (a) C6, (b) C7, (c) C8 ve C13 (● $Fe_{3,71}O_4$, ○ $Fe_{1,966}O_{2,963}$, ◆ $Al_5O_{12}Y_3$, □ Fe_3O_4 , ● Y_2O_3 , ■ $FeNi_3$, ▼ Fe , ◇ $CFeO_3$, △ Fe_2O_3 , ★ SiO_2)



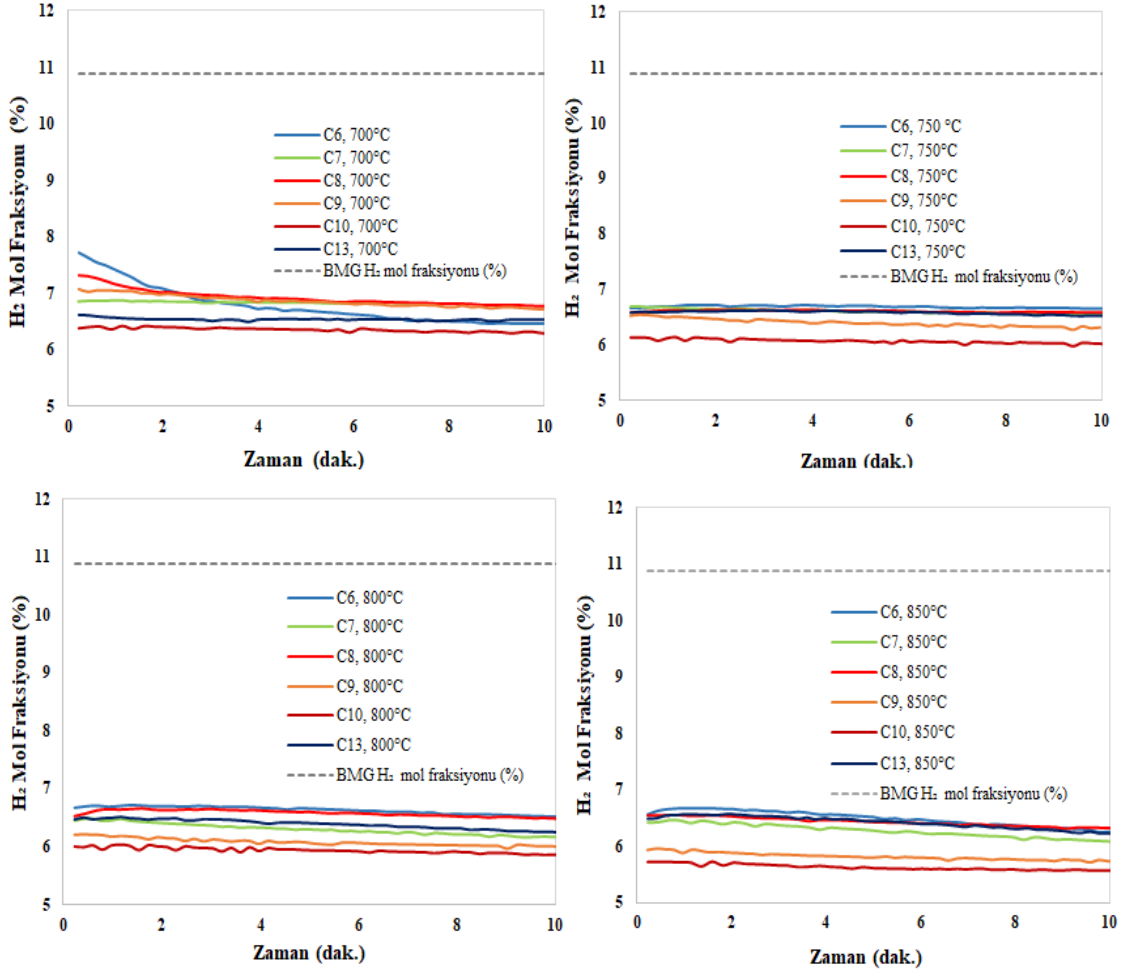
Şekil 5.5 Fe içeren katalizörlerin (a) C6, (b) C7, (c) C8 ve (d) C13 BM gazı kısmi oksidasyonu sonrası 20000X büyütme altında SEM görüntüleri

5.2 Fe İçeren Katalizörler ile Biyokütle Model Gazı Kısmi Oksidasyonu

Fe içeren katalizörler varlığında ve biyokütle model (BM) gazı akışı altında, 700-850 °C sıcaklık aralığında çıkış gazında ölçülen hidrojen mol fraksiyonunun (yüzdece) zamana bağlı değişimi Şekil 5.6'da gösterilmektedir.

Kısmi oksidasyon reaksiyonu sürecinde meydana gelen ve çıkış gazında ölçülen H_2 miktarının besleme akımındaki H_2 miktarından düşük olması Fe içeren katalizörler varlığında metanın kısmi oksidasyon reaksiyonunun dolayısıyla da hidrojen üretiminin gerçekleşmediğini göstermektedir. C6, C7 ve C13 gibi yapısında Ni içermeyen katalizörlerin 700-850 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen aktivite testleri sonucu hidrojen üretiminin sağlanamamasından dolayı katalizörün yapısına Ni metali dâhil edilmiş olup, sentezlenen C8, C9 ve C10 kodlu katalizörler kısmi oksidasyon sürecinde

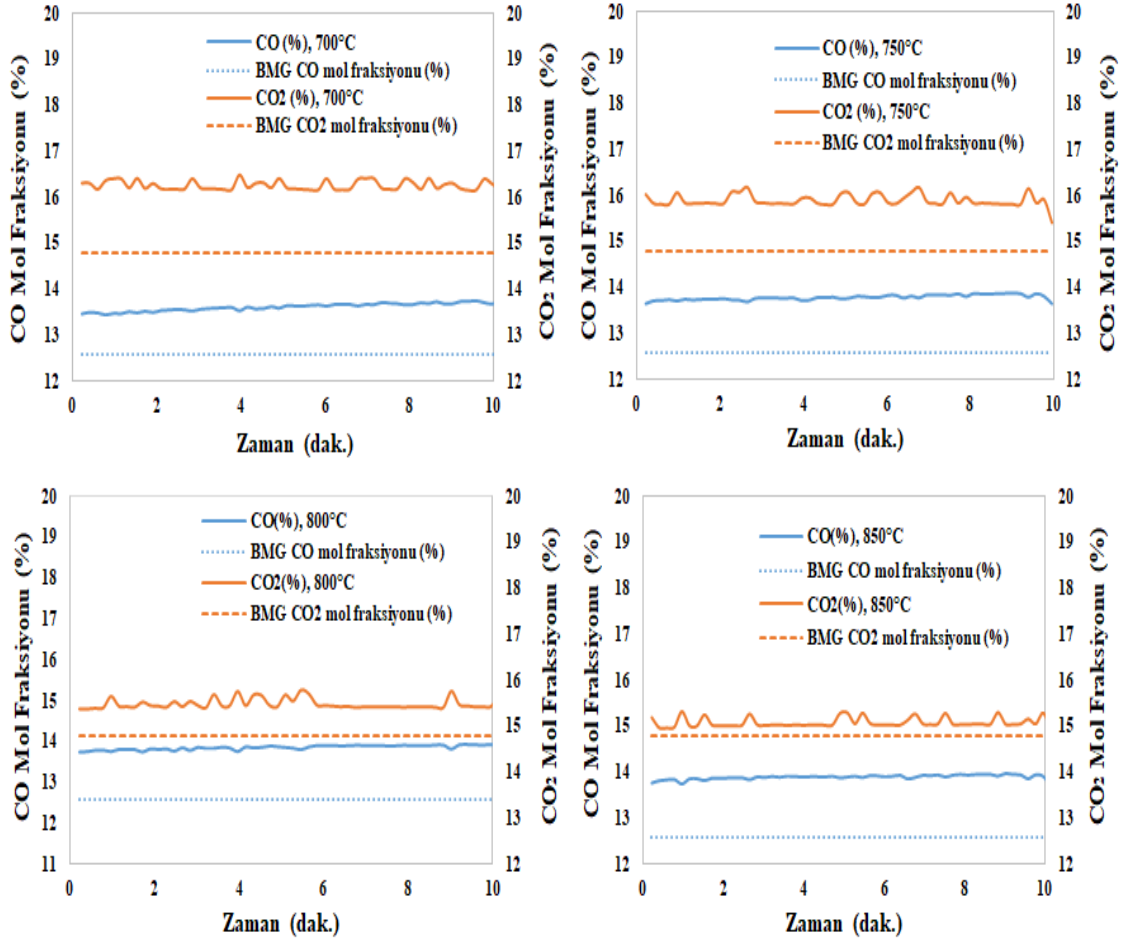
test edilmiştir. Ancak bu katalizörler varlığında da istenilen hidrojen üretimi sağlanamamıştır. Fe içeren katalizörlerin kısmi oksidasyon sürecinde olumsuz sonuç vermesinin O₂ akışı altında Fe aktif metalinin yükseltgenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir [128, 129].



Şekil 5.6 Fe içeren katalizörler varlığında, biyokütle model (BM) gazı akışı altında elde edilen hidrojen mol fraksiyonunun zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C)

Fe içeren katalizörlerin metanın kısmi oksidasyonundaki rolünü ayrıntılarıyla açıklayabilmek için Şekil 5.7’de gösterilen Fe₂O₃/Y₂O₃ yapılı C9 kodlu katalizör varlığında çıkış gazında ölçülen karbon monoksit ve karbon dioksit miktarının zamana bağlı değişimi incelenmiştir. Ayrıca Tablo 5.4’te 700 ila 850 °C sıcaklık aralığında ortalama CO ve CO₂ mol fraksiyonları belirtilmektedir. Reaksiyon öncesi BM gazında bulunan karbon monoksit ve karbon dioksit mol yüzdeleri sırasıyla % 12,57 ve % 14,78 olup, Tablo 5.4’te de görüldüğü gibi reaksiyon sürecinde bu gazlara ait mol fraksiyonlarının arttığı anlaşılmıştır. Metanın kısmi oksidasyonunda meydana gelen

paralel reaksiyonlar göz önünde bulundurulduğunda (5.1) ve (5.2) numaralı reaksiyonların bu süreçte etkin olduğu düşünülmektedir.



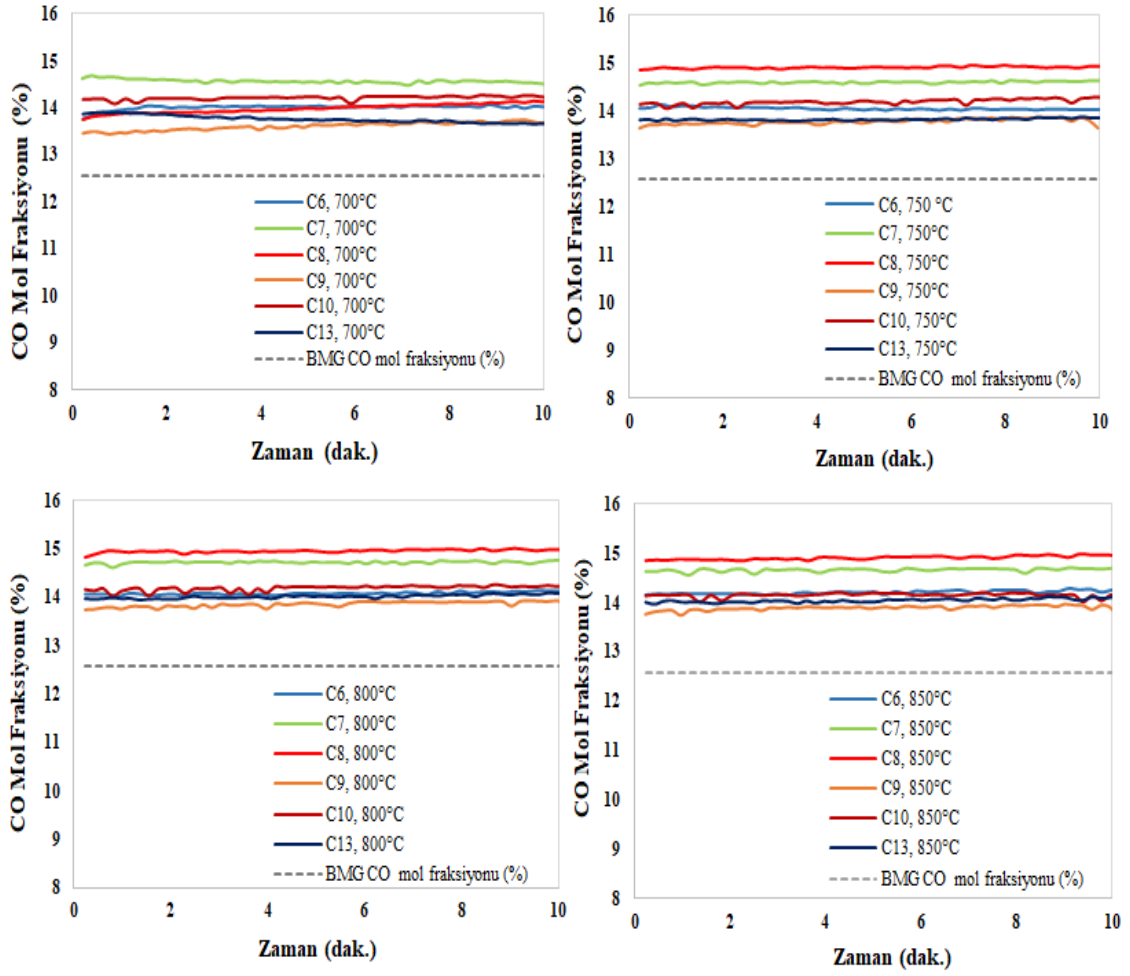
Şekil 5.7 Fe₂O₃/Y₂O₃ yapılı C9 katalizörü varlığında, biyokütle model (BM) gazı akışı altında karbon monoksit ve karbon dioksit mol fraksiyonunun zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C)

Tablo 5. 4 Fe₂O₃/Y₂O₃ yapılı C9 katalizörü varlığında, 700-850 °C sıcaklık aralığında ortalama CO ve CO₂ mol fraksiyonları

Sıcaklık (°C)	Ortalama CO mol fraksiyonu (%)	Ortalama CO ₂ mol fraksiyonu (%)
700	13,61	16,26
750	13,78	15,89
800	13,85	15,48
850	13,89	15,08

Su gaz değişimi reaksiyonu bir denge reaksiyonu olup, ekzotermik doğası gereği düşük sıcaklıklarda hidrojen üretimine katkı sağlamaktadır [130]. C9 katalizörü varlığında H₂ üretimi mümkün olmayıp, çalışılan sıcaklık değerlerinde çıkış gazında ölçülen CO ve CO₂ mol fraksiyonlarının besleme gazındaki mol oranlarından yüksek olması paralel reaksiyonlar esnasında CO ve CO₂ üretimine işaret etmektedir. Karbon dioksit gazının hidrojen ile etkileşime girerek karbon monoksit gazını oluşturması endotermik bir reaksiyon olup, sıcaklık artışı ile birlikte CO mol fraksiyonunun artması C9 katalizörü varlığında ters su gaz değişimi (5.1) reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Bu durumda Fe₂O₃ ve Fe₃O₄ kristal fazlarını içeren C9 katalizörünün indirgenmesi sonucu oluşan metalik Fe fazı ters su gaz değişimi reaksiyonunu katalizleyerek H₂ tüketimine neden olmaktadır [127, 131, 132]. Belirtildiği gibi ters su gaz değişimi reaksiyonunda CO₂ harcanmaktadır. Bu durumda çıkış gazında ölçülen CO₂ miktarının başlangıç değerinden düşük olması beklenirken aksinin söz konusu olması diğer bir paralel reaksiyonun (5.2) gerçekleştiğine işaret etmektedir. Karbon monoksitin kısmi oksidasyonu ekzotermik ve tersinmez bir reaksiyon olup, karbon dioksit oluşumuna neden olmaktadır [133]. Dolayısıyla reaksiyonun doğası gereği reaksiyon sıcaklığı arttıkça üretilen CO₂ miktarının azalması beklenmektedir. Tablo 5.4'te görüldüğü gibi artan sıcaklıkla beraber ortalama CO₂ mol fraksiyonu azalmıştır. Böylece Fe içeren bu katalizörün karbon monoksitin kısmi oksidasyon reaksiyonunu katalizlediği düşünülmektedir [133].

Şekil 5.8'de diğer Fe içeren katalizörler varlığında ve 700 ila 850 °C sıcaklık aralığında ürün gazında ölçülen CO mol fraksiyonunun zamana bağlı değişimleri görülmekte olup, çıkış gazındaki CO mol fraksiyonu besleme gazındaki değerinden yüksektir. Bu durumda C9 katalizörü için ifade edilen ters su gaz değişimi reaksiyonu etkisi bu katalizörler için de geçerlidir.



Şekil 5.8 Fe içeren katalizörler varlığında, biyokütle model (BM) gazı akışı altında karbon monoksit mol fraksiyonunun zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C)

5.3 Nikel Oksit/İttriyum Oksit (NiO/Y₂O₃) Yapılı Katalizörlerin Reaksiyon Sonrası Karakterizasyonu

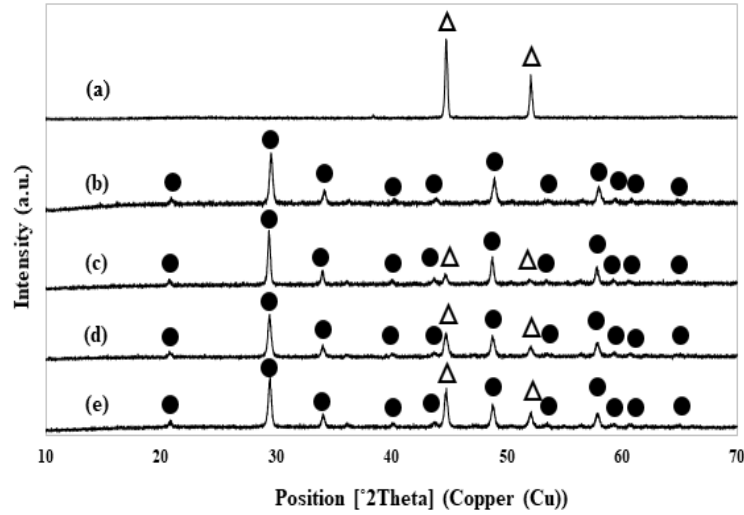
NiO/Y₂O₃ yapılı katalizörlerin reaksiyon öncesi karakteristik özellikleri Bölüm 4.1’de anlatılmış olup, bu bölümde katalizörlerin BM gazı kısmi oksidasyonu sonrası karakterizasyon analizlerine yer verilmektedir. Tablo 5.5’te bu katalizörlere ait BM gazı kısmi oksidasyonu öncesi ve sonrası sahip oldukları kristal fazları verilmekte olup, Şekil 5.9’da her bir katalizöre ait reaksiyon sonrası XRD grafikleri gösterilmektedir.

Şekil 5.9(a)’da görüldüğü gibi NiO yapılı C1 katalizörü reaksiyon sonrasında sadece metalik Ni fazına sahip olup, indirgenme işleminden sonra oluşan Ni yapısının yanında her hangi bir safsızlık tespit edilmemiştir. C2 için Bölüm 4.1’de de belirtildiği gibi indirgenmeyen Y₂O₃ metal oksit yapısında BM gazı kısmi oksidasyonu sonrasında da bir değişiklik olmamıştır. C3, C4 ve C5 katalizörleri reaksiyon sonrasında Ni ve Y₂O₃ kristal

fazlarından oluşurken, metalik Ni fazına ait pik yoğunluğu beklenildiği gibi C5 katalizörü (Şekil 5.9(e)) için en yüksek, C3 katalizörü için ise en düşük (Şekil 5.9(c)) değerdedir. Bu durum C5 katalizörünün daha yüksek Ni yapısına sahip olacak şekilde hazırlanmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 5. 5 NiO/Y₂O₃ yapıli katalizörlerin BM gazı kısmi oksidasyonu öncesi ve sonrası kristal fazları

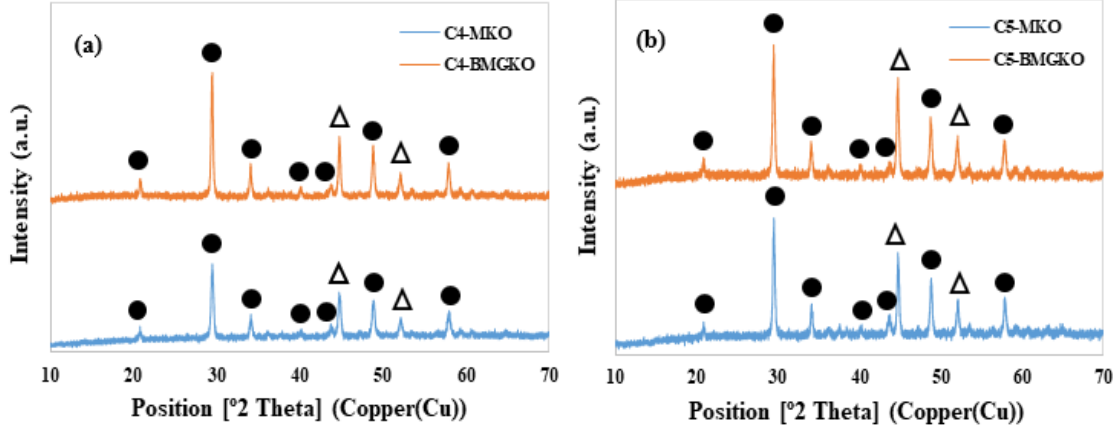
Katalizör No	NiO/Y ₂ O ₃ Mol oranı	Kristal fazlar (Referans kodu)	
		Reaksiyon öncesi	Reaksiyon sonrası
C1	1:0	NiO (98-007-6669)	Ni (98-006-4989)
C2	0:1	Y ₂ O ₃ (98-015-3500)	Y ₂ O ₃ (98-015-3500)
C3	1:1	NiO (98-007-6669) Y ₂ O ₃ (98-015-3500)	Ni (98-006-4989) Y ₂ O ₃ (98-015-3500)
C4	2,5:1	NiO (98-007-6669), Y ₂ O ₃ (98-015-3500)	Ni (98-006-4989) Y ₂ O ₃ (98-015-3500)
C5	3,5:1	NiO (98-007-6669), Y ₂ O ₃ (98-015-3500)	Ni (98-006-4989) Y ₂ O ₃ (98-015-3500)



Şekil 5.9 NiO/Y₂O₃ yapıli katalizörlerin BM gazı kısmi oksidasyonu sonrası XRD grafikleri (a) C1, (b) C2, (c) C3, (d) C4 ve (e) C5 (Δ Ni, ● Y₂O₃)

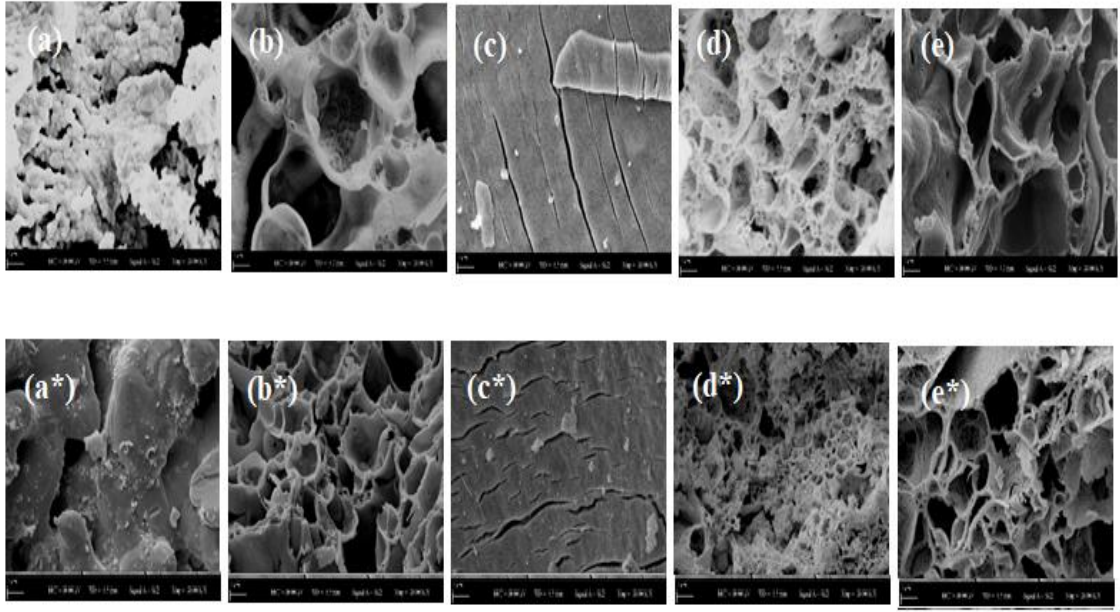
Bu katalizörler arasından seçilen C4 ve C5 katalizörleri metanın kısmi oksidasyonunda (MKO) da test edilmiş olup, reaksiyon sonrası XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 5.10'da

metan ve BM gazı kısmi oksidasyonu (BMGKO) sonrasına ait XRD grafikleri karşılaştırılmakta olup, iki reaksiyon sonrasında da aynı kristal fazlar (Ni ve Y_2O_3) mevcuttur.

