

**T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**H<sub>2</sub>S'TEN HİDROJEN ÜRETİMİ AMACIYLA PEROVSKİT KATALİZÖRLERİN  
GELİŞTİRİLMESİ**

**NAFİ ÖZGÜR GÜLDAL**

**DOKTORA TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN  
PROF. DR. SEMA Z. BAYKARA**

**İSTANBUL, 2015**

T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**H<sub>2</sub>S'TEN HİDROJEN ÜRETİMİ AMACIYLA PEROVSKİT KATALİZÖRLERİN  
GELİŞTİRİLMESİ**

Nafi Özgür GÜLDAL tarafından hazırlanan tez çalışması 02.04.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Prof. Dr. Sema Z. BAYKARA  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Prof. Dr. Sema Z. BAYKARA  
Yıldız Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Seyfettin ERTURAN  
Yıldız Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Neşet KADIRGAN  
Marmara Üniversitesi

\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Hüseyin AFŞAR  
Yıldız Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Hasancan OKUTAN  
İstanbul Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

Bu alışma, Avrupa Komisyonu FP7' nin "Black Sea ERA.NET 2010 Pilot Joint Call" Programı nezdindeki BS-ERA.Net: 028 No' lu Projesi (TÜBİTAK nezdinde 111M801 No'lu Proje) ve YTÜ BAPK' nin 2014-07-01-DOP01 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

---

Endüstrileşmenin sebep olduğu çevre kirliliği ve buna dayalı küresel iklim değişimi, geri döndüremez bir noktaya kadar ulaşmıştır. Dünyayı tehdit eden en önemli unsurlardan biri olan küresel iklim değişimi ve neden olacağı felaketler, acil yöntemlere başvurulması gerekliliğini göstermektedir. Fosil yakıtlara dayalı mevcut enerji altyapısı ve sebep olduğu sera gazlarının zamanla atmosferde birikerek bu sorunu tetiklediği bilinmektedir. Küresel iklim değişikliği sorunu ve tükenbilir enerji kaynaklarından bağımsız, sürdürülebilir ve temiz enerji üretimi üzerinde çok uzun zamandır araştırmalar yapılmaktadır. Temiz ve yenilenebilir enerji üretiminin merkezinde yer alan hidrojen, dünya üzerinde serbest halde çok az bulunmasına rağmen çeşitli kaynaklardan üretilmektedir. Hidrojen içeren kaynaklardan en önemlisi sudur. Bunun yanısıra suyun yapısına çok benzeyen hidrojen sülfür molekülü de bir hidrojen kaynağı olarak ele alınmaktadır. Hidrojen sülfür, sudan farklı olarak son derece toksik olması sebebiyle canlı sağlığını tehdit etmekle beraber korozif özelliği sayesinde ise malzeme ömrünü kısaltarak ekonomik zararlara yol açmaktadır.

Bu çalışmada hidrojen sülfür'ün katalitik termal dekompozisyon yöntemiyle ekonomik değere sahip olan hidrojen ve kükürde parçalanması ve son derece zararlı olan bu gazın yok edilmesine yönelik gayretler sarf edilmiştir.

Bu tez çalışmasını hazırlamam açısından tecrübesi ve bilgi birikiminden, maddi ve manevi desteklerinden yararlandığım hocam Sayın Prof. Dr. Sema Z. BAYKARA'ya sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tüm çalışmalarım boyunca bana her konuda yardımcı bulunan Sayın Arş. Gör. Dr. H. Eren FİGEN ve Sayın Arş. Gör. Dr. Aysel Kantürk FİGEN'e sonsuz teşekkür ederim.

Doktora tezim kapsamında gerekli SEM-EDS analizlerinin gerçekleştirilmesinde bilgi birikimi ve emeği ile yardımları bulunan Sayın Uzman Dr. Mustafa İLHAN'a teşekkür ederim.

Bu süreçte bana maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve beni sürekli cesaretlendiren aileme sonsuz teşekkür ederim.

Nisan, 2015

Nafi Özgür GÜLDAL

## İÇİNDEKİLER

---

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ .....	viii
KISALTMA LİSTESİ .....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ .....	xiii
ÖZET.....	xv
ABSTRACT .....	xvi
<b>BÖLÜM 1</b>	
GİRİŞ.....	1
1.1    Literatür Özeti .....	1
1.2    Tezin Amacı .....	2
1.3    Hipotez .....	3
<b>BÖLÜM 2</b>	
HİDROJEN KAYNAĞI OLARAK H <sub>2</sub> S GAZI .....	4
2.1    Hidrojen Sülfür .....	4
2.1.1    Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	5
2.1.2    Toksik Özelliği .....	6
2.2    Hidrojen Sülfür Gazından Hidrojen Üretim Yöntemleri.....	7
2.2.1    Termal Dekompozisyon Yöntemi .....	7
2.2.2    Termokimyasal Yöntem .....	8
2.2.3    Elektrokimyasal Yöntem .....	10
2.2.4    Plazma Yöntemi .....	11
2.2.5    Fotokimyasal Yöntem .....	11
2.3    Termal Dekompozisyon ve Termokimyasal Yöntem .....	12

## BÖLÜM 3

PEROVSKİT OKSİTLER .....	21
3.1 Karışık Oksitlerin Kimyası .....	21
3.1.1 Karışık Oksitlerin Yapısı.....	21
3.2 Perovskit Oksitlerde Valans ve Kusurlar .....	23
3.3 Termal ve Kimyasal Dayanıklılık.....	24
3.4 Uygulama Alanları.....	25
3.4.1 Perovskitlerin Katalitik Özellikleri.....	25
3.4.1.1 Perovskit Katalizörlerin Üretimi .....	25

## BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	26
4.1 Katalizörlerin Üretiminde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	26
4.2 Katalizörlerin Üretiminde Kullanılan Ekipmanlar.....	27
4.3 Hidrojen Üretimi Deneylerinde Kullanılan Gazlar.....	27
4.4 Enstrümental Analiz Cihazları .....	28
4.4.1 X-ışını Difraktometresi (XRD).....	28
4.4.2 Yüzey Alanı Analiz Cihazı (BET) .....	28
4.4.3 Taramalı Elektron Mikroskopu ve Enerji Dağılım Spektrometresi (SEM-EDS).....	28
4.4.3.1 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Çalışma Prensibi .....	29
4.4.3.2 Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) Çalışma Prensibi.....	31
4.4.3.3 Malzeme Yüzey İletkenliğinin Oluşturulması .....	31
4.5 Hidrojen Üretimi ve Katalizör Aktivite Test Sistemi.....	32
4.6 Deneysel Yöntem .....	33
4.6.1 Katalizör Üretimi.....	33
4.6.2 Katalizörlerin Performans Testleri.....	36
4.6.2.1 Reaksiyon Ürünlerinin Analizi.....	36
4.6.2.2 Gaz Kromatografisi Kalibrasyonu .....	36
4.6.2.3 Termal Dekompozisyon Testleri.....	37
4.6.2.4 Katalizörsüz Reaksiyon Testi.....	38
4.6.2.5 Katalizörlü Reaksiyon Testi.....	38

## BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	40
5.1 Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları .....	40
5.1.1 Katalizörlerin Kristal Faz Analizleri .....	40
5.1.2 Katalizörlerin Yüzey Alanı Analizleri .....	51
5.1.3 Katalizörlerin Mikro Yapı ve Elementel Analizleri .....	53
5.1.3.1 P-1 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi .....	53
5.1.3.2 P-2 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi .....	56
5.1.3.3 P-3 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi .....	58

5.1.3.4	P-4 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi .....	59
5.1.3.5	P-5 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi .....	60
5.1.3.6	P-6 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi .....	62
5.1.3.7	P-7 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi .....	64
5.1.3.8	P-8 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi .....	66
5.1.3.9	P-9 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi .....	68
5.1.3.10	P-10 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi .....	70
5.1.3.11	P-11 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi .....	72
5.1.3.12	P-12 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi .....	75
5.1.3.13	P-13 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi .....	76
5.1.3.14	P-14 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi .....	78
5.1.3.15	P-15 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi .....	79
5.1.3.16	P-16 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi .....	82
5.1.3.17	P-17 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi .....	84
5.1.3.18	P-18 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi .....	86
5.1.3.19	P-19 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi .....	87
5.1.3.20	P-20 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi .....	89
5.1.3.21	P-21 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi .....	90
5.1.3.22	M-1 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi .....	92
5.2	Kullanılmış Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları .....	95
5.2.1	Kullanılmış Katalizörlerin Kristal Faz Analizleri .....	95
5.2.2	Kullanılmış Katalizörlerin Mikro Yapı ve Elementel Analizleri .....	98
5.3	Katalitik Termal Dekompozisyon Sonuçları .....	101
5.3.1	Katalizörlerin Genel Performans Değerlendirmesi .....	102
5.3.1.1	Birinci Grup Katalizörlerin Performans Değerlendirmesi .....	103
5.3.1.2	İkinci Grup Katalizörlerin Performans Değerlendirmesi .....	105
5.3.1.3	Üçüncü Grup Katalizörlerin Performans Değerlendirmesi .....	106
5.3.1.4	Dördüncü Grup Katalizörlerin Performans Değerlendirmesi .....	108
5.3.1.5	Beşinci Grup Katalizörlerin Performans Değerlendirmesi .....	110
5.3.1.6	Altıncı Grup Katalizörlerin Performans Değerlendirmesi .....	111
5.3.1.7	Denge Dönüşümlerine Erişim Süreleri .....	112
5.3.2	Deney Sonuçlarının Literatür ile Karşılaştırılması .....	115
5.3.2.1	Katalizörsüz Reaksiyon Sonuçlarının Literatür ile Karşılaştırılması .....	116
5.3.2.2	Katalizörlü Reaksiyon Sonuçlarının Literatür ile Karşılaştırılması .....	117
BÖLÜM 6		
SONUÇ VE ÖNERİLER .....		121
KAYNAKLAR .....		124
ÖZGEÇMİŞ .....		132

## SİMGE LİSTESİ

---

$\alpha$	Alfa
$\delta$	Delta
$\gamma$	Gama
$\mu$	Mikron
$\Delta H$	Reaksiyon Entalpi Değişimi
$\tau$	Reaktörde Kalma Zamanı
K	Kelvin
$pK_a$	Asit İyonizasyon Sabiti
pH	Asitlik yada Bazlık Ölçüsü
r	Yarıçap
t	Tolerans Faktörü



## KISALTMA LİSTESİ

---

Ağ.	Ağırlıkça
BE	Backscattered electron
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CAS	Chemical Abstracts Service
DEA	Diethanolamine
eV	Electronvolt
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
fcc	Face centered cubic
FET	Field Effect Transistor
FPD	Flame Photometric Detector
GC	Gas Chromatography
GHSV	Gas Hourly Space Velocity
ICDD	International Centre for Diffraction Data
kJ	Kilojoule
kPa	Kilopascal
kV	Kilovolt
kW	Kilowatt
mA	Milli Amper
ms	Milli Seconds
PDF	Powder Diffraction File
ppm	Parts Per Million
pm	Picometre
PE	Primary electron
SEM	Scanning Electron Microscopy
SE	Secondary electron
SCCM	Standard Cubic Centimetre per Minute
TCD	Thermal Conductivity Detector
XRD	X-Ray Diffraction Spectroscopy

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Hidrojen sülfür'ün molekül yapısı ..... 5
Şekil 3. 1	Kübik perovskit yapısı ..... 22
Şekil 4. 1	Reaksiyon test sistemi akış şeması ..... 32
Şekil 4. 2	Katalizör yatağının boru tipi kuvarz reaktörün içerisine yerleştirilmesi..... 39
Şekil 5. 1	P-1 katalizörünün XRD paterni ..... 44
Şekil 5. 2	P-2 katalizörünün XRD paterni ..... 44
Şekil 5. 3	P-3 katalizörünün XRD paterni ..... 44
Şekil 5. 4	P-4 katalizörünün XRD paterni ..... 45
Şekil 5. 5	P-5 katalizörünün XRD paterni ..... 45
Şekil 5. 6	P-6 katalizörünün XRD paterni ..... 45
Şekil 5. 7	P-7 katalizörünün XRD paterni ..... 46
Şekil 5. 8	P-8 katalizörünün XRD paterni ..... 46
Şekil 5. 9	P-9 katalizörünün XRD paterni ..... 46
Şekil 5. 10	P-10 katalizörünün XRD paterni ..... 47
Şekil 5. 11	P-11 katalizörünün XRD paterni ..... 47
Şekil 5. 12	P-12 katalizörünün XRD paterni ..... 47
Şekil 5. 13	P-13 katalizörünün XRD paterni ..... 48
Şekil 5. 14	P-14 katalizörünün XRD paterni ..... 48
Şekil 5. 15	P-15 katalizörünün XRD paterni ..... 48
Şekil 5. 16	P-16 katalizörünün XRD paterni ..... 49
Şekil 5. 17	P-17 katalizörünün XRD paterni ..... 49
Şekil 5. 18	P-18 katalizörünün XRD paterni ..... 49
Şekil 5. 19	P-19 katalizörünün XRD paterni ..... 50
Şekil 5. 20	P-20 katalizörünün XRD paterni ..... 50
Şekil 5. 21	P-21 katalizörünün XRD paterni ..... 50
Şekil 5. 22	M-1 katalizörünün XRD paterni ..... 51
Şekil 5. 23	P-1 katalizörünün a) X 5000, b) X 10000 yakınlaştırmadaki görüntüleri ..... 53
Şekil 5. 24	P-1 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 5000) ..... 54
Şekil 5. 25	P-1 katalizörünün EDS spektrumları ..... 55
Şekil 5. 26	P-2 katalizörünün a) X 20000, b) X 50000 yakınlaştırmadaki görüntüleri ... 56
Şekil 5. 27	P-2 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 5000) ..... 57
Şekil 5. 28	P-2 katalizörünün EDS spektrumu ..... 57
Şekil 5. 29	P-3 katalizörünün a) X 5000, b) X 10000 yakınlaştırmadaki görüntüleri ..... 58
Şekil 5. 30	P-3 katalizörünün EDS spektrumu ..... 58

Şekil 5. 31	P-4 katalizörünün a) X 20000, b) X 50000 yakınlaştırmadaki görüntüleri ...	59
Şekil 5. 32	P-4 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 5000) .....	59
Şekil 5. 33	P-4 katalizörünün EDS spektrumu .....	60
Şekil 5. 34	P-5 katalizörünün a) X 2000, b) X 5000, c) X 10000 ve d) X 20000 yakınlaştırmadaki görüntüleri .....	61
Şekil 5. 35	P-5 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 10000) .....	61
Şekil 5. 36	P-5 katalizörünün EDS spektrumu .....	62
Şekil 5. 37	P-6 katalizörünün a) X 10000, b) X 20000 yakınlaştırmadaki görüntüleri ...	62
Şekil 5. 38	P-6 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 5000) .....	63
Şekil 5. 39	P-6 katalizörünün EDS spektrumları .....	64
Şekil 5. 40	P-7 katalizörünün a) X 5000, b) X 20000 yakınlaştırmadaki görüntüleri .....	65
Şekil 5. 41	P-7 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 10000) .....	65
Şekil 5. 42	P-7 katalizörünün EDS spektrumları .....	66
Şekil 5. 43	P-8 katalizörünün a) X 10000, b) X 50000 yakınlaştırmadaki görüntüleri ...	67
Şekil 5. 44	P-8 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 5000) .....	67
Şekil 5. 45	P-8 katalizörünün EDS spektrumu .....	67
Şekil 5. 46	P-9 katalizörünün a) X 2000, b) X 5000 yakınlaştırmadaki görüntüleri .....	68
Şekil 5. 47	P-9 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (10000x).....	69
Şekil 5. 48	P-9 katalizörünün EDS spektrumları .....	69
Şekil 5. 49	P-10 katalizörünün a) X 10000, b) X 20000 yakınlaştırmadaki görüntüleri .	71
Şekil 5. 50	P-10 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 5000) .....	71
Şekil 5. 51	P-10 katalizörünün EDS spektrumları .....	72
Şekil 5. 52	P-11 katalizörünün a) X 10000, b) X 20000 yakınlaştırmadaki görüntüleri .	73
Şekil 5. 53	P-11 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 10000) .....	73
Şekil 5. 54	P-11 katalizörünün EDS spektrumları .....	74
Şekil 5. 55	P-12 katalizörünün a) X 10000, b) X 20000 yakınlaştırmadaki görüntüleri .	75
Şekil 5. 56	P-12 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 5000) .....	75
Şekil 5. 57	P-12 katalizörünün EDS spektrumu .....	76
Şekil 5. 58	P-13 katalizörünün a) X 10000, b) X 50000 yakınlaştırmadaki görüntüleri .	77
Şekil 5. 59	P-13 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 5000) .....	77
Şekil 5. 60	P-13 katalizörünün EDS spektrumu .....	77
Şekil 5. 61	P-14 katalizörünün a) X 20000, b) X 50000 yakınlaştırmadaki görüntüleri .	78
Şekil 5. 62	P-14 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 10000) .....	79
Şekil 5. 63	P-14 katalizörünün EDS spektrumu .....	79
Şekil 5. 64	P-15 katalizörünün a) X 10000, b) X 20000 yakınlaştırmadaki görüntüleri .	80
Şekil 5. 65	P-15 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 5000) .....	80
Şekil 5. 66	P-15 katalizörünün EDS analiz spektrumları .....	81
Şekil 5. 67	P-16 katalizörünün a) X 20000, b) X 50000 yakınlaştırmadaki görüntüleri .	82
Şekil 5. 68	P-16 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 20000) .....	83
Şekil 5. 69	P-16 katalizörünün EDS spektrumu .....	83
Şekil 5. 70	P-17 katalizörünün a) X 20000, b) X 50000 yakınlaştırmadaki görüntüleri .	84
Şekil 5. 71	P-17 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 5000) .....	84
Şekil 5. 72	P-17 katalizörünün EDS spektrumu .....	85
Şekil 5. 73	P-18 katalizörünün a) X 20000, b) X 50000 yakınlaştırmadaki görüntüleri .	86
Şekil 5. 74	P-18 katalizörünün EDS spektrumu .....	86
Şekil 5. 75	P-19 katalizörünün a) X 2000, b) X 10000 yakınlaştırmadaki görüntüleri ...	87

Şekil 5. 76	P-19 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 5000) .....	87
Şekil 5. 77	P-19 katalizörünün EDS spektrumu .....	88
Şekil 5. 78	P-20 katalizörünün a) X 2000, b) X 10000 yakınlaştırmadaki görüntüleri ...	89
Şekil 5. 79	P-20 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 5000) .....	89
Şekil 5. 80	P-20 katalizörünün EDS spektrumu .....	90
Şekil 5. 81	P-21 katalizörünün a) X 2000, b) X 5000 yakınlaştırmadaki görüntüleri .....	91
Şekil 5. 82	P-21 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 5000) .....	91
Şekil 5. 83	P-21 katalizörünün EDS spektrumu .....	91
Şekil 5. 84	M-1 katalizörünün a) X 2000, b) X 5000, c) X 10000 ve d) X 20000 yakınlaştırmadaki görüntüleri .....	93
Şekil 5. 85	M-1 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 5000) .....	93
Şekil 5. 86	M-1 katalizörünün EDS spektrumları .....	94
Şekil 5. 87	Taze ve kullanılmış katalizörlerin XRD paternleri .....	97
Şekil 5. 88	Katalizörlerin SEM görüntüleri; a), c), e) ve g) sırasıyla taze P-1, P-2, P-3 ve P-4; b), d), f) ve h) sırasıyla kullanılmış P-1, P-2, P-3 ve P-4 (X 10000) .....	98
Şekil 5. 89	Kullanılmış katalizörlerin EDS spektrumları .....	100
Şekil 5. 90	Birinci grup perovskitlere ait dönüşüm-sıcaklık eğrileri .....	105
Şekil 5. 91	İkinci grup perovskitlere ait dönüşüm-sıcaklık eğrileri .....	106
Şekil 5. 92	Üçüncü grup perovskitlere (Mo içeren) ait dönüşüm-sıcaklık eğrileri .....	107
Şekil 5. 93	Üçüncü grup perovskitlere (V içeren) ait dönüşüm-sıcaklık eğrileri.....	107
Şekil 5. 94	Üçüncü grup perovskitlere (Cr içeren) ait dönüşüm-sıcaklık eğrileri .....	108
Şekil 5. 95	Dördüncü grup perovskitlere ait dönüşüm-sıcaklık eğrileri .....	110
Şekil 5. 96	Beşinci grup perovskitlere ait dönüşüm-sıcaklık eğrileri .....	111
Şekil 5. 97	Altıncı grup perovskitlere ait dönüşüm-sıcaklık eğrileri .....	112
Şekil 5. 98	P-4 katalizörünün dönüşüm-zaman eğrisi .....	113
Şekil 5. 99	P-4 (0.4 g) katalizörünün dönüşüm-zaman eğrisi .....	114
Şekil 5. 100	P-12 katalizörünün dönüşüm-zaman eğrisi .....	114
Şekil 5. 101	P-18 katalizörünün dönüşüm-zaman eğrisi .....	115
Şekil 5. 102	Katalizörsüz reaksiyon sonuçlarının literatür ile karşılaştırılması .....	116
Şekil 5. 103	Perovskit katalizör performanslarının literatür ile karşılaştırılması.....	119

## ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1	Hidrojen sülfür gazının fiziksel özellikleri ..... 6
Çizelge 3. 1	Karışık oksitlerin tipik yapıları ..... 23
Çizelge 4. 1	Perovskit oksit katalizörlerin üretiminde kullanılan kimyasal maddeler 26
Çizelge 4. 2	Katalizör üretiminde kullanılan ekipmanlar ..... 27
Çizelge 4. 3	Katalizör aktivite testleri ve kalibrasyonda kullanılan gazlar ..... 27
Çizelge 4. 4	Sol-jel sitrat yöntemiyle sentezlenen katalizörler ..... 35
Çizelge 4. 5	Reaksiyon çalışma şartları ..... 37
Çizelge 5. 1	Katalizörlerin kristal fazları ..... 42
Çizelge 5. 2	Katalizörlerin kristal fazları ..... 43
Çizelge 5. 3	Üretilen katalizörlerin (BET) spesifik yüzey alanları ..... 52
Çizelge 5. 4	P-1 katalizörünün EDS sonuçları ..... 56
Çizelge 5. 5	P-2 katalizörünün EDS sonuçları ..... 57
Çizelge 5. 6	P-3 katalizörünün EDS sonuçları ..... 58
Çizelge 5. 7	P-4 katalizörünün EDS sonuçları ..... 60
Çizelge 5. 8	P-5 katalizörünün EDS sonuçları ..... 62
Çizelge 5. 9	P-6 katalizörünün EDS sonuçları ..... 63
Çizelge 5. 10	P-7 katalizörünün EDS sonuçları ..... 65
Çizelge 5. 11	P-8 katalizörünün EDS sonuçları ..... 68
Çizelge 5. 12	P-9 katalizörünün EDS sonuçları ..... 70
Çizelge 5. 13	P-10 katalizörünün EDS sonuçları ..... 71
Çizelge 5. 14	P-11 katalizörünün EDS sonuçları ..... 74
Çizelge 5. 15	P-12 katalizörünün EDS sonuçları ..... 76
Çizelge 5. 16	P-13 katalizörünün EDS sonuçları ..... 78
Çizelge 5. 17	P-14 katalizörünün EDS sonuçları ..... 79
Çizelge 5. 18	P-15 katalizörünün EDS sonuçları ..... 81
Çizelge 5. 19	P-16 katalizörünün EDS sonuçları ..... 84
Çizelge 5. 20	P-17 katalizörünün EDS sonuçları ..... 85
Çizelge 5. 21	P-18 katalizörünün EDS sonuçları ..... 87
Çizelge 5. 22	P-19 katalizörünün EDS sonuçları ..... 88
Çizelge 5. 23	P-20 katalizörünün EDS sonuçları ..... 90
Çizelge 5. 24	P-21 katalizörünün EDS sonuçları ..... 92
Çizelge 5. 25	M-1 katalizörünün EDS sonuçları ..... 92
Çizelge 5. 26	Kullanılmış P-1 katalizörünün kristal fazları ..... 95
Çizelge 5. 27	Kullanılmış P-2 katalizörünün kristal fazları ..... 96
Çizelge 5. 28	Kullanılmış P-3 katalizörünün kristal fazları ..... 96

Çizelge 5. 29	Kullanılmış P-4 katalizörünün kristal fazı.....	96
Çizelge 5. 30	Kullanılmış katalizörlerin EDS sonuçları .....	99
Çizelge 5. 31	Sentezlenen ve aktiviteleri test edilen perovskit tip oksitler.....	101
Çizelge 5. 32	Perovskit yapısını oluşturmak için seçilen metaller .....	102
Çizelge 5. 33	Performans değerlendirme alt grupları .....	102
Çizelge 5. 34	Hidrojen sülfür'ün katalitik ve katalizörsüz termal dekompozisyonu (%) .....	103
Çizelge 5. 35	Perovskit yapısında stronsiyumun farklı bölgeler için değerlendirilmesi .....	108
Çizelge 5. 36	Perovskitlerin literatür ile karşılaştırılması.....	120
Çizelge 5. 37	Katalizörlerin test edildiği reaksiyon şartlarının karşılaştırılması.....	120

## H<sub>2</sub>S'TEN HİDROJEN ÜRETİMİ AMACIYLA PEROVSKİT KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Nafi Özgür GÜLDAL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sema Z. BAYKARA

Doğal oluşumunun yanısıra, endüstriyel yan ürün olarak yüksek miktarlarda üretilen hidrojen sülfür (H<sub>2</sub>S) gazının oldukça toksik ve korozif özellikler taşıması sebebiyle yok edilmesi gerekmektedir. Hidrojen sülfür, hidrojen ve kükürde parçalanarak, ekonomik değere sahip iki adet ürünün elde edilmesiyle birlikte, canlı sağlığı ve çevreye karşı olan zararları da en aza indirilebilir. Hidrojen sülfür'den hidrojen ve kükürt üretebilmek bakımından literatürde yer alan yöntemlerden en kolay uygulanabilir olanı, doğrudan termal dekompozisyonudur. Hidrojen veriminin artırılması ve gerekli dekompozisyon sıcaklığının düşürülmesi amacıyla termal dekompozisyon reaksiyonunda kullanılmak üzere, perovskit oksit katalizörler sentezlenmiş ve ilk kez denenmiştir. En yüksek hidrojen sülfür dönüşümünü sağlayan katalizörler, LaCrO<sub>3</sub> ve La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Cr<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>3</sub> olarak bulunmuştur. Literatürde yer alan çeşitli metal sülfür katalizörlerinin termal dekompozisyon sonuçları ile karşılaştırıldığında, perovskit oksitler daha iyi sonuçlar vermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Hidrojen, hidrojen sülfür, termal dekompozisyon, perovskit, sol-jel yöntemi

**DEVELOPMENT OF PEROVSKITE CATALYSTS FOR HYDROGEN  
PRODUCTION FROM H<sub>2</sub>S**

Nafi Özgür GÜLDAL

Department of Chemical Engineering

PhD Thesis

Advisor: Prof. Dr. Sema Z. BAYKARA

Hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) gas is produced in large quantities industrially as a byproduct and it is also available in nature and it has to be disposed of due to its considerable toxic and corrosive properties. In addition to obtaining two economically valuable products namely, hydrogen and sulfur by means of decomposition of hydrogen sulfide, damages against human health and the environment arising from hydrogen sulfide could be minimized. Direct thermal decomposition is the simplest route in comparison with the other methods found in literature in terms of applicability for hydrogen and sulfur production from H<sub>2</sub>S. In the present study, perovskite oxide catalysts were manufactured and they were tested for the first time in thermal decomposition of H<sub>2</sub>S in order to enhance hydrogen yield and to decrease required decomposition temperature. The perovskite catalysts; LaCrO<sub>3</sub> and La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Cr<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>3</sub> provided the highest conversion of hydrogen sulfide. When compared, perovskite oxides produce better results than several metal sulfide catalysts reported in literature for thermal decomposition of H<sub>2</sub>S.

**Keywords:** Hydrogen, hydrogen sulfide, thermal decomposition, perovskite, sol-gel method

---

**YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY**

**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**



#### 1.1 Literatür Özeti

Gelişmiş altyapıya sahip olan fosil yakıtla dayalı enerji üretim teknolojileri, dünyanın enerji ihtiyacını çok büyük oranda karşılamaktadır. Fosil yakıtlar enerji üretimi amacıyla yakıldıklarında salınan sera gazları küresel iklim değişimine sebep olmaktadır [1]. Bununla birlikte fosil yakıtlar sınırlı kaynaklardır ve belirli bir süre sonra tükenenlerdir [2]. Zararlı çevresel etkilerin en aza indirgenip, temiz ve yenilenebilir enerji altyapısının oluşturulabilmesi için alternatif enerji kaynakları ve bunlara dayalı teknolojiler üzerinde araştırma ve geliştirme çalışmaları yapılmaktadır [3], [4]. Fakat bu geçiş sürecinde karşılaşılan en önemli sorun temiz enerji üretimi maliyetinin mevcut fosil yakıt teknolojilerinden daha yüksek olmasıdır [5-8].

Temiz ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak görülen hidrojen ( $H_2$ ) tüm bu çalışmaların odağında yer almaktadır [9]. Hidrojen ayrıca günümüzde endüstri için çok önemli bir hammaddedir ve ekonomik bir değere sahiptir. Çeşitli kaynaklardan üretilen hidrojen, depolanabilir ve enerji verimliliği yüksek olan yakıt pilleri gibi uygulamalarda elektriğe dönüştürülebilir [10], [11]. Hidrojen, günümüzde en çok metanın buharla bozundurulmasıyla üretilmektedir [12]. Fakat bu teknoloji karbon oksitlerin ( $CO_2$ , CO vs.) üretilmesine neden olmaktadır. Hidrojen, metan ve diğer hidrokarbonların yanısıra su, biyokütle, hidrojen sülfür ( $H_2S$ ) gibi kaynaklardan güneş, rüzgar gibi enerji girdileriyle üretilir [13-15].

Bir hidrojen kaynağı olarak ele alınabilecek olan  $H_2S$  gazı son derece korozif ve toksik özelliktedir [16]. Hidrojen sülfür, doğal oluşumunun yanısıra en fazla endüstride

üretilmektedir. Bu endüstrilerin en başında petrol rafinerileri gelmektedir. Petrol rafinerilerinde, doğal gaz ve petrol ürünlerinde bulunan kükürt'ün giderilmesi (desülfürizasyon) işlemlerinde büyük miktarlarda H<sub>2</sub>S gazı açığa çıkmaktadır. Üretilen H<sub>2</sub>S en yaygın yöntem olan Claus prosesiyle parçalanmaktadır. Claus prosesi sonucu elementel kükürt (S) ve su oluşmakta, hidrojen ise suyun yapısında kalmaktadır [17-19]. Bu sebepten dolayı hem çevresel açıdan zararlı olan H<sub>2</sub>S gazının yok edilmesi hem de aynı zamanda ekonomik değere sahip iki ürün olan hidrojen ve kükürt'ün üretilmesi için yeni teknolojiler üzerinde çalışmalar yapılmaya devam edilmektedir.

Literatürde H<sub>2</sub>S'ten hidrojen üretimi amacıyla çeşitli yöntemler üzerinde çalışılmaktadır [20]. Bunlar içerisinde en kolay uygulanabilir olanı ise H<sub>2</sub>S'in termal yöntemle dekompozisyonudur [21-29]. Ayrıca termal dekompozisyonda ulaşılan termodinamik limitlere yaklaşmak için uygun katalizörlerin kullanılması da bu işlemin daha verimli yürütülebilmesi için gereklidir. En uygun katalizörlerin geliştirilmesi ve uygulamaları ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Araştırmalar, H<sub>2</sub>S gazı altında en kararlı ve en yüksek aktiviteyi verecek katalizör bileşimlerinin saptanması yönünde olmaktadır. Metal oksitler ve metal sülfürler'in H<sub>2</sub>S gazının hidrojene dönüşümündeki etkileri, kullanılan test reaktörlerinin çalışma şartlarının reaksiyon üzerine etkileri ve reaksiyon kinetiğinin değerlendirilmesi bakımından önemli çalışmalar mevcuttur [30-48].

## **1.2 Tezin Amacı**

Çoğunlukla petrokimya endüstrisinin bir yan ürünü olarak üretilen hidrojen sülfür (H<sub>2</sub>S) gazının ekonomik değeri olan hidrojen (H<sub>2</sub>) gazı ve kükürte (S) dönüştürülmesiyle hem çevre açısından zararlı olan H<sub>2</sub>S gazının yok edilmesi hem de bir hammadde ve aynı zamanda yakıt potansiyeli olan H<sub>2</sub> gazının üretilmesi hedeflenmektedir. Hidrojen sülfür'den H<sub>2</sub> üretimi amacıyla muhtelif yöntemler geliştirilmektedir. Bunlardan biri olan termal dekompozisyon yöntemiyle, H<sub>2</sub>S yüksek sıcaklıklarda doğrudan H<sub>2</sub> gazına ve kükürt'e parçalanmaktadır. Bu tezin amacı, termal dekompozisyon yönteminde uygun katalizörlerin kullanımıyla gereken yüksek sıcaklıkların azaltılmasıdır. Bu sebepten dolayı çeşitli katalizörler üretilmiş ve aktiviteleri test edilmiştir.

### 1.3 Hipotez

Termal dekompozisyon yöntemi endotermik bir proses olması sebebiyle hidrojen sülfür'ün  $H_2$  gazı ve kükürt'e parçalanması için yüksek miktarlarda enerji gerekmektedir. Hidrojen sülfür'ün hidrojen gazına dönüşümü sıcaklıkla doğru, basınçla ters orantılıdır ve belirli bir sıcaklık ve basınç değeri için termodinamik bir limiti bulunmaktadır.

DeneySEL olarak  $900^{\circ}C$  ve altındaki sıcaklıklarda ( $600^{\circ}C-900^{\circ}C$ ) elde edilebilen  $H_2S$  dönüşümleri oldukça düşüktür.

Dönüşümleri arttırırken aynı zamanda  $H_2S$ 'in gerekli termal dekompozisyon sıcaklığını düşürmek için başvurulabilecek yöntemlerden biri katalizör kullanımıdır. Katalizör kullanılarak,  $1000^{\circ}C$ 'nin altındaki sıcaklıklarda dönüşümleri arttırmak mümkündür. Katalizör kullanarak  $750^{\circ}C$ 'de % 15'e kadar dönüşümler elde edilmesine karşın katalizörsüz bir reaksiyonda, aynı sıcaklıkta elde edilebilecek dönüşüm ihmal edilebilecek kadar düşüktür.

Katalitik termal dekompozisyon reaksiyonu için perovskit oksit katalizörler üretilmiş ve test edilmiştir. Perovskit yapıdaki metal oksitler,  $H_2S$  gazına karşı kimyasal olarak dayanıklıdır. Gerçekleştirilen katalitik termal dekompozisyon testlerinde katalizör kullanımının en etkin olduğu sıcaklıklardan biri olan  $750^{\circ}C$ 'de en iyi performansı  $LaCrO_3$  ve bu yapıya stronsiyum ve kobalt ilave edilerek oluşturulan katalizörler göstermiştir.

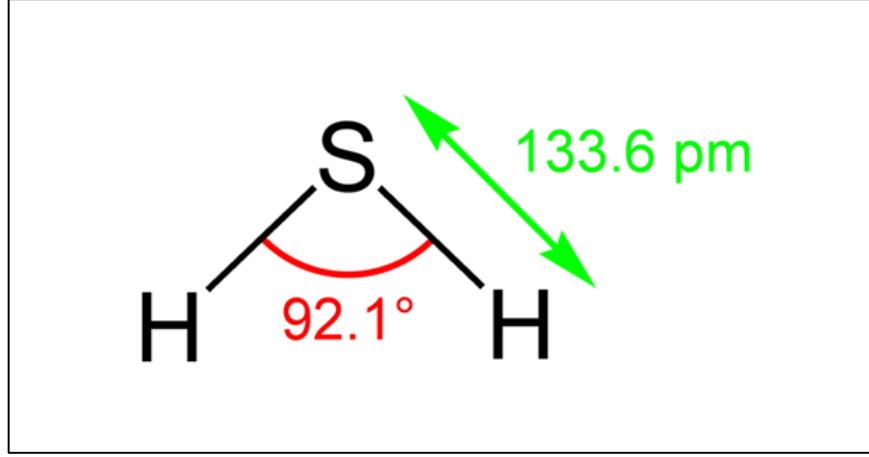
### HİDROJEN KAYNAĞI OLARAK H<sub>2</sub>S GAZI

#### 2.1 Hidrojen Sülfür

Hidrojen sülfür (H<sub>2</sub>S; CAS No. 7783-06-4) gazı, hidrosülfürik asit, hidrojen sülfürik asit, sülfürleşmiş hidrojen, hepatik gaz, sülfür hidrid, dihidrojen monosülfür, dihidrojen sülfür olarak bilinmektedir. Yapısal formülü H-S-H olarak gösterilmektedir (Şekil 2.1) [49].

İsveçli kimyager Carl Wilhelm Scheel'in, 1777'de keşfettiği hidrojen sülfür normal şartlar altında gaz halinde olup oldukça toksik ve korozif özellik göstermektedir. Rensiz, çürük yumurta kokusu veren ve havadan daha ağır, yanıcı ve patlayıcı özellik gösteren bir gazdır [50], [51].

Doğal oluşumunun yanısıra doğal gaz ve petrol rafineri tesisleri hidrojen sülfür'ün üretildiği en önemli endüstriyel alanlardır. Rafineri ürünlerinin desülfürizasyonu işlemi ile çok yüksek miktarlarda H<sub>2</sub>S yan ürün olarak üretilmektedir [52]. Ayrıca kağıt üretimi, karbon disülfür üretimi, deri tabaklama işlemlerinin yan ürünü olmaktadır. Bunun yanısıra, sülfürik asit [53] ve inorganik sülfürlerin üretiminde kullanılmaktadır. Hidrojen sülfür'ün doğal oluşumu, genellikle oksijensiz ortamda organik maddelerin bakteriler tarafından parçalanmasıyla oluşmakta (bataklıklar, lağım suyu) ve anaerobik sindirim olarak tanımlanmaktadır. Volkanik gazlar, doğal gaz ve petrol rezervleri, okyanus tabanlarındaki termal bacalar ve jeotermal bölgeler, Karadeniz dip suları H<sub>2</sub>S'in bulunduğu ve üretildiği yerlerdir.



Şekil 2. 1 Hidrojen sülfür'ün molekül yapısı [54]

Son derece korozif ve toksik özellikte olması sebebiyle, H<sub>2</sub>S gazının yok edilmesi gerekmektedir. Bunun için endüstride kullanılan en yaygın ve gelişmiş yöntem Claus Prosesidir [17].

Hidrojen sülfür, yüksek ısı değere (25065 kJ/m<sup>3</sup>) sahip olmasına rağmen [55], doğrudan yakıt olarak kullanılması, çevre açısından zararlı olan sülfür dioksit'i (SO<sub>2</sub>) oluşturması nedeniyle uygun görülmemektedir [56]. Hidrojen sülfür'ün, sülfür ve hidrojene parçalanması için alternatif yöntemler araştırılmaktadır. Hidrojen sülfür'ün bir hidrojen ve sülfür kaynağı olarak ele alınması son dönemlerde ilginin daha da artmasıyla devam etmiştir, buna sebep olarak çeşitli gerekçeler gösterilebilir [20]:

- Hidrojen enerjisi üretimi ve atıkların azaltılması,
- Gaz tesislerinden, rafinerilerden ve metalürjik proseslerden kaçınılmaz olarak H<sub>2</sub>S üretilmesi,
- Jeotermal kullanımda buhar içerisinde genellikle H<sub>2</sub>S'in bulunması,
- Hidrojen sülfür'ün dekompozisyonunun, su ayrıştırma döngülerinin bir parçası olarak ele alınması.

### 2.1.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Havadan daha ağır olan hidrojen sülfür'ün hava ile karışımı patlayıcı özellik gösterir. Minimum alev alma sıcaklığı 292°C ve havada alev alabilme üst limiti hacimce % 45.5, alt limiti ise % 4.3 olarak verilmektedir [57]. Hidrojen sülfür oksijen ile yanarak mavi bir

alev ve kükürt dioksit oluşturur. H<sub>2</sub>S gazının fiziksel özellikleri Çizelge 2.1'de verilmektedir.

Çizelge 2. 1 Hidrojen sülfür gazının fiziksel özellikleri [58]

Moleküler Ağırlık (g/mol)	34.082
Erime Noktası	-85.5
Kaynama Noktası	-59.55
Yoğunluk (g/L)	1.393

Hidrojen sülfür suda az miktarlarda çözünür ve zayıf asit gibi davranır. Suda çözüldüğünde (HS<sup>-</sup>) hidrosülfür (pK<sub>a</sub> = 6.9, 0.01-0.1 M çözeltilerde, 18°C'de) iyonlarını oluşturur. Suyla oluşturduğu çözelti sülfhidrik asit yada hidrosülfürik asit olarak adlandırılmakta ve başlangıçta şeffaf olan bu çözelti zamanla bulanıklaşmaktadır. Bunun nedeni, H<sub>2</sub>S'in suda çözülmüş olan oksijen ile yavaş bir reaksiyonla elementel kükürdü oluşturması ve onun da çökmesidir. Sülfür dianyonu (S<sup>2-</sup>) sadece kuvvetli alkali sulu çözeltilerde bulunmaktadır (pK<sub>a</sub> >14) [59].

Alkol, eter, gliserol, benzin, kerozen ve karbon disülfürde çözünmektedir [50]. Metal iyonlarıyla tepkimeye girerek metal sülfürleri oluşturur ve bunlar hidrojen sülfür'ün tuzları olarak kabul edilmektedir. Bazı maden cevherleri de sülfür yapısındadır [53].

Gaz fazdaki hidrojen sülfür'ün konsantr nitrik asit ile temas ettirilmesi tehlikelidir [60].

### 2.1.2 Toksik Özelliği

Hidrojen sülfür, insanlar ve hayvanlar açısından son derece zehirli olan bir gazdır. Petrol ve doğal gaz kuyuları, lağım çukurları gibi yerlerde gazın birikmesi ile ölümcül sonuçlar doğurabilmektedir. Çevreye dağılması genellikle açık havaya salınmasıyla sonuçlanır, ve bir gün boyunca atmosferde varlığını sürdürmekte iken kış koşullarında

bu rakam 42 gün olmaktadır. Ayrıca sudan buharlaşması sıcaklık ve pH değerine bağlıdır ve belirli şartlar altında kolayca buharlaşabilir.

Hidrojen sülfür'ün çürük yumurta kokusuna sahip olması ortamda biriken gazın algılanmasına yardımcı olmaktadır. Fakat koku alma eşiği bireyden bireye farklılık gösterebilmektedir. Koku alma eşiğinin geometrik ortalaması  $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'dir. Yüksek konsantrasyonlarda ( $> 140 \text{ mg}/\text{m}^3$ ), koku alma ile ilgili felç durumu meydana gelmektedir. Özellikle  $700 \text{ mg}/\text{m}^3$ 'lük konsantrasyonda  $\text{H}_2\text{S}$  içeren bir ortamda nefes almak ölümcül olmaktadır. Yüksek konsantrasyondaki  $\text{H}_2\text{S}$  gazına kısa süreli maruz kalma vücuttaki birçok sistemde (solunum, göz, nörolojik, kardiyovasküler, metabolik ve üreme) sağlık sorunlarına yol açmaktadır.

Havada bulunan  $\text{H}_2\text{S}$  gazının tahammül olunabilir konsantrasyonları; kısa süreli solunma (1-14 gün boyunca) için  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ve orta vadedeki solunumlar (90 güne kadar) için  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  olarak tespit edilmiştir [16].

## **2.2 Hidrojen Sülfür Gazından Hidrojen Üretim Yöntemleri**

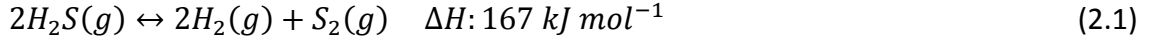
Hidrojen sülfür gazından  $\text{H}_2$  üretimi, farklı gelişme aşamalarında bulunan çeşitli yöntemlerle yapılabilmektedir [20]:

- Termal dekompozisyon (Thermal decomposition)
- Termokimyasal (Thermochemical)
- Elektrokimyasal (Electrochemical)
- Plazma (Plasmolysis)
- Fotokimyasal (Photochemical)

### **2.2.1 Termal Dekompozisyon Yöntemi**

Hidrojen sülfür'den hidrojen ve kükürt oluşturmak için kullanılacak en basit yöntem katalitik yada katalitik olmayan termal dekompozisyon yöntemidir [20]. Termal dekompozisyon reaksiyonu endotermal bir reaksiyon olduğu için,  $\text{H}_2\text{S}$  molekülünün parçalanması için enerji verilmesi gerekmektedir.

Termal dekompozisyon reaksiyonu (2.1) denklemindeki stokiyometrik orana göre gerçekleşmektedir [22]:



Çok yüksek sıcaklıklarda dahi erişilebilen denge dönüşümleri fazla değildir. Katalitik olmayan reaksiyonlarda, 800°C, 1000°C ve 1500°C’de ve 101.325 kPa basınç altında denge dönüşümlerinin termodinamik limitleri sırasıyla, % 8.6, % 21.4 ve % 62.1 civarındadır [22].

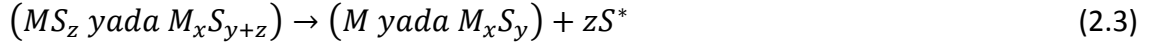
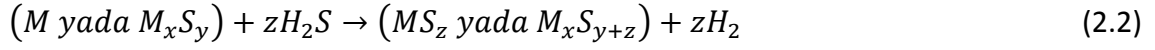
Düşük sıcaklıklardaki reaksiyonlarda, ürün gaz karışımlarındaki kükürt atomu sayısı bir ile sekiz arasında değişmekte ve H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>’den H<sub>2</sub>S<sub>8</sub>’e kadar sülfan bileşenleri içerebilmektedir. Kaloidas ve Papayannakos [30] da serbest enerji minimizasyon yöntemi ile, dengedeki ürün gaz karışımlarının kompozisyonlarının belirlenmesine yönelik hesaplamalar yapmışlardır. Bu çalışmalara göre 700 - 850°C sıcaklık ve 100.9-404.9 kPa basınç aralıklarında iki atomlu (diatomik) kükürt molekülleri toplam kükürt moleküllerinin % 99.8’ini oluşturmaktadır. Düşük basınçlarda deneysel olarak elde edilen dönüşümler bu sonuçlarla uyumludur. Önemli bir dönüşüm elde etmek için 727°C’den daha fazla sıcaklıklarda çalışmak gerektiğinden, oluşan kükürt iki atomlu olacaktır.

### 2.2.2 Termokimyasal Yöntem

Termokimyasal yöntem kullanılarak daha zor gerçekleşecek bir reaksiyonun, daha kolay gerçekleşen birtakım reaksiyonlarla elde edilmesi sağlanabilmektedir. Hidrojen sülfür’ün dekompozisyonu, suyun ayrıştırılmasında olduğu gibi çok enerji gerektirmese de, 727°C gibi yüksek sıcaklıklarda elde edilen düşük denge verimi yüzünden bu reaksiyonun daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmesi amacıyla termokimyasal döngüler üzerinde birtakım çalışmalar yapılmıştır.

Hidrojen sülfür’ün dekompozisyon reaksiyonunun, bazı su ayrıştırma döngüleriyle birleştirilmesi ile bu reaksiyonun üzerindeki çalışmalar hız kazanmıştır [61]. Bir metalin yada düşük metal sülfür’ün varlığında (2.2) ve (2.3) eşitliklerine göre gerçekleşen iki-basamaklı kapalı döngü H<sub>2</sub>S dekompozisyon reaksiyonu (2.4) gösterilmektedir [33], [34], [38], [39], [41], [42]:

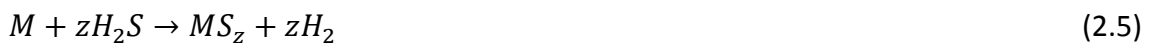




Burada, metal yada metal sülfür H<sub>2</sub>S ile sülfürlenmekte, bu esnada ise hidrojen gazı açığa çıkmaktadır. Metal sülfür, sonradan sülfüre ve metale yada metal sülfüre parçalanmaktadır. Kiuchi vd., [41], [42] de bir saat boyunca H<sub>2</sub>S gazı geçirerek sülfürledikleri düşük metal sülfür tozu ile döngüsel deneyler yapmışlardır. Daha sonra bu toz, düşük basınçta yüksek sülfür'ün termal bozunma sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Dekompozisyon bir saatlik sürede gerçekleştirilmiş ve döngü tekrar ettirilmiştir. Gümüş ve bazı sülfürler bu döngüye sokulmuştur bunlar; FeS, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-MoS<sub>2</sub>, CuFeS<sub>2-x</sub> ve Ni<sub>4.5</sub>Fe<sub>5.4</sub>S<sub>8</sub>. Demir sülfür etkili bir madde değildir, bunun nedeni oluşan H<sub>2</sub>'nin, teorik miktara göre % 30'dan fazla olmamasıdır. Nikel sülfür'ün uzun vadeli kullanımı uygun değildir, çünkü hidrojen üretimi muhtemelen sinterlenme yada sülfür'ün kısmi füzyonu nedeniyle azalmaktadır. Eşit miktarlarda karıştırılan NiS ve MoS<sub>2</sub> daha iyi sonuçlar vermektedir. Kobalt sülfür ile yapılan döngüler, sülfürizasyon ve dekompozisyon sıcaklıkları arasındaki küçük fark ile karakterize edilmektedir. Metalik gümüş ile gerçekleştirilen döngü daha uygun gözükmektedir. Burada sülfürizasyon 873 K'de ve dekompozisyon ise daha yüksek sıcaklıklarda ve indirgenmiş basınçlarda yapılmaktadır.

Yumura ve Frimsky [62] de, 600-800°C arasında Mn nodüllerinin H<sub>2</sub>S'teki kükürtü adsorplayarak hidrojen açığa çıkardığını bulmuştur.

Ayrıca yine metallerle iki basamaklı açık döngülerden yararlanılarak hidrojen üretilebilir. Bu işlemde, metal (2.5) eşitliğine göre sülfürlenilerek hidrojen açığa çıkmakta, oluşan metal sülfür daha sonra oksitlendirilerek (2.6) metal rejenere edilmekte ve SO<sub>2</sub> üretilmektedir [41]:



Oluşan SO<sub>2</sub> ise sülfürik asit yada elementel kükürt üretiminde kullanılabilir.

Metallerin yanısıra H<sub>2</sub>S'ten H<sub>2</sub> üretimi, karbon monoksit [63] ve iyot ile iki basamaklı kapalı döngülerle gerçekleştirilmektedir [64-66].

### 2.2.3 Elektrokimyasal Yöntem

Suyun elektrolizinde kullanılan yöntemler, hidrojen sülfür için de kullanılabilir. Fakat elektrodların kükürt ile pasifleşmesi sorunu bu yöntemin en ciddi sorunlarından biridir. Hidrojen sülfür'ün elektrolizi için üç yöntem bulunmaktadır:

- i) Doğrudan elektroliz
- ii) Dolaylı elektroliz
- iii) Yüksek sıcaklık elektrolizi

Doğrudan elektroliz yönteminde H<sub>2</sub>S'in düşük çözünürlüğü ve sıvı haldeki düşük elektriksel iletkenliği sorun yaratmaktadır. Elektroliz, asit yada bazik çözelti (tercihen bazik) içerisinde H<sub>2</sub>S ile birlikte gerçekleştirilmektedir. Suyu göre daha az enerji gerektiren bir reaksiyon olmasına rağmen, elektrodların kükürtlenerek pasif hale gelmeleri, kükürtün ortamdaki ayrılması sorunu ve istenmeyen yan reaksiyonların meydana gelmesi bu yöntemin dezavantajlarıdır. Genel olarak, H<sub>2</sub>S alkali bir çözeltide çözüldüğünde (2.8) eşitliğine göre hidrosülfür iyonu oluşmaktadır [20]:



Anotta kükürt (2.9) , katotta (2.10) ise hidrojen üretilmektedir.



Dolaylı elektrolizde ise elektrokimyasal reaksiyon, özel olarak seçilen ara bileşenler (FeCl<sub>3</sub>, (VO<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, HI) üzerinden yürütülmektedir [67-70].

Yüksek sıcaklık elektrolizinde ise kömür gazı veya doğal gaz gibi sıcak gaz akımlarından direk olarak H<sub>2</sub> ve elementel kükürt üretilmektedir [71], [72]. Bu proses 2000 ppm H<sub>2</sub>S içeren proses gazının % 80.7'sini ayırabilmektedir [20]. Böylece H<sub>2</sub>S'in bertaraf edilmesi sağlanmaktadır.

#### 2.2.4 Plazma Yöntemi

Plazma, iyonize edilmiş bir gazdır ve çeşitli yöntemlerle elde edilebilmektedir. Bu yöntemler: yanma, alev ve patlamalar, nükleer reaksiyonlar, elektrikle çalışan fırınlar, elektriksel boşalma (korona, kıvılcım, akkor, ark, mikrodalga deşarjı, plazma jeti), şok (elektriksel, manyetik ve kimyasal), adyabatik sıkıştırma tekniği ve yüksek enerjili partiküllerin bombardımanı olarak sıralanabilir [73], [74].

Plazmalar, enerji seviyeleri, sıcaklık ve iyonik yoğunluklarına göre sınıflandırılır. Yüksek sıcaklık plazması, sıcak plazma, düşük sıcaklık plazması ve soğuk plazma olmak üzere isimlendirmeler mevcuttur. Yüksek sıcaklık plazmaları çoğunlukla termonükleer reaksiyon uygulamalarında kullanılır. Çoğu kimyasal ve metalurjik uygulama, düşük sıcaklık plazması ile gerçekleştirilmektedir. Ayrıca düşük basınç ve yüksek basınç plazması olmak üzere çalışma basıncına göre de adlandırma yapılmaktadır. Bu plazmalar, molekül başına 10 eV'dan az enerjiye sahiptir ve sıcaklıkları  $10^5$  K'nin altındadır. Ayrıca iyonik yoğunlukları  $10^{20}/m^3$ 'in üzerindedir. Gauvin [75] de bu tip plazmaların kullanıldığı metalürjik ve kimyasal prosesleri anlatmıştır.