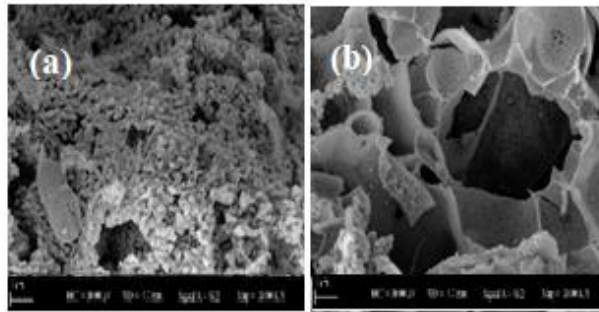


Şekil 5.10 C4 ve C5 katalizörlerinin metan ve BM gazı kısmi oksidasyonu sonrası XRD grafiklerinin karşılaştırılması (a) C4 ve (b) C5 (▲ Ni, ● Y_2O_3)

Şekil 5.11’de ise BM gazı kısmi oksidasyonu öncesi ve sonrası katalizörlerin morfolojik yapılarını gösteren 20000 büyütme altındaki SEM görüntüleri görülmektedir. Katalitik metan dekompozisyonunda da test edilen bu katalizörlerin reaksiyon öncesi morfolojik yapıları Bölüm 4.1’de detaylıca anlatılmış olup, bu bölümde reaksiyon öncesi SEM görüntülerine tekrar yer verilmesinin nedeni reaksiyon öncesi ve sonrası morfolojik yapılarının sağlıklı bir şekilde karşılaştırmak istenmesidir. Şekil 5.11’den de anlaşılacağı gibi her bir katalizörün reaksiyon öncesi ve sonrası morfolojik yapısında belirgin bir fark olmamakla birlikte, XRD analizleri ile uyumlu olarak katalizör tanecikleri üzerinde herhangi bir karbon yapısına rastlanmamıştır. C4 ve C5 katalizörlerinin metan gazı kısmi oksidasyonu sonrası SEM görüntüleri Şekil 5.12’de verilmekte olup, bu görüntüler biyokütle model gazı kısmi oksidasyonu sonrası ile benzerlik göstermektedir. Dolayısıyla metan gazı kısmi oksidasyonu sonrasında da morfolojik yapılarında belirgin bir değişiklik olmadığı söylenebilir.



Şekil 5.11 NiO/Y₂O₃ yapılı katalizörlerin BM gazı kısmi oksidasyonu öncesi (a) C1, (b) C2, (c) C3, (d) C4, (e) C5 ve sonrası (a*) C1, (b*) C2, (c*) C3, (d*) C4 ve (e*) C5 20000X büyütme altında SEM görüntüleri



Şekil 5.12 NiO/Y₂O₃ yapılı katalizörlerin metan gazı kısmi oksidasyonu sonrası (a) C4 ve (b) C5 20000X büyütme altında SEM görüntüleri

5.4 Nikel Oksit/İttriyum Oksit (NiO/Y₂O₃) Yapılı Katalizörler ile Biyokütle Model (BM) Gazı Kısmi Oksidasyonu

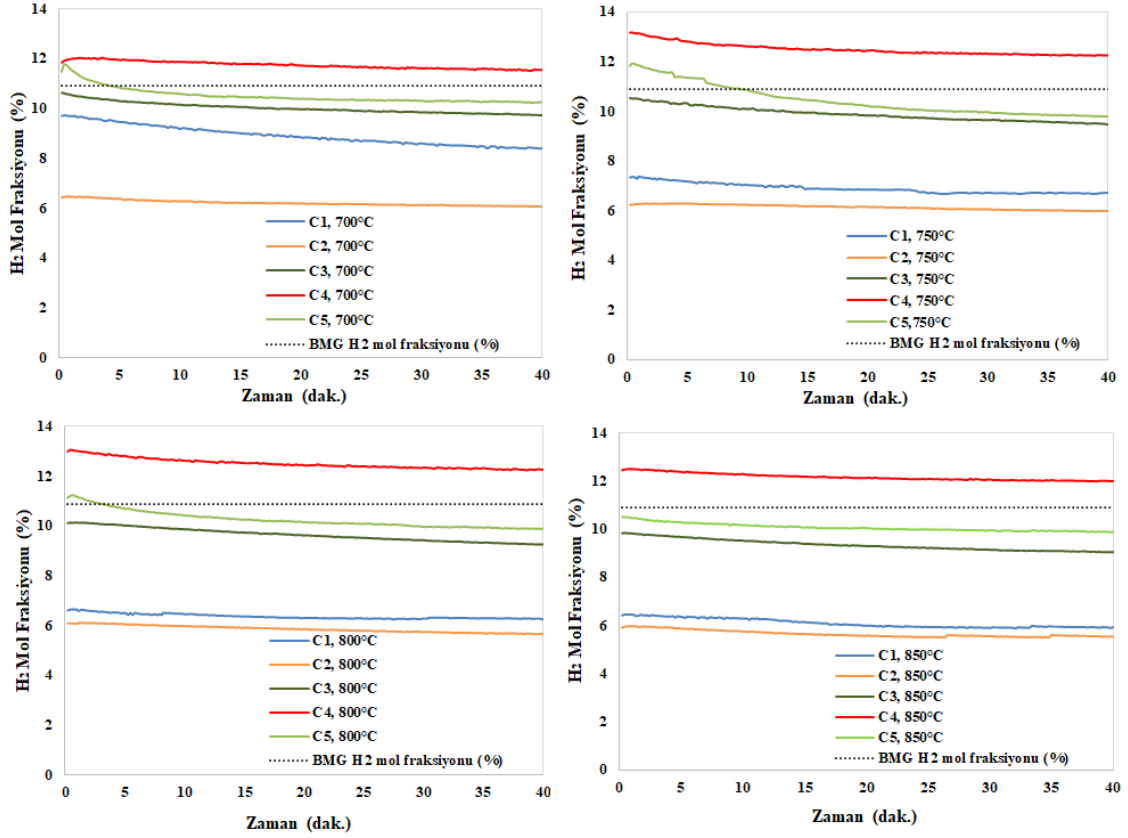
Şekil 5.13'te NiO/Y₂O₃ yapılı katalizörlere ait BM gazı kısmi oksidasyonu aktivite sonuçları görülmektedir. Reaksiyon süresince oluşan hidrojen mol fraksiyonunun zamana bağlı değişimi gözlemlenmiş olup, C4 haricindeki katalizörler varlığında çıkış gazında ölçülen H₂ miktarının BM giriş gazında mevcut olan değerinden düşük olduğu anlaşılmıştır. Tablo 5.6'da her bir katalizöre ait maksimum H₂ mol fraksiyon değerleri görülmektedir.

Tablo 5. 6 C1, C2, C3, C4 ve C5 katalizörleri varlığında, 700-850 °C sıcaklık aralığında maksimum H₂ mol fraksiyonları (%)

Katalizör kodu	Katalizör Bileşimi (Mol oranı)	Sıcaklık (°C)	Maksimum H ₂ mol fraksiyonu (%)
C1	NiO/Y ₂ O ₃ (1:0)	700	9,7
		750	7,4
		800	6,6
		850	6,4
C2	NiO/Y ₂ O ₃ (0:1)	700	6,4
		750	6,2
		800	6
		850	5,9
C3	NiO/Y ₂ O ₃ (1:1)	700	10,6
		750	10,5
		800	10,1
		850	9,8
C4	NiO/Y ₂ O ₃ (2,5:1)	700	12
		750	13
		800	13
		850	12,5
C5	NiO/Y ₂ O ₃ (3,5:1)	700	11,7
		750	11,9
		800	11,1
		850	10,5

C1 katalizörü varlığında ve 700 °C reaksiyon sıcaklığında elde edilen maksimum H₂ mol fraksiyonu % 9,7 iken 750, 800 ve 850 °C sıcaklıkta sırasıyla % 7,4, % 6,6 ve % 6,4 oranındadır. Bu durumda C1 katalizörü varlığında artan sıcaklıkla beraber katalizör aktivitesinin hidrojen tüketimi yönünde arttığı anlaşılmaktadır. Tablo 5.6'da görüldüğü gibi C2 katalizörü varlığında her bir reaksiyon sıcaklığına ait hesaplanan maksimum H₂ mol fraksiyonları birbirine yakın değerlerden oluşmaktadır. Çıkış gazında ölçülen H₂ miktarının mevcut değerinden çok düşük olması katalizörün bu süreçte hidrojen üretimine katkı sağlamadığını, ayrıca sıcaklık artışının katalizörün hidrojen seçiciliği üzerinde olumlu bir etkisinin olmadığını kanıtlamaktadır. BM gazı akışı altında C3 katalizörünün katkısı çıkış gazındaki H₂ miktarını arttıracak yönde olmasa da çıkış gazı H₂ kompozisyonu C1 ve C2 katalizörleri varlığında çıkış gazında ölçülen H₂ miktarından daha yüksektir. Sentezleri esnasında daha yüksek oranda nikel nitrat heksahidrat kullanılarak hazırlanan C4 ve C5 katalizörleri besleme gazındaki H₂ miktarından daha yüksek oranda H₂ mol fraksiyonunu sağlarken, C5 katalizörünün H₂ miktarını arttıracak yöndeki aktivitesi kısa zamanda azalmıştır. Bu katalizör varlığında ve reaksiyon

sıcaklığının 850 °C olduğu durumda reaksiyon boyunca çıkış gazında ölçülen H₂ mol fraksiyonu giriş gazındaki değerinden düşüktür. C4 katalizörü varlığında ise çalışılan her reaksiyon sıcaklığında çıkış gazındaki H₂ mol fraksiyonu besleme gazındaki mevcut değerinin üstünde seyretmiştir. 750 ve 800 °C reaksiyon sıcaklığında elde edilen maksimum H₂ mol fraksiyonu % 13 olup, 700 ve 850 °C sıcaklıkta bu oran sırasıyla %12 ve % 12,5'tir.



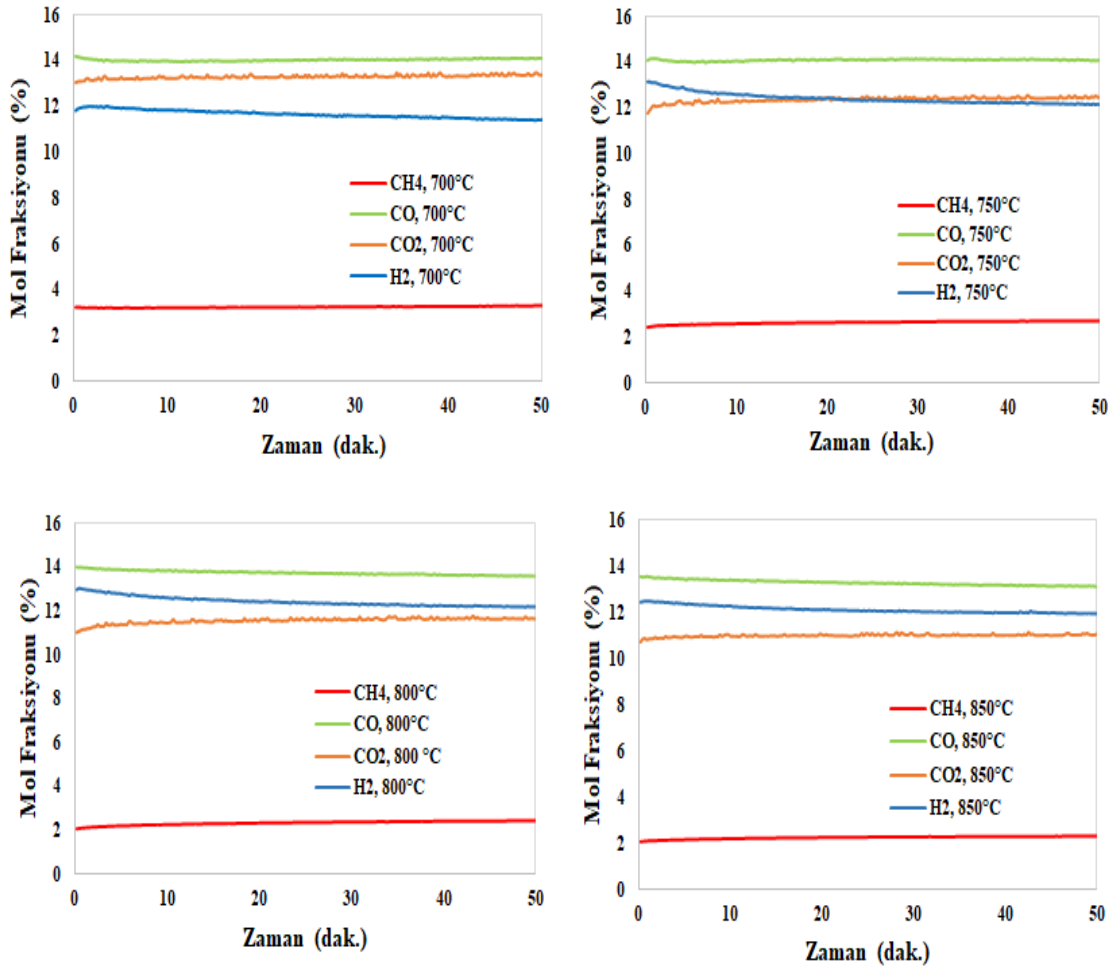
Şekil 5.13 C1, C2, C3, C4 ve C5 kodlu katalizörler varlığında, biyokütle model (BM) gazı akışı altında hidrojen mol fraksiyonunun zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C)

BM giriş gazındaki H₂ mol fraksiyonunun yaklaşık % 11 olduğu göz önünde bulundurulduğunda C4 katalizörü varlığında H₂ mol fraksiyonun yaklaşık % 2 oranında arttığı anlaşılmıştır. Bu artışın düşük oranda olmasının nedenini açıklayabilmek için farklı reaksiyon sıcaklıklarında çıkış gazındaki metan, karbon monoksit ve karbon dioksit mol fraksiyonları incelenmiş olup, bu gazlara ait mol fraksiyonlarının zamana bağlı değişim grafikleri Şekil 5.14'te gösterilmektedir. BM gazında bulunan metanın oksijenle reaksiyona girmesi (5.3) sonucu oluşan H₂, çıkış gazındaki H₂ artışını açıklamaktadır. Reaksiyon stökiyometrisi dikkate alındığında 1 mol metanın harcanması halinde 2 mol H₂ üretilmektedir. Ancak C4 katalizörü varlığında her bir reaksiyon sıcaklığında meydana gelen H₂ miktarı reaksiyon stökiyometrisine göre oluşması gereken H₂ miktarından çok

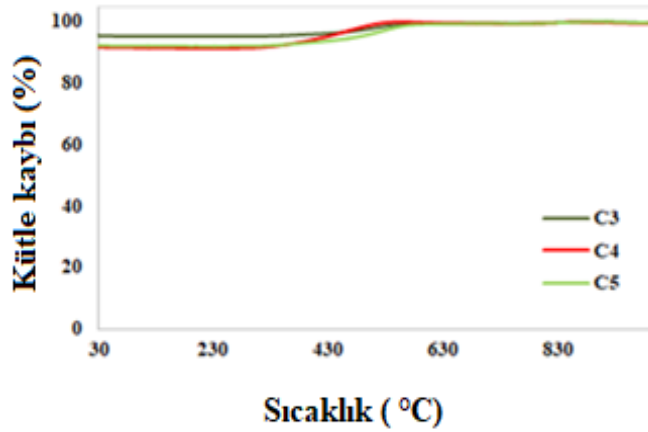
daha düşüktür. Bu durum metanın kısmi oksidasyonu ile paralel gerçekleşen yan reaksiyonların varlığına işaret etmektedir. Tablo 5.1’de belirtildiği gibi BM giriş gazındaki CO ve CO₂ mol fraksiyonları sırasıyla % 12,78 ve % 15,20’dir. Şekil 5.12’de her bir sıcaklıktaki CO₂ mol fraksiyonunun zamana bağlı değişimi incelendiğinde çıkış gazındaki CO₂ mol fraksiyonunun besleme gazındaki değerinden daha düşük bir değerde olduğu görülmektedir. Aynı zamanda artan sıcaklıkla birlikte CO₂ mol fraksiyonun da azaldığı anlaşılmıştır. 700 °C’de ölçülen maksimum CO₂ mol fraksiyonu % 13 iken 850 °C’de bu oran % 10’a düşmüştür. Bu durumda endotermik doğası gereği (5.1)’de belirtilen ters su gaz değişimi reaksiyonunun gerçekleştiği düşünülmektedir. Ters su gaz değişimi reaksiyon ürünlerinden biri olan CO miktarının sıcaklık artışı ile birlikte yükselmesi beklenirken çıkış gazındaki CO mol fraksiyonu artan sıcaklıkla beraber azalmıştır. Bu durum yüksek sıcaklıkta aktif Ni merkezlerin sinterlenmesi sonucu katalizör aktivitesindeki azalma açıklanmaktadır. Bundan dolayı metanın kısmi oksidasyonu sonucu azalan CO üretimi paralel reaksiyonlarla birlikte üretilen toplam CO miktarına etki etmekte ve azalışa neden olmaktadır.



BM gazı kısmi oksidasyonunda C1 ve C2 katalizörlerinden daha yüksek performans gösteren C3, C4 ve C5 katalizörlerine ait termogravimetrik analiz sonuçları Şekil 5.15’te görülmekte olup, sıcaklık artışı ile birlikte katalizörlerin kütlelerinde değişiklik olmadığı anlaşılmıştır. Dolayısıyla BM gazı kısmi oksidasyonu sonrası XRD ve SEM analizleri de göz önünde bulundurulduğunda bu katalizörler varlığında karbon üreten paralel bir reaksiyonun gerçekleşmediği söylenebilir.



Şekil 5.14 C4 katalizörü varlığında çıkış gazında ölçülen metan, karbon monoksit, karbon dioksit ve hidrojen mol fraksiyonlarının zamana bağlı değişimi (T=700-850°C)



Şekil 5.15 C3, C4 ve C5 kodlu katalizörlerin reaksiyon sonrası sıcaklığa bağlı kütle kayıplarının karşılaştırılması

5.4.1 Nikel Oksit/İttriyum Oksit (NiO/Y₂O₃) Yapılı Katalizörler Varlığında Metan Gazı Kısmi Oksidasyonu

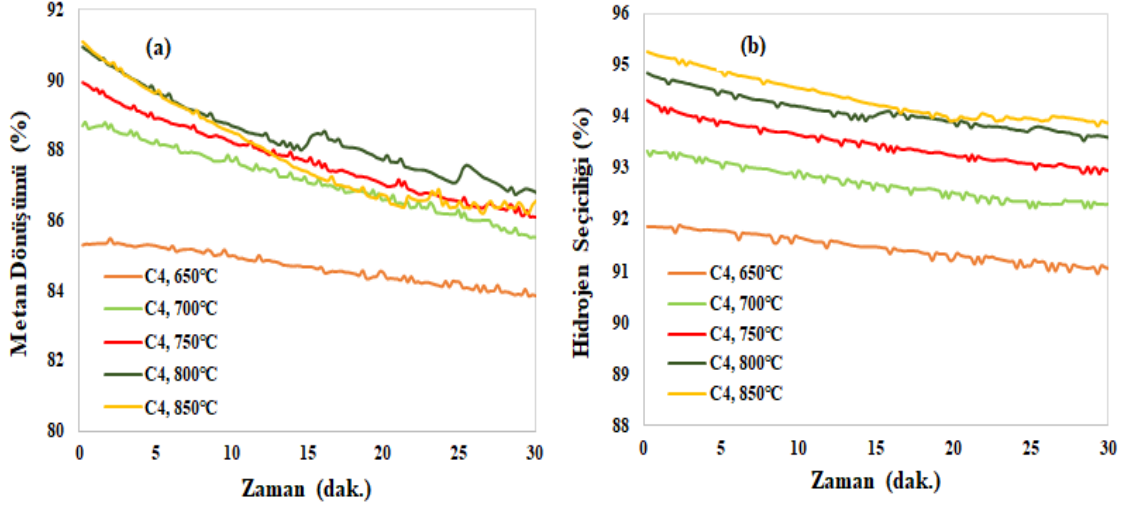
NiO/Y₂O₃ yapılı katalizörler varlığında elde edilen verilere göre katalizörün hidrojen seçiciliğini tespit etmek, besleme gazındaki H₂, CO ve CO₂ gazlarının katalizörün aktivitesi üzerindeki etkisini anlayabilmek için metan ve azot gazlarından (%6 CH₄, %94 N₂) oluşan gaz karışımı reaktöre beslenip, 650-850 °C sıcaklık aralığında C4 ve C5 kodlu katalizörlerin aktivite testleri yapılmıştır. Şekil 5.16'da C4 katalizörüne ait farklı sıcaklıklarda elde edilen metan dönüşümünün ve hidrojen seçiciliğinin zamana bağlı değişim grafikleri gösterilmektedir. Metan dönüşümleri (5.4)'te verilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır. Şekil 5.16(a)'da görüldüğü gibi sıcaklık artışı ile birlikte metan dönüşümü de artmış olup, 850 °C'de % 91 oranında maksimum metan dönüşümü sağlanmıştır. Diğer sıcaklıklardaki metan dönüşümleri değerlendirildiğinde 650 °C'de elde edilen metan dönüşümünün 700 ile 850 °C arasındaki dönüşüm değerlerinden belirgin bir şekilde daha düşük olduğu anlaşılmıştır. Katalizörün H₂ seçiciliği ve sıcaklık arasında da benzer bir korelasyondan bahsedilebilir. H₂ seçiciliği (5.5) eşitliği yardımıyla hesaplanmış olup, 650 °C'de hesaplanan yaklaşık % 92 oranındaki H₂ seçiciliğinin sıcaklıkla birlikte arttığı görülmüştür (Şekil 5.16(b)).

$$X_{CH_4} (\%) = \left(\frac{CH_{4,Giren} - CH_{4,\Çıkan}}{CH_{4,Giren}} \right) \times 100 \quad (5.4)$$

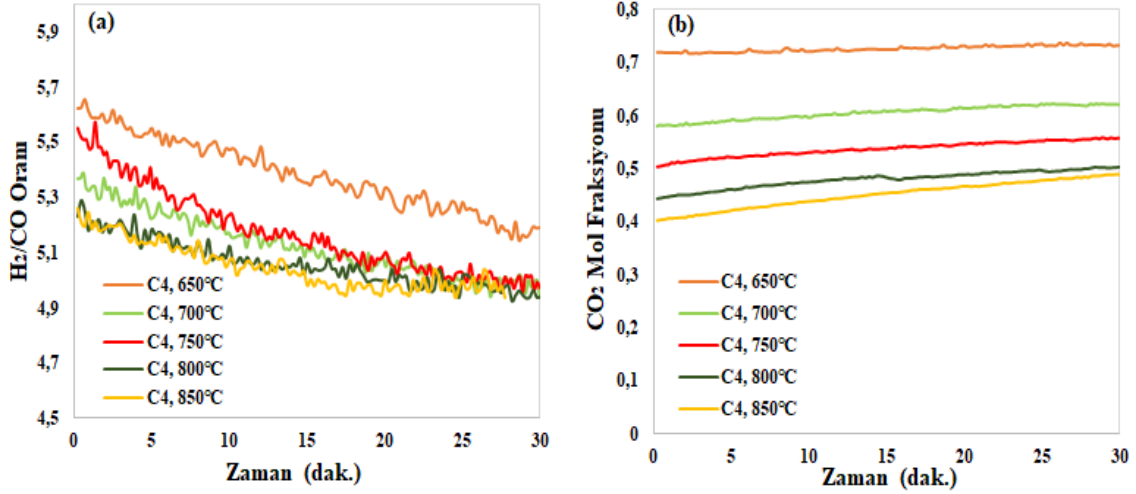
$$S_{H_2} (\%) = \left(\frac{H_{2,\Çıkan}}{H_{2,\Çıkan} + CO_{2,\Çıkan}} \right) \times 100 \quad (5.5)$$

Metan kısmi oksidasyonu reaksiyonunda (5.3) oluşan sentez gazı stökiyometrisine göre H₂/CO oranının 2 olması beklenmektedir. Her bir reaksiyon sıcaklığı için hesaplanan H₂/CO oranının zamana bağlı değişimi Şekil 5.17(a)'da görülmekte olup, bu oranın 2'den büyük olması metanın kısmi oksidasyonu reaksiyonu yanında hidrojen üretimine katkı sağlayacak bir yan reaksiyonun gerçekleştiği anlamına gelmektedir. Sıcaklığın artması ile birlikte H₂/CO oranının azalması gerçekleşen bu yan reaksiyonun ekzotermik bir reaksiyon olduğunu göstermekle birlikte, Şekil 5.17(b)'de görüldüğü gibi reaksiyon sıcaklığının artması ile azalan CO₂ mol fraksiyonu bu reaksiyonun (5.6)'da belirtilen ekzotermik su gaz değişimi reaksiyonu olduğuna işaret etmektedir [134].





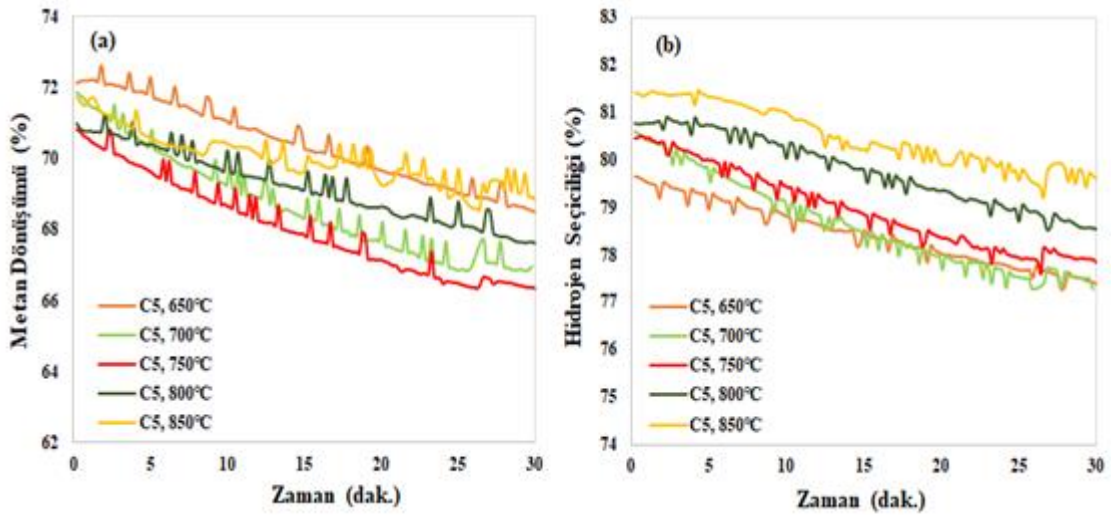
Şekil 5.16 C4 katalizörü varlığında zamana bağlı (a) metan dönüşümü ve (b) hidrojen seçiciliği (T=650-850 °C)



Şekil 5.17 C4 katalizörü varlığında (a) H₂/CO oranının ve (b) CO₂ mol fraksiyonun zamana bağlı değişimi (T=650-850 °C)

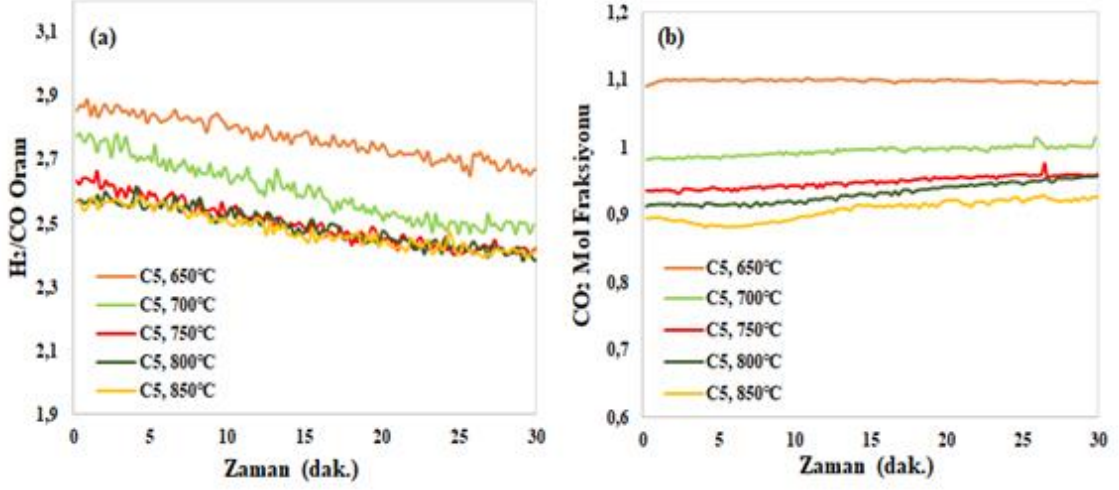
C5 katalizörü varlığında elde edilen metan dönüşümü değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 5.18(a)'da gösterilmekte olup, en büyük orandaki metan dönüşümü yaklaşık % 76 oranında 850 °C sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Metan dönüşümünün en düşük olduğu değerlerin 650 °C sıcaklıkta olması beklenirken, C5 katalizörü varlığında en düşük metan dönüşümü trendi 750 °C'de gözlenmiştir. Şekil 5.18(b)'de her bir reaksiyon sıcaklığı için hesaplanan H₂ seçiciliğinin zamana bağlı değişimi belirtilmekte olup, 650'deki % 79,6 oranındaki H₂ seçiciliğinin 850 °C'de % 81,4'e yükseldiği anlaşılmıştır. Şekil 5.19(a)'da H₂/CO oranlarının zamana bağlı değişimi görülmekte olup, 650 °C'deki H₂/CO oranı diğer reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen H₂/CO oranlarından yüksektir. C4 katalizörü varlığında olduğu gibi her bir reaksiyon sıcaklığı için hesaplanan H₂/CO

oranı 2'den büyük olup, sıcaklık artışı ile birlikte bu oran azalmıştır. Bu durumda C5 katalizörü varlığında da ekzotermik su gaz değişimi (5.6) reaksiyonun meydana gelmiştir. Sıcaklık artışı ile birlikte azalan CO₂ mol fraksiyonu (Şekil 5.19(b)) bu yaklaşımı desteklemektedir. Ayrıca C4 katalizöründen farklı olarak 650-750 °C aralığında sıcaklık artışı ile birlikte metan dönüşüm değerleri azalmıştır. Sıcaklık artışı Ni taneciklerini sinterleyerek, katalizörün kısmi metan oksidasyonundaki aktivitesinin azalmasına neden olmuştur. 750 °C ile mukayese edildiğinde ise 800 ve 850 °C'de daha yüksek metan dönüşüm eğiliminin ancak düşük H₂/CO oranının gözlenmesi metanın tam yanma reaksiyonunun (5.7) yan reaksiyon olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

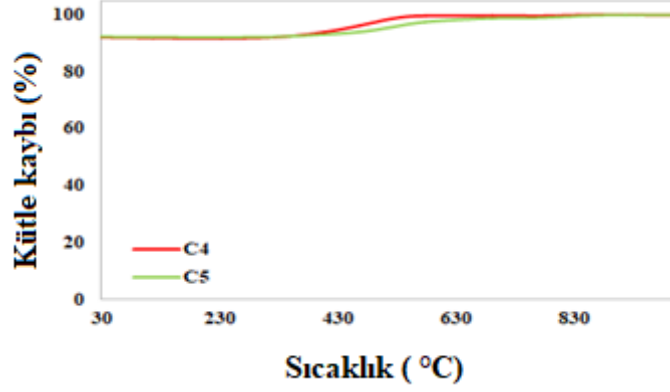


Şekil 5.18 C5 katalizörü varlığında zamana bağlı (a) metan dönüşümü ve (b) hidrojen seçiciliği (T=650-850 °C)

Gerek C4 gerekse C5 katalizörü varlığında metanın kısmi oksidasyonu reaksiyonunda karbon oluşumuna rastlanmamıştır. Şekil 5.20'de gösterilen termogravimetrik analiz sonuçları incelendiğinde sıcaklık artışı ile birlikte kütle kaybının meydana gelmemesi bu yaklaşımı doğrulamaktadır. Metanın kısmi reaksiyonu sonrası katalizörlerin yapısında karbon fazının bulunmaması, ayrıca SEM görüntülerinde karbon filamentlerine rastlanmaması TG analizi sonuçlarını desteklemekte olup, reaksiyon mekanizmasına karbon üreten bir paralel reaksiyonun dâhil olmadığını göstermektedir.



Şekil 5.19 C5 katalizörü varlığında (a) H₂/CO oranının ve (b) CO₂ mol fraksiyonun zamana bağlı değişimi (T=650-850 °C)



Şekil 5.20 C4 ve C5 kodlu katalizörlerin reaksiyon sonrası sıcaklığa bağlı kütle kayıplarının karşılaştırılması

5.5 Nikel Oksit/Halosit Yapılı Katalizörlerin Karakterizasyonu

C16 ve C17 kodlu katalizörlerin XRD analizleri ile sahip oldukları kristal fazları tespit edilmiş olup, Tablo 5.7’de reaksiyon öncesi ve sonrası kristal yapıları belirtilmektedir. Bu katalizörler metan ve biyokütle gazı kısmi oksidasyonu süreçleri olmak üzere iki farklı reaksiyonda test edilmiş olup, her bir reaksiyon sonrası kristal faz analizleri yapılmıştır. Dolayısıyla Tablo 5.7’de reaksiyon sonrası kristal yapıları iki farklı satırda ayrıca belirtilmektedir.

Halosit $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ mineral yapısında olup, 1000 °C gibi yüksek kalsinasyon sıcaklığında bu yapının bozulup SiO_2 ve Al_2O_3 gibi kristal yapılarının oluştuğu tespit edilmiştir [135, 136]. İki katalizör de reaksiyon öncesi aynı kristal fazlara sahip olup, Şekil 5.21’de görüldüğü gibi $2\theta = 37^\circ, 43^\circ$ ve 63° açı değerlerinde NiO fazına ait pikler

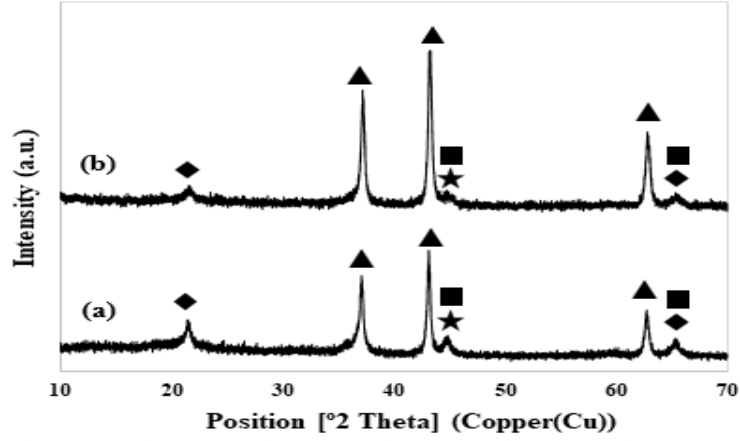
arasında belirgin bir yoğunluk farkı vardır. C17 katalizörü daha yüksek oranda NiO yapısına sahip olacak şekilde hazırlandığı için bu katalizöre ait NiO pikleri beklenildiği gibi daha yüksek yoğunluktadır. Ayrıca her bir katalizörde $2\theta = 44^\circ$ ve 65° açılı değerlerinde (5.8)'de belirtilen eşitliğe göre oluşan $\text{Ni}_2\text{O}_4\text{Si}$ spinel fazına ait pikler görülmekte olup, C17'de bu fazın daha amorf yapıda olduğu görülmektedir [137].



Katalizörlerin reaksiyon öncesi spesifik yüzey alanları Tablo 5.7'de belirtilmekte olup, C16 katalizörünün küçük bir farkla C17 katalizöründen daha yüksek BET yüzey alanına sahip olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca bu katalizörler NiO/Y₂O₃ yapılı C4 ve C5 kodlu katalizörlerine göre daha yüksek yüzey alanına sahiptir.

Tablo 5. 7 NiO/Halosit yapılı katalizörlerin kristal fazları, reaksiyon öncesi spesifik yüzey alanları (BET)

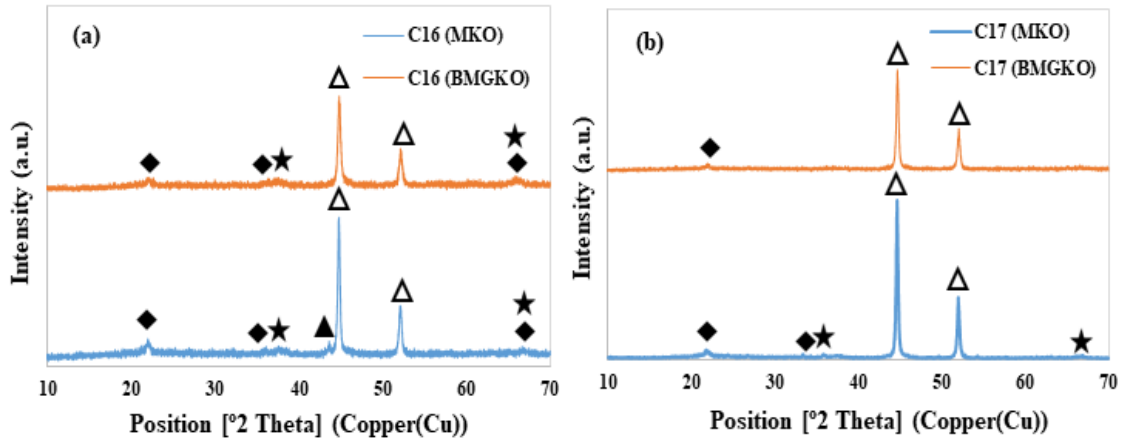
Katalizör No	Kristal fazlar (Referans kodu)		BET (m ² /g)
	Reaksiyon öncesi	Reaksiyon sonrası	
C16	NiO (98-002-4014) SiO ₂ (98-016-2616) Al _{2,666} O _{3,999} (98-009-5302) Ni ₂ O ₄ Si (98-004-0998)	MKO	Ni (98-005-3809) SiO ₂ (98-016-2615) NiO (98-002-4018) Al _{2,666} O _{3,999} (98-009-9836)
		BMGKO	Ni (98-005-3809) SiO ₂ (98-015-3886) Al _{2,666} O _{3,999} (98-009-9836)
C17	NiO (98-006-1318) SiO ₂ (98-016-2616) Al _{2,666} O _{3,999} (98-004-0994) Ni ₂ O ₄ Si (98-009-9836)	MKO	Ni (98-005-2265) SiO ₂ (98-015-3886)
		BMGKO	Ni (98-005-2265) SiO ₂ (98-015-3886) Al _{2,666} O _{3,999} (98-009-9836)



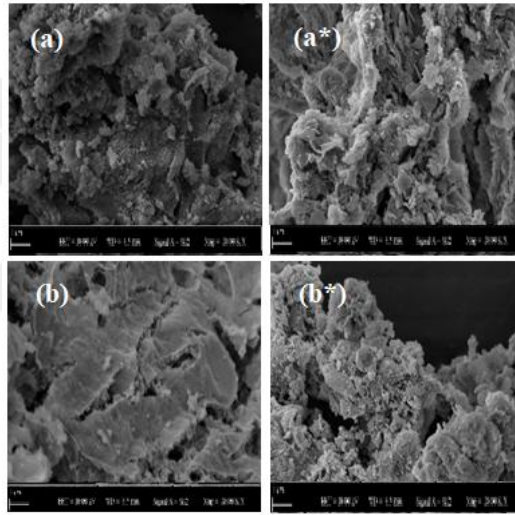
Şekil 5.21 NiO/Halosit yapıları katalizörlerin reaksiyon öncesi XRD grafikleri (a) C16 ve (b) C17 (▲ NiO, ■ Ni₂O₄Si, ◆ SiO₂, ★ Al_{2,666}O_{3,999})

BM gazı kısmi oksidasyonu sonrası C16 ve C17 katalizörlerinin kristal fazları incelendiğinde ise her bir katalizör için Ni²⁺ iyonik yapısının Ni⁰ metalik yapısına indirgeniği görülmektedir (Şekil 5.22(a) ve Şekil 5.22(b)). SiO₂ kristal fazı hem C16 ve hem de C17 katalizörlerinin XRD analizlerinde net bir şekilde görülürken, BM gazı kısmi oksidasyonu sonrasında Al_{2,666}O_{3,999} yapısı C17 katalizörü için (Şekil 5.22(b)) tespit edilememiştir. Bu durumun halosit mineralinin yüksek sıcaklıkta bozunması sonucu oluşan alüminanın amorf yapıda olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. C16 katalizörüne ait Al_{2,666}O_{3,999} fazına ait pikler incelendiğinde, keskin piklerin oluşmaması amorf alümina yapısına işaret etmektedir. Aynı zamanda alümina ve Ni fazına ait piklerin birbirine yakın 2θ değerlerinde (2θ = 44°-45°) görülmesi, yoğunluğu fazla olan Ni pikinin alümina pikini baskıladığını düşündürmektedir. Dolayısıyla C17 katalizöründe C16 katalizörüne göre daha yüksek oranda Ni yapısının bulunması alümina pikinin tespit edilmesine engel olduğu kanısı oluşmuştur.

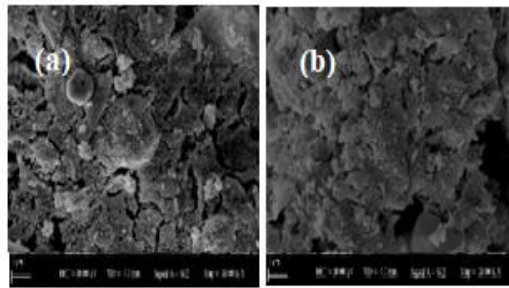
C16 ve C17 katalizörlerinin Şekil 5.23'te bulunan SEM görüntüleri incelendiğinde ise katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası morfolojik yapılarının benzer olduğu anlaşılmıştır. Aglomere taneciklerden oluşan bu katalizörlerin yüzeyinde reaksiyon sonrasında karbon partiküllerine rastlanmamıştır. Şekil 5.24'te bu katalizörlerin metan gazı kısmi oksidasyonu sonrası SEM görüntüleri yer almakta olup, katalizörlerin morfolojik yapıları BM gazı kısmi oksidasyonu sonrası SEM görüntüleri ile benzerlik göstermektedir.



Şekil 5.22 C16 ve C17 katalizörlerinin metan ve BM gazı kısmi oksidasyonu sonrası XRD grafiklerinin karşılaştırılması (a) C16 ve (b) C17 (Δ Ni, \blacktriangle NiO, \blacklozenge SiO₂, \star Al_{2,666}O_{3,999})



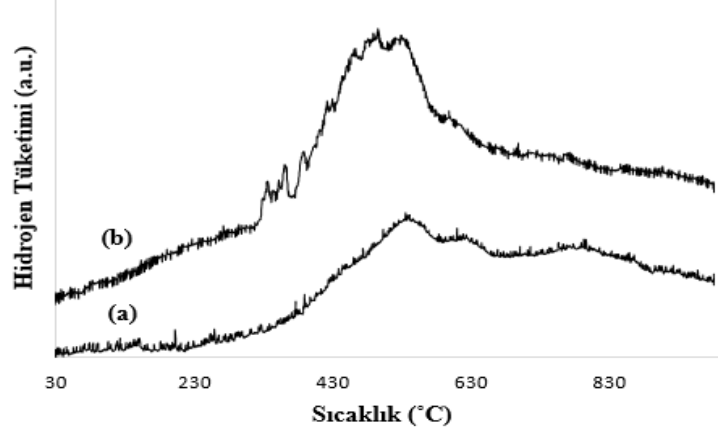
Şekil 5.23 NiO/halosit yapıları katalizörlerin BM gazı kısmi oksidasyonu öncesi (a) C16, (b) C17 ve sonrası (a*) C16, (b*) C17 20000X büyütme altında SEM görüntüleri



Şekil 5.24 NiO/halosit yapıları katalizörlerin metan gazı kısmi oksidasyonu sonrası (a) C16 ve (b) C17 20000X büyütme altında SEM görüntüleri

Şekil 5.25'te C16 ve C17 katalizörlerinin indirgenme profilleri gösterilmekte olup, sırasıyla 540 ve 497 °C'de görülen pikler katalizörde bulunan NiO oksit yapısına aittir.

Bu sıcaklık değerlerinde Ni^{2+} iyonu metalik Ni^0 yapısına indirgenmiştir. C17 katalizörüne ait indirgenme pikinin daha yüksek bir genliğe sahip olmasının nedeni XRD analizlerinde de görüldüğü gibi daha fazla oranda NiO fazına sahip olmasıdır.



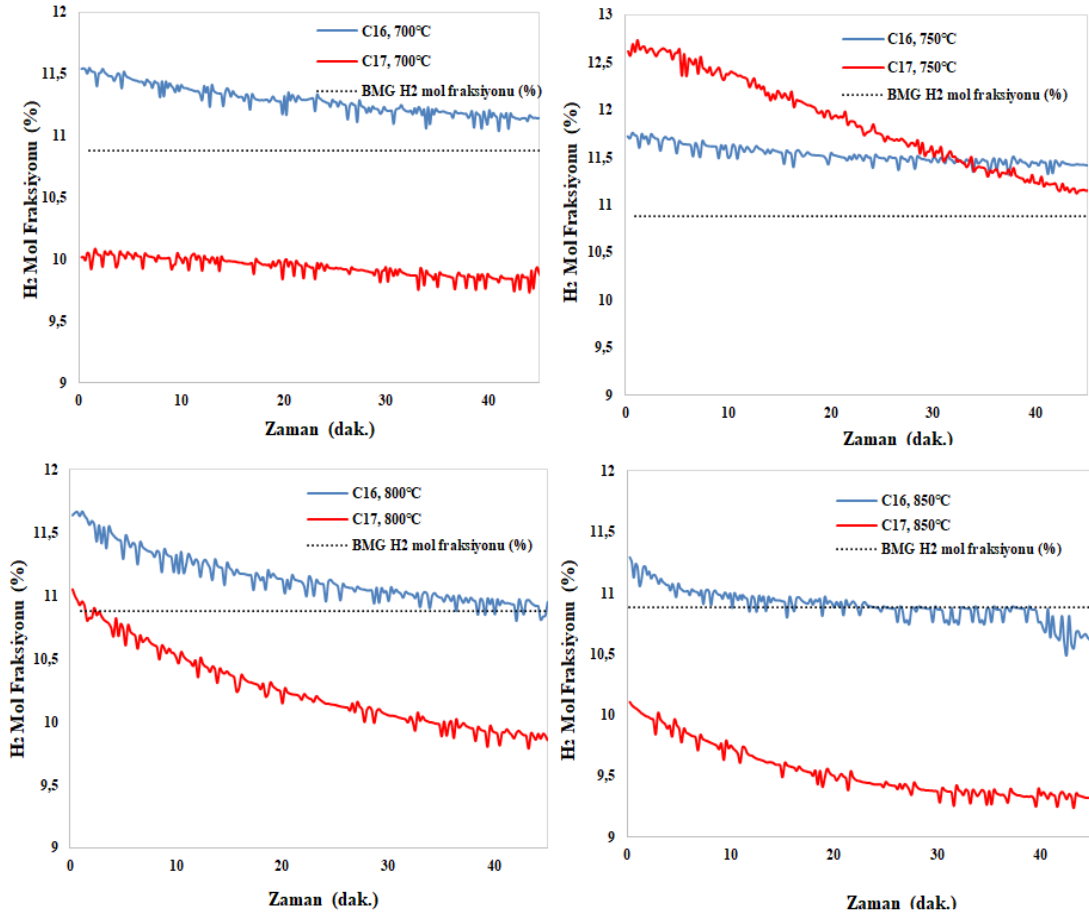
Şekil 5.25 Katalizörlerin sıcaklık programlı indirgenme profilleri: (a) C16 ve (b) C17

5.6 Nikel Oksit/Halosit Yapılı Katalizörler ile Biyokütle Model (BM) Gazı Kısmi Oksidasyonu

Bölüm 5.3'te anlatıldığı gibi sadece NiO yapısından oluşan C1 katalizörü varlığında BM gazı kısmi oksidasyonu ($T=700-850$ °C) sürecinde çıkış gazında ölçülen H_2 miktarı besleme gazında mevcut olan değerinden düşük olmakla birlikte katalizör sıcaklık artışıyla birlikte aktivitesini kaybetmiştir. Dolayısıyla NiO metal oksit yapısını halosit minerali üzerine kaplayarak daha yüksek aktiviteye ve dayanıklılığa sahip katalizörlerin üretilmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda sağlıklı bir karşılaştırma yapılması adına C16 ve C17 kodlu NiO/halosit katalizörlerinin sentezinde kullanılan nikel nitrat heksahidrat miktarı C4 ve C5 katalizörleri sentezinde kullanılan nikel nitrat heksahidrat miktarı ile eşdeğerdir.