Düşük sıcaklık plazma ile kimyasal prosesler, 20000 K ve 10 ile  $10^9$  Pa basınç değerleri arasında yürütülebilir. Plazmalar ile elde edilen yüksek sıcaklıklar sayesinde termodinamik sınırları olan endotermik reaksiyonlarda çok yüksek dönüşümler elde edilebilmektedir [21]. Son dönemdeki çalışmalarda ise termal olmayan plazma tekniği ile  $H_2S$ 'ten hidrojen üretimi üzerine çalışmalar sürdürülmektedir [76-79].

#### 2.2.5 Fotokimyasal Yöntem

Suyun parçalanmasında olduğu gibi,  $H_2S$  molekülü de fotokimyasal olarak bozundurulurak  $H_2$  üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Foto dekompozisyon yada fotoliz, güneş enerjisinden yararlanılan bir uygulama olarak temiz enerji üretimi için ideal bir uygulamadır. Fakat su veya hidrojen sülfür gibi moleküller, fotokatalizör gibi ışık duyarlı malzemeler olmadan tek başlarına güneş ışığını absorblayamazlar. Fotokatalizör, böyle bir uygulamada bitkilerdeki klorofilie benzer bir işlev üstlenmektedir.

Kullanılan katlizörler, yarı iletken elektrodlar, yarı iletken partiküller, renkli redoks bileşikleri (boya ve metal kompleksleri) yada yarı iletken elektrodlar üzerine adsorplanmış renkli redoks bileşikleridir [20].

Fotoliz hem gaz fazında hem de sıvı fazda gerçekleştirilebilir [80]. Işığa duyarlı malzemeler olarak; CdS, RuO<sub>2</sub>-CdS, ZnS, ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>, CuGaO<sub>2</sub>, FeGaO<sub>3</sub> üzerinde çalışmalar yapılan katalizörlerden bazılarıdır [81-88].

### 2.3 Termal Dekompozisyon ve Termokimyasal Yöntem

Hidrojen sülfür çeşitli ortamlarda doğal olarak, bunun yanısıra insan kaynaklı olarak oluşmaktadır. Petrol rafinerilerinde hidrodesülfürizasyon işlemi ile ham petrolde organik yapıya bağlanmış sülfür ayrılmakta, bu işlem sonucunda büyük miktarlarda H<sub>2</sub>S açığa çıkmakta ve oluşan H<sub>2</sub>S, monoetanolamin, dietanolamin, metil-dietanolamin, diglikolamin gibi çözücüler ile absorplama [17] ve Claus prosesi yöntemleriyle uzaklaştırılmaktadır.

Absorpsiyon prosesleri sonucunda üretilen H<sub>2</sub>S, doğal gaz yada rafineri gazlarının % 50-75'i (hacimsel) yada daha fazlasını oluşturmaktadır [89]. Claus prosesinde, rafineri artık gazlarında bulunan H<sub>2</sub>S, elementel kükürde (S) dönüştürülmektedir. Claus prosesi iki basamaklı olarak yürütülmektedir. Birinci adımda H<sub>2</sub>S'in üçte biri oksijenle kısmi yanma sonucu SO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O oluşturulmakta, ikinci adımda ise yanma reaksiyonuna girmeyen H<sub>2</sub>S ile SO<sub>2</sub> alumina katalizörü varlığında yaklaşık 400°C'de bir reaktörde tepkimeye girerek elementel kükürt ve H<sub>2</sub>O oluşturmaktadır. Birinci adım yanma reaksiyonu olduğu için ekzotermik bir reaksiyondur ve bu reaksiyon sonucu açığa çıkan ısı geri kazanılmaktadır. İki adımlı olarak yürütülen Claus prosesi reaksiyonları (2.11), (2.12) ve toplam reaksiyon (2.13) eşitlikleriyle gösterilmektedir [17], [52]:



Toplam reaksiyon:



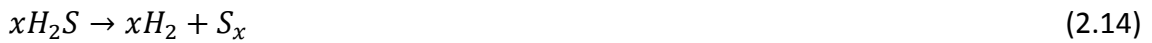
Claus prosesiyle H<sub>2</sub>S'ten elementel kükürt oluşturulabilmekte iken, yapıdaki hidrojen molekülü su olarak harcanmaktadır. Dolayısıyla sülfürün rafineri ürünlerinden uzaklaştırılması sağlanırken hidrojenin bu yolla geri kazanılması mümkün değildir.

Bu nedenle oldukça toksik olan H<sub>2</sub>S'in yok edilmesi ve aynı zamanda ekonomik değere sahip iki ürün olan hidrojen ve sülfür'ün üretilmesi gerekmektedir. Hidrojen, gerek enerji taşıyıcısı olarak kullanılabilmesi gerekse kimyasal maddelerin üretiminde ihtiyaç duyulması bakımından değerlidir. Kükürt ise başlıca H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üretiminde olduğu gibi birçok alanda kullanılmaktadır [53].

Bu açıdan değerlendirildiğinde H<sub>2</sub>S'in bir hidrojen kaynağı olarak ele alınması için çeşitli sebepler mevcuttur. Hidrojen sülfür'ün çevre ve insan sağlığı açısından oluşturduğu tehlikeler nedeniyle bu gazın bazı teknolojilerle zararsız ürünlere dönüştürülmesi gerekmektedir. Hidrojen sülfür'ün çevresel zararlarını yok etmek için atılacak adımlar aynı zamanda ticari değeri olan ürünler de sunacaktır.

Hidrojen sülfür'den hidrojen gazı üretmek amacıyla çeşitli yöntemler üzerinde önemli çalışmalar yapılmaktadır [20]. Bunlardan biri olan termal dekompozisyon yöntemi, H<sub>2</sub>S'in yüksek sıcaklıklarda H-S bağlarının kopararak H<sub>2</sub> gazının oluşturulmasına dayanmaktadır. Oldukça endotermik olan H<sub>2</sub>S dekompozisyonu reaksiyonu, ancak 1000°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda önemli sayılabilecek hidrojen verimiyle sonuçlanmaktadır [22], [27].

Hidrojen sülfür, yüksek sıcaklıklarda hidrojen ve kükürde parçalanmaktadır ve (2.14) eşitliğinde S<sub>x</sub> ile gösterilen kükürt, elementer kükürdün allotropları olabilmektedir.



Bu allotroplar; katı ve sıvı kükürt (S) veya gaz fazda kükürt (S<sub>2</sub>-S<sub>8</sub>)'dür. Gerçek bir termal dekompozisyon reaksiyonunda tüm bu allotropları içeren bir dengeye varılabilir [30]. Fakat, termodinamik olarak en kararlı olan kükürt bileşeninin reaksiyon ortamında varolacağı varsayımında bulunmak büyük bir yanlışlıkla sonuçlanmaz. Kükürt allotroplarının en kararlı oldukları sıcaklık aralıkları (2.15), (2.16) ve (2.17) eşitlikleriyle verilmektedir [32]:





Hidrojen sülfür'ün termal dekompozisyonu için anlamlı bir dönüşüm elde etmek için reaksiyonun yüksek sıcaklıklarda (>550°C) gerçekleştirilmesi gerekmektedir, bunun sebebi ise 550°C ve daha düşük sıcaklıklardaki denge dönüşümlerinin oldukça düşük olmasıdır.

Le Chatelier prensibine göre dengedeki bir reaksiyonu ürünler lehine çevirebilmek için sistemden ürünler uzaklaştırılmalıdır. Bu prensibe dayanarak, termal dekompozisyon dönüşümünü arttırmak için uygulanabilecek iki yöntem bulunmaktadır:

1. *yöntem*: Reaksiyon ürünü olan kükürdün yoğunlaştırılarak reaksiyon ortamından uzaklaştırılması,

2. *yöntem*: Oluşan hidrojen gazının ya da reaksiyona girmeyen H<sub>2</sub>S'in reaksiyon ortamından uzaklaştırılması

Birinci yöntemin uygulanabilmesi için reaktör çıkışında gaz fazdaki kükürt bileşenlerinin yoğunlaştırılması için, soğutucu bir ünite kullanılır. İkinci yöntem için ise hidrojen ve hidrojen sülfür içeren gaz karışımı, hidrojen sülfür'ün kaynama noktasının altındaki bir sıcaklığa kadar soğutulularak hidrojen sülfür sıvı fazda ayrılabilir. Diğer bir yöntemde ise H<sub>2</sub>S, dietanolamin'in (DEA) sulu çözeltilerinde absorplanarak sistemden uzaklaştırılabilmektedir.

Literatürde hidrojen sülfür'den H<sub>2</sub> üretimi için çeşitli çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalar, hidrojen üretim veriminin artırılması amacıyla bazı uygulamaları içermektedir. Bunlar; reaksiyon hızını arttırmak için katalizör kullanımı, reaksiyon ürünlerinin ortamdaki ayrılması, kapalı sürküle sistemler ile çalışmak vs. kapsamaktadır.

Adesina vd. [23] de, H<sub>2</sub>S'in termolizini 1030-1070 K sıcaklık aralığında çalışmışlar ve reaksiyon kinetiği ile ilgili inceleme yapmışlardır. Literatürde yer alan kinetik çalışmalar neticesinde raporlanmış olan reaksiyon hız modelleri ve reaksiyon derecelerindeki farklılıklar sebebiyle uygun reaksiyon hız modellerinin oluşturulabilmesi için iki farklı reaksiyon mekanizması üzerinden hız denklemleri oluşturmuşlardır. Tersinmez ve

tersinir olarak ele aldıkları bu mekanizmalarda H<sub>2</sub>S'in HS ve H radikallerine dönüşümüyle başlayan ve arda arda oluşan elementer reaksiyonlar üzerinden reaksiyon hız modellerini oluşturmuşlardır.

Harvey vd. [26] da, tübüler alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) reaktörü kullanarak 1350-1600 K sıcaklık ve 15-30 kPa basınç aralıklarında H<sub>2</sub>S'in termolizini çalışmışlardır. Yaptıkları deneylerde yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen H<sub>2</sub>S dönüşümleri ve termoliz reaksiyonlarının kinetiğini incelemişler ve deneysel sonuçlarla uyumlu reaksiyon hız ifadelerini oluşturup, hız sabitleri ve aktivasyon enerjilerini hesaplamışlardır. Reaktör yüzey alanının reaktör hacmine oranını  $S_v$  (m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) olarak tanımladıkları reaktör sisteminde, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ten imal edilmiş tübüler reaktörün iç yüzey alanını arttırmak için reaktör boyunca uzanan ve reaktör iç çeperine yerleştirilen 12 adet Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çubuktan yararlanmışlardır.

Alumina'nın H<sub>2</sub>S'in termolizi üzerinde herhangi bir katalitik etkisinin olup olmadığını araştırmışlar ve katalitik etkisinin olduğu sonucuna varmışlardır.

Kaloidas ve Papayannakos [30] da, katalizörsüz ve katalizörlü termal dekompozisyon reaksiyonlarında dengedeki H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub> ve S'ün konsantrasyonlarını hesaplamaya yönelik denklemler oluşturarak, sıcaklık, basınç ve H<sub>2</sub>S giriş akımında bulunan başlangıç hidrojen ve kükürt konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak denge konsantrasyonlarını ve H<sub>2</sub>S dönüşümünü hesaplamak için FORTRAN bilgisayar programı kullanmışlardır. Gaz halinde kükürt moleküllerinin sahip olduğu atom sayılarının 1 den 8'e kadar (S-S<sub>8</sub>) olması dolayısıyla, oluşturdukları denklemlerde denge koşullarındaki kükürt moleküllerini S<sub>i</sub> (i = 1, ..., 8) olarak göstermişler ve hesaplamışlardır. Teorik olarak hesapladıkları denge konsantrasyonları ve dönüşümlerinin deneysel olarak onaylanması için H<sub>2</sub>S dekompozisyon deneylerini 101.3- 405.3 kPa basınç ve 973-1123 K sıcaklık aralıklarında ve MoS<sub>2</sub> katalizörü varlığında yürütmüşlerdir. Reaksiyon ürünlerinin geri reaksiyonla tekrar birleşmemeleri için reaksiyon ürün akımı hızlı bir şekilde soğutulmuş ve oluşan kükürdün uzaklaştırılması için kükürt yoğunlaştırucusu kullanılmıştır.

Bandermann ve Harder [31] de, H<sub>2</sub>S'in termal dekompozisyonu reaksiyonunun veriminin arttırılması için 1 bar'dan daha düşük basınçlarda, iki farklı yoğunlukta karbon moleküler elek ve iki farklı gözenek çapında zeolitlerden oluşan basınç salınımlı

adsorpsiyon kolonlarından faydalanmışlardır. Termal dekompozisyon reaksiyonu saf  $Al_2O_3$  katalizörü varlığında 1090-1230 K sıcaklık ve 0.13-0.5 bar basınç aralığında gerçekleştirilmiş ve sıcaklık, basınç ve reaktörde kalma zamanının  $H_2S$  dönüşümüne etkilerini incelemişlerdir. Farklı basınçlarda yaptıkları deneylerde, basıncın azalmasıyla dönüşümün arttırıldığını göstermişlerdir. En düşük basınç (0.13 bar) altında ve en yüksek çalışma sıcaklığı olan 1230 K'de elde ettikleri en yüksek dönüşüm yaklaşık % 30'dur. Yaptıkları tüm deneylerde denge dönüşümlerine 20 ms (milisaniye) içerisinde ulaşmışlardır. Reaksiyon ürünü olan kükürt buharlarının bir ısı değiştiricide yoğunlaştırulup gaz karışımından ayrılmasından sonra, reaktör çıkışı gaz karışımının (% 25  $H_2$ , % 75  $H_2S$ ) hidrojen zenginleştirilmesi için basınç salımlı adsorpsiyon kolonlarına gönderilmiştir. Tekrarlanan adsorpsiyon, desorpsiyon ve rejenerasyon döngülerinden (maksimum 1000 döngü) sonra hacimsel olarak ~ % 98 hidrojen elde etmişlerdir. Yaptıkları hesaba göre, katalizör olarak 1.6-1.8 ton  $Al_2O_3$ , 0.13 bar basınç ve reaktörde kalma zamanı olarak 13-15 ms seçildiğinde,  $H_2S$ 'in termal dekompozisyonu ile günde 100,000  $m^3 H_2$  üretilebilir.

Fukuda vd., [32] de kapalı ve sirkülasyonlu bir sistem tasarlayarak yaptıkları deneylerde katalizör olarak  $MoS_2$  ve  $WS_2$ 'yi test etmişlerdir. Gerçekleştirdikleri deneylerde 500-800°C sıcaklık aralığında  $H_2S$  dönüşümünü arttırmak için reaksiyon sonucu gaz fazında oluşan kükürdün sürekli olarak yoğunlaştırulup reaksiyon ortamından uzaklaştırılmasının yanısıra oluşan hidrojen gazının, reaksiyona girmeyen hidrojen sülfür'den ayrılması için reaksiyon ürün gaz karışımını sıvı azot ile soğutarak hidrojen sülfür'ün ayrılmasını sağlamışlardır. Hidrojen gazı ise bir tankta depolanmıştır.

Kükürdün ve hidrojenin kesintili olarak reaktörden uzaklaştırılmasıyla  $H_2S$  dönüşümlerinde artış sağlamışlardır. Beş döngü sonunda 550°C'de elde ettikleri  $H_2S$  dönüşümü % 46.2 iken, 10 adet döngü sonunda 800°C'de elde ettikleri  $H_2S$  dönüşümü % 95 civarındadır.

Chivers tarafından [33] de yapılan deneylerde 400-800°C sıcaklık aralığında kuvarz tübüler reaktör kullanarak  $H_2S$ 'in termal dekompozisyonunu farklı metal sülfürler ile test etmişlerdir. Seçtikleri akış hızlarına göre reaktörde kalma zaman aralığı 15-25 sn'dir. Kullandıkları  $H_2S$  % 99.5 saflıktadır. Katalizör olarak kullandıkları metal sülfürler;



MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, FeS, Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>, FeS<sub>2</sub>, CoS, CoS<sub>1.13-1.2</sub>, CoS<sub>2</sub>, NiS, NiS<sub>1.2</sub>, NiS<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S'den oluşmaktadır. Katalizör etkinliklerinin karşılaştırılmasında, 600°C'nin üzerinde MoS<sub>2</sub>'nin en verimli katalizör olduğu, buna rağmen 600°C'nin altında ise WS<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>'nin daha yüksek H<sub>2</sub> verimi sağladıklarını bulmuşlardır. Nikel, bakır, demir ve kobalt sülfürlerin ise başlangıçta sülfürlenmeleri sebebiyle yüksek hidrojen verimi verdiklerini, daha sonra ise aktivitelerinde önemli azalmalar meydana gelmesi nedeniyle bu tip metal sülfürleri H<sub>2</sub>S'in termal dekompozisyonu için verimsiz katalizörler olarak nitelendirmişlerdir. Diğer çalışmalarında [34] de, hem termal difüzyon kolonu hem de sirkülasyonlu kuvarz reaktör sisteminden yararlanmışlar ve 400-800°C arasında oluşan H<sub>2</sub>'nin reaksiyona girmeyen H<sub>2</sub>S'ten ayrılmasını sağlamışlardır. Termal difüzyon kolonu, merkezinde 12 mm çaplı kuvarz bir çubuk bulunan ve 800°C'ye kadar ısıtılabilen elektrikli ısıtıcı şerit içeren, dış tarafında soğutma ceketli bir sisteme sahip bir reaktör sistemi olarak tasarlanmıştır. Soğutma ceketine gönderilen bir soğutucu ile göreceli olarak daha soğuk bir yüzeyin yaratıldığı bu tasarımda, sıcak ve soğuk yüzeyler arasındaki mesafelerin ve soğuk yüzey sıcaklığının değiştirilmesinin yanısıra iki kolonun seri olarak bağlanmasının H<sub>2</sub>'nin H<sub>2</sub>S'ten ayrılmasına ve H<sub>2</sub> verimine etkilerini incelemişlerdir. Farklı ebatlarda reaktörler kullanarak soğuk ve sıcak yüzeyler arasındaki mesafenin değiştirilmesiyle H<sub>2</sub>'nin H<sub>2</sub>S'ten ayrılmasına yönelik etkiyi, tanımladıkları ayırma faktörü üzerinden değerlendirmişlerdir. Katalizör olarak MoS<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, VS ve V<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/FeS, V<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Cu<sub>9</sub>S<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/ZnS metal sülfür karışımlarını hazırlayarak katalitik aktivitelerini test etmişlerdir. Kapalı sirkülasyonlu sistemde en iyi katalitik aktivite gösteren katalizörün V<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Cu<sub>9</sub>S<sub>5</sub> olduğunu ve termal difüzyon kolonu kullanıldığında ise en aktif katalizörün MoS<sub>2</sub> olduğunu rapor etmişlerdir. Aynı araştırmacıların diğer çalışmasında ise [35] de sadece termal difüzyon kolonu kullanarak alumina destekli Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>, Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>/MoS<sub>2</sub> ve Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>/NiS<sub>1.20</sub> katalizörlerini test etmişler ve Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>, Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>/MoS<sub>2</sub> ve Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>/NiS<sub>1.20</sub>'nin benzer performanslar gösterdiğini ve ayrıca bu performansların MoS<sub>2</sub>-alumina katalizörünün performansıyla benzer olduğu sonucuna varmışlardır. İki kolonun seri olarak bağlanmasıyla üst kolonun tepesinde elde ettikleri H<sub>2</sub> konsantrasyonu % 90'dan fazladır. Bu konsantrasyon değerine yarım saat içerisinde % 20 H<sub>2</sub> ve % 80 H<sub>2</sub>S başlangıç kompozisyonuyla erişmişlerdir. Ayrıca termal difüzyon prosesinde ısı

kayıplarını azaltmak ve kükürdün sıvı fazda ayrılması için soğuk yüzey sıcaklığının 100°C'den fazla olmasının uygun olduğunu tespit etmişlerdir.

Bishara vd. [36] da, H<sub>2</sub>S'in termal dekompozisyon reaksiyonlarını Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve alumina destekli Ni-Mo sülfür ve Co-Mo sülfür katalizörleri ile 893-1073 K sıcaklık aralığında gerçekleştirmişlerdir. Yüksek sıcaklık elde etmek için konsantre güneş ışığından yararlandıkları deneylerde sıcaklık ve reaktörde kalma zamanının hidrojen verimi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Elde ettikleri maksimum H<sub>2</sub>S dönüşümlerini; 1073 K'de γ-alumina ile ~ % 13, 1043 K'de Co-Mo sülfür ile ~ % 12 ve 1073 K'de Ni-Mo sülfür ile ~ % 13 olarak bulmuşlardır.

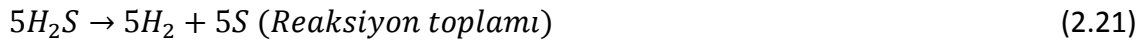
Salman vd. [37] de, Ni-W, Ni-Mo ve Co-Mo ticari katalizörlerinin ve reaktörde kalma zamanının reaksiyon üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Termal dekompozisyon için yüksek sıcaklık kaynağı olarak güneş enerjisinden yararlanmışlardır (793-1043 K). Kurdukları 1.5 kW'lık güneş fırını bir adet heliostat (3x3 m, güneşi otomatik olarak takip eden) ve bir parabolik çanak toplayıcıdan oluşmaktadır. Güneş fırınının odakladığı enerji 0.2 m uzunluğunda kuvarz malzemeden yapılmış reaktöre aktarılmaktadır. Reaktör çıkış gazları, 0°C'de bulunan kükürt yoğunlaştırıcuya gönderilerek orada tutulmakta ve gaz analizi öncesi sistemden uzaklaştırılmaktadır. Bu sistemle yaptıkları katalitik termal dekompozisyon deney sonuçlarına göre en iyi katalitik etkiyi yapan katalizör olarak Co-Mo tespit edilmiştir ve Co-Mo ile elde ettikleri en yüksek denge dönüşümü 1043 K'de % 19'dur. Elde ettikleri H<sub>2</sub> verimlerinin, termodinamik denge koşulları altında öngörülen verimlerden daha yüksek olduğunu rapor etmişler bunun sebebi olarak ise kükürdün sürekli olarak reaksiyon bölgesinden uzaklaştırılmasının ileri yöndeki reaksiyon hızını arttırmasına katkıda bulunduğunu belirtmişlerdir.

AL-Shamma ve Naman [38] de, (ağ.) % 5 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , (ağ.) % 10 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (ağ.) % 5 V<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve saf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörlerini kullanarak H<sub>2</sub>S'in termal dekompozisyonu reaksiyonundaki aktifliklerini ve reaksiyon kinetiğini incelemişlerdir. Tübüler bir fırın içerisine yerleştirilmiş pyrex tüp reaktörü ve oluşan kükürdün yoğunlaştırılması için bir buzlu su banyosu ile reaksiyona girmeyen H<sub>2</sub>S'in absorplandığı bir ünite içeren akışlı deney sisteminde, 723-873 K sıcaklık aralığında termal dekompozisyon reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyona girmeyen H<sub>2</sub>S'in absorplanması için dietanolamin'in %

30'luk sulu çözeltisinden faydalanmışlardır. Vanadyum trisülfür ( $V_2S_3$ ) sentezlemek için, reaktör dışında üretim ve reaktör içerisinde üretim olmak üzere iki yöntem denemişlerdir. Reaktör içerisinde veya dışında  $V_2S_3$  üretmek için  $V_2O_5$  üzerinden  $H_2S$  gazı geçirilmiştir (2.18):



Katalitik olarak aktif yüzey içeren  $V_2S_3$ , hidrojen sülfür ile reaksiyon verdiğinde hidrojen gazı ve  $VS_4$  molekülü oluşmaktadır. Oluşan  $VS_4$  molekülünün termal dekompozisyonuyla tekrar  $V_2S_3$  ve elementel kükürt elde edilebilmektedir. Böylece iki basamaklı termokimyasal döngü ile  $H_2S$ 'ten  $H_2$  ve S oluşturulması sağlanmıştır.



Hidrojen sülfür, (2.18) ve (2.19) ile gösterilen denklemlere göre harcanmakta ve harcanma hızı (2.22) denklemiyle gösterilmektedir:

$$-\frac{d[H_2S]}{dt} = K_s \left( V_2O_5_{\text{aktif yüzeyi}} \right) [H_2S] + K_d \left( V_2S_3_{\text{aktif yüzeyi}} \right) [H_2S] \quad (2.22)$$

Test ettikleri tüm katalizörler ile yaklaşık üç saat sonra  $H_2$  konsantrasyonlarında azalma meydana geldiğini rapor etmişlerdir. Bunun sebebi olarak, reaksiyona girmeyen  $H_2S$ 'in absorplanması için kullanılan dietanolamin çözeltisinin doygunluğa erişmesi gösterilmiştir.

Sugioka ve Aomura [40] da,  $H_2S$ 'in katalitik dekompozisyonu için  $MoS_2$ 'yi katalizör olarak seçmişler ve  $MoS_2$  üzerinden yürütülen  $H_2S$  dekompozisyon reaksiyonlarında muhtemel katalitik mekanizmayı önermişlerdir. Termodinamik olarak öngörülen dönüşümden daha fazlasını elde etmek için, sisteme bağlı ve  $0^\circ C$ 'de tutulan bir kükürt yoğunlaştırıcı ile elementer kükürt ve  $-196^\circ C$ 'de sıvı nitrojen ile  $H_2S$ 'in reaksiyon gaz karışımından uzaklaştırılmasını sağlamışlardır. Manyetik bir pompayla  $H_2S$ 'in sirkülasyonunun yapıldığı kapalı sirkülasyonlu bir sistemde u-tipi kuvarz cam tüpüyle  $500^\circ C$ 'de gerçekleştirdikleri deneylerde katalizöre yapılan iki müdahalenin,  $H_2S$  dönüşümüne etkileri araştırılmıştır. Yapılan müdahalelerin amacı katalizör yüzeyinde

bulunan ve aktif yüzey alanını kapattığı düşünölen S atomunun yüzeyden ayrılmasını sağlamaktır. Bunu başarmak için reaksiyondan önce MoS<sub>2</sub> katalizörü reaktörde iken reaktör içerisinde bulunan gaz boşaltılmaktadır. Boşaltma işlemini farklı sıcaklıklar ve süreler için denemişler ve boşaltma süresinin katalizörün rejenerasyonunda daha etkili olduğunu tespit etmişlerdir. Diğer yöntemde ise MoS<sub>2</sub> katalizörünü reaksiyondan önce 500-800°C sıcaklık aralığında hidrojen gazıyla indirgeyerek katalizör yüzeyindeki kükürt atomlarının hidrojen ile reaksiyona girerek H<sub>2</sub>S oluşturmasını dolayısıyla yüzeyde aktif bölgeyi engelleyen kükürt atomlarının uzaklaştırılmasını sağlamışlardır. Yaptıkları denemelerde en iyi katalitik performansın daha önceden 800°C'de hidrojen gazı ile indirgenen (1 saatten az süre ile) MoS<sub>2</sub> ile elde edildiğini tespit etmişlerdir.

Reaktörden gaz boşaltımı ile MoS<sub>2</sub>'in rejenerasyonu için gerekli sürenin yarım saat kadar olduğu, katalizör üzerinde aktif bölge yaratmak için yüksek sıcaklıkta (800°C) hidrojen ile indirgeme yapılması gerektiği ve MoS<sub>2</sub> üzerinde yapıya dahil olarak bulunan kükürt atomunun doğasının, daha sonradan adsorpsiyon ile yapıya giren kükürt atomunununkinden farklı olduğu sonucuna varmışlardır.

### PEROVSKİT OKSİTLER

#### 3.1 Karışık Oksitlerin Kimyası

Kimyasal madde üretiminde veya zararlı bileşenlerin parçalanmasında kullanılan metal oksit katalizörlerin neredeyse çoğu karışık oksitlerdir. Endüstriyel uygulamalarda bir katalizörden beklenen yüksek performans (katalitik aktivite, seçicilik ve katalizör ömrü) ancak çeşitli bileşenlerin kombinasyonu yoluyla sağlanabilmektedir [90].

##### 3.1.1 Karışık Oksitlerin Yapısı

Karışık oksit katalizörler genellikle amorf fazlar içermektedir ve farklı fazların karışımından oluşmaktadır.

Karışık oksitlerin kristal yapısı iki şekilde sınıflandırılmaktadır:

- i) Oksoasitlerin tuzları
- ii) İkili oksitler (perovskit)

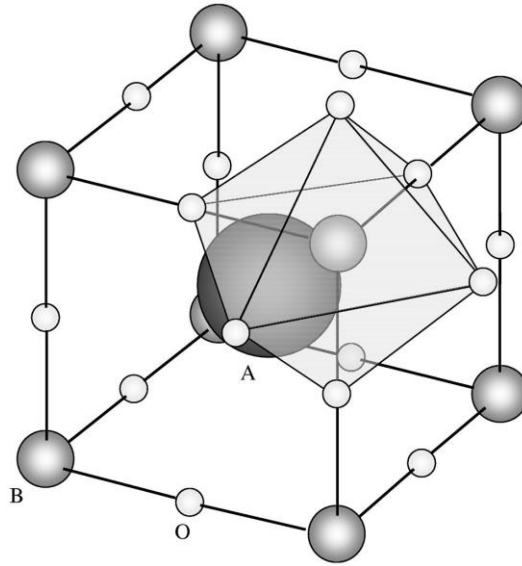
Oksoasitlerin tuzlarına örnek olarak  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  and  $\text{KMnO}_4$  verilebilir. Bu yapılarda oksoanyonlar mevcuttur, bunlar; tetrahedral  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  and  $[\text{MnO}_4]^-$  anyonlardır. Bu yapılardaki oksijen atomları, Mo yada Mn ile Na yada K'ya nazaran daha kısa ve daha kuvvetli bağlar kurmaktadır.

İkili oksitlerde ise oksoanyon yapısı bulunmamaktadır ve oksit iyonları ( $\text{LaMnO}_3$  yada  $\text{FeTiO}_3$ 'te olduğu gibi) farklı katyonlarla benzer koordinasyonlar kurmaktadır. Metal katyonlarından biri oksijen ile kovalent bağ oluşturma eğiliminde ise oksoanyon yapısı

oluşmaktadır. Karışık oksitler ve oksoasitlerin tuzlarının yapıları Çizelge 3.1'de gösterilmektedir.

İyonik bağlara sahip olan ikili oksitlerin yapısı, temel olarak metal katyonunun boyutu (iyonik yarıçap) ve valansı (yük) tarafından belirlenmektedir. İyonik yarıçaplar sık düzen yapısını belirlemektedirken, valans ise elektriksel nötrlüğün devamını sağlamak için stokiometriyi (metal : oksijen oranı) belirlemektedir.

Perovskit yapısı ( $ABO_3$ ) ilk defa bir mineral olan  $CaTiO_3$ 'de keşfedilmiştir.  $ABO_3$  yapısında elektriksel nötrlüğün korunması için A ve B'nin formal yükleri toplamı +6'dır ( $A^{1+}B^{5+}O_3$ ,  $A^{2+}B^{4+}O_3$ ,  $A^{3+}B^{3+}O_3$ ). A-bölgesi iyonu Şekil 3.1'de görüldüğü gibi kübik kristal yapının merkezinde yer almakta ve 12 adet oksit iyonu ile, B-bölgesi iyonu ise kübik kristal yapının köşelerinde yer almakta ve 6 adet oksit iyonu ile koordinasyon kurmaktadır. Göreceli olarak daha büyük olan A ve O iyonları, kararlı yüzey merkezli küp (fcc) yapısının oluşmasını sağlar [90].



Şekil 3. 1 Kübik perovskit yapısı [91]

Perovskit yapının ( $ABO_3$ ) oluşması, tolerans faktörü (t) olarak adlandırılan bir parametreye bağlıdır [92]. Tolerans faktörü, t, azaldıkça kübik yapı bozulur ve daha az simetrik olan yapılar meydana gelmektedir. Ortorombik, rombohedral (trigonal), tetragonal yapılar sıklıkla görülmektedir. Tolerans faktörü (3.1) eşitliği ile hesaplanmaktadır:

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2} \times (r_B + r_O)} \quad (3.1)$$

$r_A$ ,  $r_B$  ve  $r_O$  sırasıyla A, B ve O'nun iyonik yarıçaplarıdır. İdeal kubik perovskit yapısı,  $t=1$  olduğu zaman elde edilmektedir. Kristal yapıyı değiştiren faktörler, sıcaklık ve yapıya kısmi ilave edilen metalik elementlerdir.

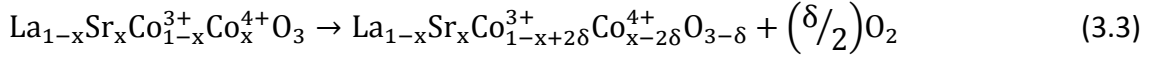
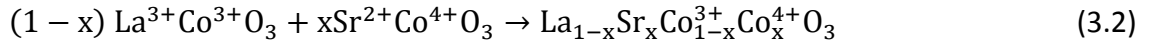
Çizelge 3. 1 Karışık oksitlerin tipik yapıları [90]

Yapı	Ad	Genel Formül	Örnek bileşikler
Fluorite-tipi	Şelit	$A^{2+}B^{6+}O_4$	CaMoO <sub>4</sub>
		$A^{3+}B^{5+}O_4$	(BiMoV)O <sub>4</sub>
	Piroklor	$A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$	La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Perovskit tipi	Perovskit	$A^{2+}B^{4+}O_3$	SrIrO <sub>3</sub>
		$A^{3+}B^{3+}O_3$	LaCoO <sub>3</sub>
	K <sub>2</sub> NiF <sub>4</sub>	$A_2^{3+}B^{2+}O_4$	La <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub>
	Kahverengi Millerit	$A_2^{2+}B_2^{3+}O_4$	Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Spinel tip	Spinel	$A^{2+}B_2^{3+}O_4$	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	Manyetoplumbit	$A^+B_{12}^{3+}O_{19}$	SrGa <sub>12</sub> O <sub>19</sub>
	β-Alumina	$A^{3+}B_{11}^{3+}O_{18}$	LaFe <sub>11</sub> O <sub>18</sub>
Corundum tipi	İlmenit	$A^{3+}B^{3+}O_3$	FeTiO <sub>3</sub>
β-Tungsten tipi	Garnet	$A_3B_2B'_3O_{12}$	Fe <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
Polyoksoasit tuzları	Keggin tipi	$A_nXM_{12}O_{40}$	Na <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>

### 3.2 Perovskit Oksitlerde Valans ve Kusurlar

Metal katyonlarının sıradışı valansları yada oksidasyon durumları, karışık oksitlerin oluşumuyla kararlı hale gelmektedir. Bu duruma örnek olarak perovskit yapısındaki LaCoO<sub>3</sub> ve LaNiO<sub>3</sub> gösterilebilir. Bu yapılarda, Co<sup>3+</sup> ve Ni<sup>3+</sup> kararlı durumdadırlar. Ayrıca La<sup>3+</sup> yanına kısmi Sr<sup>2+</sup> ilave edilmesi, bu bileşiklerde alışılmadık Co<sup>4+</sup> ve Ni<sup>4+</sup> oksidasyon

durumlarının oluşmasına yol açmaktadır (3.2). Bu prosedür “valans kontrolü” olarak adlandırılmaktadır. Yüksek valanstan kaynaklanan kararsızlık perovskit yapısının kararlılığı ile dengelenmektedir. Tetravalan  $\text{Co}^{4+}$  ve  $\text{Ni}^{4+}$ ;  $\text{BaCoO}_3$ ,  $\text{SrCoO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ve  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3-\delta}$  perovskit yapılarında görülmektedir. Stronsiyumun daha yüksek miktarda ilave edilmesiyle oksijen boşlukları oluşmakta ve oksijeni serbest bırakmaktadır, bu sırada  $\text{Co}^{4+}$  kısmen  $\text{Co}^{3+}$ 'e geri dönmektedir (3.3). Öte yandan, daha yüksek valanslı metal katyonunun ilavesi, ana bileşikte düşük oksidasyon durumu yaratmaktadır [93]:



### 3.3 Termal ve Kimyasal Dayanıklılık

Perovskitlerin çoğu termal olarak kararlıdır, fakat kararlılık;

- 1)  $\text{AO}_x$  ve  $\text{BO}_x$ 'in kararlılıklarına,
- 2) Tolerans faktörü (t)'ne

bağlıdır. Bazı perovskitler 2200K' den daha yüksek sıcaklıklarda erime noktasına sahiptir ve termal olarak oldukça dayanıklıdır. Bu tip perovskitlere örnek olarak  $\text{LaCrO}_3$  (2770 K) ve  $\text{LaAlO}_3$  (2370 K) verilebilir. Fakat bazı perovskitler (Ör.:  $\text{KNbO}_3$  (1320 K)) ise bu kadar dayanıklı olmamaktadır.

Katalizör olarak kullanılan perovskitler, indirgeyici atmosfer altında bozulmaya uğramakta ve katalizörün kullanım ömrünü kısaltmaktadır. Valansın değişkenliği, indirgenebilirliği belirlemektedir.

Çoğu perovskit bazik olduğundan, asidik gazlar ile reaksiyona girerek deaktivasyona neden olmaktadır [93].



### **3.4 Uygulama Alanları**

Perovskitlerin içerdği elementlerin değiştirilmesiyle veya yeni elementlerin kısmi ilavesiyle değişen fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde elektrik, elektronik, manyetik malzeme, gaz sensörleri, elektrodlar ve katalizör ile ilgili alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bazı perovskitler elektriksel iletkenliğe sahipken bazıları ise yalıtkan özellik göstermektedir. Elektriksel iletkenlik; elektron, proton ve oksit iyonları sayesinde elektronik, iyonik yada karışık iletkenlik yoluyla olmaktadır. Bu özelliği sayesinde perovskitler elektronik cihazlarda kullanılmaktadır. Çeşitli gazlar ile kimyasal reaksiyonu sonucunda elektromanyetik özelliklerindeki değişim sayesinde gaz sensörlerinde uygulama alanı bulmaktadır [93].

#### **3.4.1 Perovskitlerin Katalitik Özellikleri**

Perovskitler, hidrokarbonlar ve alkoller gibi organik moleküllerin ve CO gibi inorganik moleküllerin tam oksidasyonunda yüksek katalitik aktiviteler göstermektedir. Organik moleküllerin kısmi seçici oksidasyonu üzerinde de çalışmalar yapılmıştır fakat sonuçlar yeterince başarılı olamamıştır [93].

##### **3.4.1.1 Perovskit Katalizörlerin Üretimi**

Perovskitlerin olabildiğince üniform üretilmesi gerekmektedir ve ayrıca yüzey ve yığın kütle arasındaki farkların en aza indirilmesine dikkat edilmelidir. Perovskitler, üretim için seçilen başlangıç kimyasallarının kompozisyonu ve saflığı, çökeltilerin üniformluğu ve daha sonraki muameleler gibi üretim metodlarına göre hassaslık göstermektedir.

Sitrat gibi şelatlaştırıcı kimyasallar daha homojen çökeltilerin oluşmasını sağlamakta (A ve B elementleri arasında daha yakın temas olmasıyla) perovskit yapının oluşmasını kolaylaştırmaktadır [93], [94].

## BÖLÜM 4

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 4.1 Katalizörlerin Üretiminde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tez çalışması kapsamında hidrojen sülfür gazından hidrojen üretimi amacıyla lantan, stronsiyum, vanadyum, molibden, bakır, seryum, krom, kobalt içerikli 21 adet perovskit oksit ve 1 adet metal-oksit katalizör sol-jel sitrat yöntemi ile üretilmiştir. Katalizör üretiminde kullanılan kimyasal maddelerin listesi Çizelge 4.1’de verilmektedir.

Çizelge 4. 1 Perovskit oksit katalizörlerin üretiminde kullanılan kimyasal maddeler

KİMYASAL	FORMÜLÜ	SAFLIK (%)	ÜRETİCİ FİRMA
Lantan nitrat hegzahidrat	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99	ABCR
Stronsiyum nitrat	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	98	ABCR
Amonyum molibdat tetrahidrat	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99	Alfa Aesar
Amonyum vanadyum oksit	$\text{NH}_4\text{VO}_3$	99	Alfa Aesar
Krom nitrat nonahidrat	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	>98	Merck
Kobalt nitrat hegzahidrat	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99$	Carlo Erba
Bakır nitrat trihidrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99.5	Carlo Erba
Seryum nitrat hegzahidrat	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.9	ABCR
Sitrik asit monohidrat	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\geq 99$	Alfa Aesar
Amonyum karbonat	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$\geq 99$	Carlo Erba

#### 4.2 Katalizörlerin Üretiminde Kullanılan Ekipmanlar

Katalizörlerin üretiminde kullanılan ekipmanlar Çizelge 4.2’de verilmektedir.

Çizelge 4. 2 Katalizör üretiminde kullanılan ekipmanlar

EKİPMAN	MARKA/MODEL
Manyetik karıştırıcı	Heidolph, MR 3001
pH metre	Hanna Instruments, HI 2211 pH/ORP Meter
Hassas terazi	AND, GR-200
Kuru havalı sterilizatör	Nüve, FN 500
Kül fırını	Protherm, PLF 130/6

#### 4.3 Hidrojen Üretimi Deneylerinde Kullanılan Gazlar

Katalizör aktivitelerinin tespiti ve gaz analiz cihazının kalibrasyonunun yapılması amacıyla kullanılan gazlar Çizelge 4.3’de verilmektedir.

Çizelge 4. 3 Katalizör aktivite testleri ve kalibrasyonda kullanılan gazlar

GAZ	SAFLIK (%)	MARKA
% 5 H <sub>2</sub> S - % 95 N <sub>2</sub>	99.995	Hatgrup
Kalibrasyon gazı (1000 ppm H <sub>2</sub> , 500 ppm H <sub>2</sub> S)	99.995	Hatgrup
Yüksek saflıkta N <sub>2</sub>	99.998	Linde
Yüksek saflıkta H <sub>2</sub>	99.99	Habaş

#### **4.4 Enstrümental Analiz Cihazları**

Sol-jel yöntemine göre üretilen tüm katalizörlerin yapısal karakterizasyonları için farklı enstrümental analiz cihazları kullanılmıştır. Katalizör karakterizasyonları; spesifik yüzey alanı, yapıyı oluşturan kristal fazlar, mikroskopik yapı ve malzemenin içerdiği elementlerin atomik oranlarının tayini olarak ele alınmaktadır.

##### **4.4.1 X-Işını Difraktometresi (XRD)**

X-ışınları kırınım tekniği, malzemenin kristal yapısı, kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri hakkında bilgi veren tahribatsız bir analiz yöntemidir. Bu teknikte, numuneye çarpan X-ışınının saçılma açısı, dalga boyunun bir fonksiyonudur. Kristallerde, atomlar veya moleküller belirli geometrik şekiller halinde tekrarlanarak, düzlemsel tabakalar halinde kristal yapıyı oluşturur ve kristal yapı elektron dalgaları için üç boyutlu bir kırınım ağı gibi davranır [94].

Üretilen katalizörlerin içerdiği kristal fazların tespiti amacıyla Philips Panalytical X'Pert Pro XRD cihazından yararlanılmıştır. Cihazın kullandığı X ışınları  $\text{CuK}\alpha$  tüpü ile 45 kV ve 40 mA değerlerinde üretilmiş ve analizler  $0.01^\circ$  adım sayısı ve 1.2 sn tarama süresi ile yapılmıştır. Analizlerden önce, toz halindeki katalizör örnekleri cihazın alüminyum numune kabına yerleştirilerek, toz yüzeyinin mümkün olduğunca düz olmasına gayret edilmiştir.

##### **4.4.2 Yüzey Alanı Analiz Cihazı (BET)**

Çok noktalı spesifik yüzey alanı (Brunauer-Emmett-Teller, BET) analizleri, Quantachrome marka (model: Quadrosorb SI) yüzey karakterizasyon cihazı kullanılarak  $\text{N}_2$  adsorpsiyonu tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Her katalizör numunesinin gaz giderme süresi ve sıcaklığı sırasıyla 18 saat ve  $130^\circ\text{C}$ 'dir.

##### **4.4.3 Taramalı Elektron Mikroskopu ve Enerji Dağılım Spektrometresi (SEM-EDS)**

Sol-jel sitrat yöntemiyle sentezlenen tozlar, SEM ve EDS kullanılarak tane şekilleri, boyutları, faz yapıları ve kimyasal kompozisyonları açısından incelenmiştir. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) incelemelerinde çalışma voltajı 20 kV, çalışma mesafesi ise

≈10 mm seçilmiştir. SEM incelemeleri için dar çaplı açıklık (aperture) kullanılırken, EDS analizleri geniş çaplı açıklık kullanılarak yapılmıştır. Tez çalışması kapsamında kullanılan taramalı elektron mikroskobunun (SEM) modeli; (JEOL, JSM-5910LV)'dir.

Enerji Dağılım Spektrometresi kullanmak suretiyle, katalizörlerin kimyasal bileşimlerinin saptanmasına çalışılmıştır. Enerji Dağılım Spektrometresi analizlerinde SEM çalışma voltajı 20 kV çalışma mesafesi 10 mm'dir.

Kullanılan enerji dağılım spektrometresi (EDS) modeli; (Oxford Instruments INCAx-sight 7274 (133-eV çözünürlükte 5.9 keV)) 'dir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) için numune hazırlama iki aşamada yapılmıştır. Birinci aşamada toz numuneler 1,2 mm çapında, 1 mm yüksekliğinde Al altlık üzerine yapıştırılan iletken ve tutucu özellikte karbon üzerine yerleştirilmiştir. Bu aşamada, çok küçük miktarlarda toz formundaki katalizör numuneleri önce karbon bant üzerine serpiştirilmiş daha sonra fazlalıklar hava üflenerek süpürülmüştür. İkinci aşamada ise, yapıştırılan numuneler kaplama cihazı ile Au-Pd ile kaplama yapılarak yüzey iletkenliği sağlanmış ve SEM için hazır hale getirilmiştir. Numunelerin Au-Pd kaplama kalınlığı 5 ile 10 nm aralığında olacak şekilde yapılmıştır. Kullanılan kaplama cihazının modeli; (Polaron Range, SC-7620) 'dir.

#### **4.4.3.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Çalışma Prensibi**

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) sistemi, elektron kaynağı olan elektron tabancası; saçılan elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin (0.5-30 kV) uygulandığı anot plakası; demeti toplamak ve yönlendirmekte kullanılan kondenser (yoğunlaştırıcı) ve objektif mercekler; demet çapını sınırlamakta kullanılan açıklıklar (aperture); numune yüzeyinin taraması için demeti uygun şekilde saptıran tarama bobinleri; optik kolonun alt kısmında bulunan numune odası; dedektörler; vakum sistemi ( $10^{-6}$ - $10^{-8}$  Pascal) ve sistem bilgisayarından meydana gelmektedir.

Elektron tabancasına takılı tungsten flamandan saçılan ve yoğun hale getirilerek anottan geçen elektron demeti veya birincil elektronlar, küçük yönlendirici bobinlerle kolonun optik eksenine doğrultusunda yönlendirilir. Demetin çapı yoğunlaştırıcı (kondensör) mercek sistemi ile 2-10 nm boyutuna kadar küçültülür. Kondensör

mercekler, spot size (demet büyüklüğü) olarak adlandırılan ve tabancanın çapraz görüntüsünü daraltarak ince elektron demeti elde edilmesini sağlar. Objektif mercekle elektron demetini numuneye yönlendirir, odaklama ve tarama görevi görür. Elektron demetinin numuneye çarptığı andaki çapı, mikroskobun ayırma gücünü kontrol eden ana faktördür. Objektif mercekle ile demet çapında küçük ayarlamalar numune aşağı yukarı hareket ettirilerek yapılabilir. Bu şekilde, çalışma mesafesi ve açıklık (aperture) ayarlamaları yapılarak ayırma gücü potansiyel olarak iyileştirilebilir [95].

Elektron demeti numuneye çarptıktan sonra numuneden, ikincil elektronlar (SE), geri saçılan elektronlar (BE) ve X ışınları üretimi gibi birçok karmaşık etkileşim gerçekleşir. Etkileşimler elastik ya da inelastik olabilir. Elastik etkileşimler gelen elektronlarla numunenin atomlarına ait çekirdekler arasında oluşur ve gelen elektronların geniş açı ile sapmalarıyla karakterize edilirler. Gelen elektronlar (PE) oldukça az enerji kaybına uğrarlar. İnelastik etkileşimler gelen elektronlarla numunenin orbital kabuklarındaki atomlarına ait elektronları arasında gerçekleşir. Gelen elektronlar çok küçük açı ile sapma gösterir ve böylece enerjilerinin büyük kısmını kaybederler. İkincil elektronlar (SE), enerjileri düşük olduğundan dolayı numune tarafından kolaylıkla absorblanırlar. Numunenin yüzeyinde üretilen ikincil elektronların yalnızca %1 'i kaçır ve görüntü oluşumunu sağlar. Numune yüzeyinden yoğun ikincil elektron tesbit edildiğinde dedektörde voltaj artışına bağlı olarak görüntüde parlak veya tepeler, düşük miktarda ikincil elektron tesbit edildiğinde düşük voltaj oluşarak ekran görüntüsünde karanlık veya çukur kısımlar oluşur. Numune topoğrafyası bu şekilde farklı şiddete sahip binlerce nokta içerir ve üç boyutlu görüntü elde edilir [95], [96].

Geri saçılan elektronlar (BE); bu elektronların algılayıcı bir dedektör ile kaydedilmesi sonucunda geri saçılmış elektron görüntüsü elde edilir. Numune yüzeyine bir demet halinde çarpan elektronların bir kısmı numune yüzeyini oluşturan elementlerin atom numaralarına bağlı olarak geriye saçılır. Yüzeydeki element bileşimi küçük atom numarasından büyük atom numarasına gidildikçe daha fazla ve daha yüksek enerjili elektron sektirerek daha parlak görüntü oluşturur. Atomik kontrast denilen siyah/beyaz oranı ile numune yüzeyindeki değişik kimyasal kompozisyonlu bölgeler hakkında ön bilgi alınabilir, ayrıca bu elektronlar numune yüzeyinin topoğrafyası hakkında bilgi verebilir [95].

#### 4.4.3.2 Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) Çalışma Prensibi

Enerji Dağılım Spektrometresi'ni oluşturan kısımlar, incelenen numune yüzeyinden gelen X-ışınlarının geçmesini sağlayan doğrultucu (collimatör assembly); vakumun devamını sağlayan aynı zamanda düşük enerjili X-ışınlarının geçmesini sağlayan Be veya polimerden yapılmış pencere; Be için gerekmeyen, fakat polimer pencere için kullanılan yüksek enerjili X-ışınlarının geçmesini engelleyen elektron tuzağı (trap); Si içine Li safsızlığı ile üretilen X-ışınlarının iyonlaşma ile elektrik yüküne çevrildiği kristal; yükün voltaja çevrildiği alan etkili transistör (FET) ve dedektörde üretilen küçük sinyallerin algılanabilmesi için dedektör ile FET sinyal gürültüsünü minimum seviyeye getirmek amacıyla kullanılan sıvı nitrojen dolu soğutucu kısımdır [97].

EDS dedektörü her bir X-ışını enerjiyi büyüklüğü ile orantılı olarak voltaja çevirir. Bu işlem üç aşamada yapılır: Gelen elektronlar (PE) incelenen malzeme atomunun farklı yörüngelerinden elektron koparır, kopma sonucunda oluşan boşluk daha yüksek enerjili elektronlar (K kabuğundan elektron koptuğunda yeri  $K_{\alpha}$  veya  $L_{\alpha}$  ile, L kabuğundan koptuğunda  $K_{\beta}$ ) tarafından doldurulur ve aradaki enerji farkı kadar o elemente özgü X-ışını yayar.

Atomun farklı yörüngelerinden (K, L, M) gelen X-ışınları yarı iletken kristalin atomlarını iyonlaştırarak yüke çevirir, oluşan elektrik yükü FET ile voltaja dönüşür ve son aşamada voltaj ölçülebilir hale gelir. Voltaja çevrilen X-ışını sinyallerinin bir yazılım programı ile örneği temsil eden enerji piklerine çevrilmesiyle belirlenen EDS sonuçları, sayısal olarak yüzde atom ağırlıkça, yüzde atomik ve diyagram şeklinde (spektrum) verilir [97].

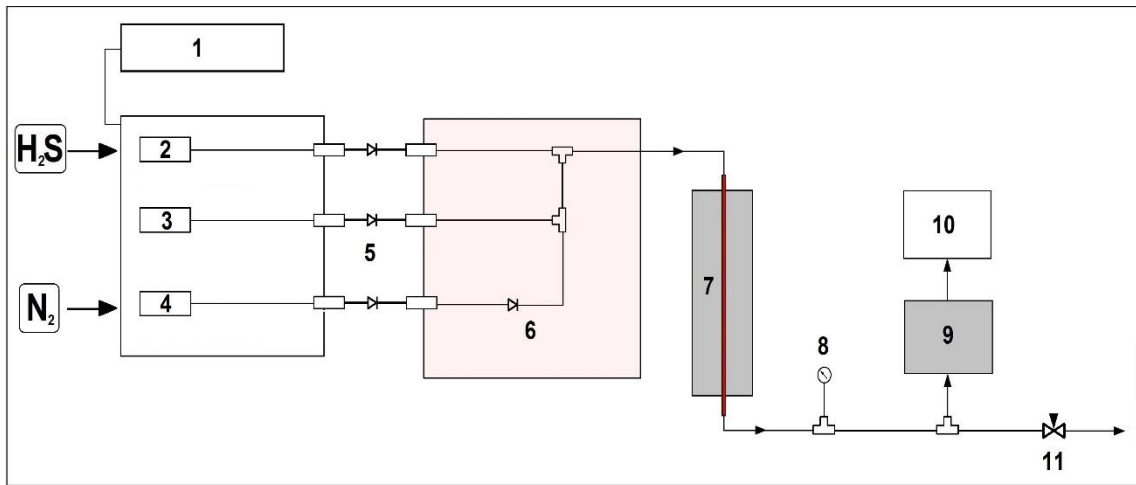
#### 4.4.3.3 Malzeme Yüzey İletkenliğinin Oluşturulması

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenecek numune yüzeyinin elektriksel iletkenliğinin sağlanması gereklidir. Numune yüzeyi yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edildiğinde, her elektron BE ve SE elektronları toplamı kadar etki oluşturur. Elektronların yüzeye çarpma ve terk etme voltajı (geçiş voltajı) çoğu malzemede 1-5 keV olmakta, oysa SEM çalışma voltajı bu değerlerin oldukça üstündedir. Bu nedenle iletken numunelerde rahat çalışılmasına karşılık, yalıtkan numunelerde (seramik, polimer, biyolojik vb.) düşük geçiş voltajından dolayı fazla elektronlar

yüzejde toplanirlar ve görüntü bozulmasına neden olur [98]. Bu yüzden numune yüzeyi, iletkenliği sağlamak için iletken özellikli malzeme ile kaplanır. Kaplama malzemesi olarak çoğunlukla altın, Au-Pd ve karbon kullanılmakla birlikte Pt, Ag gibi malzemelerde kullanılmaktadır. Numuneye yapılacak kaplama işleminin, yüksek büyütme SEM analizlerinde numune yüzeyindeki detayları örtmeyecek veya kaplama kirliliğine neden olmayacak şekilde yapılması önemlidir. SEM analizlerinde 5 ile 10 nm arası kalınlıkta Au kaplama çoğunlukla yeterli olmaktadır [95].