Şekil 5.26'da C16 ve C17 katalizörleri kullanılarak BM gazı kısmi oksidasyonu ürün gazında ölçülen H_2 gazı mol fraksiyonunun zamana bağlı değişimi görülmektedir. Katalizörlerin hidrojen üretimine katkıları incelendiğinde C16 katalizörünün C17 katalizörüne göre daha iyi bir performans gösterdiği anlaşılmıştır. C16 katalizörü varlığında 700, 750 ve 800 °C reaksiyon sıcaklıklarında ölçülen H_2 mol fraksiyonu besleme gazındaki değerinden yüksektir. Bu katalizörün çalıştığı optimum sıcaklık 750 °C olmakla beraber, çıkış gazında ölçülen maksimum H_2 mol fraksiyonu % 11,7'dir. C17 katalizörü ise sadece 750 °C sıcaklıkta besleme gazındaki mevcut değerinden yüksek

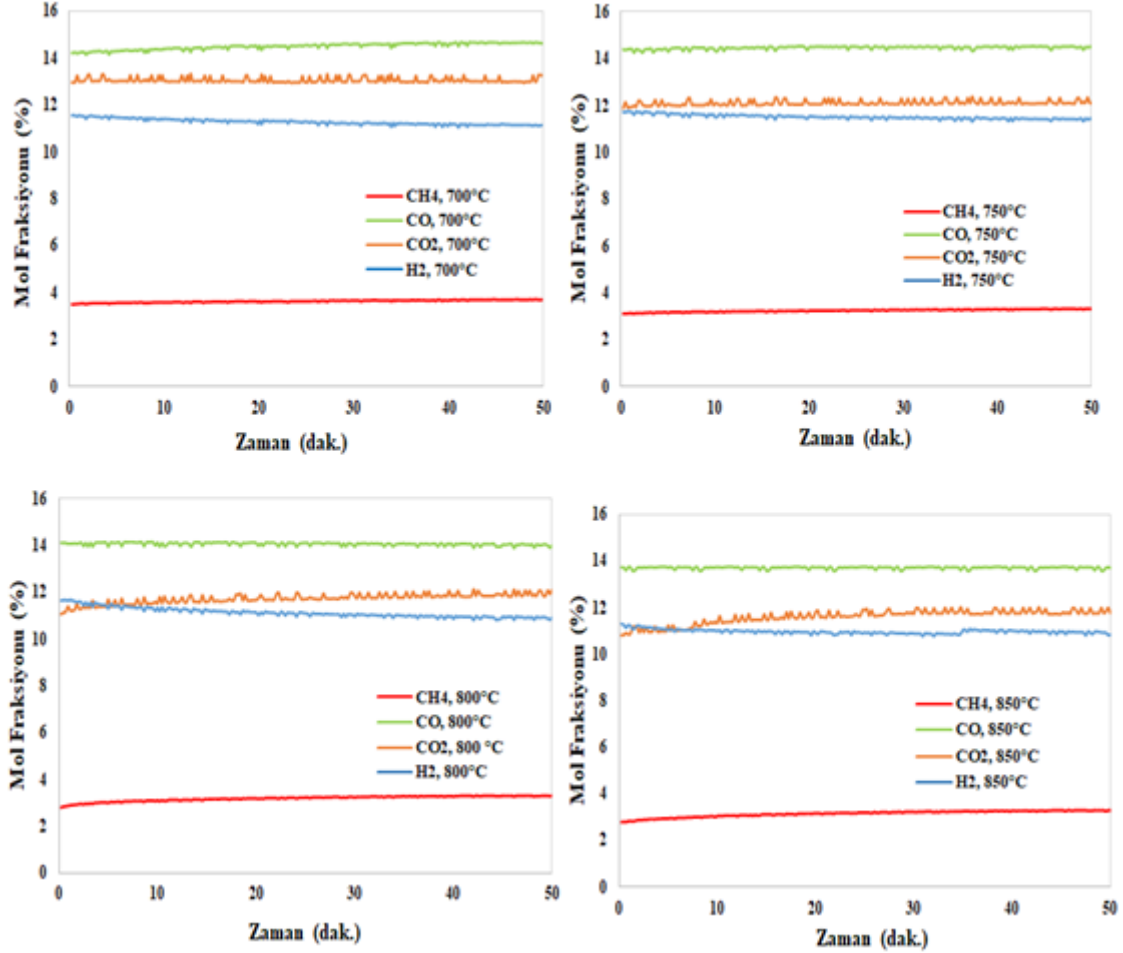
miktarda H₂ üretimini sağlayıp, aktivitesi C16 katalizörüne göre çok daha kısa sürede azalmıştır.



Şekil 5.26 C16 ve C17 katalizörleri varlığında, biyokütle model (BM) gazı akışı altında hidrojen mol fraksiyonunun zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C)

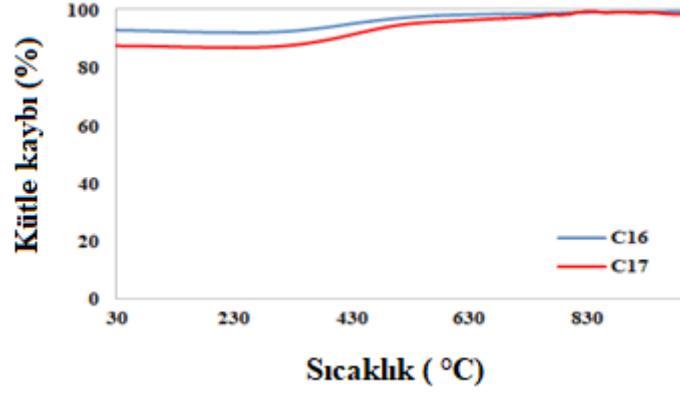
Şekil 5.27’de C16 katalizörü varlığında, 700 ila 850 °C sıcaklık aralığında çıkış gazında ölçülen metan, karbon monoksit, karbon dioksit ve hidrojen gazlarının mol fraksiyonlarının zamana bağlı değişimi görülmektedir. Metan gazına ait grafik eğrilerinden de anlaşılacağı gibi sıcaklık artışı ile çıkış gazında ölçülen CH₄ mol fraksiyonu azalmıştır. 700, 750, 800 ve 850 °C sıcaklık değerlerinde ölçülen en düşük CH₄ mol fraksiyonu sırasıyla % 3,5, % 3, % 2,8 ve % 2,7 oranındadır. Bu durum metan dönüşümünün sıcaklıkla birlikte arttığını göstermektedir. NiO/Y₂O₃ yapıları katalizörler varlığında olduğu gibi sıcaklığın artmasıyla birlikte azalan CO₂ mol fraksiyonu endotermik ters su gaz değişimi reaksiyonunun (5.1) etkin olduğunu göstermektedir. Ters su gaz değişimi reaksiyonu sonucunda CO gazı açığa çıkmaktadır. Ancak her bir reaksiyon sıcaklığında çıkış gazında ölçülen CO mol fraksiyonunun birbirlerine yakın

oranlardan oluşması, sıcaklık artışı ile birlikte katalizörün CH₄ kısmi oksidasyondaki aktivitesinin azaldığına işaret etmektedir. Dolayısıyla kısmi oksidasyon reaksiyonunda üretilen CO miktarı azalırken, ters su gaz değişimi reaksiyonu ile üretilen CO miktarının artması farklı reaksiyon sıcaklıklarında birbirine yakın CO mol fraksiyonunun nedenini açıklamaktadır.



Şekil 5.27 C16 katalizörü varlığında çıkış gazında ölçülen metan, karbon monoksit, karbon dioksit ve hidrojen mol fraksiyonlarının zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C)

Şekil 5.28'de gösterilen C16 ve C17 katalizörlerinin TG analizi sonuçlarına göre katalizörlerin kütlelerinde bir düşüşün olmaması BM gazı kısmi oksidasyonu sonrası katalizör taneciklerinin üzerinde karbon oluşumunun gerçekleşmediğini göstermektedir. Gerek XRD gerekse SEM analizleri ile elde edilen bulgular bu sonucu desteklemektedir.

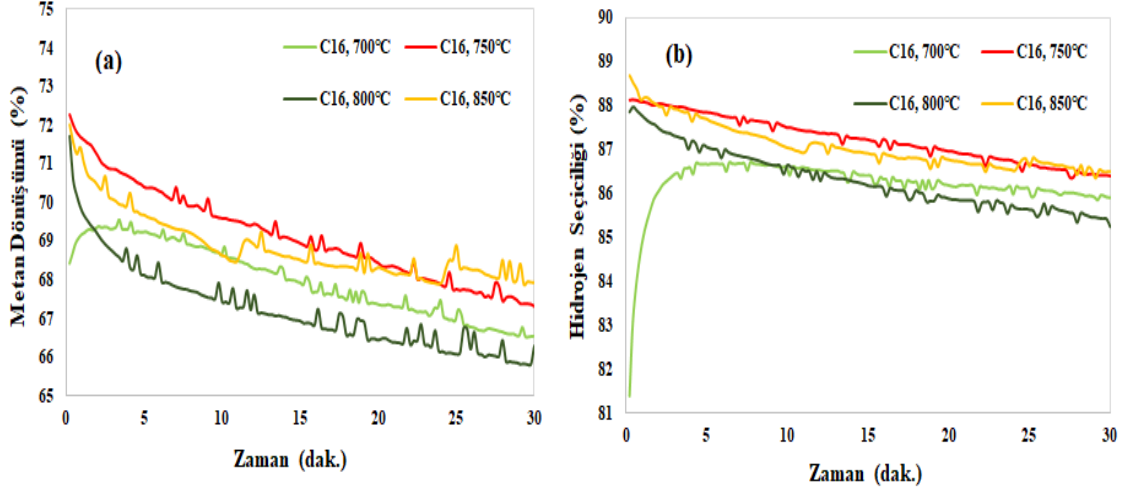


Şekil 5.28 C16 ve C17 kodlu katalizörlerin BM gazı kısmi oksidasyonu sonrası sıcaklığa bağlı kütle kayıplarının karşılaştırılması

5.6.1 Nikel Oksit/Halosit Yapılı Katalizörler Varlığında Metan Gazı Kısmi Oksidasyonu

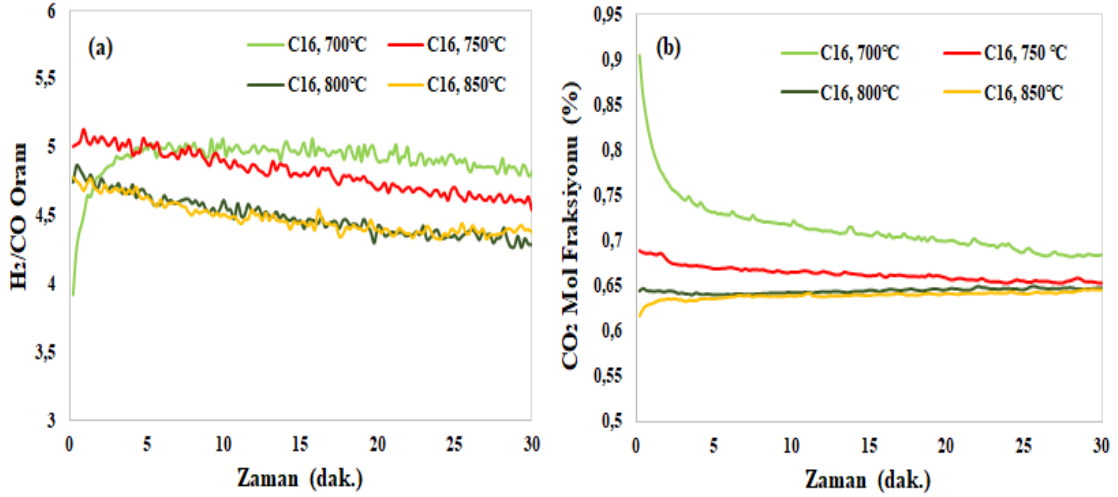
NiO/Y₂O₃ katalizörlerinin BM gazı akışı altındaki performans testlerinde de görüldüğü gibi C16 ve C17 kodlu NiO/halosit yapısındaki katalizörler ile yapılan BM gazı kısmi oksidasyonunda besleme gazında bulunan CO ve H₂ gazları reaksiyon dengesine etki etmekte olup, katalizörün H₂ üretimine katkısını ve H₂ seçiciliğinin değerlendirilmesini güçleştirmektedir. Bu nedenle C16 ve C17 katalizörleri de metanın kısmi oksidasyonu sürecinde test edilmiştir. Şekil 5.29'da C16 katalizörüne ait farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen metan dönüşümlerinin ve hidrojen seçiciliğinin zamana bağlı değişimleri görülmektedir.

Şekil 5.29(a)'da görüldüğü gibi en yüksek metan dönüşümleri 750 ve 850 °C sıcaklıkta sağlanmış olup, 800 °C'de en düşük metan dönüşüm eğilimi gözlenmiştir. 850 °C'de sağlanan % 71,5 oranındaki maksimum metan dönüşümü diğer sıcaklıklara göre daha kısa zamanda azalmış olup, bir süre sonra 750°C'deki dönüşüm değerlerinin altında kalmıştır. Bu sebeple C16 katalizörü varlığında en yüksek metan dönüşümü eğilimi 750 °C'de gözlenmiş olup, bu sıcaklıkta sağlanan maksimum metan dönüşümü % 72,2 değerindedir. Şekil 5.29(b)'den anlaşılacağı gibi katalizöre ait H₂ seçiciliği 750 °C'de en yüksek değerlere sahip olup, 850 °C'de küçük bir farkla benzer bir eğilim gözlenmiştir.



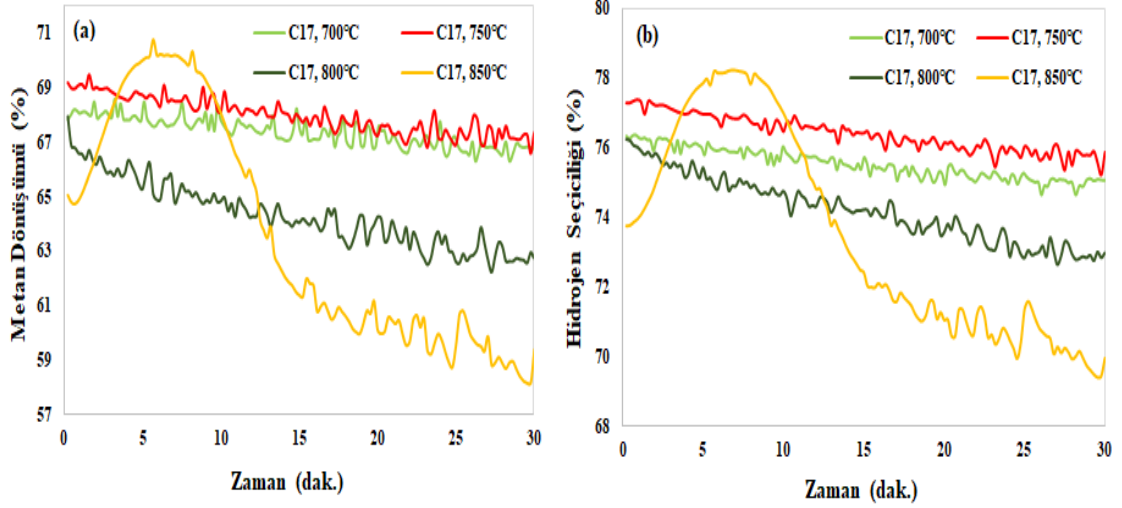
Şekil 5.29 C16 katalizörü varlığında (a) metan dönüşümünün ve (b) hidrojen seçiciliğinin zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C)

C16 katalizörü varlığında gerçekleşen reaksiyonun mekanizmasını açıklayabilmek için Şekil 5.30'da gösterilen farklı sıcaklıklardaki H_2/CO oranının ve CO_2 mol fraksiyonun zamana bağlı değişimlerinden faydalanılmıştır. Şekil 5.30(a)'da görüldüğü gibi kısmi oksidasyon reaksiyonuna göre teorik H_2/CO stokiyometrisinin üzerinde seyreden H_2/CO oranı NiO/Y_2O_3 yapıli katalizörlerin varlığında olduğu gibi paralel reaksiyonların gerçekleştiğine işaret etmektedir. Artan sıcaklıkla birlikte azalan CO_2 mol fraksiyonu (Şekil 5.30(b)) ekzotermik su gaz değişimi reaksiyonun (5.6) meydana geldiğini gösterirken, H_2/CO oranındaki ve CO_2 mol fraksiyonundaki sıcaklığa bağlı değişim bu yaklaşımı doğrulamaktadır. 700 °C sıcaklıkta H_2/CO oranı en büyük değerine sahip olup, bu sıcaklıkta çıkış gazında ölçülen CO_2 mol fraksiyonu diğer reaksiyon sıcaklıklarında ölçülen değerlerden çok daha yüksektir. Su gaz değişimi reaksiyonu neticesinde CO_2 ve H_2 üretimi göz önünde bulundurulduğunda, 700 °C'de daha yüksek performansta su gaz değişimi reaksiyonu gerçekleşmiş bulunmaktadır. Bu reaksiyonun ekzotermik doğası gereği sıcaklık artışı ile birlikte CO_2 ve H_2 üretimi azalır, bu durum daha düşük değerde H_2/CO oranına ve CO_2 mol fraksiyonuna neden olmuştur.



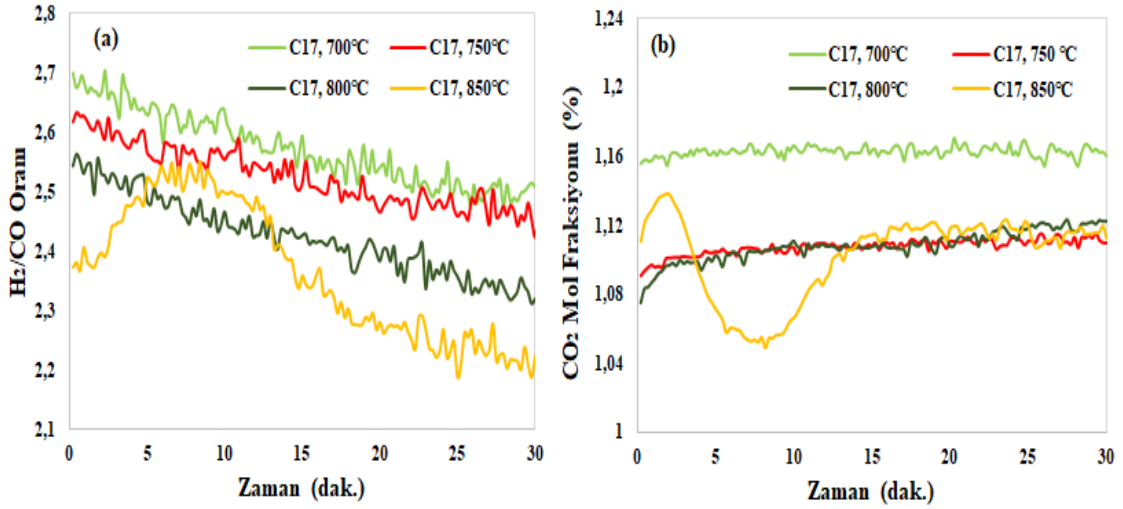
Şekil 5.30 C16 katalizörü varlığında (a) H₂/CO oranının ve (b) CO₂ mol fraksiyonunun zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C)

Metanın kısmi oksidasyonunda C17 katalizörü kullanıldığı zaman elde edilen metan dönüşümünün ve hesaplanan H₂ seçiciliğinin zamana bağlı değişimleri Şekil 5.31’de gösterilmektedir. C16 katalizörüne göre daha küçük metan dönüşümlerinin sağlandığı C17 katalizörü 700, 750, 800 ve 850 °C’de sırasıyla % 68, % 69, % 68 ve % 70 maksimum metan dönüşümleri elde edilmiştir. 850 °C en yüksek metan dönüşümünün gerçekleştiği sıcaklık gibi görülürken dönüşüm değerleri yaklaşık 15 dak. içinde % 60’ın altına düşmüştür. Reaksiyon sıcaklığının 800 °C olduğu koşulda da benzer bir durum söz konusu olup, bu durumda bu katalizör varlığında yüksek metan dönüşümü için 700 ve 750 °C reaksiyon sıcaklığının daha uygun olduğu söylenebilir. H₂ seçiciliği ve sıcaklık arasında benzer bir korelasyon mevcut olup, 750 °C’de % 77 değerinde maksimum H₂ seçiciliği elde edilmiştir. Aynı zamanda bu sıcaklıkta reaksiyon süresi boyunca H₂ seçiciliğinde belirgin bir azalma olmamıştır. 700 °C’de maksimum H₂ seçiciliği % 76 oranında olup, sabit bir trend görülmektedir. Metan dönüşümünde olduğu gibi 800 ve 850 °C’de sırasıyla % 76 ve % 78 olan maksimum H₂ seçiciliği reaksiyon esnasında hızla azalmıştır. Öyle ki 850 °C’de H₂ seçiciliği % 69 değerine düşmüştür.



Şekil 5.31 C17 katalizörü varlığında (a) metan dönüşümünün ve (b) hidrojen seçiciliğinin zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C)

Metan dönüşümü ve H₂ seçiciliğinin sıcaklıkla olan değişimini açıklayabilmek için Şekil 5.32’de gösterilen H₂/CO oranının ve CO₂ mol fraksiyonun zamana bağlı değişiminden yararlanılmıştır. C16 katalizörü varlığında olduğu gibi her sıcaklık için hesaplanan H₂/CO oranı metanın kısmi oksidasyonu reaksiyonu temel alındığında olması gereken değerden yüksek olduğu için paralel reaksiyonların gerçekleştiği söylenebilir. Ancak C16 katalizörü için hesaplanan maksimum H₂/CO oranı 5 değerindeyken (750 °C), bu oran C17 katalizörü için maksimum 2,7’dir (Şekil 5.32(a)). Bu durum C16 katalizörü ile mukayese edildiğinde C17 katalizörü varlığında mevcut paralel reaksiyon etkisinin daha düşük olduğunu göstermektedir. Artan sıcaklıkla birlikte H₂/CO oranının azalması üretilen H₂ miktarının da azaldığını gösterirken, sıcaklık artışı ile birlikte CO₂ mol fraksiyonunun azalması C16 katalizörü varlığında olduğu gibi ekzotermik su gaz değişimi reaksiyonunun (5.6) gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. C17 katalizörü varlığında maksimum H₂/CO oranının ve CO₂ mol fraksiyonunun 700 °C’de gözlenmesi, su gaz değişimi reaksiyonunun en etkin olduğu sıcaklığın 700 °C olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.32 C17 katalizörü varlığında (a) H₂/CO oranının ve (b) CO₂ mol fraksiyonunun zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C)

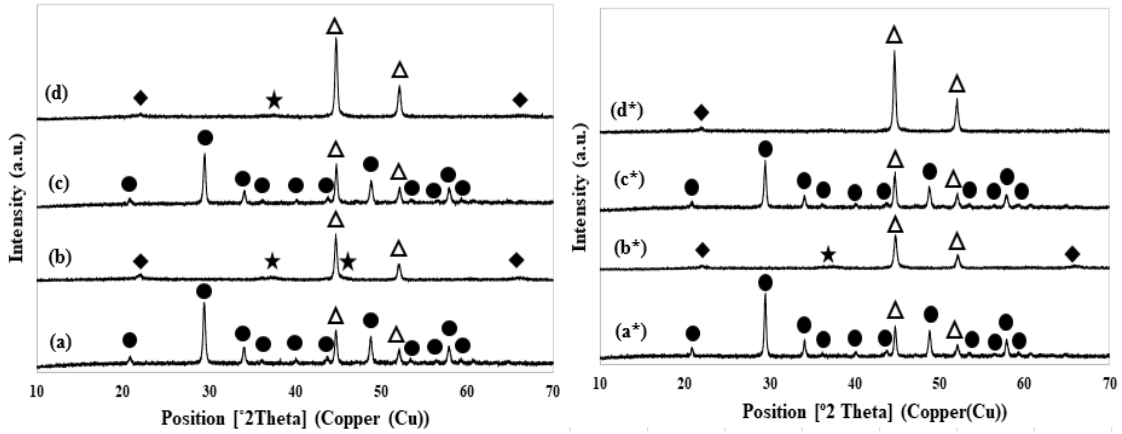
5.7 Nikel Oksit/İttriyum Oksit (NiO/Y₂O₃) ve Nikel Oksit /Halosit Yapılı Katalizörlerin Biyokütle Model-1 (BM-1) Gazı Kısmi Oksidasyonunu Sonrası Karakterizasyonu

Biyokütle model (BM) gazı kısmi oksidasyonunda kullanılan Ni bazlı katalizörler arasında en yüksek performansı gösteren NiO/Y₂O₃ yapılı C4 ve C5, NiO/halosit yapılı C16 ve C17 kodlu katalizörler H₂ içermeyen biyokütle model-1 (BM-1) gazı kısmi oksidasyonu sürecinde, T= 700-850 °C sıcaklık aralığında test edilmiştir. Tablo 5.8’de bu katalizörlerin BM-1 gaz akışı altında reaksiyon sonrası tespit edilen kristal fazları belirtilmekte olup, Şekil 5.33’te BM ve BM-1 kısmi oksidasyonu sonrası XRD grafikleri karşılaştırılmaktadır.

Her bir katalizör için BM ve BM-1 gazı kısmi oksidasyonu sonrası o katalizöre ait kristal fazlar arasında belirgin bir fark bulunmamaktadır. C16, C4 katalizörleri ile C17, C5 katalizörü ile eş değer miktarda NiO yapısına sahip olacak şekilde hazırlanmış olup, indirgenme reaksiyonu sonrasında meydana gelen metalik Ni kristal fazı her iki reaksiyon sonrasında XRD grafiklerinde görülmektedir. C4 ve C5 katalizörlerindeki Y₂O₃ yapısı reaksiyon sonrasında bir değişiklik göstermezken, Al₂Si₂O₅(OH)₄.2H₂O halosit mineralinin Bölüm 5.5’te anlatıldığı gibi yüksek sıcaklıkta SiO₂ ve Al_{2,666}O_{3,999} yapılarına dönüştüğü görülmüştür.