#### 4.5 Hidrojen Üretimi ve Katalizör Aktivite Test Sistemi

Hidrojen sülfür'ün katalitik termal dekompozisyonunda, katalizör performanslarının tespiti için tasarlanan test sisteminin akış şeması Şekil 4.1'de gösterilmektedir. Sistem bileşenleri; (1) kütle akım kontrol istasyonu, (2-4) kütle akış kontrol ediciler, (5 ve 6) çekvalfler, (7) reaktör ve tüp fırın, (8) manometre, (9) gaz kromatografi cihazı, (10) bilgisayar, (11) boşaltım vanasından oluşmaktadır.



Şekil 4. 1 Reaksiyon test sistemi akış şeması

Kuvartz tübüler reaktörün iç çapı 0.023 m, uzunluğu 1.22 m, tüp fırının marka ve modeli ise Protherm, PTF 14/50/450'dir. Üç adet kütle akış kontrol ediciler ise (Teledyne Hastings, HFC 202) kütle akım kontrol istasyonu (TRL Instruments) tarafından kontrol edilmektedir. Gaz kromatografi cihazının marka ve modeli Agilent Tech., 7820A'dır. Kütle akış kontrol ediciler; 100, 1000 ve 3000 sccm (standart santimetre küp/dakika) olmak üzere üç farklı akış hızını desteklemektedirler ve H<sub>2</sub>S ve



N<sub>2</sub> gazları reaktöre istenen debilerde gönderilebilmektedir. Basınç ölçümü için sisteme bir adet manometre (Pakkens, ölçü aralığı 0-250 kPa) ilave edilmiştir.

#### 4.6 Deneysel Yöntem

Hidrojen sülfür gazının termal dekompozisyonu ile hidrojen üretmek amacıyla sol-jel sitrat yöntemine göre hazırlanan katalizörlerin performansları incelenmiştir. Üretilen 22 adet (21 adet perovskit oksit, 1 adet Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> destekli metal-oksit) katalizörün H<sub>2</sub>S'ten H<sub>2</sub> dönüşümüne etkileri aynı şartlar altında incelenmiş ve ayrıca katalizör içermeyen termal dekompozisyon testleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlü termal dekompozisyon reaksiyonları heterojen reaksiyonlar (yüzey reaksiyonları) ve katalizörsüz reaksiyonlar ise homojen (gaz fazı reaksiyonları) reaksiyonlar olarak ele alınmıştır. Katalitik reaksiyonlar, kuvarz tübüler reaktörün katalizör yüklenebilmesi için tasarlanmış daralan bölümüne yerleştirilerek gerçekleştirilmiştir. Üretilen katalizörler ile elde edilen dönüşümler literatür verileriyle karşılaştırılmıştır.

Deneysel çalışmalar, katalizör üretimi ve katalizörlerin test edilmesi olmak üzere iki ana başlık altında toplanmıştır.

##### 4.6.1 Katalizör Üretimi

Perovskit oksit ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> destekli metal-oksit katalizörlerin üretilmesi için sol-jel sitrat yöntemi kullanılmıştır [99]. Katalizörlerin sentezlenmesi için seçilen metallerin nitratları (NO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> yada amonyum (NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup> içeren yapıları kullanılmıştır. İlgili metallerin hammaddeleri, istenen kompozisyonlarda perovskit tip katalizör (A'<sub>x</sub>A''<sub>(1-x)</sub>B'<sub>y</sub>B''<sub>(1-y)</sub>O<sub>3</sub> veya ABO<sub>3</sub>) üretiminin yapılabilmesi amacıyla tartılarak deiyonize suda çözündürülmüştür. Yapısında nitrat bulduran bileşikler suda çok kolay çözünmekteyken, amonyum içeren bileşiklerin çözündürülmesinde ise sitrik asit'ten (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O) yararlanılmıştır. Sitrik asit, jel oluşumu için metal iyonlarını bağlamak amacıyla metal çözeltilerine ilave edilmektedir. Sitrik asit ayrıca sol-jel yanma reaksiyonunda bir reaktan olarak yer almaktadır. Sentezlenen tüm katalizörlerde "sitrik asit mol sayısı / toplam metal mol sayısı" oranı 1.1 olarak seçilmiştir. Eşmolar olarak hazırlanan metal çözeltileri birbirleriyle karıştırıldıktan sonra, karışıma sitrik asit çözeltisi ilave edilmiş ve çözelti fazındaki tüm bileşenlerin homojen dağılması için bir

manyetik karıştırıcıda karışmaya bırakılmıştır. Oldukça asidik (pH ~ 1) olan çözeltinin pH ayarı, 1 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi kullanılarak çözeltinin son pH değeri 6 ile 7 arasında olacak şekilde ayarlanmıştır. Daha sonraki aşamada, jelleşmenin olabilmesi için ilgili metal iyonlarını ve sitrik asit içeren karışımın suyunun uzaklaştırılması amacıyla 80-90°C arasındaki sıcaklıklarda buharlaştırma işlemi uygulanmıştır. Buharlaştırma işlemiyle suyunun büyük bölümünü kaybeden karışım jel oluşturmaya başlamaktadır. Jel yapısındaki suyun daha fazla uzaklaştırılması için, jel bir gece boyunca etüvde 120°C'de bekletilerek kurutma işlemi uygulanmıştır. Kurutma işlemi takiben, yapıda bulunan nitratların ve organik maddenin uzaklaştırılması için etüv sıcaklığı 250°C'ye kadar çıkartılmış ve bazı katalizör kompozisyonları 250°C'nin altında yanma reaksiyonları vermiştir. Bu esnada nitratların önemli bir bölümü yapıdan uzaklaştırılmaktadır. Nitratın yapıdan uzaklaşması yoğun sarı dumanların oluşumuyla görülmektedir. Jelin yapısında bulunan nitratların, organik maddelerin ve suyun tamamen uzaklaştırılması ve yapının kristal perovskit tip faz oluşturabilmesi için statik havada 1000°C'de 5 saat boyunca kalsinasyon yapılarak katalizör üretimi sonlandırılmıştır.

Alumina destek üzerinde kobalt ve molibden metallerini içeren Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü de ayrıca sol-jel yöntemiyle üretilmiş ve 1000°C'de 5 saat boyunca kalsinasyon yapılmıştır. Sentezlenen tüm katalizörler kodlarıyla birlikte Çizelge 4.4'de verilmektedir. Üç ve dört bileşenli perovskit katalizörlerin notasyonları ise parantez içerisinde gösterilmektedir. Katalizörü oluşturan elementlerin (oksijen hariç) baş harflerinin yazılmasından sonra, stokiyometrik oranları 100 ile çarpılarak belirtilmiştir. Örneğin LaSr<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> katalizörü gibi 3 element içeren perovskitlerde, LSM-100-50-50 olarak yazılmaktadır. Burada L: La, S: Sr ve M: Mo elementlerini sembolize etmektedir. Dört bileşenli perovskitlerde ise (A bölgesi tüm örneklerde aynı oranda olduğu için) B bölgesini oluşturan elementlerin oranları belirtilmiştir, örnek olarak La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Cr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> katalizöründe kodlama LSCrC-50-50 olarak gösterilmektedir. Krom ile kobalt'ın ayırt edilebilmesi için, krom "Cr" ve kobalt ise "C" ile belirtilmektedir.

Çizelge 4. 4 Sol-jel sitrat yöntemiyle sentezlenen katalizörler

KOD	KATALİZÖR FORMÜLÜ	KOD	KATALİZÖR FORMÜLÜ
P-1	$\text{LaSr}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_3$ (LSM-100-50-50)	P-12	$\text{LaCoO}_3$
P-2	$\text{LaSr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$ (LSV-100-50-50)	P-13	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ (LSCr)
P-3	$\text{LaMoO}_3$	P-14	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ (LSCrC-50-50)
P-4	$\text{LaCrO}_3$	P-15	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_3$ (LSCrM-50-50)
P-5	$\text{LaCeO}_3$	P-16	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$ (LSCrV-50-50)
P-6	$\text{LaVO}_3$	P-17	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_3$ (LSCrC-75-25)
P-7	$\text{LaCuO}_3$	P-18	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_3$ (LSCrC-25-75)
P-8	$\text{LaSrO}_3$	P-19	$\text{SrMoO}_3$
P-9	$\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MoO}_3$ (LSM-25-75-100)	P-20	$\text{SrVO}_3$
P-10	$\text{LaSr}_{0.25}\text{Mo}_{0.75}\text{O}_3$ (LSM-100-25-75)	P-21	$\text{SrCrO}_3$
P-11	$\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{VO}_3$ (LSV-25-75-100)	M-1	Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

## 4.6.2 Katalizörlerin Performans Testleri

### 4.6.2.1 Reaksiyon Ürünlerinin Analizi

Reaktörü terk edip soğutucu ve toz tutucu birimlerinden geçen reaksiyon ürünlerinin kalitatif ve kantitatif analizleri için reaktöre online bağlı gaz kromatografi cihazı (GC) kullanılmıştır. Analizi yapılacak moleküle göre farklı seçeneklerde detektör ve kolon kullanımına imkan veren GC teknolojisi, çalışılan gaz bileşenlerinin kantitatif tayinlerinin en iyi düzeyde yapılabilmesi için bazı kombinasyonları mümkün kılmaktadır [100].

Hidrojen, oksijen ve azot gazlarının analizinde kullanılmak üzere TCD (Thermal Conductivity Detector) ve kükürtlü bileşiklerin analizi için FPD (Flame Photometric Detector) detektörler entgre edilmiştir. Gaz kromatografi cihazında kullanılan kolonlar HP-Molesieve (30 m x 0.320 mm x 12 µm), GS-Gaspro (60 m x 0.320 mm) ve HP-Plot/Q (30 m x 0.535 mm x 40 µm)'dur (1 µm = 10<sup>-6</sup> m). Kolonun bulunduğu fırının sıcaklığı istenen değere ayarlanabilmektedir. Gerçekleştirilen tüm analizlerde GC fırın sıcaklığı 50°C olarak ayarlanmış ve taşıyıcı inert gaz olarak yüksek saflıkta argon (% 99.995, Linde) kullanılmıştır.

### 4.6.2.2 Gaz Kromatografisi Kalibrasyonu

Hidrojen sülfür'ün termal dekompozisyon deneylerinden önce, GC'nin H<sub>2</sub> gazı analizlerinde kullanılabilmesi amacıyla kalibrasyon yapılmıştır. Kalibrasyon çalışmaları yüksek saflıkta H<sub>2</sub> (% 99.99, Habaş) ve N<sub>2</sub> (% 99.998, Linde)'nin yanısıra H<sub>2</sub>S kalibrasyon gazı (Hatgaz) ile gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon gazının bileşimi, 500 ppm H<sub>2</sub>S, 1000 ppm H<sub>2</sub> ve geri kalanı azottur.

Gaz akış kontrol ediciler ile çeşitli H<sub>2</sub> konsantrasyonları (250-10000 ppm) oluşturularak GC'ye gönderilen gaz karışımları, GC'de bulunan TCD detektörü tarafından analiz edilmiş ve elde edilen piklerin alanlarından yararlanarak bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Kalibrasyon için seçilen H<sub>2</sub> konsantrasyon aralığı, reaksiyon ürün konsantrasyonlarını kapsamaktadır.

#### 4.6.2.3 Termal Dekompozisyon Testleri

Hidrojen sülfür'den hidrojen üretmek amacıyla gerçekleştirilen testler iki başlık altında toplanmaktadır:

- i. Katalizör içermeyen termal dekompozisyon reaksiyonu (homojen)
- ii. Katalizörlü termal dekompozisyon reaksiyonu (heterojen)

Tüm reaksiyonlar aynı şartlar altında yürütülerek, reaksiyon sıcaklığı değişiminin H<sub>2</sub>S dönüşümlerine nasıl etki ettiği incelenmiştir. Çalışılan reaksiyon sıcaklık aralığı 550-1000°C'dir. Çizelge 4.5'te katalizörsüz ve katalizörlü reaksiyonların çalışma şartları verilmektedir. Reaktör malzemesi olarak seçilen kuvarz, hem yüksek sıcaklıklara dayanımı, hem de H<sub>2</sub>S'in korozif etkisine karşı dayanımı açısından elverişlidir [101].

Çizelge 4. 5 Reaksiyon çalışma şartları

REAKSİYON ŞARTLARI	DEĞERLER
Reaktör basıncı	101.325 kPa
Besleme kompozisyonu	% 1 H <sub>2</sub> S + % 99 N <sub>2</sub> (hacimsel)
Toplam hacimsel akış hızı	$2.5 \times 10^{-6}$ m <sup>3</sup> /sn
Reaktör toplam iç hacmi	$4.4 \times 10^{-4}$ m <sup>3</sup>
Reaksiyon bölgesi hacmi (sıcak bölge)	$2.3 \times 10^{-4}$ m <sup>3</sup>
Reaktörde kalma zamanı ( $\tau$ )	~ 90 sn
GHSV (saat <sup>-1</sup> )	4

#### 4.6.2.4 Katalizörsüz Reaksiyon Testi

Üretilen katalizörlerin H<sub>2</sub>S'in termal dekompozisyonu reaksiyonunda test edilmesinden önce, boş reaktör ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Katalizörsüz reaksiyon şartları Çizelge 4.5'de verilmiştir. Hidrojen sülfür dönüşümleri, 550°C'den 1000°C'ye kadar (50°C'lik artışlarla) olan sıcaklık aralığında ve atmosferik basınçta ölçülmüştür. Dönüşümler (4.1) eşitliği ile hesaplanmıştır.

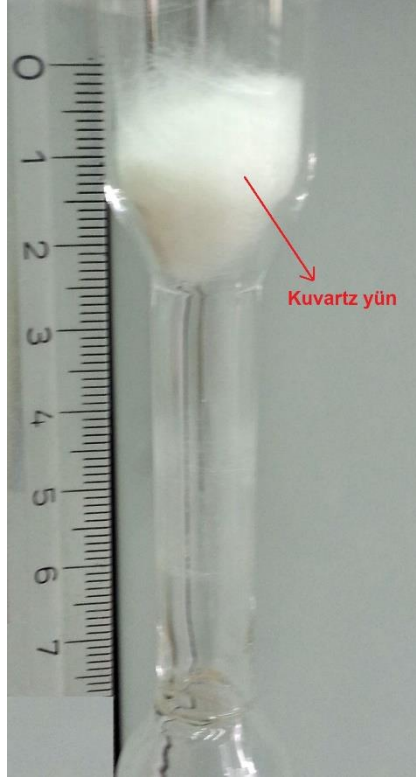
$$\% H_2S = \frac{\text{üretilen } H_2 \text{ (ppm)}}{\text{reaktöre gönderilen } H_2S \text{ (ppm)}} \times 100 \quad (4.1)$$

Farklı sıcaklıklarda elde edilen denge dönüşümlerinin literatür ve termodinamik limitler ile karşılaştırılması yapılmıştır (Çizelge 5.36, Şekil 5.102 ve Şekil 5.103).

#### 4.6.2.5 Katalizörlü Reaksiyon Testi

Sentezlenen perovskit katalizörler, H<sub>2</sub>S'in termal dekompozisyonu reaksiyonlarında test edilmişlerdir. Hidrojen sülfür dönüşümleri, 550°C'den 1000°C'ye kadar (50°C'lik artışlarla) olan sıcaklık aralığında ve atmosferik basınçta ölçülmüştür.

Farklı metal ve kompozisyonlara sahip olan katalizörlerin reaksiyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. Katalizör performans testleri sonucuna göre, belirlenen çalışma şartları altında en yüksek dönüşümü veren katalizörler saptanmış ve literatürde yer alan katalizörler ile karşılaştırılması yapılmıştır (Çizelge 5.36).



Şekil 4. 2 Katalizör yatağının boru tipi kuvartz reaktörün içine yerleştirilmesi

Katalizör, reaktörün özel olarak tasarlanmış daralan kısmında cam yünü içine yerleştirilmektedir (Şekil 4.2) ve 0.02- 0.025 m kalınlığında olmaktadır. Tüm katalitik termal dekompozisyon reaksiyonlarında 0.2 g katalizör kullanılmıştır.

### SONUÇLAR ve TARTIŞMA

#### 5.1 Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları

Sol-jel sitrat yöntemi ile üretilen perovskit oksit ve metal oksit katalizörlerin kristal faz özellikleri XRD, mikro ölçekte yüzey incelemeleri SEM-EDS ve spesifik yüzey alanları ise BET yöntemiyle analiz edilmiştir.

##### 5.1.1 Katalizörlerin Kristal Faz Analizleri

Perovskit oksitlerin kristal fazları incelendiğinde P-3, P-4, P-7, P-8, P-12, P-13, P-19, P-20 ve P-21 no'lu katalizörlerin tek fazlı yapıdan meydana geldikleri görülmektedir (Çizelge 5.1-5.2). Tek fazdan oluşan katalizörler (biri hariç) hepsi iki element içermektedir (oksijen hariç). Üç veya dört element içeren katalizörlerin ise iki veya üç fazdan oluştuğu görülmektedir. Tek faz perovskit yapının oluşma yüzdesinin iki element içeren ( $ABO_3$ ) katalizörlerde daha yüksek olduğu görülmektedir.

Perovskit yapı oluşturması için seçilen elementler belirli sıcaklık, oksijen kısmi basıncı gibi koşullar altında farklı oksidasyon durumlarında bulunabilmektedirler. Kristal faz veya fazların oluşmasını sağlayan yüksek sıcaklık kalsinasyon işleminin hangi şartlar altında yürütüldüğüne bağlı olarak  $ABO_3$  ideal perovskit kristal yapısı ve stokiometrisinden uzaklaşabilmektedir.

Çizelge 5.1 ve 5.2'de verilen kristal fazlar incelendiğinde, iki elementli katalizörlerde ideal perovskit stokiometrisinden uzaklaşabildiği görülmektedir. XRD ile tanımlanan



bu fazlar;  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{LaVO}_4$ ,  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{SrCrO}_4$ ,  $\text{SrCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$  olarak tespit edilmiştir. Bu fazlar arasında  $\text{LaVO}_4$  ve  $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$  sırasıyla  $\text{LaVO}_3$  ve  $\text{SrVO}_3$ 'ün oksidasyon ürünleridir.  $\text{LaVO}_3$ ,  $1000^\circ\text{C}$ 'de  $1.013 \times 10^{-10}$  kPa'dan daha düşük oksijen kısmi basıncında kararlıdır, ve atmosferik basınçta hava ortamında yapılan kalsinasyon işlemi sonucunda  $\text{LaVO}_4$  oluşmaktadır [102-104].

Hava ortamında  $\sim 1010-1120^\circ\text{C}$ 'ye kadar kararlı yapıda olan  $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$  bu sıcaklık aralığında  $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$  ve  $\text{V}_2\text{O}_5$ 'e dönüşmektedir [105-109]. Kalsinasyon  $1000^\circ\text{C}$ 'de hava ortamında yapıldığından dolayı faz tanımlamalarında  $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$  tespit edilmiş fakat  $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$  ve  $\text{V}_2\text{O}_5$ 'e rastlanmamıştır. Bu sonuç literatür ile uyumluluk göstermektedir. Lantan, stronsiyum, molibden ve bakır sırasıyla +3, +2, +6 ve +2 değerliğe sahip olmalarından dolayı  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ,  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{SrMoO}_4$  ve  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  yapılarını oluşturmaktadırlar. Krom ise üç farklı değerliğe (+2, +3 ve +6) sahip olduğundan dolayı  $\text{SrCrO}_4$  veya  $\text{SrCr}_2\text{O}_4$  fazlarını oluşturabilmektedir [110].

Çizelge 5. 1 Katalizörlerin kristal fazları

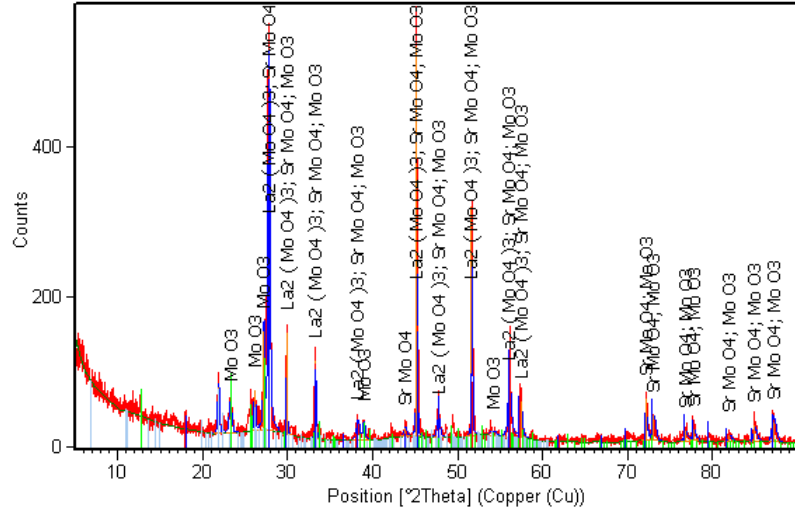
KATALİZÖR KOD	KRİSTAL FAZLAR
P-1	La <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (00-045-0407), SrMoO <sub>4</sub> (00-008-0482), MoO <sub>3</sub> (03-065-2421)
P-2	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (01-074-1144), Sr <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (01-081-1844), La <sub>13.33</sub> SrV <sub>4</sub> O <sub>31</sub> (00-038-0087)
P-3	La <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (00-028-0509)
P-4	LaCrO <sub>3</sub> (00-033-0701)
P-5	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (00-022-0641), Ce <sub>11</sub> O <sub>20</sub> (01-089-8435), CeO <sub>2</sub> (03-65-5923)
P-6	LaVO <sub>4</sub> (00-023-0324), La(VO <sub>3</sub> ) (01-081-2436)
P-7	La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> (01-082-0174)
P-8	La <sub>2</sub> SrO <sub>x</sub> (00-042-0343)
P-9	SrMoO <sub>4</sub> (01-085-0809), La <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (01-070-1382)
P-10	SrMoO <sub>4</sub> (01-085-0809), La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) (01-080-0436)
P-11	LaVO <sub>4</sub> (00-023-0324), Sr <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (00-048-0145)
P-12	LaCoO <sub>3</sub> (00-048-0123)

Kristal fazların eşleştiği PDF kart numaraları Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2’de parantez içerisinde verilmektedir.

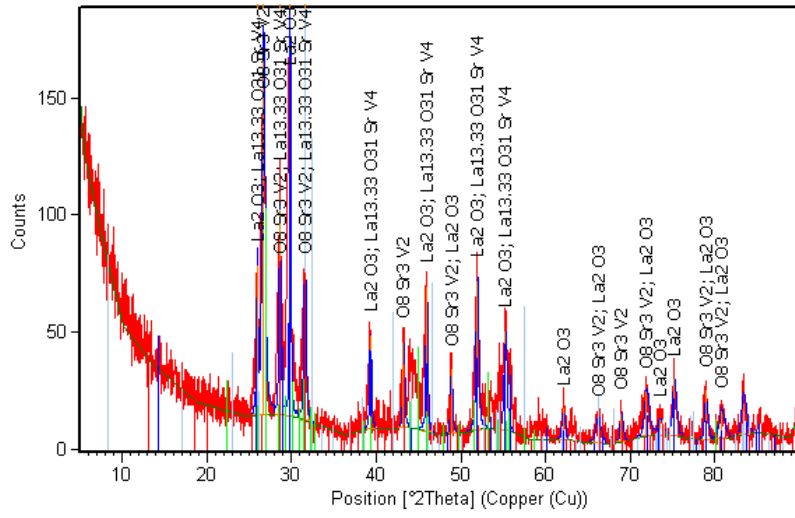
Çizelge 5. 2 Katalizörlerin kristal fazları

KATALİZÖR KOD	KRİSTAL FAZLAR
P-13	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ (01-074-1975)
P-14	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ (00-028-1229), $\text{SrCr}_2\text{O}_4$ (01-085-0370) $\text{LaCrO}_4$ (00-036-0093)
P-15	$\text{LaCrO}_3$ (01-075-0288), $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ (01-074-1975) $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (00-028-0509)
P-16	$\text{LaVO}_4$ (01-070-0216), $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{CrO}_3$ (00-032-1240)
P-17	$\text{LaCoO}_3$ (01-086-1662), $\text{LaCrO}_3$ (00-024-1016) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ (00-036-1392)
P-18	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ (00-028-1229), $\text{LaCrO}_3$ (01-071-1231) $\text{LaCrO}_3$ (00-033-0702)
P-19	$\text{SrMoO}_4$ (00-008-0482)
P-20	$\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (00-028-1268)
P-21	$\text{Sr}(\text{CrO}_4)$ (01-073-1082)
M-1	$\text{CoMoO}_4$ (00-021-0868), $\text{Al}_2\text{O}_3$ (01-081-1667) $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ (01-082-2243)

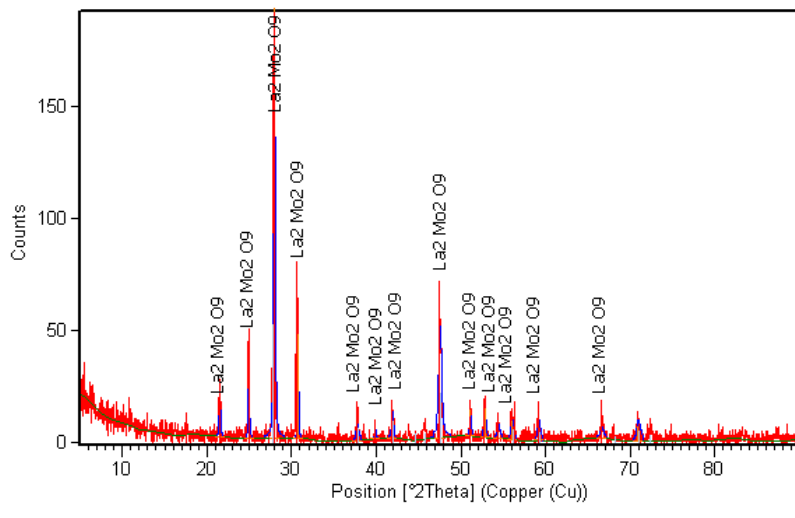
Katalizörlere ait XRD paternleri Şekil 5.1'den Şekil 5.22'ye kadar verilmektedir.