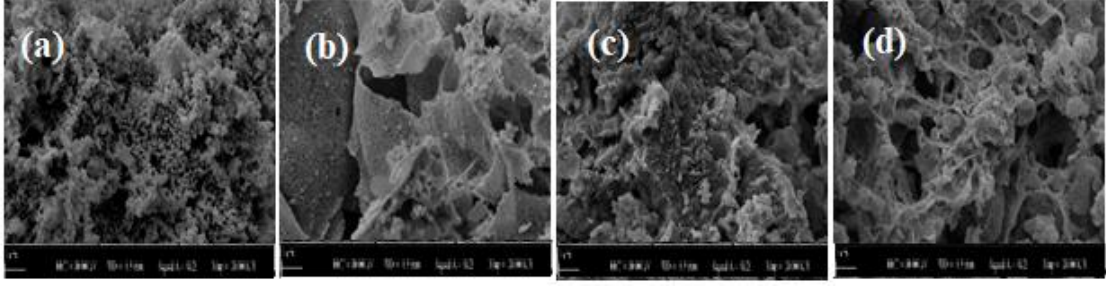
Tablo 5. 8 NiO/Y₂O₃ ve NiO/halosit yapıları katalizörlerin BM-1 gazı kısmi oksidasyonu sonrası kristal fazları

Katalizör No	Katalizör Bileşimi	BM-1 gazı kısmi oksidasyonu sonrası kristal fazları (Referans kodu)
C4	NiO/Y ₂ O ₃	Ni (98-005-3809) Y ₂ O ₃ (98-015-3500)
C5	NiO/Y ₂ O ₃	Ni (98-005-3809) Y ₂ O ₃ (98-015-3500)
C16	NiO/Halosit	Ni (98-005-3809) SiO ₂ (98-015-3886) Al _{2,666} O _{3,999} (98-009-9836)
C17	NiO/Halosit	Ni (98-005-2265) SiO ₂ (98-015-3886) Al _{2,666} O _{3,999} (98-009-9836)



Şekil 5.33 NiO/Y₂O₃ ve NiO/halosit yapıları katalizörlerin biyokütle model (BM-1) gazı (a) C4, (b) C16, (c) C5, (d) C17 ve biyokütle model (BM) gazı (a*) C4, (b*) C16, (c*) C5 ve (d*) C17 kısmi oksidasyonu sonrası XRD grafiklerinin karşılaştırılması (Δ Ni, ● Y₂O₃, ◆ SiO₂, ★ Al_{2,666}O_{3,999})

BM-1 gazı kısmi oksidasyonu sonrası C4, C5, C16 ve C17 kodlu katalizörlere ait SEM görüntüleri Şekil 5.34'te görülmektedir. Reaksiyon öncesinde aglomere taneciklerden oluşan bu katalizörlerin reaksiyon sonrasında morfolojik yapılarında bir değişiklik olmadığı anlaşılmıştır. Ayrıca tanecik yüzeylerinde filament karbon yapısına ait belirtiler görülmemiştir.

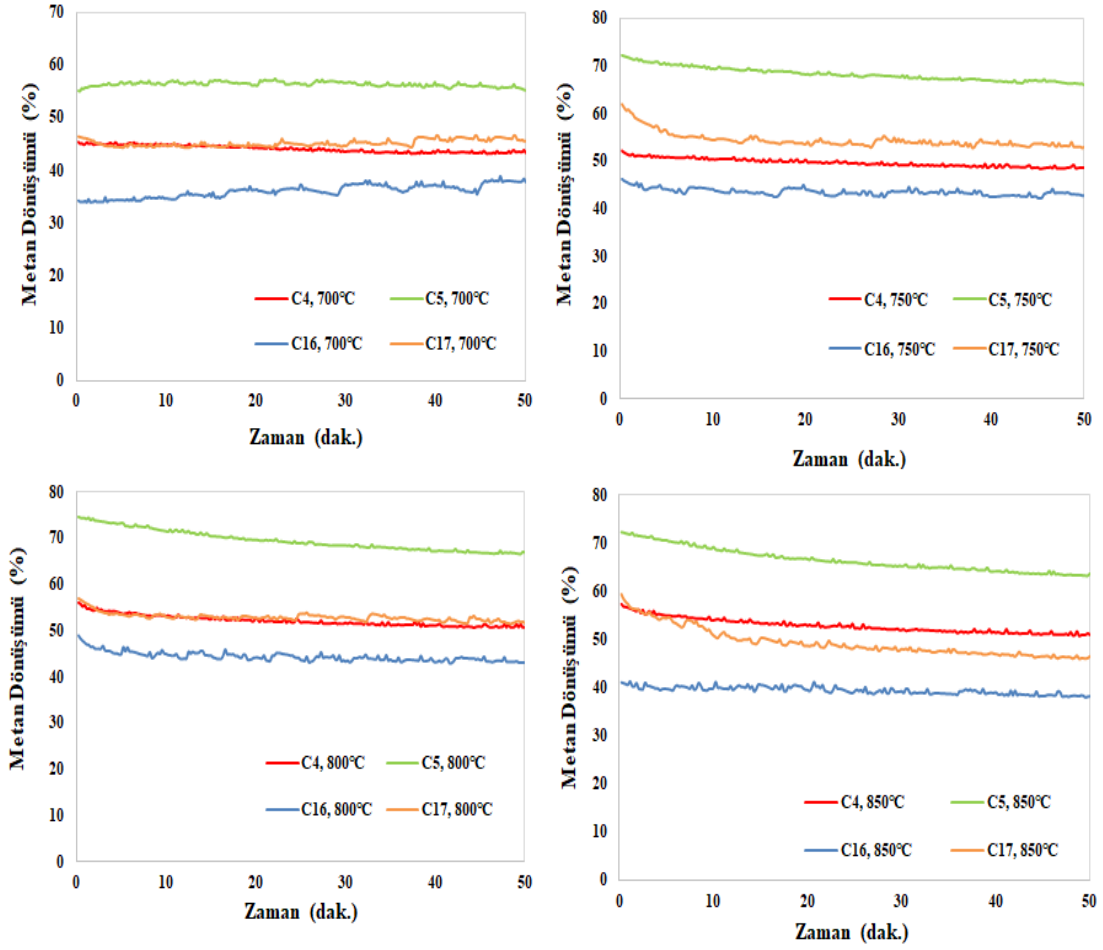


Şekil 5.34 NiO/Y₂O₃ ve NiO/halosit yapıları katalizörlerin BM-1 gazı kısmi oksidasyonu sonrası (a) C4, (b) C5, (c) C16 ve (d) C17 20000X büyütme altında SEM görüntüleri

5.8 Nikel Oksit/İttriyum Oksit (NiO/Y₂O₃) ve Nikel Oksit /Halosit Yapılı Katalizörler Varlığında Biyokütle Model-1 (BM-1) Gazı Kısmi Oksidasyonu

Biyokütle model (BM) gazı kısmi oksidasyonunda kullanılan C4, C5, C16 ve C17 katalizörlerinin H₂ içermeyen biyokütle model-1 (BM-1) gazı kısmi oksidasyonu sürecinde ve T= 700-850 °C sıcaklık aralığında sağladıkları metan dönüşümlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 5.35'te gösterilmektedir.

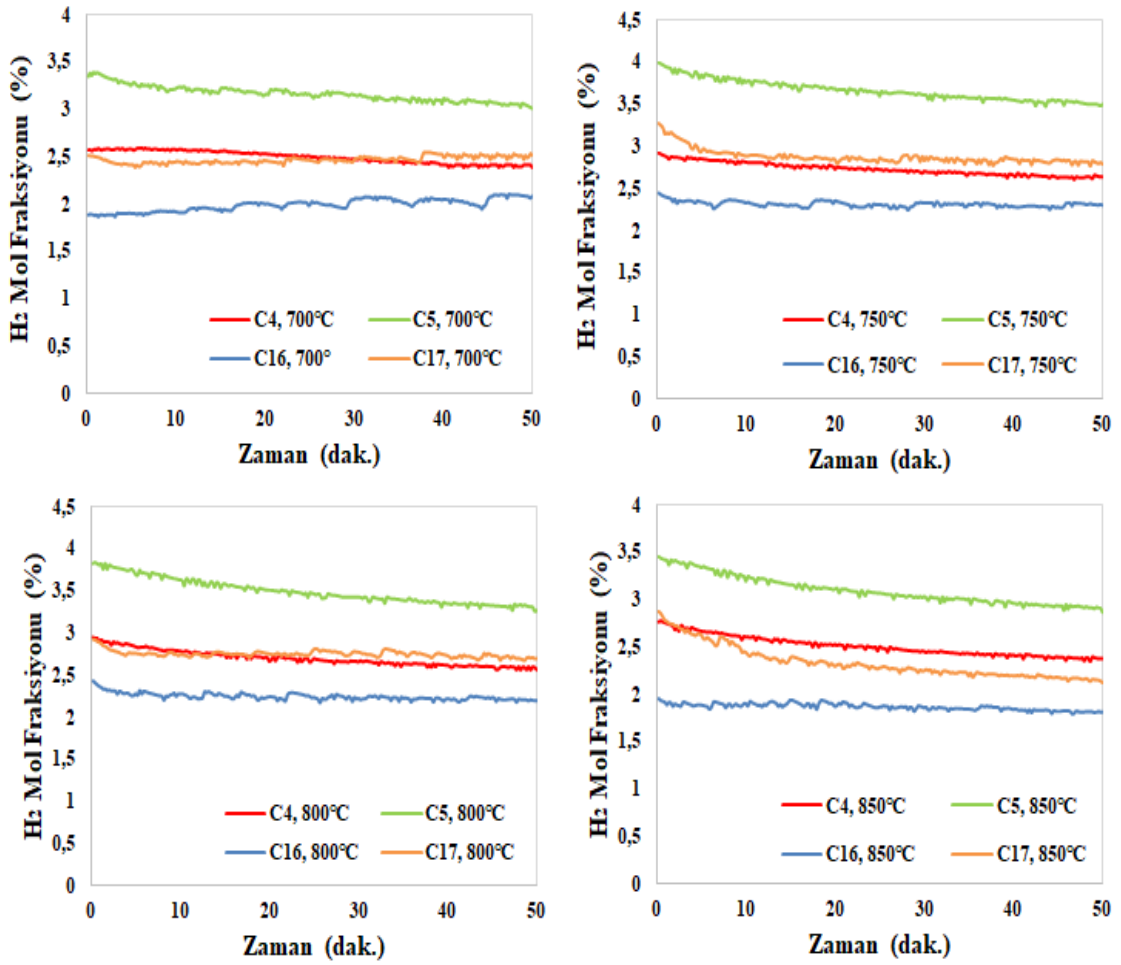
NiO/Halosit yapıları C16 katalizörü 700, 750, 800 ve 850 °C reaksiyon sıcaklıklarında sırasıyla % 34, % 46, % 49 ve % 41 maksimum metan dönüşümlerini sağlamış olup, BM-1 akışı altında test edilen katalizörler arasında en düşük metan dönüşümünün elde edildiği katalizör olmuştur. C16 katalizörü ile eşdeğer miktarda nikel nitrat heksahidrat kullanılarak hazırlanan NiO/Y₂O₃ yapıları C4 katalizörü varlığında T = 700 °C, 750 °C, 800 ve 850 °C için sırasıyla % 45, % 52, % 56 ve % 57 maksimum metan dönüşümleri elde edilmiş olup, destek malzemesi olarak Y₂O₃ kullanılması durumunda metan dönüşümünün arttığı görülmüştür. Daha yüksek yoğunlukta Ni içeren C5 ve C17 kodlu katalizörlerin aktiviteleri değerlendirildiğinde C17 katalizörü 700, 750, 800 ve 850 °C sıcaklıkta sırasıyla % 46, % 62, % 57 ve % 59 maksimum metan dönüşümlerini sağlarken, C5 katalizörü varlığında aynı sıcaklık koşullarında % 55, % 72, % 75 ve % 72 maksimum metan dönüşümleri elde edilmiştir. C17 katalizörü 700 ve 800 °C'de C4 katalizörü ile benzer metan dönüşümü trendi gösterirken, 750 °C'de C17 katalizörü reaksiyon boyunca daha yüksek metan dönüşüm değerlerine sahiptir. Ancak 850 °C'de C17 katalizörünün performansı C4 katalizörünün performansından daha düşük olup, bu durum halosit mineraline dağılmamış Ni aktif merkezlerinin yüksek sıcaklıkta sinterlenerek etkisiz hale gelmesi ile açıklanabilir.



Şekil 5.35 C4, C5, C16 ve C17 katalizörleri varlığında, biyokütle model-1 gazı (BM-1) akışı altında elde edilen metan dönüşümlerinin zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C)

C5 katalizörü C4, C16 ve C17 kodlu katalizörlere göre daha yüksek metan dönüşümlerini sağlamış olup, Şekil 5.36’da görüldüğü gibi her bir reaksiyon sıcaklığı için çıkış gazında ölçülen H₂ mol fraksiyonu diğer katalizörlere göre daha yüksektir. 750 ve 800 °C reaksiyon sıcaklıklarında birbirine yakın oranda H₂ üretimini sağlayan bu katalizör için çıkış gazında ölçülen maksimum H₂ mol fraksiyonu sırasıyla % 4 ve % 3,8 oranlarındadır. C4 ve C17 katalizörü 850 °C dışında çalışılan her bir reaksiyon sıcaklığında birbirine yakın oranlarda H₂ üretimini sağlarken, bu sıcaklıkta metan dönüşümünde olduğu gibi C4 katalizörü C17 katalizöründen daha yüksek oranda H₂ üretimine katkı sağlamıştır. Bu dört malzeme arasında çıkış gazında ölçülen H₂ mol fraksiyonunun en düşük olduğu reaksiyon sonuçları NiO/halosit yapıları C16 katalizörüne ait olup, diğerlerinde de olduğu gibi 750 ve 800 °C’de bu katalizöre ait en iyi metan dönüşümü ve H₂ üretim değerleri elde edilmiştir.

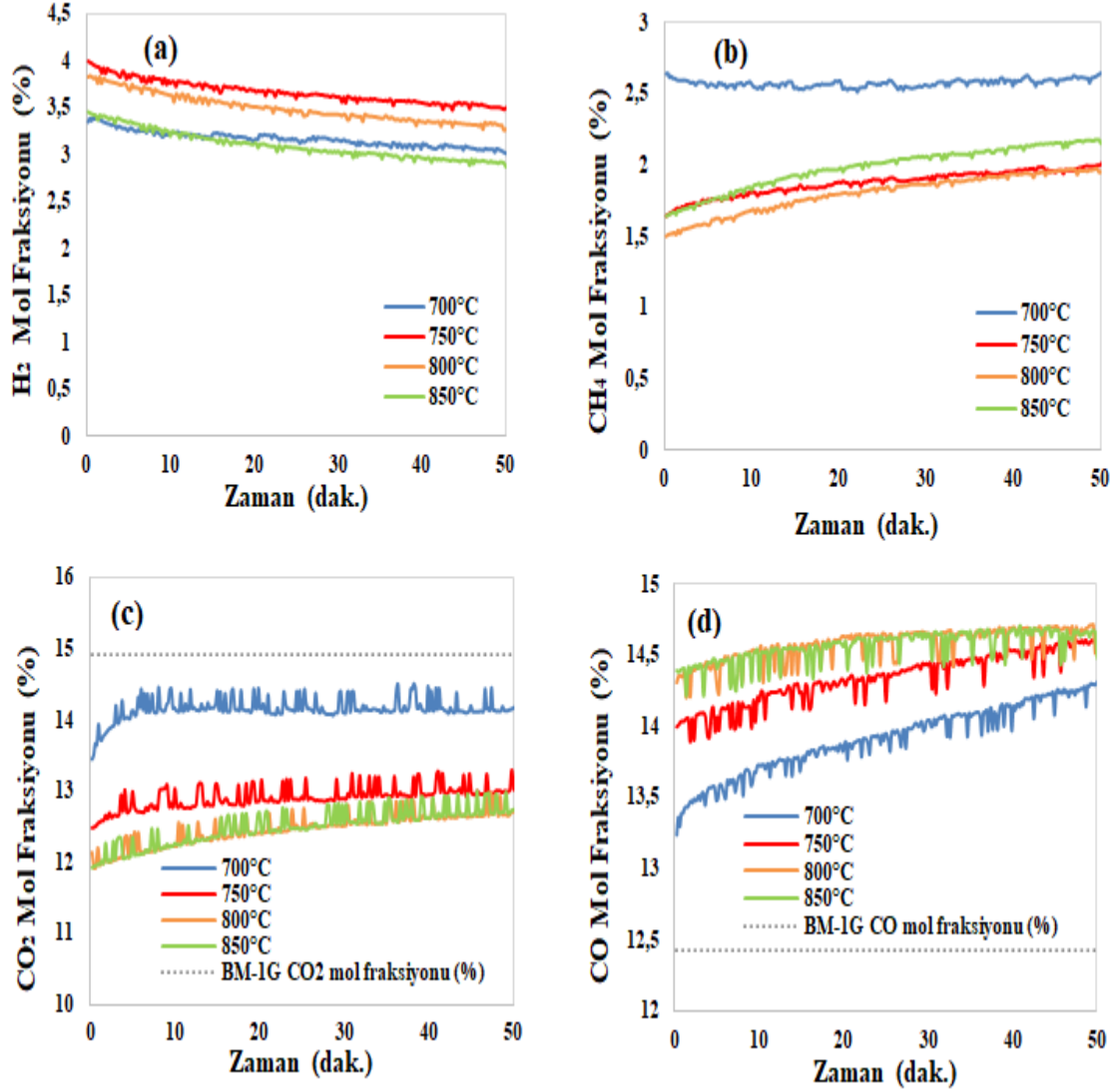
BM-1 gazı akışı altında test edilen bu dört katalizör her bir reaksiyon sıcaklığında birbirinden farklı oranlarda metan dönüşümü ve H₂ üretimi sağlamış olup, ürün gazında ölçülen H₂, CH₄, CO₂ ve CO gazlarına ait mol fraksiyonları reaksiyon süresi boyunca benzer trendi göstermiştir. Kullanılan katalizörlerin hepsinde Ni aktif merkezinin bulunması bu durumu açıklarken, metan dönüşümü ve H₂ üretimindeki farklılıklar Y₂O₃ ve halosit yapısının katalizör aktivitesi üzerindeki etkisinden kaynaklanmaktadır. Bu katalizörler varlığında gerçekleşen BM-1 gazı kısmi oksidasyonu ile paralel gerçekleşen reaksiyonları belirleyebilmek için C5 katalizörüne ait veriler temel alınmıştır.



Şekil 5.36 C4, C5, C16 ve C17 katalizörleri varlığında, biyokütle model-1 (BM-1)gazı akışı altında elde edilen H₂ mol fraksiyonunun zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C)

Şekil 5.37’de C5 katalizörü varlığında, 700-850°C sıcaklık aralığında ürün gazında ölçülen H₂, CH₄, CO₂ ve CO mol fraksiyonlarının zamana bağlı değişimleri görülmektedir. Çalışılan her bir reaksiyon sıcaklığında çıkış gazında O₂ gazının bulunmaması, BM-1 gazında bulunan metanın O₂ ile kısmi oksidasyon reaksiyonunu (5.3) gerçekleştirdiğini göstermektedir. Bu nedenle çıkış gazında ölçülen CO mol

fraksiyonu besleme gazındaki CO mol fraksiyonundan büyüktür. Her reaksiyon sıcaklığı için besleme ve ürün gazındaki CO₂ mol fraksiyonu birbirleri ile karşılaştırıldığında (Şekil 5.37(c)) CO₂ gazının reaksiyon esnasında harcandığı anlaşılmıştır.



Şekil 5.37 C5 katalizörü varlığında çıkış gazında ölçülen metan, karbon monoksit, karbon dioksit ve hidrojen mol fraksiyonlarının zamana bağlı değişimi (700-850 °C)

Ek olarak reaksiyon sıcaklığı arttıkça çıkış gazında ölçülen CO₂ mol fraksiyonun azalması, CO₂ gazının endotermik bir reaksiyonda harcandığını göstermektedir. CO₂ gazının tüketildiği reaksiyonu tespit edebilmek için Şekil 5.37(d)'de gösterilen CO mol fraksiyonun zamana bağlı değişim grafiğinden faydalanılmıştır. Ürün gazında ölçülen CO mol fraksiyonu besleme gazındaki fraksiyon değerinden yüksek olup, sıcaklıkla birlikte CO mol fraksiyonunun yükseldiği görülmüştür. Bu durum metanın kısmi oksidasyonu reaksiyonunda CO gazının oluşması ile açıklanırken, sıcaklık artışı ile birlikte ürün

gazındaki CO₂ mol fraksiyonunun azalması (5.9) eşitliğinde belirtilen endotermik metan kuru reformasyonunun paralel reaksiyon olarak gerçekleştiğini düşündürmektedir [138]. Dolayısıyla sıcaklık artışı ile beraber CO₂ tüketimi ve dolayısıyla CO üretimi artmıştır. Ancak 850 °C’de üretilen H₂ miktarının en yüksek değerde olması beklenirken Şekil 5.37(a)’da görüldüğü gibi bu sıcaklıkta ürün gazında ölçülen mol fraksiyonunun 700 °C’de üretilen değerlere yakın olması katalizörün yüksek sıcaklıkta sinterlenmesinden kaynaklanmaktadır.



5.9 Kobalt (Co) ve Lantan (La) İçeren Nikel Oksit/İttriyum Oksit (NiO/Y₂O₃) Yapılı Katalizörlerin Karakterizasyonu

Co ve La içeren NiO/Y₂O₃ yapılı C18 ve C19 katalizörlerinin reaksiyon öncesi ve sonrası XRD analiz sonuçları Tablo 5.9’da belirtilmekte olup, katalizörlere ait reaksiyon öncesi ve sonrası XRD grafikleri Şekil 5.38 ve 5.39’da görülmektedir.

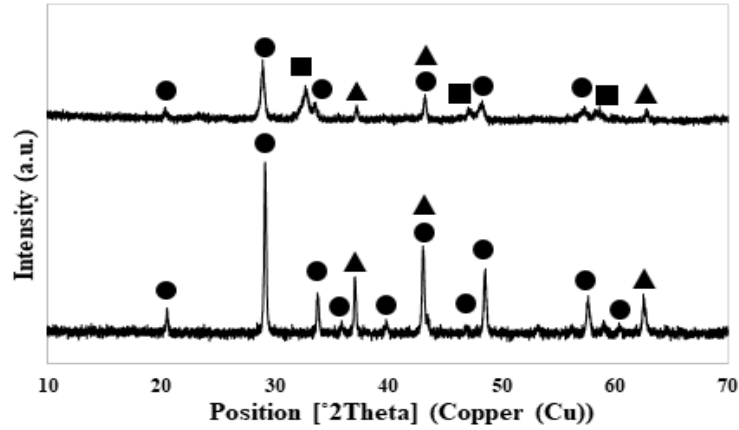
Reaksiyon öncesinde C18 katalizörü için NiO ve Y₂O₃ kristal fazlarının varlığı tespit edilmiş olup, XRD analizinde kobalt oksit fazının varlığı tayin edilememiştir. Ancak reaksiyon sonrası C18 katalizörüne ait kristal fazlar arasında Co_{0,25}Ni_{0,75} bileşimli CoNi alaşımının belirlenmesi reaksiyon öncesinde kobalt oksit fazının mevcut olduğunu düşündürmektedir. Dolayısıyla yüksek yoğunluktaki NiO pikleri düşük yoğunlukta olması beklenen kobalt oksit fazına ait pikleri gölgeleyerek, reaksiyon öncesi XRD analizinde kobalt oksit yapısının tayin edilmesini engellediği kanısı oluşmuştur.

Tablo 5.9’da belirtilen reaksiyon öncesi BET verilerine göre C19 katalizörü (La₂O₃/NiO/Y₂O₃) C18 katalizöründen (CoO/NiO/Y₂O₃) daha büyük yüzey alanına sahiptir.

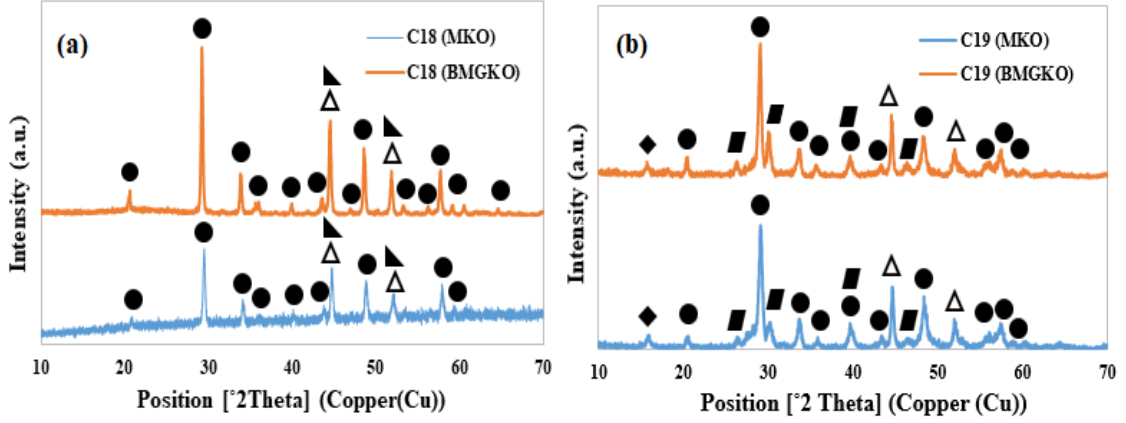
Tablo 5.9 Kobalt (Co) ve lantan (La) içeren nikel oksit/itriyum oksit (NiO/Y₂O₃) yapılı katalizörlerin kristal fazları, reaksiyon öncesi spesifik yüzey alanları (BET)

Katalizör No	Katalizör Bileşimi	Kristal fazlar (Referans kodu)		BET (m ² /g)	
		Reaksiyon öncesi	Reaksiyon sonrası		
C18	CoO/ NiO/Y ₂ O ₃	NiO (98-064-6099) Y ₂ O ₃ (98-015-3500)	MKO	Ni (01-071-4655) Y ₂ O ₃ (01-081-9987) Co _{0,25} Ni _{0,75} (04-003-2246)	3,435
			BMGKO	Ni (01-071-3740) Y ₂ O ₃ (01-071-0099) Co _{0,25} Ni _{0,75} (04-003-2246)	
C19	La ₂ O ₃ / NiO/Y ₂ O ₃	NiO (98-002-4018) LaNiO ₃ (98-015-3500) Y ₂ O ₃ (98-015-3500)	MKO	Ni (04-004-6807) Y ₂ O ₃ (01-084-3897) La ₂ O ₃ (01-083-4961) *SiO ₂ (04-021-5190)	5,942
			BMGKO	Ni (04-004-6330) Y ₂ O ₃ (04-005-8597) La ₂ O ₃ (04-008-7342) *SiO ₂ (04-021-5190)	

* Katalizör yatağında bulunan cam yünden kaynaklanan kristal faz

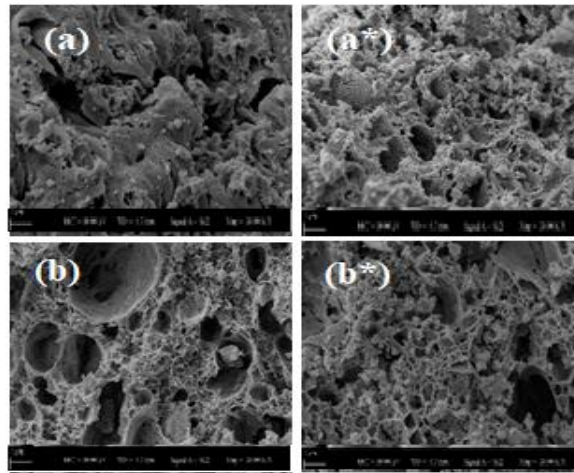


Şekil 5.38 Kobalt (Co) ve lantan (La) içeren nikel oksit/itriyum oksit (NiO/Y₂O₃) yapılı katalizörlerin reaksiyon öncesi XRD grafikleri (a) C18 ve (b) C19 (▲ NiO, ● Y₂O₃, ■ LaNiO₃)

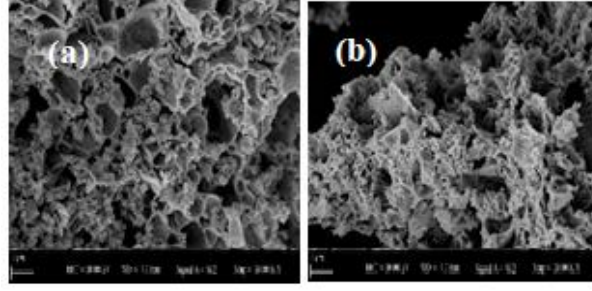


Şekil 5.39 C18 ve C19 katalizörlerinin metan (a) ve BM-1 gazı (b) kısmi oksidasyonu sonrası XRD grafiklerinin karşılaştırılması (Δ Ni, ● Y₂O₃, ▲ Co_{0,25}Ni_{0,75}, ■ La₂O₃, ◆ SiO₂)

Şekil 5.40’da C18 ve C19 katalizörlerine ait BM-1 gazı kısmi oksidasyonu öncesi ve sonrası SEM görüntüleri yer almaktadır. Analiz sonuçlarına göre katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri arasında belirgin bir farkın bulunmadığı, dolayısıyla kısmi oksidasyon reaksiyonunun katalizörün morfolojik yapısında bir değişikliğe neden olmadığı anlaşılmıştır. Şekil 5.41’de ise bu katalizörlerin metan gazı kısmi oksidasyonu sonrası SEM görüntüleri bulunmakta olup, reaksiyon öncesi ve BM-1 gazı kısmi oksidasyonu sonrası SEM görüntüleri ile olan benzerlikleri katalizörlerin morfolojik yapılarının değişmediğini düşündürmektedir.

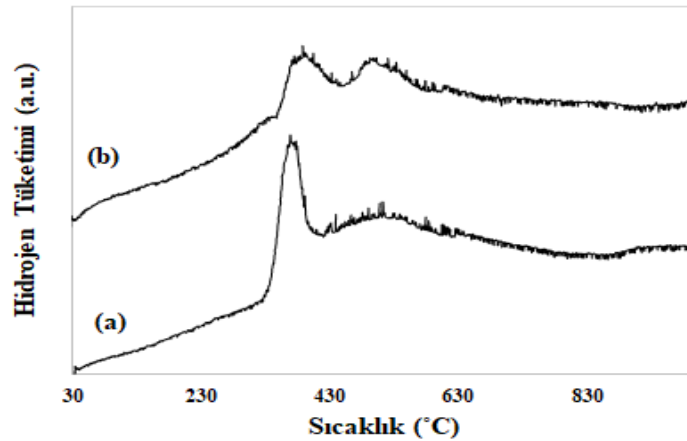


Şekil 5.40 Kobalt (Co) ve lantan (La) içeren nikel oksit/itriyum oksit (NiO/Y₂O₃) yapıları katalizörlerin BM-1 gazı kısmi oksidasyonu öncesi (a) C18, (b) C19 ve sonrası (a*) C18, (b*) C19 10000X büyütme altında SEM görüntüleri



Şekil 5.41 Kobalt (Co) ve lantan (La) içeren nikel oksit/itriyum oksit ($\text{NiO}/\text{Y}_2\text{O}_3$) yapılı katalizörlerin metan gazı kısmı oksidasyonu sonrası (a) C18, (b) C19 10000X büyütme altında SEM görüntüleri

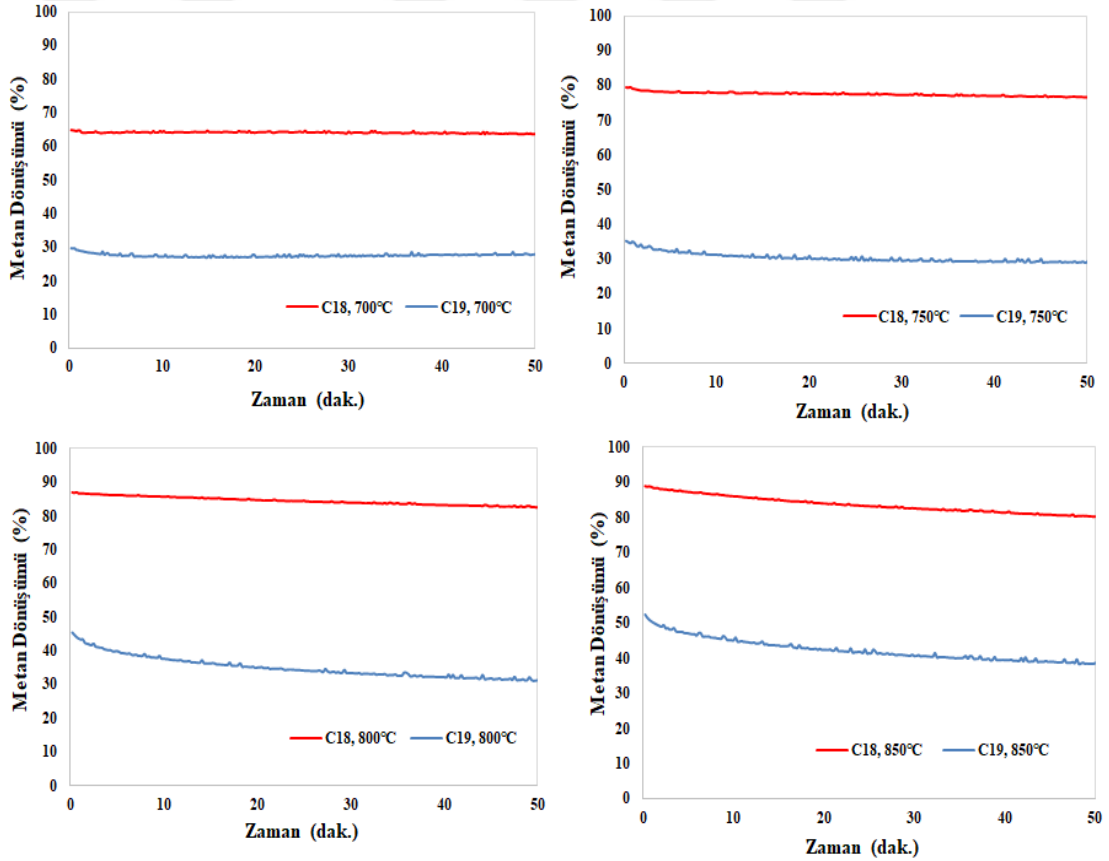
Şekil 5.42’de C18 ve C19 katalizörlerine ait indirgenme profilleri görülmektedir. C18 katalizörü için 379 ve 528 °C’de, C19 katalizörü için ise 404 ve 504 °C’de olmak üzere iki tane indirgenme piki mevcuttur. Her bir katalizörün iki tane indirgenme pikinin olması, yapılarında iki farklı metal yapısına ait kristal fazların bulunması ile açıklanmaktadır. C18 katalizörünün yapısında NiO ve CoO fazlarının, C19 katalizörünün yapısında ise NiO ve LaNiO_3 fazlarının varlığı göz önünde bulundurularak iki adet indirgenme pikinin nedeni açıklanabilir. C18 katalizörü için 379 °C’de Co^{2+} iyonu metalik Co^0 yapısına, Ni^{2+} iyonu ise 528 °C’de metalik Ni^0 yapısına indirgenmiştir. C19 katalizörüne ait indirgenme pikleri incelendiğinde ise 404 °C’de LaNiO_3 fazına ait Ni^{3+} iyonunun Ni^{2+} iyonuna, 504 °C’de ise NiO fazına ait Ni^{2+} iyonunun metalik Ni^0 formuna indirgendiği anlaşılmaktadır [139].



Şekil 5.42 Katalizörlerin sıcaklık programlı indirgenme profilleri: (a) C18 ve (b) C19

5.10 Kobalt (Co) ve Lantan (La) İçeren Nikel Oksit/İttriyum Oksit (NiO/Y₂O₃) Yapılı Katalizörler ile Biyokütle Model-1 (BM-1) Gazı Kısmi Oksidasyonu

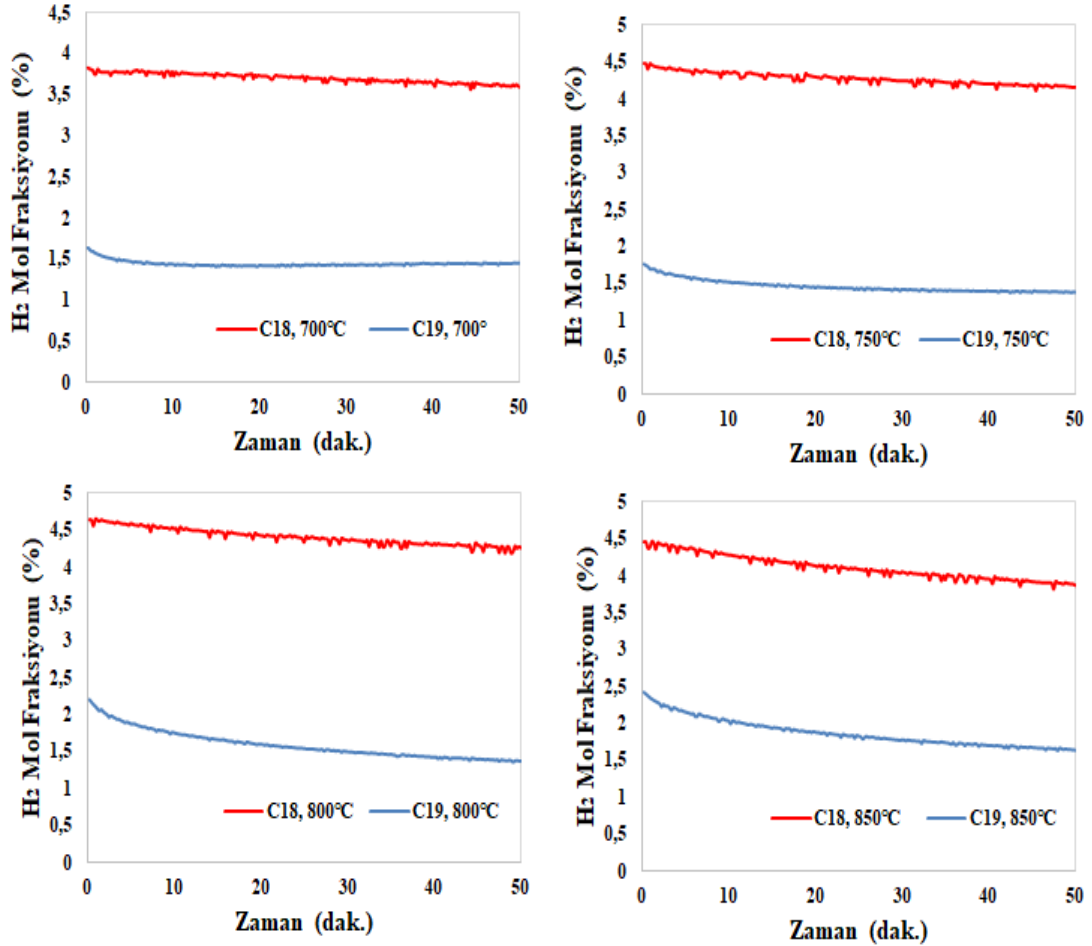
Şekil 5.43'te BM-1 gazı kısmi oksidasyonunda C18 ve C19 katalizörleri kullanılarak elde edilen metan dönüşümlerinin zamana bağlı değişimleri gösterilmektedir. C18 katalizörü 700, 750, 800 ve 850 °C'de sırasıyla % 65, % 79, % 87 ve % 88 maksimum metan dönüşümlerini sağlarken, C19 katalizörü varlığında ise bu sıcaklık değerlerinde sırasıyla % 30, % 35, % 45 ve % 52 metan dönüşümleri elde edilmiştir. Her bir katalizör için sıcaklık artışı ile birlikte metan dönüşümünün arttığı görülürken, C18 katalizörü C19 katalizörüne göre daha yüksek dönüşüm değerlerini sağlamıştır. Katalizörlere ait çıkış gazında ölçülen H₂ mol fraksiyonlarının zamana bağlı değişimleri



Şekil 5.43 C18 ve C19 katalizörleri varlığında, BM-1 gazı kısmi oksidasyonunda elde edilen metan dönüşümlerinin zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C)

Şekil 5.44'te görülmekte olup, üretilen H₂ miktarı C18 katalizörü varlığında daha fazladır. 700 °C hem C18 hem de C19 katalizörü için en düşük oranda H₂ üretiminin gerçekleştiği sıcaklık değeri olurken, bu sıcaklıkta ölçülen maksimum H₂ mol fraksiyonları sırasıyla %

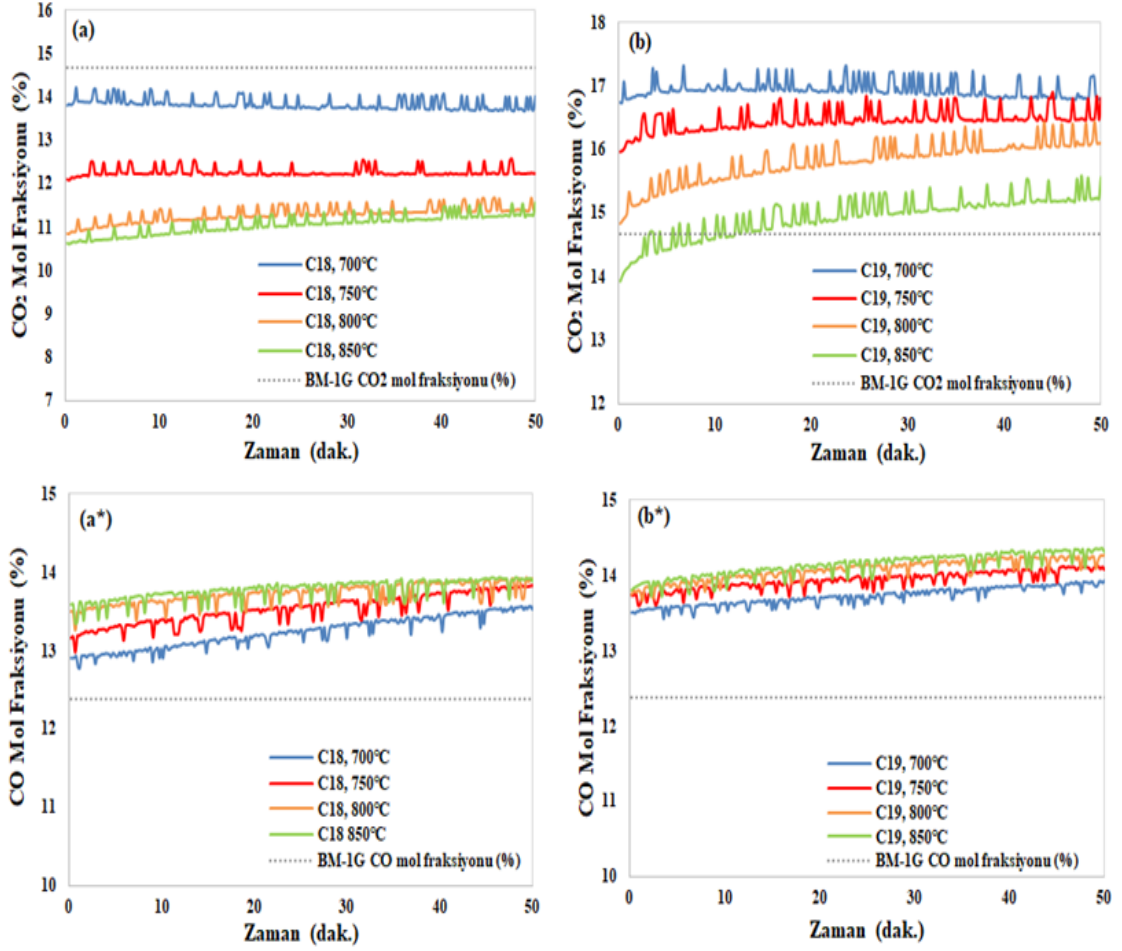
3,8 ve % 1,6 oranlarındadır. Sıcaklık artışı ile birlikte H₂ üretiminde de artış gözlenmiştir. 850 °C C19 katalizörü için maksimum metan dönüşümünün yanı sıra en yüksek orandaki H₂ üretiminin gerçekleştiği sıcaklık değeri olurken, C18 katalizörü için bu değer 800 °C'dir.



Şekil 5.44 C18 ve C19 katalizörleri varlığında, BM-1 gazı akışı altında elde edilen H₂ mol fraksiyonunun zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C)

Şekil 5.45'te gösterilen çıkış gazı CO₂ ve CO mol fraksiyonlarının zamana bağlı değişimleri C18 ve C19 katalizörleri varlığında gerçekleşen paralel reaksiyonların tespiti için yardımcı olmaktadır. Şekil 5.44(a)'da görüldüğü gibi C18 katalizörü için her reaksiyon sıcaklığında çıkış gazında ölçülen CO₂ mol fraksiyonu BM-1 besleme gazındaki oranından düşük olup, sıcaklık artıka çıkış gazı CO₂ mol fraksiyonu azalmıştır. Dolayısıyla paralel reaksiyon olarak CO₂ gazının tüketildiği, endotermik bir reaksiyon olan metanın kuru reformasyonunun (5.9) gerçekleştiği düşünülmektedir. Metanın kısmi oksidasyonu sonucunda oluşan CO besleme gazındaki değerinden daha yüksek miktarda CO fraksiyonunun ölçülmesinin nedenidir (Şekil 44(a*)). 800 ve 850

°C'de birbirine benzer CO mol fraksiyonu trendinin gözlenmesi ekzotermik doğası gereği metanın kısmi oksidasyonunun yüksek sıcaklıklarda daha düşük verimle gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır.



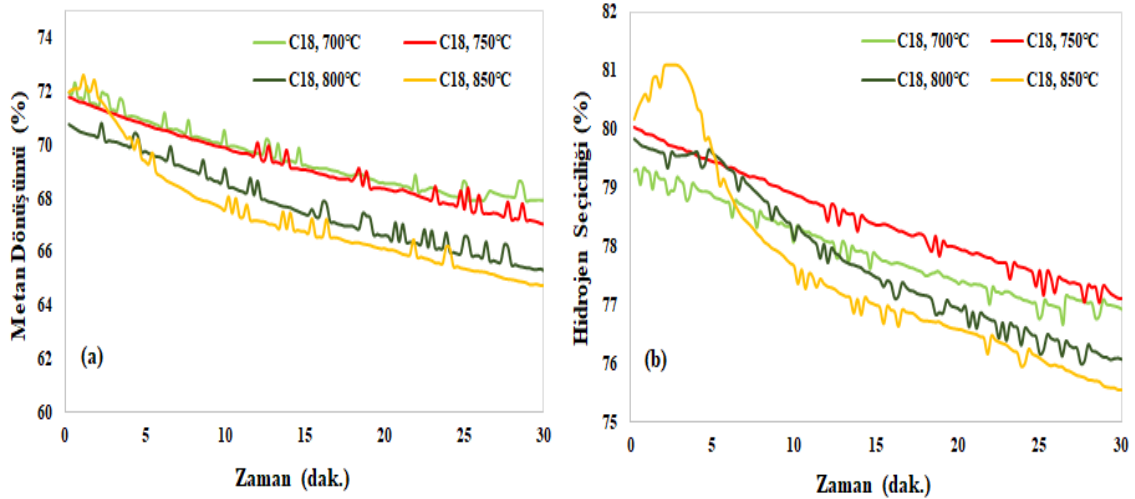
Şekil 5.45 C18 ve C19 katalizörleri varlığında, BM-1 gazı kısmi oksidasyonu sonrası çıkış gazında ölçülen CO₂ (a-b) ve CO mol fraksiyonunun (a*-b*) zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C)

C19 katalizörü varlığında çıkış gazındaki CO₂ gazına ait fraksiyon eğilimleri incelendiğinde her reaksiyon sıcaklığında çıkış gazı CO₂ fraksiyonunun besleme gazındaki değerinden yüksek olduğu anlaşılmıştır (Şekil 5.45(b)). CO₂ mol fraksiyonu için belirtilen bu durum metanın tam yanma reaksiyonunun (5.7) gerçekleştiğine işaret ederken, çıkış gazı CO mol fraksiyonlarının besleme gazındaki değerinden yüksek olması metanın kısmi oksidasyonunun sonucudur (Şekil 5.45(b*)). Ekzotermik tam yanma reaksiyonun etkisi sıcaklık arttıkça azalmış olup, CO₂ mol fraksiyonu hiçbir sıcaklıkta besleme gazındakinden düşük değerlerde seyretmemiştir. Bu durumda C18 katalizöründen farklı olarak, CO₂ gazının harcandığı metanın kuru reformasyonunun bu

süreçte gerçekleşmediği görülmektedir. Dolayısıyla C19 katalizörü varlığında elde edilen H₂ mol fraksiyonları C18 katalizörü varlığında elde edilen fraksiyon değerlerinden düşük olup, Co promotörünün metanın kuru reformasyonu için aktif bir bileşen olduğu söylenebilir [140].

5.10.1 Kobalt (Co) ve Lantan (La) İçeren Nikel Oksit/İttriyum Oksit (NiO/Y₂O₃) Yapılı Katalizörler ile Metan Gazı Kısmi Oksidasyonu

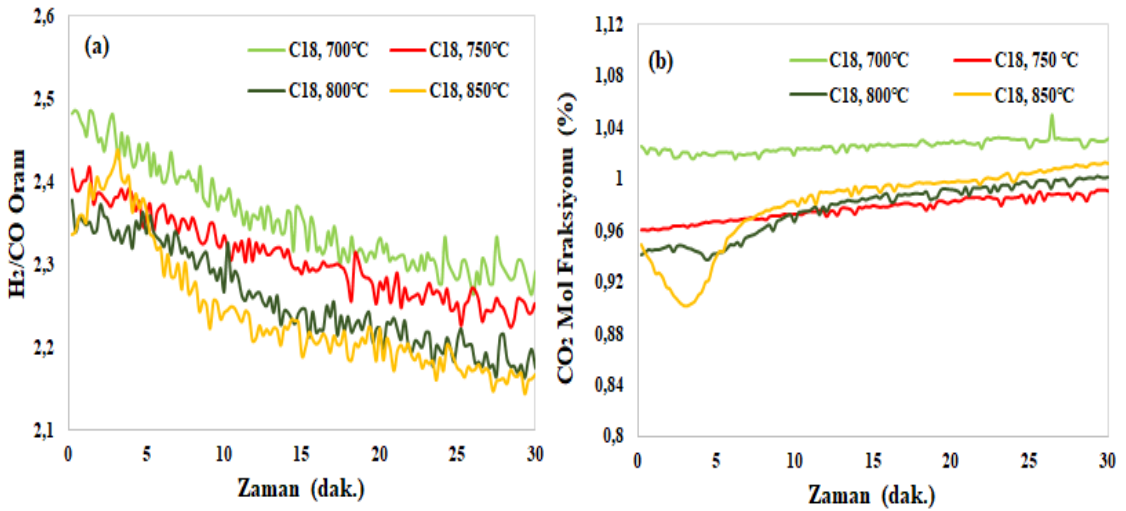
BM-1 besleme gazında bulunan CO ve CO₂ bileşenlerinin CoO/NiO/Y₂O₃ ve La₂O₃/NiO/Y₂O₃ yapıları katalizörlerin (sırasıyla C18 ve C19) performansları üzerindeki etkisini belirlemek için bu katalizörler aynı zamanda metanın kısmi oksidasyonunda test edilmiştir. Şekil 5.46'da C18 katalizörü kullanılarak elde edilen metan dönüşümlerinin ve H₂ seçiciliğinin zamana bağlı değişimi gösterilmektedir.