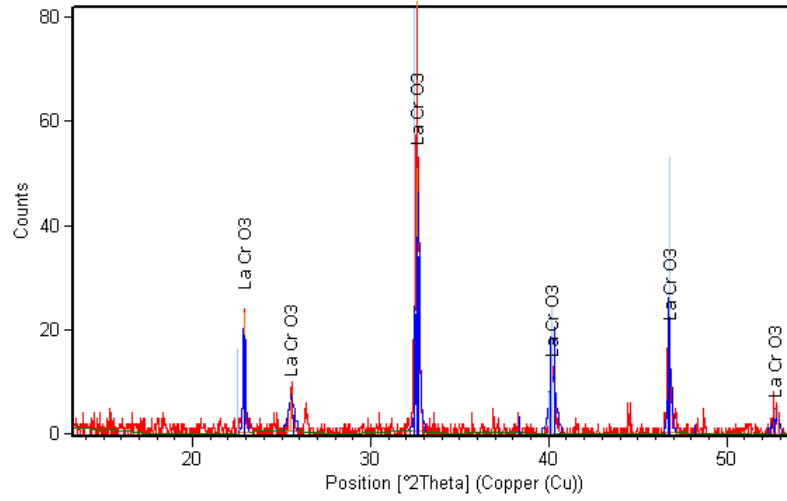
Şekil 5. 1 P-1 katalizörünün XRD paterni



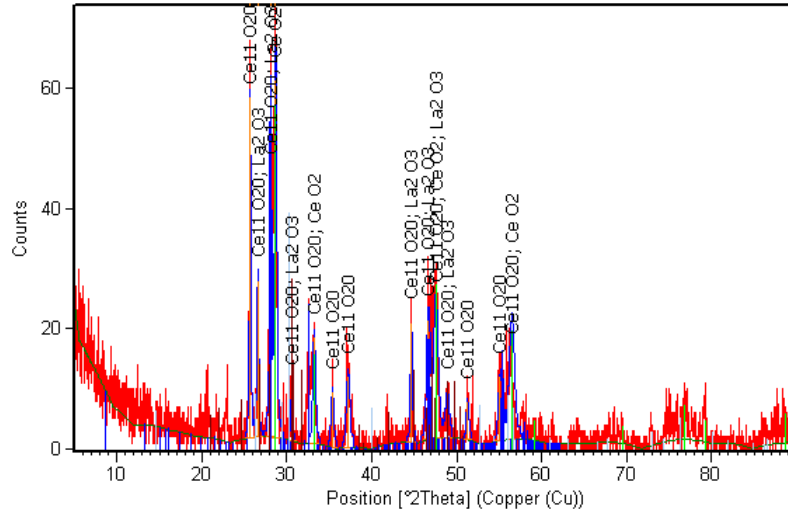
Şekil 5. 2 P-2 katalizörünün XRD paterni



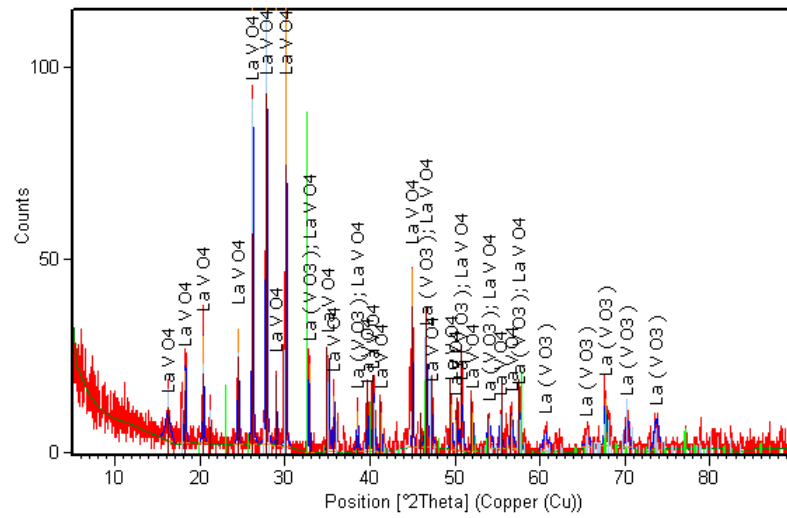
Şekil 5. 3 P-3 katalizörünün XRD paterni



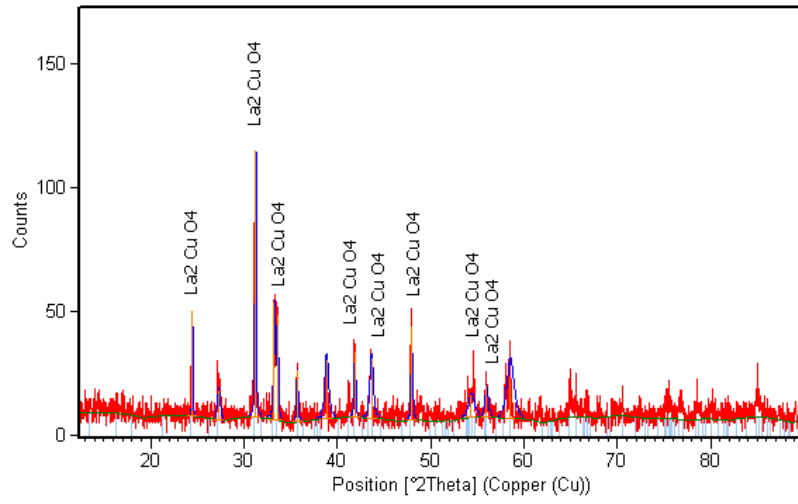
Şekil 5. 4 P-4 katalizörünün XRD pateni



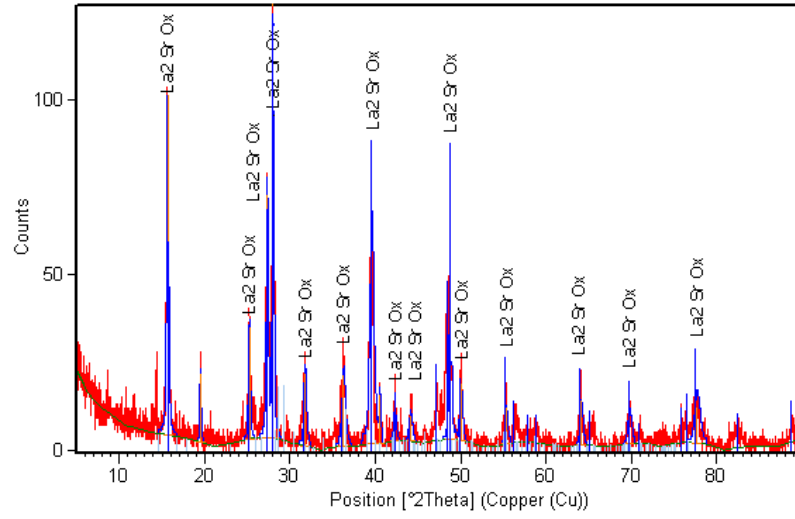
Şekil 5. 5 P-5 katalizörünün XRD pateni



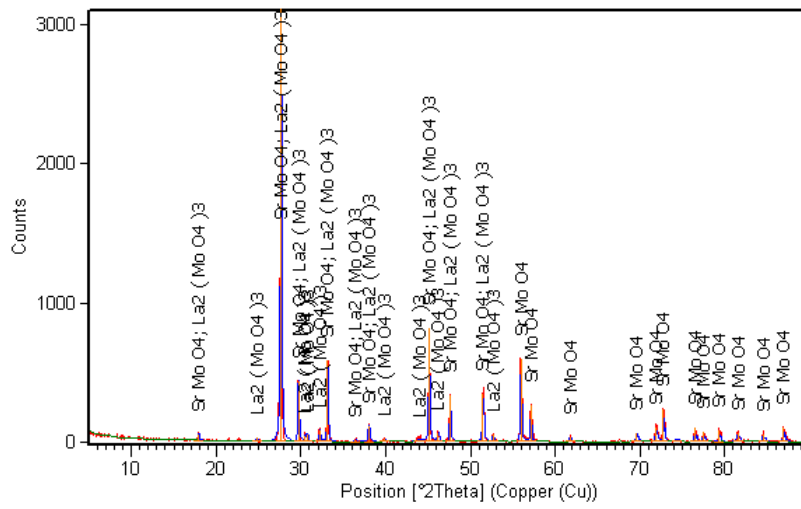
Şekil 5. 6 P-6 katalizörünün XRD pateni



Şekil 5. 7 P-7 katalizörünün XRD paterni

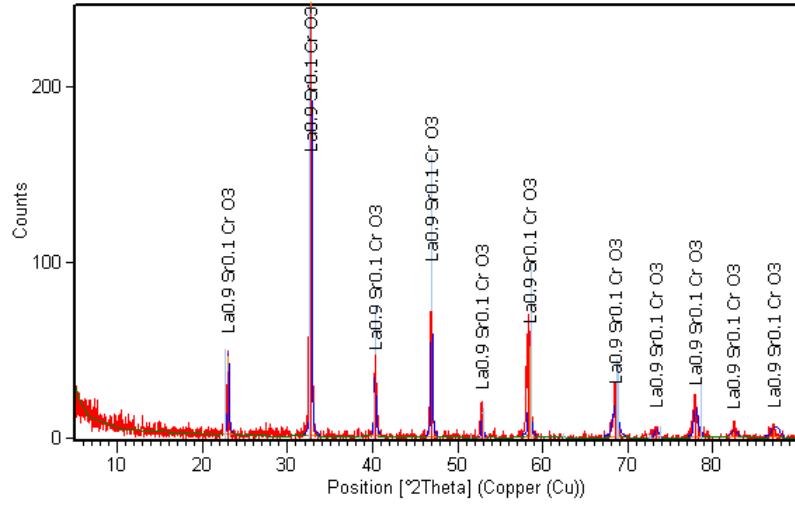


Şekil 5. 8 P-8 katalizörünün XRD paterni

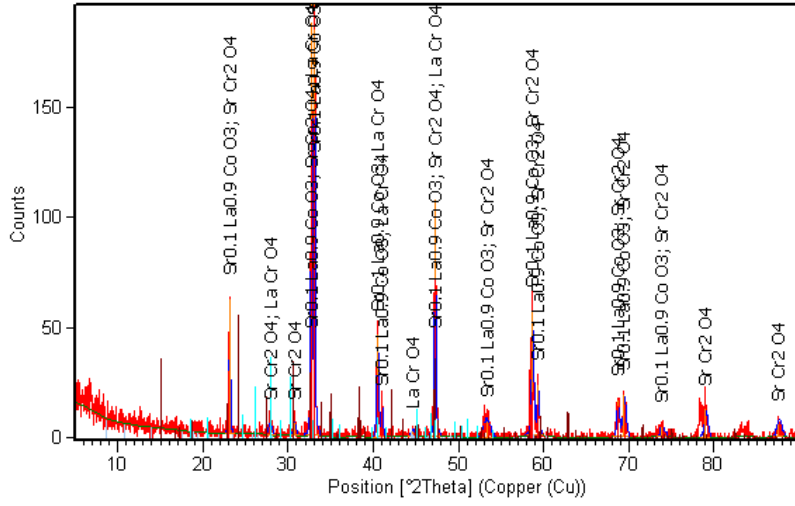


Şekil 5. 9 P-9 katalizörünün XRD paterni

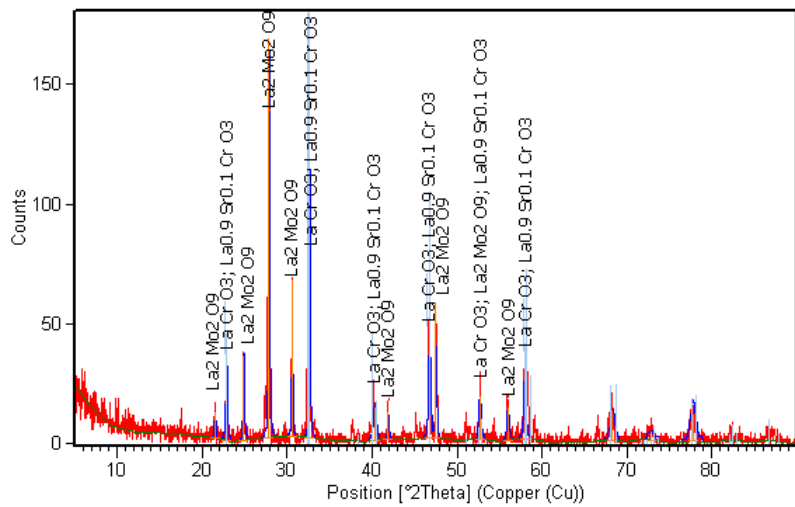




Şekil 5. 13 P-13 katalizörünün XRD paterni

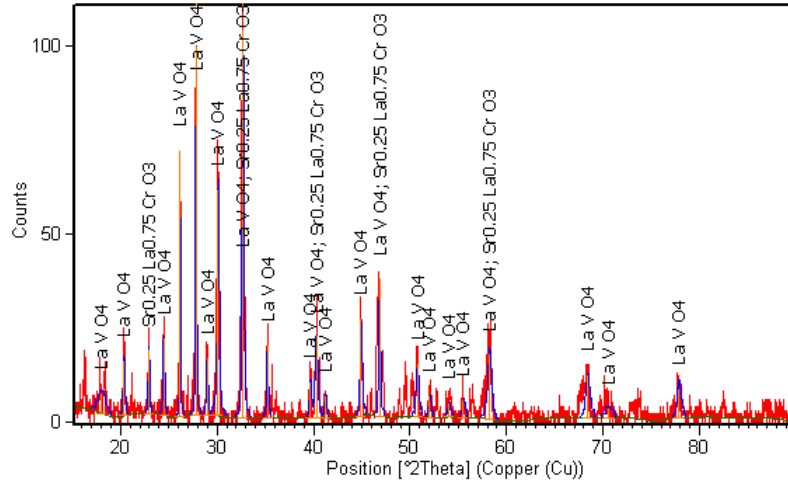


Şekil 5. 14 P-14 katalizörünün XRD paterni

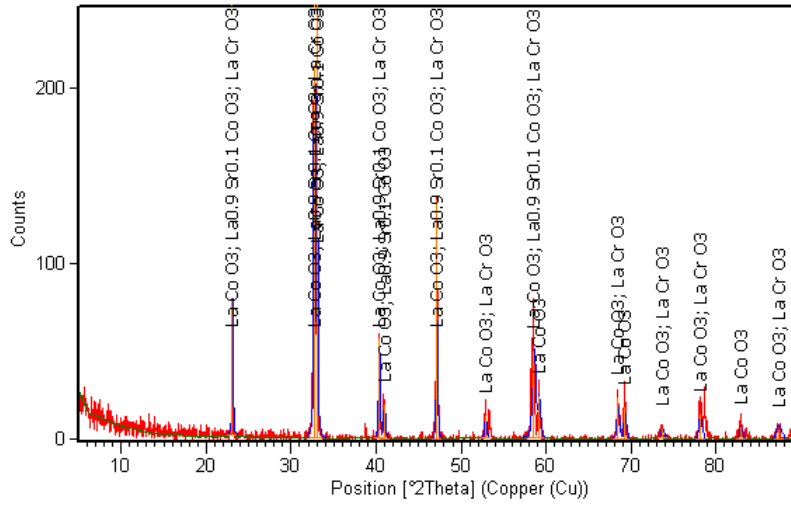


Şekil 5. 15 P-15 katalizörünün XRD paterni

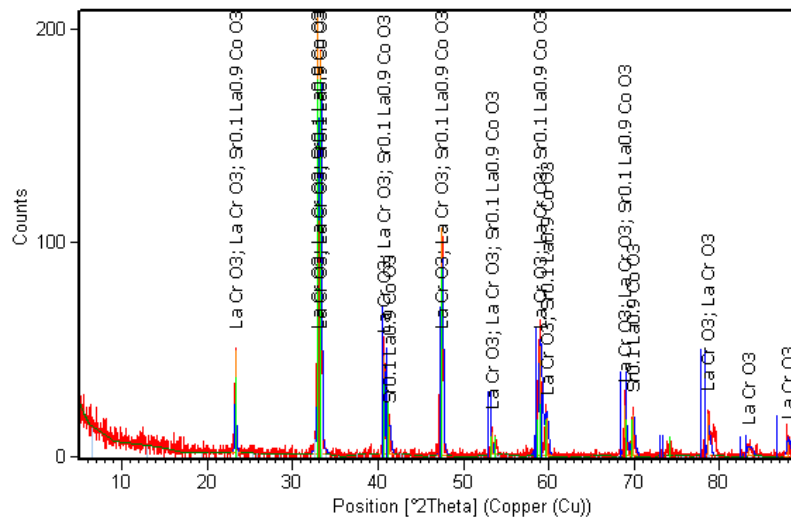




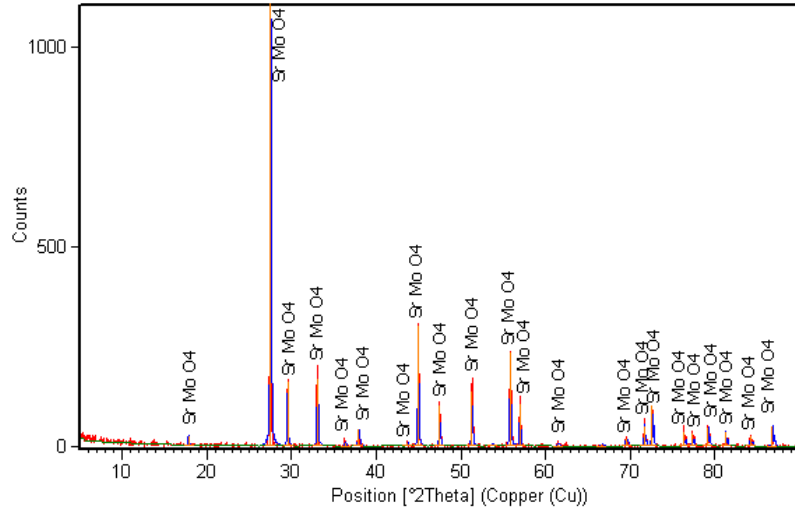
Şekil 5. 16 P-16 katalizörünün XRD paterni



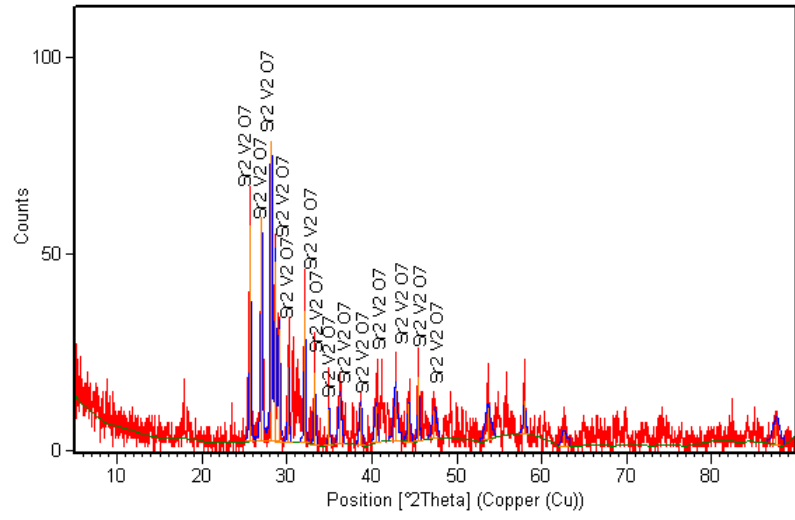
Şekil 5. 17 P-17 katalizörünün XRD paterni



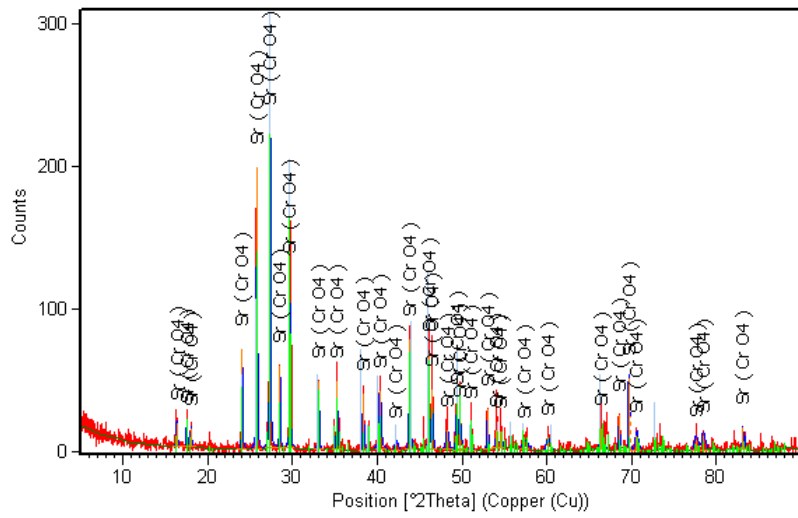
Şekil 5. 18 P-18 katalizörünün XRD paterni



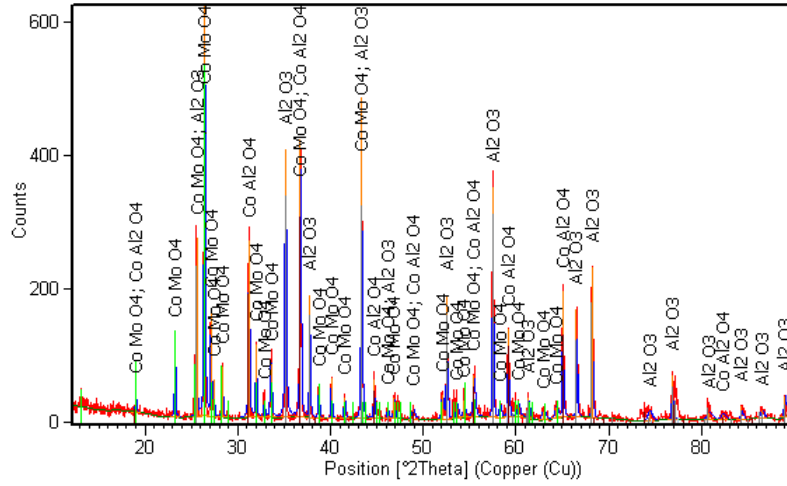
Şekil 5. 19 P-19 katalizörünün XRD paterni



Şekil 5. 20 P-20 katalizörünün XRD paterni



Şekil 5. 21 P-21 katalizörünün XRD paterni



Şekil 5. 22 M-1 katalizörünün XRD paterni

### 5.1.2 Katalizörlerin Yüzey Alanı Analizleri

Katalizörlerin yüzey alanları BET yöntemine göre elde edilmiştir ve sonuçlar spesifik yüzey alanı ( $m^2/g_{\text{katalizör}}$ ) olarak verilmektedir.

Katalizör spesifik yüzey alanları, kalsinasyon için seçilen sıcaklık ve kalsinasyon süresi ile yakından ilgilidir. Genellikle sol-jel sitrat yöntemiyle sentezlenmiş olan perovskit oksitlerin yüzey alanları diğer üretim yöntemlerine göre yüksektir [97]. Üretilen perovskit oksit katalizörlerin yüzey alanları incelendiğinde en yüksek spesifik yüzey alanının  $LaSrO_3$  ( $10.049 m^2/g$ ) ile, buna karşın en düşük spesifik yüzey alanının ise  $La_{0.25}Sr_{0.75}VO_3$  ( $0.412 m^2/g$ ) ile elde edildiği görülmektedir (Çizelge 5.3).  $LaSrO_3$  yapısına çeşitli elementlerin eklenmesiyle oluşturulan katalizörlerin yüzey alanlarında azalma meydana geldiği ve ayrıca Sr içermeyen perovskitlerin ise yüzey alanlarının  $7 m^2/g'$ dan daha az olduğu görülmektedir. Lantan içermeyen ve stronsiyum ihtiva eden katalizörlerin yüzey alanları da ( $< 2 m^2/g$ ) oldukça düşüktür.

Çizelge 5. 3 Üretilen katalizörlerin (BET) spesifik yüzey alanları

KATALİZÖR FORMÜL	KATALİZÖR KOD	BET (m <sup>2</sup> /g)
LSM-100-50-50	P-1	4.11
LSV-100-50-50	P-2	4.815
LaMoO <sub>3</sub>	P-3	0.648
LaCrO <sub>3</sub>	P-4	3.813
LaCeO <sub>3</sub>	P-5	5.432
LaVO <sub>3</sub>	P-6	1.688
LaCuO <sub>3</sub>	P-7	0.732
LaSrO <sub>3</sub>	P-8	10.049
LSM-25-75-100	P-9	1.277
LSM-100-25-75	P-10	1.201
LSV-25-75-100	P-11	0.412
LaCoO <sub>3</sub>	P-12	1.245
LSCr	P-13	7.298
LSCrC-50-50	P-14	3.215
LSCrM-50-50	P-15	2.974
LSCrV-50-50	P-16	2.703
LSCrC-75-25	P-17	3.748
LSCrC-25-75	P-18	7.194
SrMoO <sub>3</sub>	P-19	1.962
SrVO <sub>3</sub>	P-20	0.746
SrCrO <sub>3</sub>	P-21	0.537
Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M-1	2.087

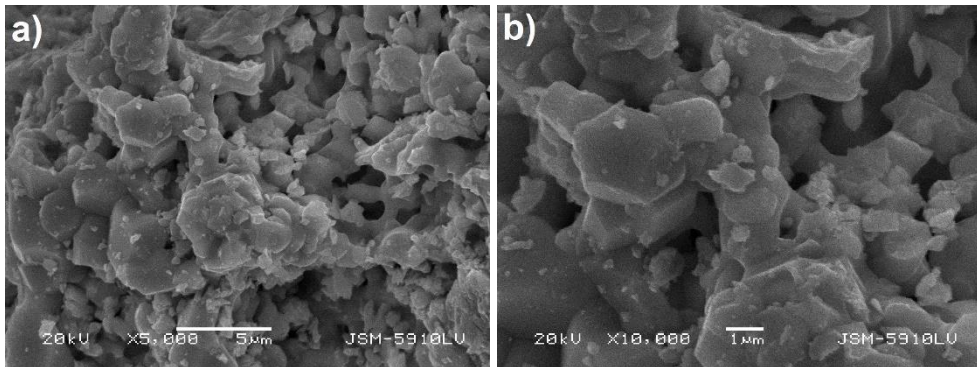
### 5.1.3 Katalizörlerin Mikro Yapı ve Elementel Analizleri

Taramalı elektron mikroskop görüntüsüyle partikül boyutları, şekilleri ve partiküllerin yapıda nasıl dağıldığı hakkında oldukça yararlı bilgiler elde edilebilmiştir. Malzemelerin mikro yapı incelemeleri birkaç farklı yakınlaştırmada yapılmış ve seçilen bölgeler üzerinde elementel analiz yapılarak, XRD ile daha önceden saptanan muhtemel fazların kompozisyonlarının EDS ile incelemesi yapılmıştır. Malzemede bulunabilecek birden fazla fazın en iyi görüntülenebildiği görüntü modu, geri saçılımlı elektron görüntüsü (backscattered electron image)'dür. Bu görüntü modunda, farklı fazlar kontrast oluşturmaktadır. İlgili bölgelerde bulunan faz veya fazları oluşturan atomların atom numaralarına göre bazı bölgeler daha parlak görüntü oluşturmakta iken bazı bölgeler ise daha karanlık görüntüler vermektedir.

Katalizörlerin ortalama partikül boyutlarına göre yapılan değerlendirmede, 1  $\mu\text{m}$  ve daha küçük tane boyutuna sahip katalizörlerin yaklaşık % 75'inin spesifik yüzey alanlarının (BET) 2-10  $\text{m}^2/\text{g}$  arasında değiştiği saptanmıştır. Bu sonuç ise daha yüksek yüzey alanına sahip katalizörlerin partikül boyutlarının 1  $\mu\text{m}$  ve 1  $\mu\text{m}$ 'dan daha küçük olduğunu belirtmektedir.