Şekil 5.46 C18 katalizörü varlığında (a) metan dönüşümünün ve (b) hidrojen seçiciliğinin zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C)

700 ve 750 °C'de elde edilen metan dönüşümleri birbirine yakın oranlarda olup, 800 ve 850 °C'de elde edilen verilere göre sıcaklık artışı ile birlikte dönüşüm değerlerinin azaldığı anlaşılmıştır (Şekil 5.46(a)). Şekil 5.46(b)'de görüldüğü gibi 750 °C'deki H₂ seçiciliği diğer tüm reaksiyon sıcaklıklarında hesaplanan H₂ seçiciliği değerlerinin üzerinde seyretmiştir. Sıcaklık arttıkça H₂ seçiciliğinin azalması bu katalizör için optimum reaksiyon sıcaklığının 750 °C olduğunu göstermektedir. Aynı oranda NiO/Y₂O₃ yapısına sahip C4 katalizörüne ait % 85 ila 92 arasındaki metan dönüşümleri ve % 92 ila 96 arasındaki H₂ seçiciliği göz önünde bulundurulduğunda Co metalinin katalizörün yapısına eklenmesi ile metan dönüşümünün ve H₂ seçiciliğinin azaldığı anlaşılmıştır.

Şekil 5.47’de C18 katalizörü için hesaplanan H₂/CO oranının ve kısmi oksidasyon sürecinde çıkış gazında ölçülen CO₂ mol fraksiyonunun zamana bağlı değişimi görülmektedir. C4 katalizörünün gösterdiği performans ile benzer olarak C18 katalizörü kullanıldığında elde edilen H₂/CO oranı metanın kısmi oksidasyonu reaksiyonu için teoride olması gereken H₂/CO değerinden yüksektir (Şekil 5.47(a)). Bu durumda C4 katalizörünün varlığında olduğu gibi H₂ üretimine katkı sağlayan paralel bir reaksiyonun gerçekleştiğinden bahsedilebilir. Sıcaklık artışı ile birlikte H₂/CO oranının ve çıkış gazındaki CO₂ mol fraksiyonunun azalması C4 katalizörünün varlığında olduğu gibi ekzotermik su gaz değişimi reaksiyonunun (5.6) gerçekleştiğini göstermektedir. Ancak C4 katalizörü kullanıldığında hesaplanan H₂/CO oranı % 5 ila 6 arasında seyrederken, C18 katalizörü varlığında % 2 ila 2,5 aralığından bahsedilmektedir. Dolayısıyla katalizörün yapısına Co metalinin katılması su gaz değişimi reaksiyonunun verimini azaltmıştır.

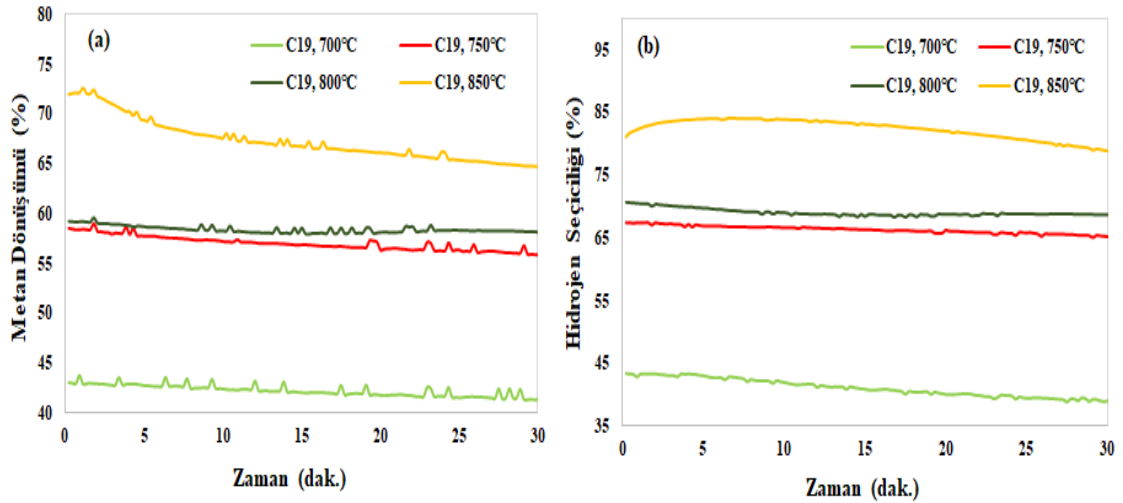


Şekil 5.47 C18 katalizörü varlığında (a) H₂/CO oranının ve (b) CO₂ mol fraksiyonunun zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C)

La₂O₃/NiO/Y₂O₃ yapıları C19 katalizörünün metanın kısmi oksidasyonundaki performans profili C18 katalizörüne göre farklılıklar göstermektedir. Sıcaklık artışı ile iki katalizörün de performansı artarken, sıcaklığın C19 katalizörünün performansı üzerindeki etkisi çok daha belirgindir. Şekil 5.48(a)’da görüldüğü gibi C19 katalizörü varlığında sağlanan metan dönüşümü 700 °C’de yaklaşık % 43 oranındayken 750 ve 800 °C’de sırasıyla % 58 ve % 59 değerlerine ulaşmış, 850 °C’de % 72’ye yükselmiştir. Sıcaklığın H₂ seçiciliği üzerinde de benzer bir etkisinin olduğundan bahsedilebilir (Şekil 48(b)). Katalizör için 700 °C’deki % 43 H₂ seçiciliği, 750 °C’de % 67, 800 °C’de % 71 oranına ulaşmıştır.

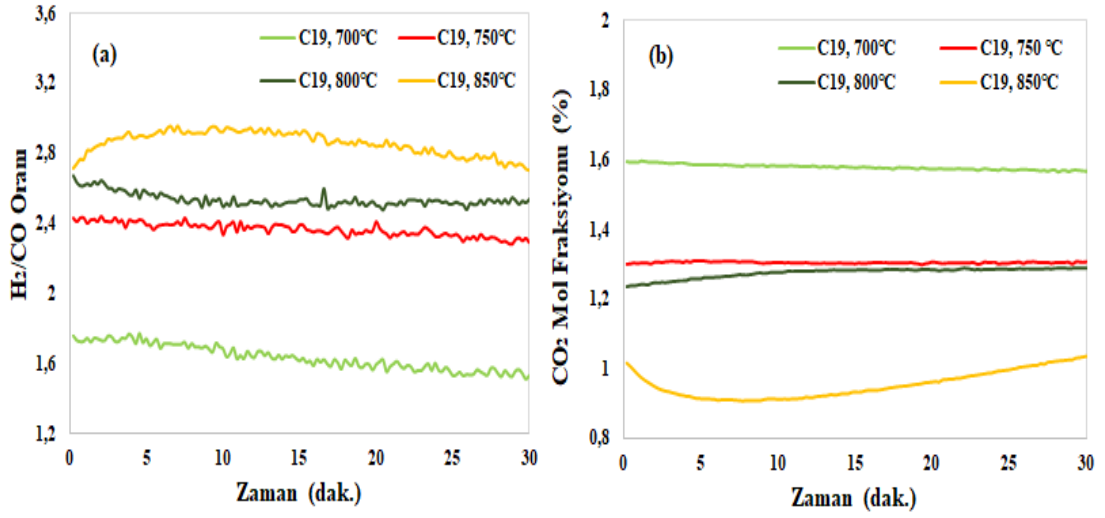
Reaksiyon sıcaklığının 850 °C’de olduğu durumda ise maksimum H₂ seçiciliği % 84 oranındadır. Dolayısıyla 50 °C aralıklarla gerçekleşen sıcaklık artışının metan dönüşümünü ve H₂ seçiciliğini olumlu yönde etkilediği söylenebilir.

C19 katalizörü varlığında çalışılan her bir reaksiyon sıcaklığı için hesaplanan H₂/CO oranının zamana bağlı değişimi Şekil 5.49(a)’da görülmekte olup, 700 °C’de bu oranının 2 değerinin altında olduğu görülmektedir. Aynı zamanda çıkış gazında ölçülen CO₂ mol fraksiyonu bu sıcaklıkta en yüksek değerine sahiptir (Şekil 5.49(b)). Dolayısıyla C19 katalizörü varlığında metanın kısmi oksidasyon reaksiyonunun yanı sıra tam yanma reaksiyonu da gerçekleşmiştir (Reaksiyon esnasında çıkış gazında O₂ gazının varlığına rastlanmamıştır).



Şekil 5.48 C19 katalizörü varlığında (a) metan dönüşümünün ve (b) hidrojen seçiciliğinin zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C)

Sıcaklığın artması ile H₂/CO oranının 2’den büyük bir değer alması, tam yanma reaksiyonunun etkisinin azalıp, ağırlıklı olarak metanın kısmi oksidasyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. 750 °C’de yaklaşık % 2,4 değerinde seyreden H₂/CO oranı, 800 °C’de % 2,6’ya ve 850 °C’de % 2,9’a yükselmiştir. Dolayısıyla C19 katalizörü varlığında da metanın kısmi oksidasyonu ile birlikte gerçekleşen paralel bir reaksiyonun varlığından bahsedilebilir. Metan dönüşümünün ve H₂ seçiciliğinin 850 °C gibi yüksek bir sıcaklıkta maksimum değerlerine ulaşması, bu reaksiyonun endotermik doğası nedeniyle metanın kısmi reformasyonu (5.9) olduğuna işaret etmektedir. Dolayısıyla La promotörü yanma reaksiyonu esnasında oluşan CO₂ molekülünün metan ile reaksiyona girmesini sağlayarak hidrojen üretiminin artmasını sağlamaktadır [141].



Şekil 5.49 C19 katalizörü varlığında (a) H₂/CO oranının ve (b) CO₂ mol fraksiyonunun zamana bağlı değişimi (T=700-850 °C)

Metan ve biyokütle gazından hidrojen üretimi için çeşitli süreçler mevcut olup, üretim verimliliğini arttırmak ve maliyeti düşürmek üzere optimum şartların sağlanması literatürde geniş bir araştırma konusudur. Doğru üretim yönteminin ve reaksiyon koşullarının belirlenmesi, bununla bağlantılı olarak uygun katalizör seçimi ile hedeflenen hidrojen üretimini sağlamak mümkündür. Bu amaçla bu çalışmada hidrojen üretimi için uygun olduğu düşünülen (i) metanın katalitik doğrudan dekompozisyonu ve (ii) biyokütle model gazı kısmi oksidasyonu gibi iki farklı yöntem kullanılmıştır.

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni ve Fe bazlı katalizörler öncelikle metanın katalitik doğrudan dekompozisyonu reaksiyonunda test edilip, çalışmanın ilerleyen aşamalarında biyokütle model gazı kısmi oksidasyonunda H₂ üretimine katkıları incelenmiştir. Saf NiO ya da Fe₂O₃ katalizörlerinin aktivitelerini kısa zamanda kaybetmelerinden dolayı yapılarına itriyum oksit ve alümina gibi destek malzemelerinin eklenmesi ile katalizörlerin aktivitesinin ve dayanıklılığının artması beklenmiştir. Boru tipi reaktörde T=390-850 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen metanın katalitik doğrudan dekompozisyonu sonucu elde edilen performans verilerini aşağıdaki gibi değerlendirmek mümkündür:

- Metanın doğrudan dekompozisyonu katalizör kullanılmadığı takdirde 880 °C gibi yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen bir reaksiyon olup, bu çalışmada geliştirilen katalizörler varlığında daha düşük sıcaklıkta H₂ üretimi mümkün olmuştur.
- İtريum oksitin NiO yapısına eklenmesi ile Ni bazlı katalizörlerin aktivitesi ve dayanıklılığı artmış olup, NiO/Y₂O₃ mol oranının 2,5:1 olduğu C4 kodlu katalizör varlığında 390 °C ve 500 °C gibi düşük sıcaklıklarda sırasıyla % 10 ve % 14, NiO/Y₂O₃ mol oranının 3,5:1 olduğu C5 kodlu katalizör varlığında ise aynı sıcaklık koşullarında sırasıyla % 6 ve % 13 maksimum metan dönüşümleri elde edilmiştir.
- Fe bazlı katalizörler varlığında hidrojen üretimi 750 °C ve üstü sıcaklık değerlerinde mümkün olup, Fe₂O₃/Y₂O₃ mol oranının 1:1 olduğu C7 katalizörü kullanılarak 750 °C ve 800 °C sıcaklıkta sırasıyla % 29 ve % 14 maksimum metan dönüşümleri sağlanmıştır. Katalizörün yapısına Ni promotörü dâhil edilerek

geliştirilen NiO/Fe₂O₃/Y₂O₃ yapılı C8 katalizörü varlığında ise aynı sıcaklık değerlerinde sırasıyla % 23 ve % 17 maksimum metan dönüşümleri elde edilmiştir. Fe katalizörünün (C6) 750 °C ve 800 °C sıcaklıkta sağladığı % 9 ve % 3 oranındaki metan dönüşümleri göz önünde bulundurulduğunda katalizörün yapısına itriyum oksit fazının dâhil edilmesi ile daha yüksek oranda metan dönüşümü sağlamak mümkün olmuştur.

- Fe₂O₃/Y₂O₃ katalizörüne alümina eklenerek sentezlenen Fe₂O₃/Y₂O₃/Al₂O₃ yapılı katalizörlerin aktiviteleri Fe₂O₃/Y₂O₃ mol oranı ile doğru orantılıdır. Fe₂O₃/Y₂O₃ mol oranının 2:1 ve 3:1 olduğu C12 ve C13 kodlu katalizörler 700 °C, 750 °C ve 800 °C sıcaklıkta birbirine yakın oranlarda maksimum metan dönüşümleri sağlamış olup, C13 katalizörünün 700 °C ve 750 °C sıcaklıktaki performansı C12 katalizörüne göre daha yüksektir. C12 katalizörü ise 800 °C ve 850 °C sıcaklıkta C13 katalizörüne göre daha yüksek performans göstermekle birlikte C13 katalizörü bu sıcaklıklarda aktivite göstermeye devam etmiştir.
- NiO/Y₂O₃ yapılı katalizörlerle düşük sıcaklıkta hidrojen üretimi mümkün olmasına rağmen oluşan karbon, katalizör aktivitesini olumsuz yönde etkilemektedir.
- Sentezlenen Fe bazlı katalizörlerin aktivitesi ve dayanıklılığı Ni bazlı katalizörlere göre daha yüksek olup, Fe₂O₃/Y₂O₃ yapılı katalizörler Fe₂O₃/Y₂O₃/Al₂O₃ yapılı katalizörlerden daha yüksek oranda metan dönüşümü ve hidrojen üretimi sağlamıştır.

Metanın katalitik dekompozisyonu diğer metandan hidrojen üretim yöntemleri ile karşılaştırıldığında karbon monoksit veya karbon dioksit gibi gaz çıkışı olmayışından dolayı daha çevre dostu bir prosestir. Ancak yüksek miktarda oluşan karbonun olumsuz etkileri göz önünde bulundurulduğunda alternatif hidrojen üretimi yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebeple çalışmanın ikinci aşamasında hidrojen gazı biyokütle model gazının kısmi oksidasyonu yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Öncelikle metanın katalitik doğrudan dekompozisyonunda kullanılan katalizörler biyokütle model gazı kısmi oksidasyonunda test edilmiş olup, elde edilen performans neticelerine göre alternatif katalizörler geliştirilmiştir. 700 °C ila 850 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen kısmi oksidasyon sürecinde elde edilen sonuçlar özetle şu şekilde değerlendirilebilir:

- Biyokütle model (BM) gazını hidrojen gazı açısından zenginleştirmek amacıyla test edilen NiO/Y₂O₃ ve NiO/halosit yapılı katalizörler arasında C4 (NiO/Y₂O₃

mol oranı = 2,5:1), C5 (NiO/Y₂O₃ mol oranı = 3,5:1) , C16 (C4 ile eş değer NiO) ve C7 (C5 ile eş değer NiO) kodlu katalizörler varlığında çıkış gazında ölçülen H₂ mol fraksiyonu besleme gazındaki değerinden ($x_{H_2} = 11,06$) yüksek olup, Fe bazlı katalizörler aksi durum söz konusudur. Bu durumda Fe bazlı katalizörlerin biyokütle model gazı kısmi oksidasyonu için uygun olmadığı anlaşılmıştır.

- Besleme gazından hidrojen gazının uzaklaştırılması ile yapılan denemeler, NiO/Y₂O₃ ve NiO/halosit yapıları katalizörler varlığında biyokütle model-1 (BM-1) gazı kısmi oksidasyonu sürecinde daha yüksek performansta metan dönüşümünün ve hidrojen üretiminin sağlandığını göstermiştir. Bu katalizörler için optimum reaksiyon sıcaklığının 750 °C ve 800 °C olduğu belirlenmiştir. Destek malzemesi olan itriyum oksit ve halosit mineralinin kullanılmasıyla NiO katalizörlerinin performansı artmış olup, itriyum oksit içeren Ni katalizörler halosit içeren Ni katalizörlere göre daha iyi bir performans göstermiştir.
- NiO/Y₂O₃ yapıları katalizörlerin yapısına Co ve La promotörleri eklenerek katalizörün BM-1 gazı kısmi oksidasyonundaki performansının artması hedeflenmiştir. CoO/NiO/Y₂O₃ ve La₂O₃/NiO/Y₂O₃ yapıları C18 ve C19 kodlu katalizörler C4 katalizörü ile eş değer miktarda NiO/Y₂O₃ yapısı içerecek şekilde sentezlenmiş olup, Co promotörünün katalizöre eklenmesi ile 750 °C, 800 °C ve 850 °C’de elde edilen metan dönüşümleri ve çıkış gazı H₂ mol fraksiyonları C4 katalizörü kullanıldığında elde edilen dönüşüm ve H₂ fraksiyonu değerlerinden yüksektir. Ancak aynı netice La promotörünün kullanıldığı C19 katalizörü için geçerli değildir. Bu katalizör varlığında sağlanan metan dönüşümleri ve H₂ üretimi sıcaklık yükseldikçe artmış olmasına rağmen performansı C4 katalizöründen düşüktür.
- BM-1 gazı kısmi oksidasyonunda test edilen katalizörlerin tümü metan gazı kısmi oksidasyonunda da test edilmiş olup, en yüksek metan dönüşümü NiO/Y₂O₃ yapıları C4 katalizör varlığında gerçekleşmiştir. Bu katalizör için optimum reaksiyon sıcaklığı 750 °C olup, bu sıcaklıktaki H₂ seçiciliği % 94 ve sağlanan maksimum metan dönüşümü % 90 oranındadır.

Metan ve BM-1 gazı kısmi oksidasyonu ile daha yüksek oranda H₂ üretimi mümkün olup, bu süreçte NiO/Y₂O₃ ve CoO/NiO/Y₂O₃ yapıları katalizörler en yüksek performansa sahip olan katalizörlerdir.

- [1] International Energy Agency, “2018 World Energy Outlook: Executive Summary,” 2018.
- [2] P. V. V. Prasad, J. M. G. Thomas, and S. Narayanan, “Global Warming Effects,” *Encyclopedia of Applied Plant Sciences*, Second Edi., vol. 3, Elsevier, pp. 289–299, 2017.
- [3] P. Moriarty and D. Honnery, “Global renewable energy resources and use in 2050,” *Managing Global Warming*, Elsevier, pp. 221–235, 2019.
- [4] T. Kåberger, “Progress of renewable electricity replacing fossil fuels,” *Glob. Energy Interconnect.*, vol. 1, no. 1, pp. 48–52, 2018.
- [5] S. Z. Baykara, “Hydrogen as fuel: A critical technology?,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 5, pp. 545–553, 2005.
- [6] F. Barbir, “PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources,” *Sol. Energy*, vol. 78, no. 5, pp. 661–669, 2005.
- [7] C. Acar and I. Dincer, “Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 1, pp. 1–12, 2014.
- [8] A. Moral, I. Reyero, C. Alfaro, F. Bimbela, and L. M. Gandía, “Syngas production by means of biogas catalytic partial oxidation and dry reforming using Rh-based catalysts,” *Catal. Today*, vol. 299, pp. 280–288, 2018.
- [9] T. Choudhary, C. Sivadinarayana, C. . Chusuei, A. Klinghoffer, and D. Goodman, “Hydrogen Production via Catalytic Decomposition of Methane,” *J. Catal.*, vol. 199, no. 1, pp. 9–18, 2001.
- [10] B. Christian Enger, R. Lødeng, and A. Holmen, “A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 346, no. 1–2, pp. 1–27, 2008.
- [11] H. F. Abbas and W. M. A. Wan Daud, “Hydrogen production by methane decomposition: A review,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 3, pp. 1160–1190, 2010.
- [12] J.-M. Lavoie, “Review on dry reforming of methane, a potentially more environmentally-friendly approach to the increasing natural gas exploitation,” *Front. Chem.*, vol. 2, pp. 1–17, 2014.
- [13] A. Iulianelli, S. Liguori, J. Wilcox, and A. Basile, “Advances on methane steam reforming to produce hydrogen through membrane reactors technology: A review,” *Catal. Rev.*, vol. 58, no. 1, pp. 1–35, 2016.
- [14] T. N. Veziroğlu, I. Gürkan, and M. M. Padki, “Remediation of greenhouse problem through replacement of fossil fuels by hydrogen,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 14, no. 4, pp. 257–266, 1989.
- [15] T. N. Veziroğlu, “21st Century’s energy: hydrogen energy system,” *I. Ege Enerj. Sempozyumu ve Sergisi Pamukkale*, pp. 1–16, 2003.
- [16] T. N. Veziroglu, “Quarter century of hydrogen movement 1974–2000,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 25, no. 12, pp. 1143–1150, 2002.

- [17] S. Dutta, "A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 4, pp. 1148–1156, 2014.
- [18] J. Töpler and J. Lehmann, *Wasserstoff und Brennstoffzelle*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017.
- [19] J. A. Dean, *Chemistry Handbook*, 15th ed. New York: McGraw-Hill, 1999.
- [20] F. Zhang, P. Zhao, M. Niu, and J. Maddy, "The survey of key technologies in hydrogen energy storage," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 33, pp. 14535–14552, 2016.
- [21] R. Chaubey, S. Sahu, O. O. James, and S. Maity, "A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 23, pp. 443–462, 2013.
- [22] S. Z. Baykara, "Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 23, pp. 10605–10614, 2018.
- [23] H. L. Chen, H. M. Lee, S. H. Chen, Y. Chao, and M. B. Chang, "Review of plasma catalysis on hydrocarbon reforming for hydrogen production-Interaction, integration, and prospects," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 85, no. 1–2, pp. 1–9, 2008.
- [24] W. Balthasar, "Hydrogen production and technology: today, tomorrow and beyond," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 9, no. 8, pp. 649–668, 1984.
- [25] M. Steinberg, "Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 14, no. 11, pp. 797–820, 1989.
- [26] J. R. Bartels, M. B. Pate, and N. K. Olson, "An economic survey of hydrogen production from conventional and alternative energy sources," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 16, pp. 8371–8384, 2010.
- [27] M. Ni, D. Y. C. Leung, M. K. H. Leung, and K. Sumathy, "An overview of hydrogen production from biomass," *Fuel Process. Technol.*, vol. 87, no. 5, pp. 461–472, 2006.
- [28] R. K. Jalan and V. K. Srivastava, "Studies on pyrolysis of a single biomass cylindrical pellet - Kinetic and heat transfer effects," *Energy Convers. Manag.*, vol. 40, no. 5, pp. 467–494, 1999.
- [29] A. Demirbaş, "Hydrogen production from biomass by the gasification process," *Energy Sources*, vol. 24, no. 1, pp. 59–68, 2002.
- [30] S. Z. Baykara, "Hydrogen production by direct solar thermal decomposition of water, possibilities for improvement of process efficiency," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 29, no. 14, pp. 1451–1458, 2004.
- [31] S. Z. Baykara, "Experimental solar water thermolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 29, no. 14, pp. 1459–1469, 2004.
- [32] L. D'Souza, "Thermochemical hydrogen production from water using reducible oxide materials: a critical review," *Mater. Renew. Sustain. Energy*, vol. 2, no. 1, 2013.
- [33] J. N. Armor, "The multiple roles for catalysis in the production of H₂," *Appl. Catal.*

- A Gen.*, vol. 176, no. 2, pp. 159–176, 1999.
- [34] S. Venkata Mohan, V. Lalit Babu, and P. N. Sarma, “Anaerobic biohydrogen production from dairy wastewater treatment in sequencing batch reactor (AnSBR): Effect of organic loading rate,” *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 41, no. 4, pp. 506–515, 2007.
- [35] Y. Yu and P. Takahashi, “Biophotolysis-based Hydrogen Production by Cyanobacteria and Green Microalgae,” *Commun. Curr. Res. Educ. Top. Trends Appl. Microbiol.*, vol. 1, pp. 79–89, 2007.
- [36] B. A. Martin and P. D. Frymier, “A Review of Hydrogen Production by Photosynthetic Organisms Using Whole-Cell and Cell-Free Systems,” *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 183, no. 2, pp. 503–519, 2017.
- [37] D. Das, N. Khanna, and T. N. Veziroğlu, “Recent developments in biological hydrogen production processes,” *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, vol. 14, no. 2, pp. 57–67, 2008.
- [38] U. Sen, M. Shaktwippee, and R. Banerjee, “Status of biological hydrogen production,” *J. Sci. Ind. Res.*, vol. 67, no. 11, pp. 980–993, 2008.
- [39] C. Y. Lin and C. H. Jo, “Hydrogen production from sucrose using an anaerobic sequencing batch reactor process,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 78, no. 6, pp. 678–684, 2003.
- [40] Y. Wu, Y. He, Z. Zhou, Y. Tao, and Y. Chen, “High hydrogen yield from a two-step process of dark- and photo-fermentation of sucrose,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 2, pp. 200–206, 2006.
- [41] C. Y. Chen, M. H. Yang, K. L. Yeh, C. H. Liu, and J. S. Chang, “Biohydrogen production using sequential two-stage dark and photo fermentation processes,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 18, pp. 4755–4762, 2008.
- [42] H. Su, J. Cheng, J. Zhou, W. Song, and K. Cen, “Combination of dark- and photo-fermentation to enhance hydrogen production and energy conversion efficiency,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 21, pp. 8846–8853, 2009.
- [43] J. T. Richardson, *Principles of Catalyst Development*. Boston, MA: Springer US, 1989.
- [44] S. H. Fogler, “Elements of Chemical Reaction Engineering,” Prentice Hall, New Jersey, 2006.
- [45] R. Farrauto, H. L. Shore, W. Ruettinger, J. Lampert, T. Giroux, Y. Liu, and O. Ilinich, “New Material Needs for Hydrocarbon Fuel Processing: Generating Hydrogen for the PEM Fuel Cell,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 33, no. 1, pp. 1–27, 2003.
- [46] J. R. Rostrup-Nielsen, “Catalytic Steam Reforming,” *Catalysis*, pp. 1–117, 1984.
- [47] J. Wei and E. Iglesia, “Mechanism and Site Requirements for Activation and Chemical Conversion of Methane on Supported Pt Clusters and Turnover Rate Comparisons among Noble Metals,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 13, pp. 4094–4103, 2004.
- [48] J. M. Thomas, M. W. Roberts, “Surface and Defect Properties of Solids,” *Cambridge: Royal Society of Chemistry*, vol. 4, 1975.