#### 5.1.3.1 P-1 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi

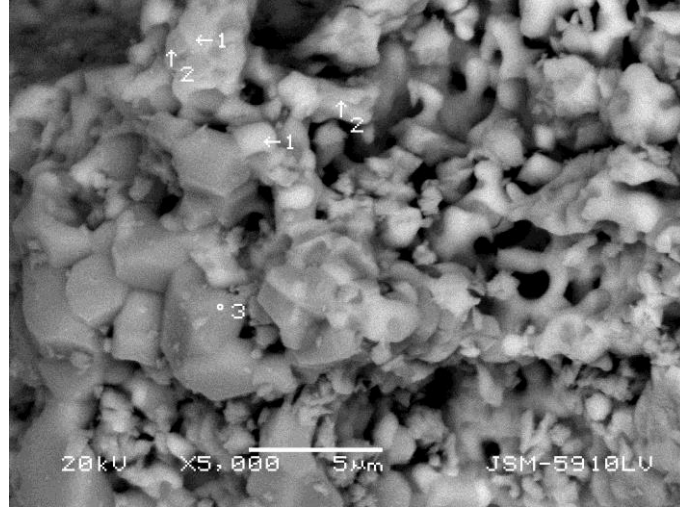
Mikro yapı incelemesine göre tane boyut aralığının 0.85 ile 3  $\mu\text{m}$  arasında değiştiği ve ortalama tane boyutunun ise 2  $\mu\text{m}$  olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.23).



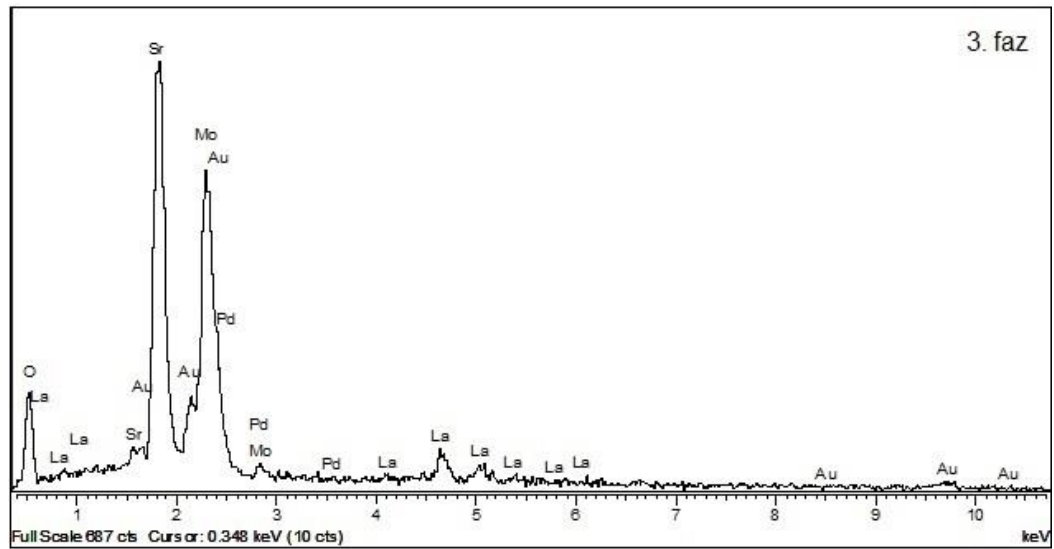
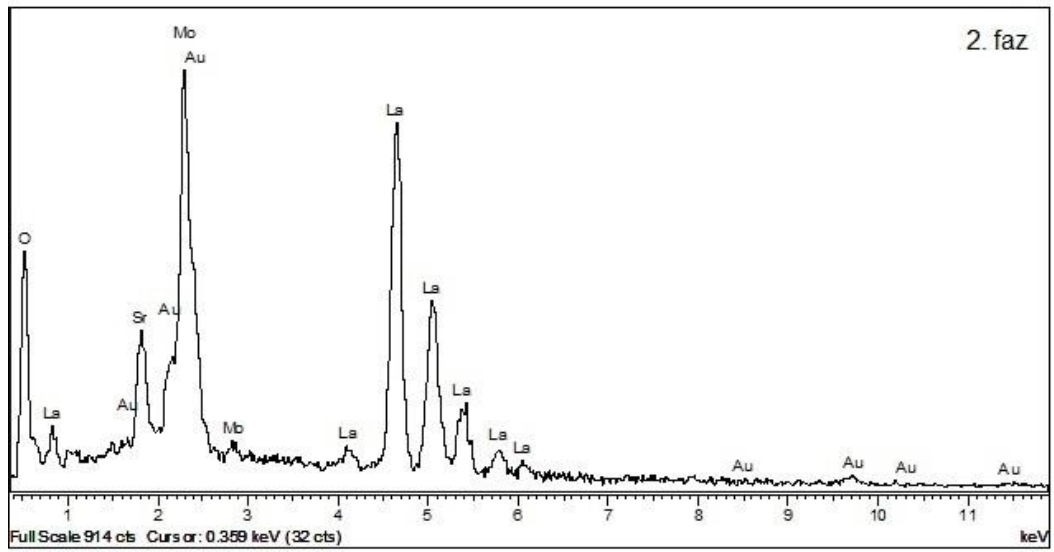
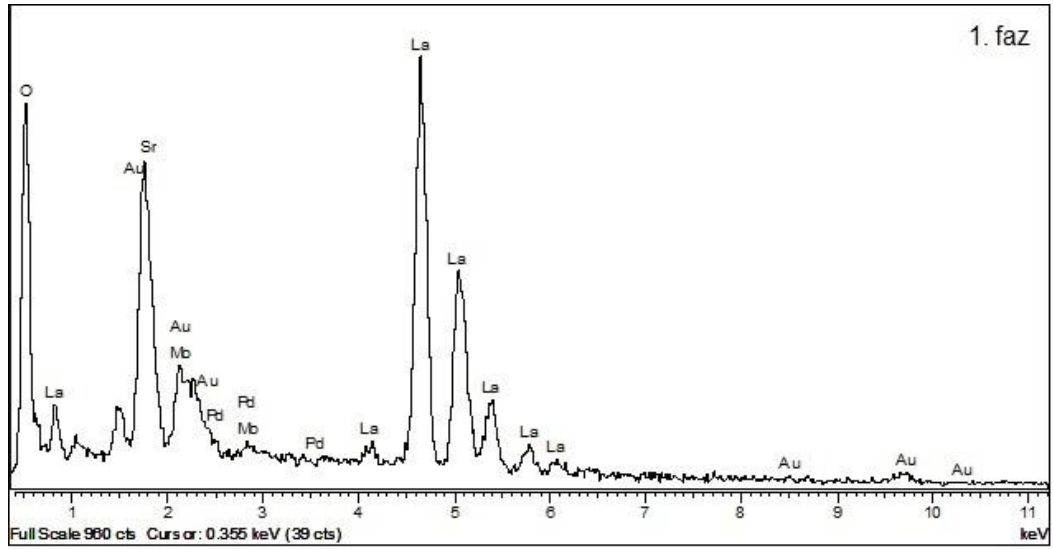
Şekil 5. 23 P-1 katalizörünün a) X 5000, b) X 10000 yakınlaştırmadaki görüntüleri

Geri saçılımlı elektron görüntüsünde 3 faz tespit edilmiş ve EDS analizi ile kontrol edilmiştir (Şekil 5.24). Şekil 5.24'te gösterilen 1 ve 2 no'lu fazlar La ve Mo içermekte iken 3 no'lu fazın  $\text{SrMoO}_4$  olduğu saptanmıştır. Daha koyu olarak görülen faz

$\text{SrMoO}_4$ 'dir. Daha parlak bölgeler ise La içermektedir. Bir numaralı fazdan, üç numaralı faza doğru lantan'ın azaldığı, molibden ve stronsiyum'un ise arttığı tespit edilmiştir (Çizelge 5.4). Katalizör yüzeyinde yapılan EDS analizinin spektrumu Şekil 5.25'de verilmektedir.



Şekil 5. 24 P-1 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 5000)



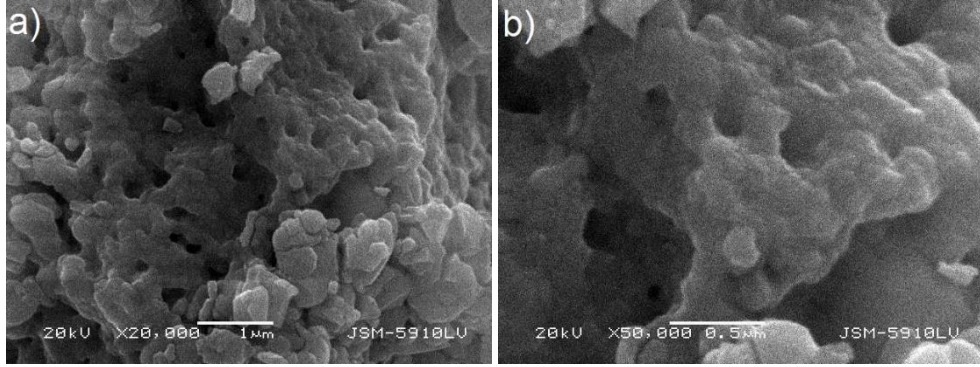
Şekil 5. 25 P-1 katalizörünün EDS spektrumları

Çizelge 5. 4 P-1 katalizörünün EDS sonuçları

Spektrum	1. Faz	2. Faz	3. Faz
Atomik %			
O	76.88	69.04	68.47
Sr	3.55	4.22	15.25
Mo	0.29	10.82	14.42
La	19.29	15.91	1.86
Toplam	100	100	100

### 5.1.3.2 P-2 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi

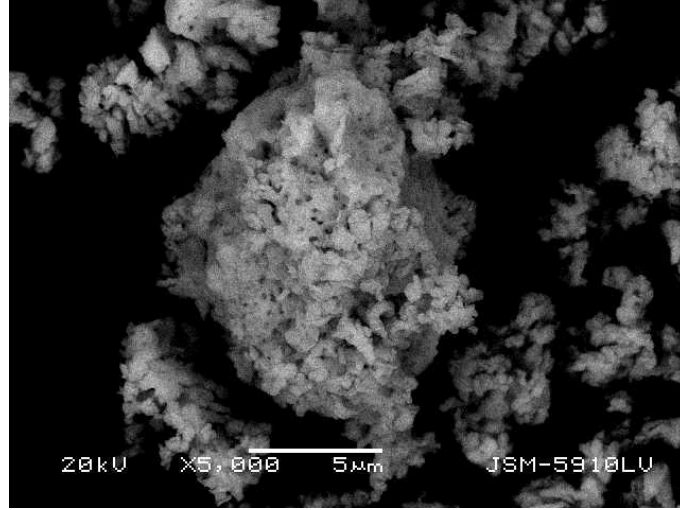
Mikro yapı incelemesine göre tane boyut aralığının 0.2 ile 0.9  $\mu\text{m}$  arasında değiştiği ve ortalama tane boyutunun ise yaklaşık 0.5  $\mu\text{m}$  olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.26).



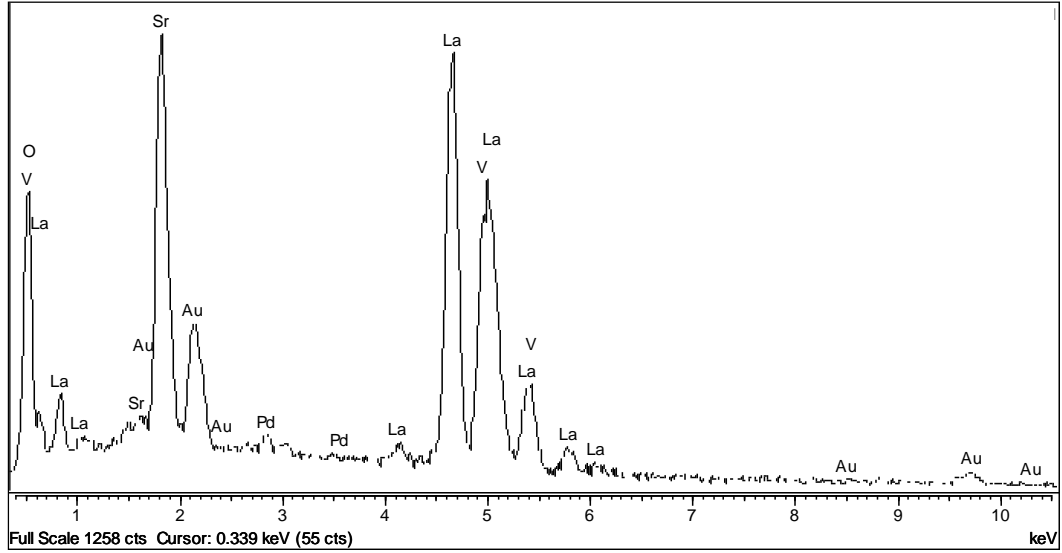
Şekil 5. 26 P-2 katalizörünün a) X 20000, b) X 50000 yakınlaştırmadaki görüntüleri

Tane boyutları çok küçük olduğundan ( $\sim 0.5 \mu\text{m}$ ) EDS ile faz analizi yapmak güç olmaktadır. Geri saçılımlı elektron görüntüsü Şekil 5.27’de ve EDS sonuçları ise Çizelge 5.5’de verilmektedir. Katalizör yüzeyinde yapılan EDS analizinin spektrumu Şekil 5.28’de verilmektedir. Genel EDS analizinde saptanan La:Sr:V atomik oranları (2.5:1:1.35), teorik oranlara (2:1:1) yakın sonuçlar vermektedir.





Şekil 5. 27 P-2 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 5000)



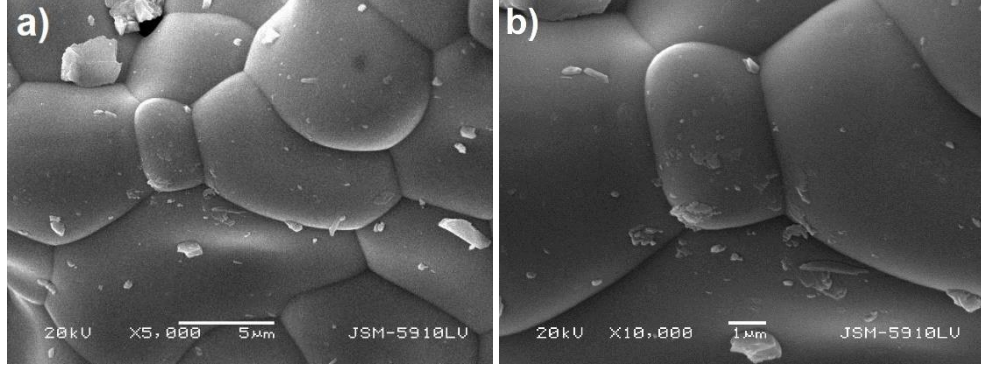
Şekil 5. 28 P-2 katalizörünün EDS spektrumu

Çizelge 5. 5 P-2 katalizörünün EDS sonuçları

Spektrum	O	V	Sr	La	Toplam
Atomik %	56.26	12.21	9.02	22.51	100

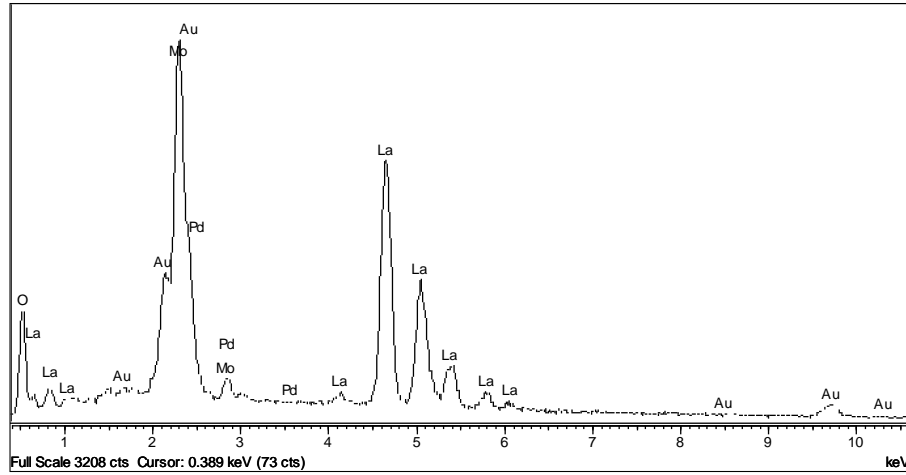
### 5.1.3.3 P-3 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi

Mikro yapı incelemesine göre tane boyut aralığının 4.5 ile 21  $\mu\text{m}$  arasında değiştiği ve ortalama tane boyutunun ise 11.5  $\mu\text{m}$  olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.29).



Şekil 5. 29 P-3 katalizörünün a) X 5000, b) X 10000 yakınlaştırmadaki görüntüleri

Katalizör yüzeyinde yapılan EDS analizinin spektrumu Şekil 5.30'da ve EDS analiz sonuçları ise Çizelge 5.6'da verilmektedir. Genel EDS analizinde saptanan La:Mo atomik oranları (1.2:1), teorik oranlara (1:1) çok yakındır. Ayrıca XRD ile tespit edilen  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  fazında O:Mo oranı 4.5 iken, EDS analiz sonucuna göre bu oran 3.9'dur.



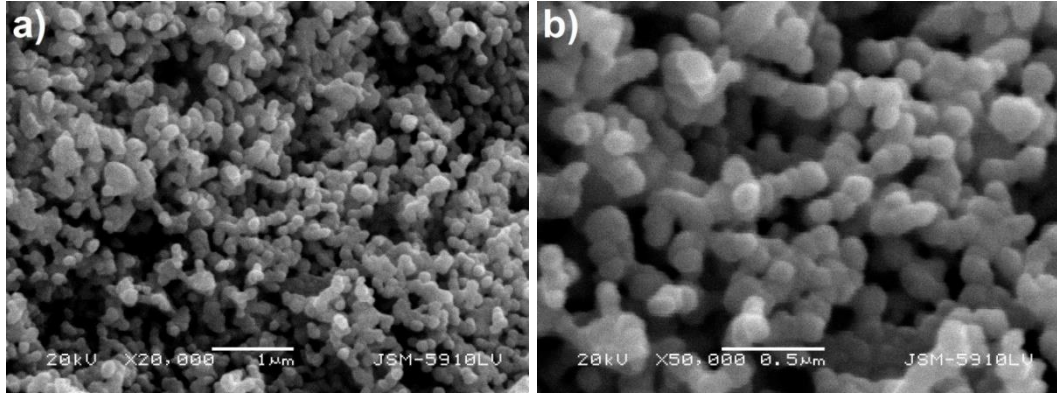
Şekil 5. 30 P-3 katalizörünün EDS spektrumu

Çizelge 5. 6 P-3 katalizörünün EDS sonuçları

Spektrum	O	Mo	La	Toplam
Atomik %	64.05	16.37	19.58	100

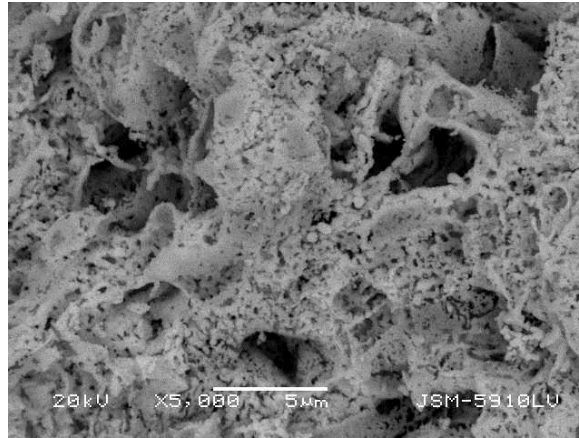
#### 5.1.3.4 P-4 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi

Mikro yapı incelemesine göre tane boyut aralığının 0.1 ile 0.25  $\mu\text{m}$  arasında değiştiği ve ortalama tane boyutunun ise 0.146  $\mu\text{m}$  olduğu tespit edilmiştir. Tanelerin küresel şekilde olmak üzere yapı boyunca düzenli (uniform) olarak dağıldığı görülmektedir (Şekil 5.31).



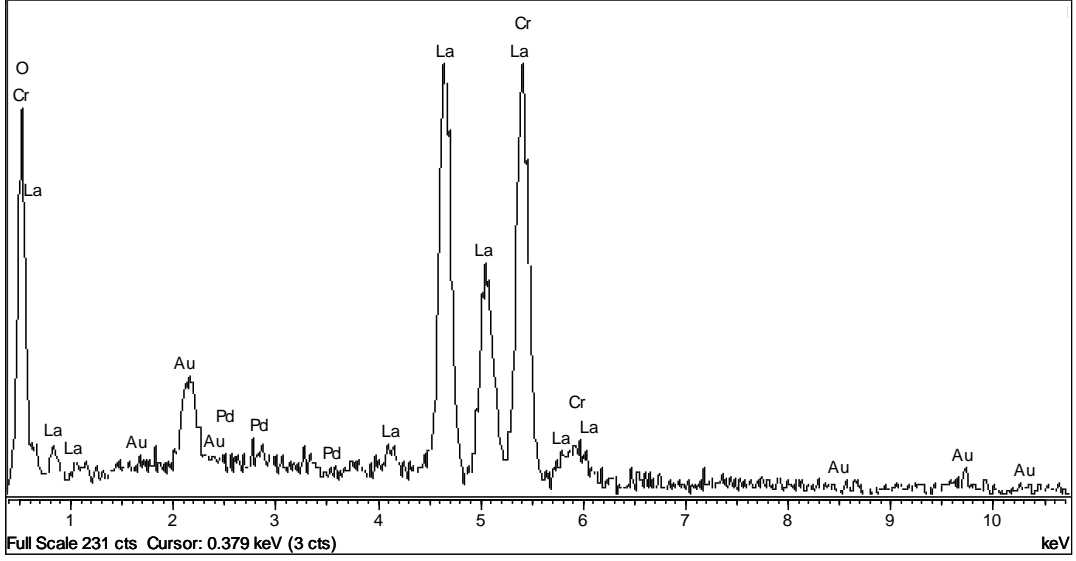
Şekil 5. 31 P-4 katalizörünün a) X 20000, b) X 50000 yakınlaştırmadaki görüntüleri

XRD ile tek faz olarak tespit edilen P-4 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsünde atomik kontrast oluşmamış ve yapının tek fazdan oluştuğu saptanmıştır (Şekil 5.32).



Şekil 5. 32 P-4 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 5000)

Katalizör yüzeyinde yapılan EDS analizinin spektrumu Şekil 5.33'de ve EDS analiz sonuçları ise Çizelge 5.7'de verilmektedir. Genel EDS analizinde saptanan O:La:Cr atomik oranları (3.1:1:1.03), teorik oranla (3:1:1) aynı sonucu vermektedir, dolayısıyla P-4 katalizörü  $\text{ABO}_3$  perovskit yapısını oluşturmaktadır.



Şekil 5. 33 P-4 katalizörünün EDS spektrumu

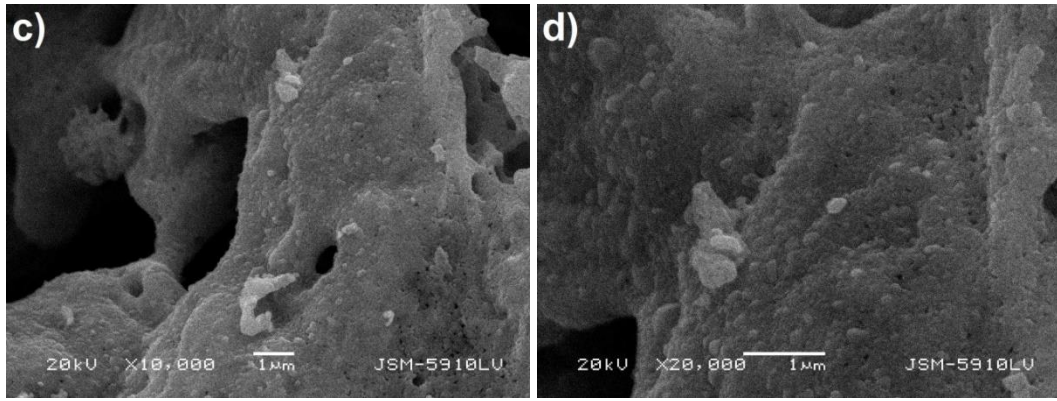
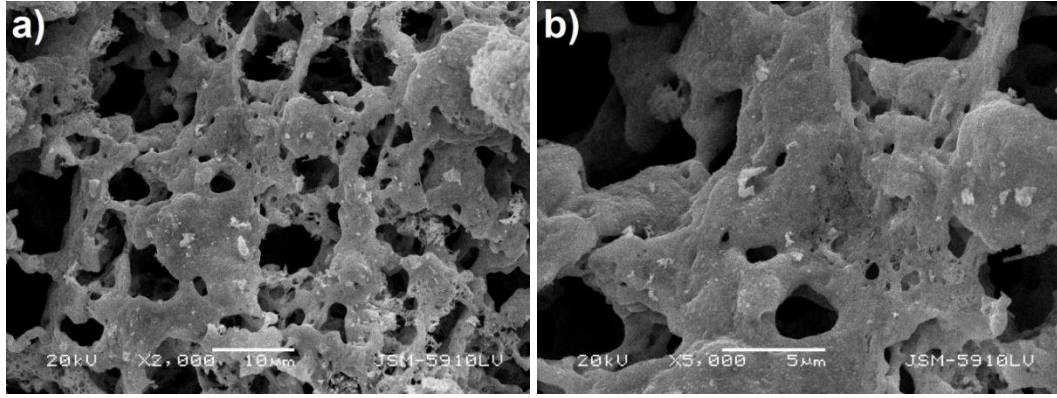
Çizelge 5. 7 P-4 katalizörünün EDS sonuçları

Spektrum	O	Cr	La	Toplam
Atomik %	60.4	19.46	20.15	100

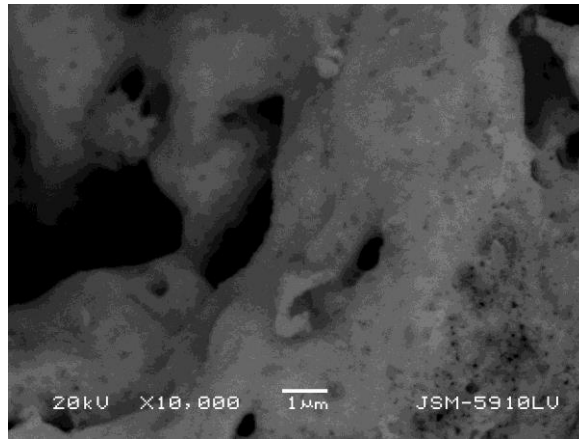
### 5.1.3.5 P-5 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi

Mikro yapı incelemesine göre tane boyut aralığının 0.1 ile 0.24  $\mu\text{m}$  arasında değiştiği ve ortalama tane boyutunun ise 0.148  $\mu\text{m}$  olduğu tespit edilmiştir. Katalizörün mikrogözeneklere sahip olduğu görülmektedir (Şekil 5.34).