- [49] J. J. Krummenacher, K. N. West, and L. D. Schmidt, "Catalytic partial oxidation of higher hydrocarbons at millisecond contact times: Decane, hexadecane, and diesel fuel," *J. Catal.*, vol. 215, no. 2, pp. 332–343, 2003.
- [50] H. E. Figen and S. Z. Baykara, "Hydrogen production by partial oxidation of methane over Co based, Ni and Ru monolithic catalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 24, pp. 7439–7451, 2015.
- [51] S. Yoshitomi, Y. Morita, and K. Yamamoto, "Catalytic Partial Oxidation of Hydrocarbons at High Temperature," *Bull. Japan Pet. Inst.*, vol. 4, no. 1, pp. 15–27, 2011.
- [52] M. Asadullah, S. I. Ito, K. Kunimori, M. Yamada, and K. Tomishige, "Energy efficient production of hydrogen and syngas from biomass: Development of low-temperature catalytic process for cellulose gasification," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 20, pp. 4476–4481, 2002.
- [53] D. Sutton, B. Kelleher, and J. R. H. Ross, "Review of literature on catalysts for biomass gasification," *Fuel Process. Technol.*, vol. 73, no. 3, pp. 155–173, 2001.
- [54] S. Rapagná, H. Provendier, C. Petit, A. Kiennemann, and P. U. Foscolo, "Development of catalysts suitable for hydrogen or syn-gas production from biomass gasification," *Biomass and Bioenergy*, vol. 22, no. 5, pp. 377–388, 2002.
- [55] J. Zhu, W. Xin, Z. Yang, M. Chen, S. Liu, and L. Kong, "Hydrogen production via catalytic pyrolysis of biomass in a two-stage fixed bed reactor system," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 25, pp. 13128–13135, 2014.
- [56] M. Balat, "Hydrogen-rich gas production from biomass via pyrolysis and gasification processes and effects of catalyst on hydrogen yield," *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 30, no. 6, pp. 552–564, 2008.
- [57] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, and Y. Wang, "An overview of hydrogen production technologies," *Catal. Today*, vol. 139, no. 4, pp. 244–260, 2009.
- [58] F. E. Osterloh, "Inorganic Materials as Catalysts for Photochemical Splitting of Water," *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 1, pp. 35–54, 2008.
- [59] D. R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005," *CRC Press. Taylor Fr. Boca Rat. FL*, p. 2660, 2005.
- [60] J. R. Rostrup-Nielsen, "Sulfur-passivated nickel catalysts for carbon-free steam reforming of methane," *J. Catal.*, vol. 85, no. 1, pp. 31–43, 1984.
- [61] S. D. Angeli, G. Monteleone, A. Giaconia, and A. A. Lemonidou, "State-of-the-art catalysts for CH₄ steam reforming at low temperature," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 5, pp. 1979–1997, 2014.
- [62] S. S. Maluf and E. M. Assaf, "Ni catalysts with Mo promoter for methane steam reforming," *Fuel*, vol. 88, no. 9, pp. 1547–1553, 2009.
- [63] Y. Matsumura and T. Nakamori, "Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 258, no. 1, pp. 107–114, 2004.
- [64] Y. Sekine, M. Haraguchi, M. Matsukata, and E. Kikuchi, "Low temperature steam reforming of methane over metal catalyst supported on Ce_xZr_{1-x}O₂ in an electric field," *Catal. Today*, vol. 171, no. 1, pp. 116–125, 2011.

- [65] D. A. J. M. Ligthart, R. A. Van Santen, and E. J. M. Hensen, "Influence of particle size on the activity and stability in steam methane reforming of supported Rh nanoparticles," *J. Catal.*, vol. 280, no. 2, pp. 206–220, 2011.
- [66] K. Kusakabe, K. I. Sotowa, T. Eda, and Y. Iwamoto, "Methane steam reforming over Ce-ZrO₂-supported noble metal catalysts at low temperature," *Fuel Process. Technol.*, vol. 86, no. 3, pp. 319–326, 2004.
- [67] E. C. Luna, A. M. Becerra, and M. I. Dimitrijewits, "Methane steam reforming over rhodium promoted Ni/Al₂O₃ catalysts," *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 67, no. 2, pp. 247–252, 1999.
- [68] Y. G. Chen, K. Tomishige, K. Yokoyama, and K. Fujimoto, "Promoting effect of Pt, Pd and Rh noble metals to the Ni_{0.03}Mg_{0.97}O solid solution catalysts for the reforming of CH₄ with CO₂," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 165, no. 1–2, pp. 335–347, 1997.
- [69] A. Sternberg, C. M. Jens, and A. Bardow, "Life cycle assessment of CO₂-based C1-chemicals," *Green Chem.*, vol. 19, no. 9, pp. 2244–2259, 2017.
- [70] W. J. Jang, J. O. Shum, H. M. Kim, H. S. Roh, I. H. Son, and S. J. Lee, "Combined steam and carbon dioxide reforming of methane and side reactions: Thermodynamic equilibrium analysis and experimental application," *Appl. Energy*, vol. 173, pp. 80–91, 2016.
- [71] J. R. Rostrupnielsen and J. H. B. Hansen, "CO₂-Reforming of Methane over Transition Metals," *J. Catal.*, vol. 144, no. 1, pp. 38–49, 1993.
- [72] J. T. Richardson, M. Garrait, and J. K. Hung, "Carbon dioxide reforming with Rh and Pt-Re catalysts dispersed on ceramic foam supports," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 255, no. 1, pp. 69–82, 2003.
- [73] J. Guo, H. Lou, H. Zhao, D. Chai, and X. Zheng, "Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 273, no. 1–2, pp. 75–82, 2004.
- [74] H. Ay and D. Üner, "Dry reforming of methane over CeO₂ supported Ni, Co and Ni-Co catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 179, pp. 128–138, 2015.
- [75] D. Pakhare and J. Spivey, "A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 22, pp. 7813–7837, 2014.
- [76] F. Menegazzo, M. Signoretto, F. Pinna, P. Canton, and N. Pernicone, "Optimization of bimetallic dry reforming catalysts by temperature programmed reaction," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 439–440, pp. 80–87, 2012.
- [77] M. García-Diéguez, I. S. Pieta, M. C. Herrera, M. A. Larrubia, and L. J. Alemany, "RhNi nanocatalysts for the CO₂ and CO₂ + H₂O reforming of methane," *Catal. Today*, vol. 172, no. 1, pp. 136–142, 2011.
- [78] K. Nagaoka, K. Takanabe, and K. I. Aika, "Modification of Co/TiO₂ for dry reforming of methane at 2 MPa by Pt, Ru or Ni," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 268, no. 1–2, pp. 151–158, 2004.
- [79] M. Sigl, M. C. J. Bradford, and H. Kn, "CO₂ reforming of methane over vanadia-promoted Rh/SiO₂ catalysts," *Fuel Energy Abstr.*, vol. 42, no. 1, p. 17, 2003.
- [80] Ş. Özkara-Aydinoğlu, E. Özensoy, and A. E. Aksoylu, "The effect of impregnation strategy on methane dry reforming activity of Ce promoted Pt/ZrO₂," *Int. J.*

Hydrogen Energy, vol. 34, no. 24, pp. 9711–9722, 2009.

- [81] M. Pudukudy, Z. Yaakob, and Z. S. Akmal, “Direct decomposition of methane over Pd promoted Ni/SBA-15 catalysts,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 353, pp. 127–136, 2015.
- [82] A. M. Amin, E. Croiset, and W. Epling, “Review of methane catalytic cracking for hydrogen production,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 4, pp. 2904–2935, 2011.
- [83] M. A. Ermakova, D. Y. Ermakov, and G. G. Kuvshinov, “Effective catalysts for direct cracking of methane to produce hydrogen and filamentous carbon. Part I. Nickel catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 201, no. 1, pp. 61–70, 2000.
- [84] V. V. Chesnokov and A. S. Chichkan, “Production of hydrogen by methane catalytic decomposition over Ni-Cu-Fe/Al₂O₃ catalyst,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 7, pp. 2979–2985, 2009.
- [85] Z. Guo, J. E. Zheng, Y. Liu, and W. Chu, “Insight into the role of metal/oxide interaction and Ni availabilities on NiAl mixed metal oxide catalysts for methane decomposition,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 555, pp. 1–11, 2018.
- [86] J. I. Villacampa, C. Royo, E. Romeo, J. A. Montoya, P. Del Angel, and A. Monzón, “Catalytic decomposition of methane over Ni-Al₂O₃ coprecipitated catalysts Reaction and regeneration studies,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 252, no. 2, pp. 363–383, 2003.
- [87] F. Frusteri, G. Italiano, C. Espro, C. Cannilla, and G. Bonura, “H₂ production by methane decomposition: Catalytic and technological aspects,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 21, pp. 16367–16374, 2012.
- [88] K. Srilatha, D. Bhagawan, D. Srinivasulu, and V. Himabindu, “Comparison study between Ni/TiO₂ and Ni/flame synthesized TiO₂ catalysts for hydrogen production using thermocatalytic decomposition of methane,” *South African J. Chem. Eng.*, vol. 25, pp. 91–97, 2018.
- [89] S. Takenaka, Y. Shigeta, E. Tanabe, and K. Otsuka, “Methane decomposition into hydrogen and carbon nanofibers over supported Pd-Ni catalysts,” *J. Catal.*, vol. 220, no. 2, pp. 468–477, 2003.
- [90] N. Bayat, M. Rezaei, and F. Meshkani, “Hydrogen and carbon nanofibers synthesis by methane decomposition over Ni-Pd/Al₂O₃ catalyst,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 12, pp. 5494–5503, 2016.
- [91] Á. Calafat and N. Sánchez, “Production of carbon nanotubes through combination of catalyst reduction and methane decomposition over Fe-Ni/ZrO₂ catalysts prepared by the citrate method,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 528, pp. 14–23, 2016.
- [92] M. Pudukudy, Z. Yaakob, and M. S. Takriff, “Methane decomposition over Pd promoted Ni/MgAl₂O₄ catalysts for the production of CO_x free hydrogen and multiwalled carbon nanotubes,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 356, pp. 1320–1326, 2015.
- [93] M. Kogler, E. M. Köck, L. Perfler, T. Bielz, M. S. Pollach, W. Hetaba, M. Willinger, X. Huang, M. Schuster, B. Klötzer, and S. Penner, “Methane Decomposition and Carbon Growth on Y₂O₃, Yttria-Stabilized Zirconia, and ZrO₂,” *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 4, pp. 1690–1701, 2014.
- [94] Y. Kathiraser, Z. Wang, M. L. Ang, L. Mo, Z. Li, U. Oemar, and S. Kawi, “Highly

- active and coke resistant Ni/SiO₂ catalysts for oxidative reforming of model biogas: Effect of low ceria loading,” *J. CO₂ Util.*, vol. 19, pp. 284–295, 2017.
- [95] Y. Chao, C. Huang, L. H. and C. M., “Hydrogen production via partial oxidation of methane with plasma-assisted catalysis,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 2, pp. 664–671, 2008.
- [96] M. de S. Santos, R. C. R. Neto, F. B. Noronha, P. Bargiela, M. G. C. Roche, C. Resini, E. C. Argibay, R. Frety, and S. T. Brandao, “Perovskite as catalyst precursors in the partial oxidation of methane: The effect of cobalt, nickel and pretreatment,” *Catal. Today*, vol. 299, pp. 229–241, 2018.
- [97] V. R. da Silveira, D. M. A. Melo, B. S. Barros, J. A. C. Ruiz, and L. O. A. Rojas, “Nickel-based catalyst derived from NiO–Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ nanocrystalline composite: Effect of the synthetic route on the partial oxidation of methane,” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 14, pp. 16084–16089, 2016.
- [98] S. Larrondo, A. Kodjaian, I. Fabregas, M. G. Zimicz, D. G. Lamas, B. E. Walsøe de Reca, and N. E. Amadeo, “Methane partial oxidation using Ni/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ catalysts,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 13, pp. 3607–3613, 2008.
- [99] X. Hong, B. Li, and C. Zhang, “Yttria Promoted Nickel Nanowire Catalyst for the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas,” *Adv. Mater. Phys. Chem.*, vol. 02, no. 4, pp. 212–215, 2012.
- [100] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*. 1956.
- [101] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York, NY: Springer New York, 2018.
- [102] J. C. Russ, *Fundamentals of Energy Dispersive X-ray Analysis*. Elsevier, 1984.
- [103] A. R. Barron, *Physical Methods in Chemistry and Nano Science*. 2012.
- [104] W. Smykatz-Kloss, *Differential Thermal Analysis: Application and Results in Mineralogy*. Springer, 1974.
- [105] E. de Hoffmann and V. Stroobant, *Mass Spectrometry: Principles and Applications*. Wiley, 2007.
- [106] K. A. Singh, L. C. Pathak, and S. K. Roy, “Effect of citric acid on the synthesis of nano-crystalline yttria stabilized zirconia powders by nitrate-citrate process,” *Ceram. Int.*, vol. 33, no. 8, pp. 1463–1468, 2007.
- [107] L.-M. Loembe, Z. Fu, W. Wang, and Hao Wang, “Sol-Gel Synthesis and Characterization of Lithium Yttrium Oxide,” *Int. J. Res. Eng. Technol.*, vol. 04, no. 06, pp. 1–7, 2015.
- [108] S. Özkar, “Enhancement of catalytic activity by increasing surface area in heterogeneous catalysis,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 5, pp. 1272–1277, 2009.
- [109] N. Z. Muradov and T. N. Veziroğlu, “From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 3, pp. 225–237, 2005.
- [110] X. Hong, W. Wang, Y. Wang, B. Li, and D. Wang, “Yttria promoted metallic nickel catalysts for the partial oxidation of methane to synthesis gas,” *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 17, no. 4, pp. 344–350, 2009.
- [111] D. Torres, J. L. Pinilla, and I. Suelves, “Screening of Ni-Cu bimetallic catalysts for

- hydrogen and carbon nanofilaments production via catalytic decomposition of methane,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 559, pp. 10–19, 2018.
- [112] U. P. M. Ashik, W. M. A. Wan Daud, and H. F. Abbas, “Methane decomposition kinetics and reaction rate over Ni/SiO₂ nanocatalyst produced through co-precipitation cum modified Stöber method,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 2, pp. 938–952, 2017.
- [113] G. D. B. Nuernberg, E. L. Foletto, C. E. M. Campos, H. V. Fajardo, N. L. V. Carreño, and L. F. D. Probst, “Direct decomposition of methane over Ni catalyst supported in magnesium aluminate,” *J. Power Sources*, vol. 208, pp. 409–414, 2012.
- [114] M. S. Rahman, E. Croiset, and R. R. Hudgins, “Catalytic Decomposition of Methane for Hydrogen Production,” *Top. Catal.*, vol. 37, no. 2–4, pp. 137–145, 2006.
- [115] A. Rastegarpanah, M. Rezaei, F. Meshkani, H. Dai, and H. Arandiyani, “Thermocatalytic decomposition of methane over mesoporous Ni/xMgO·Al₂O₃ nanocatalysts,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 32, pp. 15112–15123, 2018.
- [116] N. Shah, D. Panjala, and G. P. Huffman, “Hydrogen Production by Catalytic Decomposition of Methane,” *Energy & Fuels*, vol. 15, no. 6, pp. 1528–1534, 2001.
- [117] S. Takenaka, M. Serizawa, and K. Otsuka, “Formation of filamentous carbons over supported Fe catalysts through methane decomposition,” *J. Catal.*, vol. 222, no. 2, pp. 520–531, 2004.
- [118] A. H. Fakeeha, A. A. Ibrahim, W. U. Khan, K. Seshan, R. L. Al Otaibi, and A. S. Al-Fatesh, “Hydrogen production via catalytic methane decomposition over alumina supported iron catalyst,” *Arab. J. Chem.*, vol. 11, no. 3, pp. 405–414, 2018.
- [119] N. I. Mezin, N. Y. Starostyuk, and S. V. Yampolskii, “Growth and properties of yttrium-iron garnet films with a higher iron content,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 442, pp. 189–195, 2017.
- [120] R. Peña-García, Y. Guerra, D. M. Buitrago, L. R. F. Leal, F. E. P. Santos, and E. Padrón-Hernández, “Synthesis and characterization of yttrium iron garnet nanoparticles doped with cobalt,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 10, pp. 11314–11319, 2018.
- [121] B. Domenichini and T. Caillot, “Sintering of Fe₂NiO₄ with an internal binder: A way to obtain a very dense material,” *Acta Mater.*, vol. 51, no. 16, pp. 4815–4821, 2003.
- [122] M. Sastri, R. Viswanath, and B. Viswanathan, “Studies on the reduction of iron oxide with hydrogen,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 7, no. 12, pp. 951–955, 1982.
- [123] J. L. Pinilla, R. Utrilla, R. K. Karn, I. Suelves, M. J. Lazaro, R. Moliner, A. B. Garcia, and J. N. Rouzaud, “High temperature iron-based catalysts for hydrogen and nanostructured carbon production by methane decomposition,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 13, pp. 7832–7843, 2011.
- [124] L. Zhou, L. R. Enakonda, M. Harb, Y. Saih, A. A. Tapia, S. O. Chikh, J. I. Hazemann, J. Li, N. Wei, D. Gray, P. D. Gallo, and J. M. Basset, “Fe catalysts for methane decomposition to produce hydrogen and carbon nano materials,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 208, pp. 44–59, 2017.

- [125] X. Zhang, Y. Niu, X. Meng, Y. Li, and J. Zhao, "Structural evolution and characteristics of the phase transformations between α -Fe₂O₃, Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃ nanoparticles under reducing and oxidizing atmospheres," *CrystEngComm*, vol. 15, no. 40, pp. 8166-8172, 2013.
- [126] P. B. Amama, C. L. Pint, S. M. Kim, L. McIlilton, K. G. Eyink, E. A. Stach, R. H. Hauge, and B. Maruyama, "Influence of Alumina Type on the Evolution and Activity of Alumina-Supported Fe Catalysts in Single-Walled Carbon Nanotube Carpet Growth," *ACS Nano*, vol. 4, no. 2, pp. 895–904, 2010.
- [127] Y. Zhang, W. Wei, X. Yang, and F. Wei, "Reduction of Fe and Ni in Fe-Ni-O systems," *J. Min. Metall. Sect. B Metall.*, vol. 49, no. 1, pp. 13–20, 2013.
- [128] Å. Slagtern, H. M. Swaan, U. Olsbye, I. M. Dahl, and C. Mirodatos, "Catalytic partial oxidation of methane over Ni-, Co- and Fe-based catalysts," *Catal. Today*, vol. 46, no. 2–3, pp. 107–115, 1998.
- [129] D. Kaddeche, A. Djaidja, and A. Barama, "Partial oxidation of methane on co-precipitated Ni–Mg/Al catalysts modified with copper or iron," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 22, pp. 15002–15009, 2017.
- [130] M. Chamoumi, N. Abatzoglou, J. Blanchard, M.-C. Iliuta, and F. Larachi, "Dry reforming of methane with a new catalyst derived from a negative value mining residue spinellized with nickel," *Catal. Today*, vol. 291, pp. 86–98, 2017.
- [131] D. B. Pal, R. Chand, S. N. Upadhyay, and P. K. Mishra, "Performance of water gas shift reaction catalysts: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 93, pp. 549–565, 2018.
- [132] R. Benrabaa, A. Löfberg, A. Rubbens, E. Bordes-Richard, R. N. Vannier, and A. Barama, "Structure, reactivity and catalytic properties of nanoparticles of nickel ferrite in the dry reforming of methane," *Catal. Today*, vol. 203, pp. 188–195, 2013.
- [133] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, and N. Yamada, "Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C," *Chem. Lett.*, vol. 16, no. 2, pp. 405–408, 1987.
- [134] D. S. Newsome, "The Water-Gas Shift Reaction," *Catal. Rev.*, vol. 21, no. 2, pp. 275–318, 1980.
- [135] J. Ouyang, Z. Zhou, Y. Zhang, and H. Yang, "High morphological stability and structural transition of halloysite (Hunan, China) in heat treatment," *Appl. Clay Sci.*, vol. 101, pp. 16–22, 2014.
- [136] P. Yuan, "Thermal-Treatment-Induced Deformations and Modifications of Halloysite," in *Developments in Clay Science*, 1st ed., vol. 7, Elsevier Ltd., pp. 137–166, 2016.
- [137] G. Róg and G. Borchardt, "Thermodynamics of nickel orthosilicate," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 16, no. 12, pp. 1103–1105, 1984.
- [138] N. Kumar, M. Shojaei, and J. Spivey, "Catalytic bi-reforming of methane: from greenhouse gases to syngas," *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 9, pp. 8–15, 2015.
- [139] G. C. de Araujo, S. Lima, M. do C. Rangel, V. La Parola, M. A. Peña, and J. L. García Fierro, "Characterization of precursors and reactivity of LaNi_{1-x}Co_xO₃ for the partial oxidation of methane," *Catal. Today*, vol. 107–108, pp. 906–912, 2005.

- [140] T. J. Siang, S. Singh, O. Omoregbe, L. G. Bach, N. H. H. Phuc, and D. V. N. Vo, "Hydrogen production from CH₄ dry reforming over bimetallic Ni-Co/Al₂O₃ catalyst," *J. Energy Inst.*, vol. 91, no. 5, pp. 683–694, 2018.
- [141] A. S. Al-Fatesh, M. A. Naeem, A. H. Fakeeha, and A. E. Abasaheed, "Role of La₂O₃ as promoter and support in Ni/γ-Al₂O₃ catalysts for dry reforming of methane," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 22, no. 1, pp. 28–37, 2014.



TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

İletişim Bilgisi: meltemkoglu@hotmail.com

Makaleler

1. M. Karaismailoglu, H. E. Figen, and S. Z. Baykara, "Hydrogen production by catalytic methane decomposition over yttria doped nickel based catalysts," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 44, no. 20, pp. 9922-9929, 2019.
2. M. Karaismailoglu, H. E. Figen, and S. Z. Baykara, "Fe₂O₃/Y₂O₃ Catalyst Supported on Alumina and Halloysite," Acta Phys. Pol. A, vol. 134, no. 1, pp. 57-60, 2018.

Projeler

1. Biyokütleden Gazlaştırma Yoluyla Hidrojen Üretim Teknolojisi, TÜBİTAK Projesi, 213M368
2. Hidrojen Üretimi Amacıyla Metal Katalizörlerin Geliştirilmesi, YTÜ BAP Projesi, 2016-07-01-DOP01