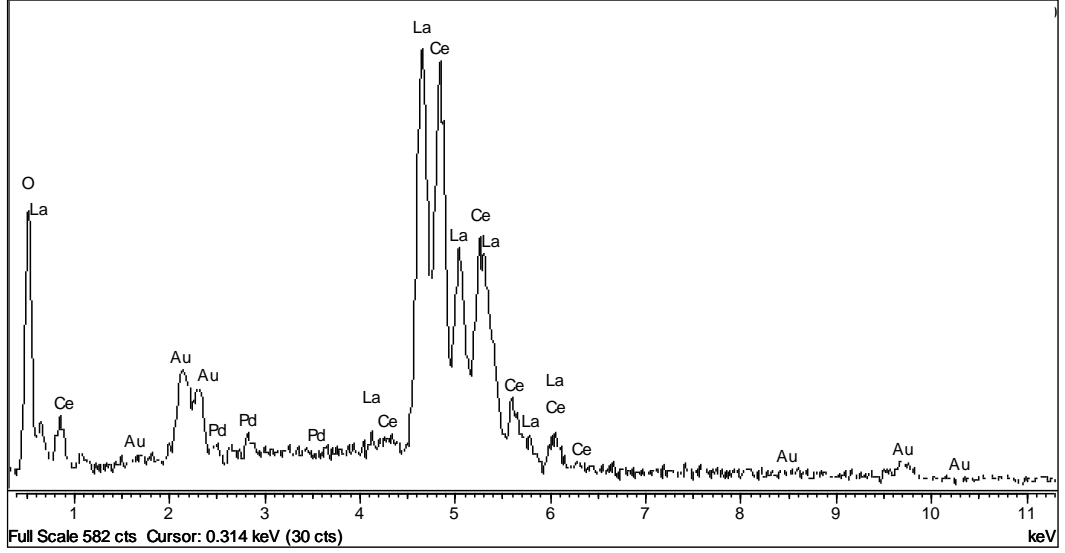
XRD'ye göre 3 faz ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$  ve  $\text{CeO}_2$ ) olarak tespit edilen katalizörün SEM-EDS analizine göre tek faz yapı saptanmıştır. Şekil 5.35'de verilen geri saçılımlı elektron görüntüsünde atomik kontrast farkına dayalı bir faz ayrımı görülmemiştir. Ayrıca EDS elementel analiz sonuçlarına göre O:La:Ce oranı (2.83:1:0.98), teorik oranla (3:1:1) oldukça uygundur ve  $\text{ABO}_3$  perovskit yapısını oluşturmaktadır.



Şekil 5. 34 P-5 katalizörünün a) X 2000, b) X 5000, c) X 10000 ve d) X 20000 yakınlaştırmadaki görüntüleri



Şekil 5. 35 P-5 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 10000)



Şekil 5. 36 P-5 katalizörünün EDS spektrumu

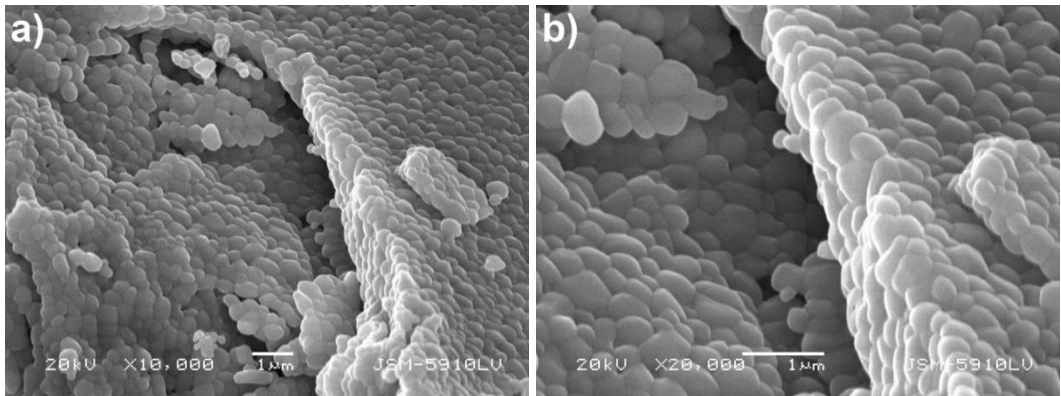
Katalizör yüzeyinde yapılan EDS analizinin spektrumu Şekil 5.36'da EDS analiz sonuçları Çizelge 5.8'de verilmektedir.

Çizelge 5. 8 P-5 katalizörünün EDS sonuçları

Spektrum	O	La	Ce	Toplam
Atomik %	58.79	20.77	20.43	100

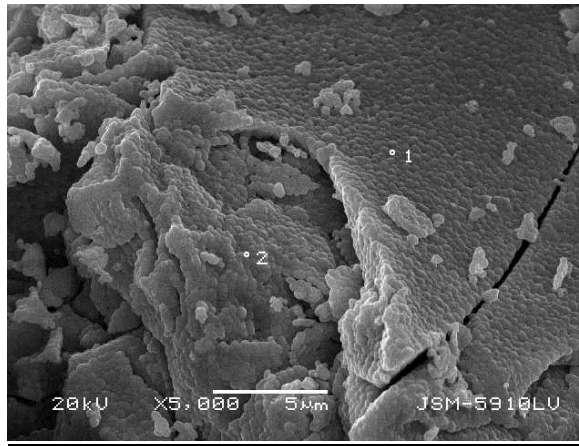
### 5.1.3.6 P-6 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi

Mikro yapı incelemesine göre tane boyut aralığının 0.24 ile 0.74  $\mu\text{m}$  arasında değiştiği ve ortalama tane boyutunun ise 0.45  $\mu\text{m}$  olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.37).



Şekil 5. 37 P-6 katalizörünün a) X 10000, b) X 20000 yakınlaştırmadaki görüntüleri

P-6 katalizörünün XRD analizine göre  $\text{LaVO}_3$  ve  $\text{LaVO}_4$  fazları bulunmuştur. Geri saçılımlı elektron görüntülerinde ise belirgin bir faz farkı görülmemektedir. Fakat yüzeyin kırıldığı bölgelerde, partikülün dış yüzeyinde (1 no'lu bölge) yapılan EDS analizine göre oksijen içeriğinin daha fazla olduğu, 2 no ile gösterilen iç bölgede yapılan analizde ise oksijen içeriğinin daha az olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.38). Kalsinasyon esnasında hava ile temas eden partiküller oksijen içeriği daha fazla olan ikinci bir faz yaratmıştır. Hava ile direk temas eden bölgelerde, vanadyum'un farklı oksidasyon durumlarında bulunabilme özelliğinden dolayı  $\text{LaVO}_4$  fazı oluşmuştur.

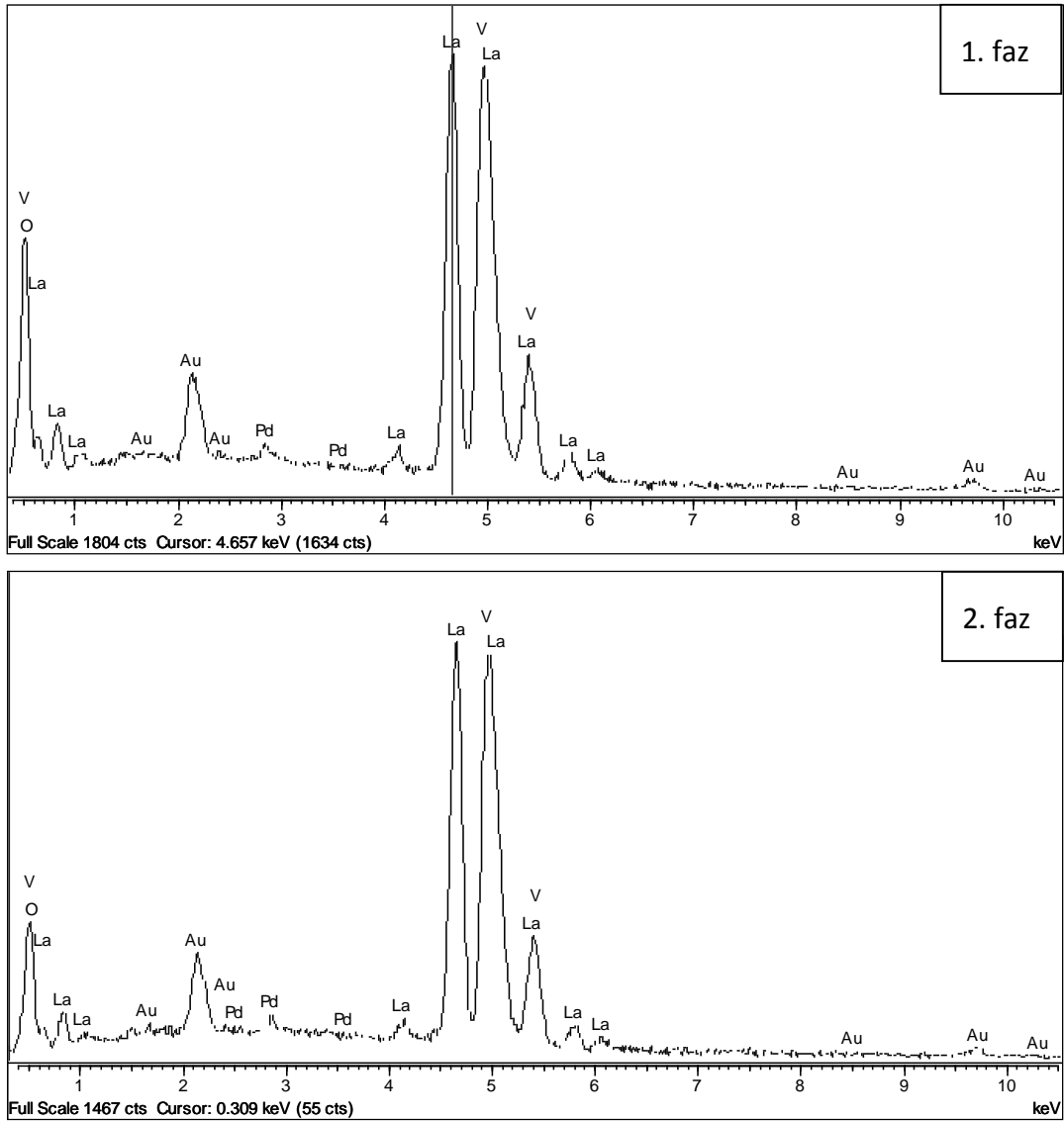


Şekil 5. 38 P-6 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 5000)

Katalizör yüzeyinde yapılan EDS analizinin spektrumları Şekil 5.39'da ve EDS sonuçları Çizelge 5.9'da verilmektedir. EDS sonuçlarına göre, birinci fazda ( $\text{LaVO}_4$ ) O:V ve O:La atomik oranları sırasıyla 3.97 ve 3.8'dir, ikinci fazda ( $\text{LaVO}_3$ ) ise aynı oranlar sırasıyla 2.3 ve 2.27 olmaktadır. Ayrıca V:La oranı ise teorik oranla örtüşmektedir.

Çizelge 5. 9 P-6 katalizörünün EDS sonuçları

Spektrum	Atomik %			
	O	La	V	Toplam
<b>1. Faz</b>	66.07	16.62	17.31	100
<b>2. Faz</b>	53.47	22.96	23.57	100



Şekil 5. 39 P-6 katalizörünün EDS spektrumları

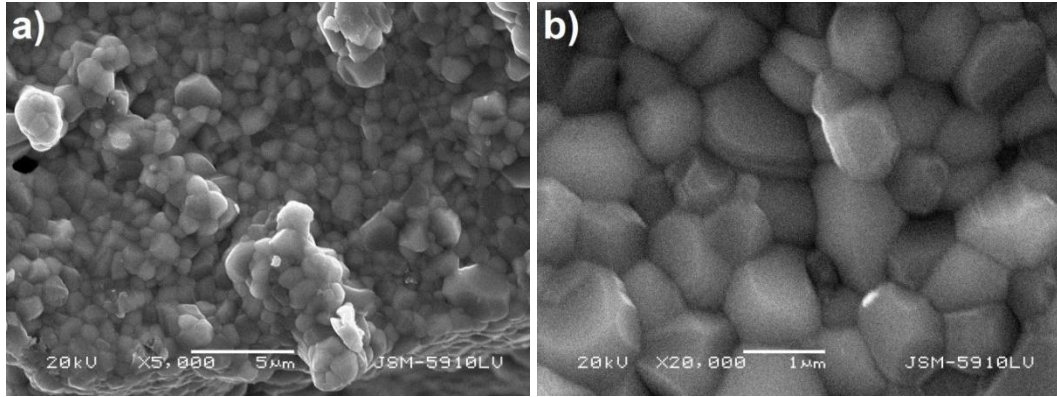
### 5.1.3.7 P-7 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi

Geri saçılımlı elektron görüntüsünde (Şekil 5.41) 2 farklı faz tespit edilmiştir. Bunlar açık (1 no'lu faz) ve koyu (2 no'lu faz) bölgeler olarak görülmektedir. Daha açık (parlak) bölgede XRD ile de tespit edilen  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  fazı ve daha koyu bölgede ise  $\text{CuO}$  fazı tespit edilmiştir. Koyu bölgeler üzerinde yapılan EDS analizlerinde Cu ve O atomik yüzdeleri birbirlerine yakındır ve bu faz La içermemektedir. Fakat XRD'de  $\text{CuO}$  fazı görülmemiştir.

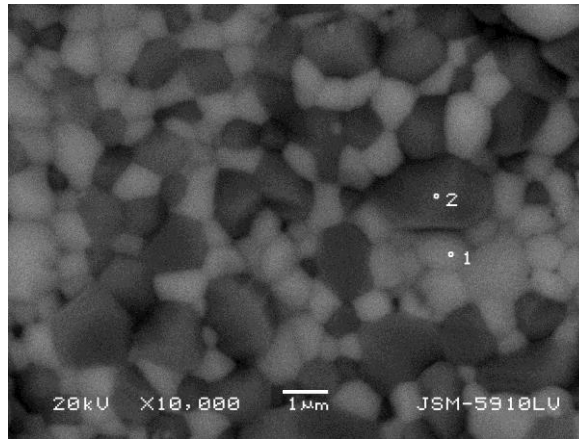
İki farklı faza ait tane boyut aralığından bahsedilebilir.  $\text{CuO}$  fazının tane boyut aralığının 0.4 ile 2.8  $\mu\text{m}$  arasında değiştiği ve ortalama tane boyutunun ise 1.24  $\mu\text{m}$  olduğu ve  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  fazının tane boyut aralığının ise 0.6 ile 1.6  $\mu\text{m}$  arasında değiştiği ve ortalama tane boyutunun ise 1  $\mu\text{m}$  olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak ise tane boyut aralığı



0.6 ile 1.7  $\mu\text{m}$  arasında değişmekte ve ortalama tane boyutu ise 1  $\mu\text{m}$ 'dir (Şekil 5.40). Katalizör yüzeyinde yapılan EDS analizinin spektrumları Şekil 5.42'de EDS sonuçları ise Çizelge 5.10'da verilmektedir. EDS sonuçlarına göre birinci fazdan ikinci faza doğru lantan'ın azaldığı ve bakır ile oksijenin atomik oranlarının bire yaklaştığı görülmektedir.



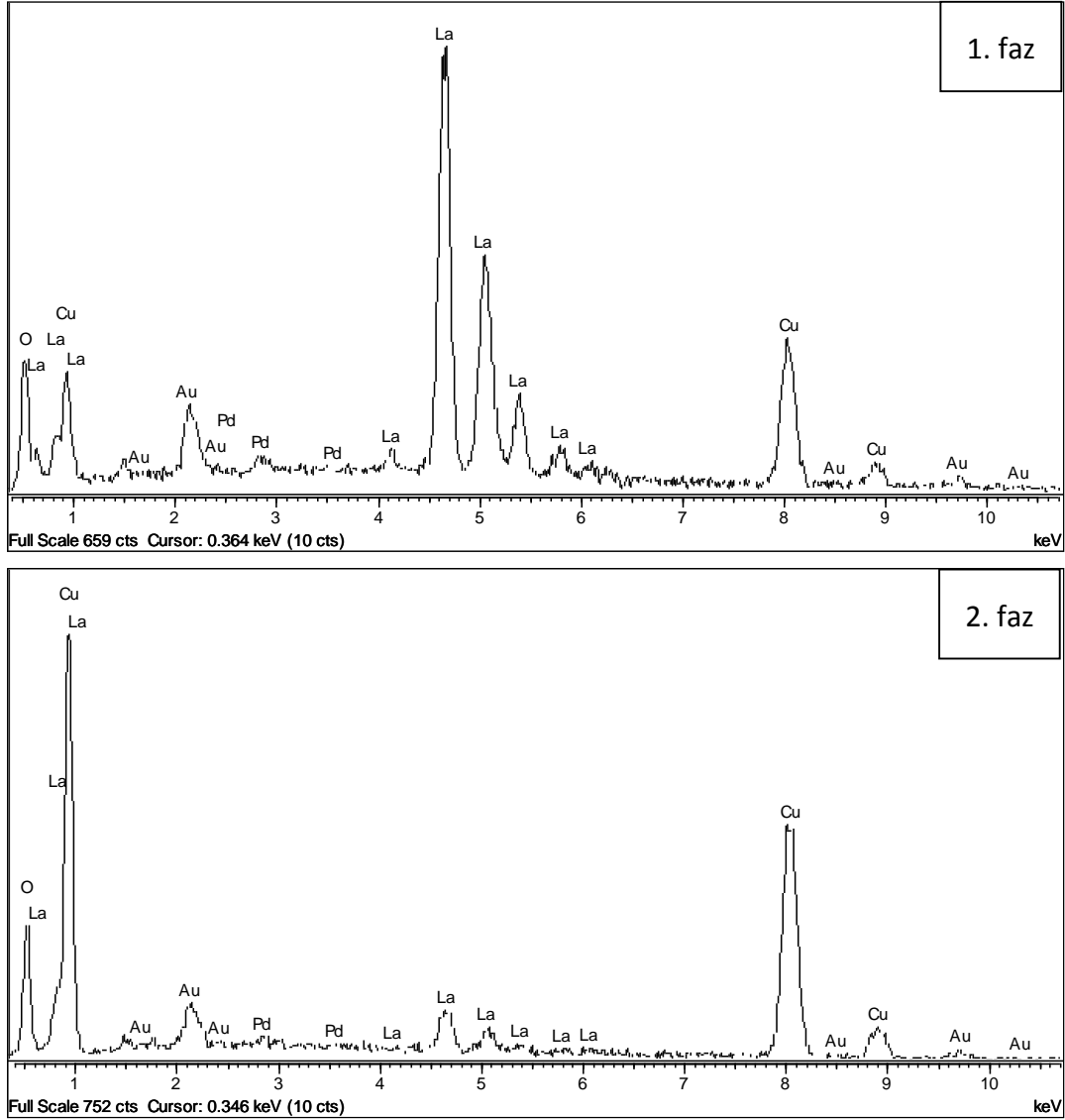
Şekil 5. 40 P-7 katalizörünün a) X 5000, b) X 20000 yakınlaştırmadaki görüntüleri



Şekil 5. 41 P-7 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 10000)

Çizelge 5. 10 P-7 katalizörünün EDS sonuçları

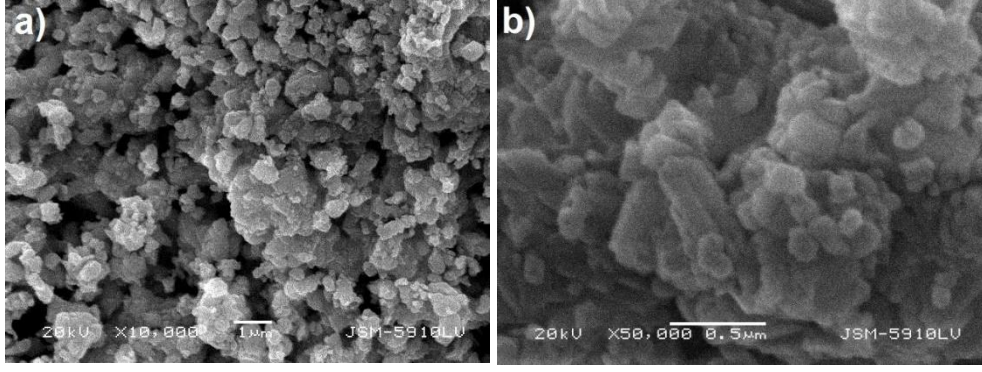
Spektrum	Atomik %			
	O	Cu	La	Toplam
1. Faz	42.34	27.11	30.55	100
2. Faz	46.46	50.19	3.35	100



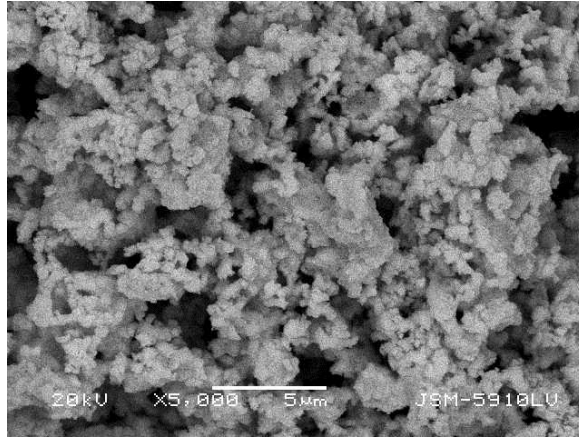
Şekil 5. 42 P-7 katalizörünün EDS spektrumları

### 5.1.3.8 P-8 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi

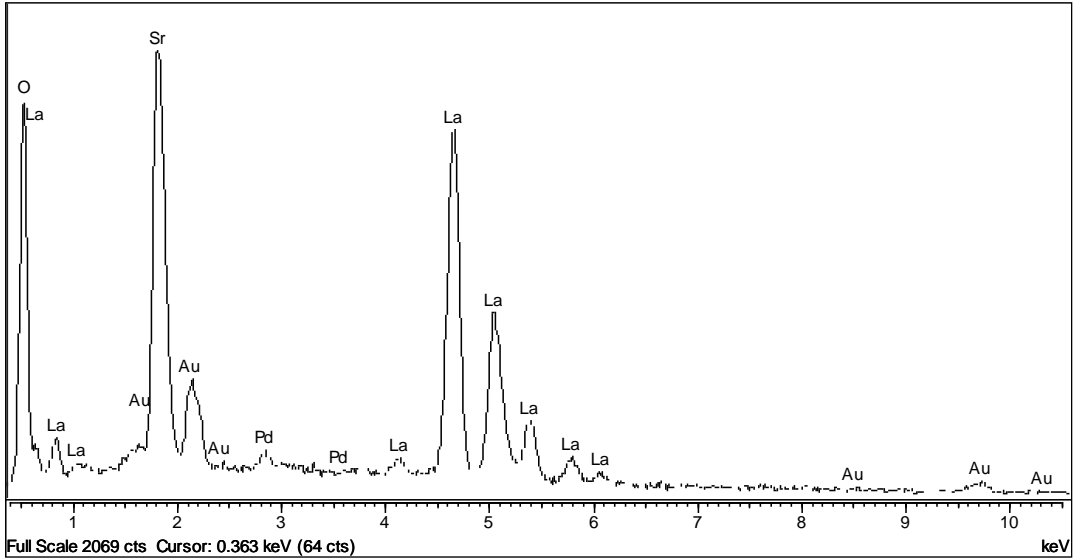
Mikro yapı incelemesine göre tane boyut aralığının 0.11 ile 1.35  $\mu\text{m}$  arasında değişmekte olduğu ve ortalama tane boyutunun ise 0.36  $\mu\text{m}$  olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.43). Geri saçılımlı elektron görüntüsünde kontrasta dayalı faz farkı görülmemektedir, bu sonuç XRD analizi ile saptanan tek fazlı yapıyı doğrulamaktadır (Şekil 5.44). Malzeme partikül boyutları çok küçük ve yapı boyunca düzenli olarak dağılmaktadır ve en yüksek yüzey alanı ( $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ) veren katalizör olarak BET sonucuyla oldukça uyumludur. Katalizör yüzeyinde yapılan EDS analizinin spektrumu Şekil 5.45'de ve EDS sonuçları ise Çizelge 5.11'de verilmektedir. Genel EDS sonucuna göre Sr:La=1 oranı teorik oranla örtüşmektedir.



Şekil 5. 43 P-8 katalizörünün a) X 10000, b) X 50000 yakınlaştırmadaki görüntüleri



Şekil 5. 44 P-8 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 5000)



Şekil 5. 45 P-8 katalizörünün EDS spektrumu

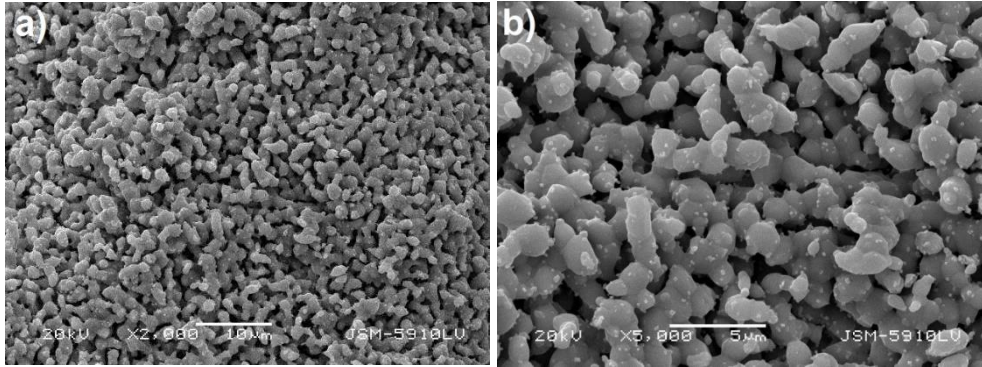
Çizelge 5. 11 P-8 katalizörünün EDS sonuçları

Spektrum	O	Sr	La	Toplam
Atomik %	76.08	11.67	12.25	100

### 5.1.3.9 P-9 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi

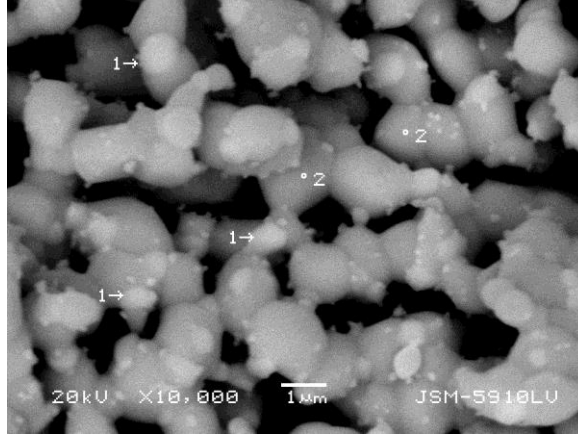
Mikro yapı incelemesine göre tane boyut aralığının 0.3 ile 2.2  $\mu\text{m}$  arasında değişmekte olduğu ve ortalama tane boyutunun ise 1.27  $\mu\text{m}$  olduğu tespit edilmiştir. Tane boyutları yapı boyunca düzenli olarak dağılmaktadır (Şekil 5.46).

Geri saçılımlı elektron görüntüsüne göre parlak ve daha koyu olan iki faz tespit edilmiştir. Şekil 5.47'de 1 no ile gösterilen faz (parlak) tane köşelerinde oluşmuştur ve daha küçük tane boyutlarına sahiptir. Diğer faz ise 2 no ile gösterilmektedir. XRD ile saptanan fazlar  $\text{SrMoO}_4$  ve  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ 'dir. Atomik kontrastlarına göre 1 no'lu faz  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$  ve 2 no'lu faz ise  $\text{SrMoO}_4$  olarak ele alınmaktadır. Katalizör yüzeyinde yapılan EDS analizinin spektrumları Şekil 5.48'de ve EDS analiz sonuçları ise Çizelge 5.12'de verilmiştir.

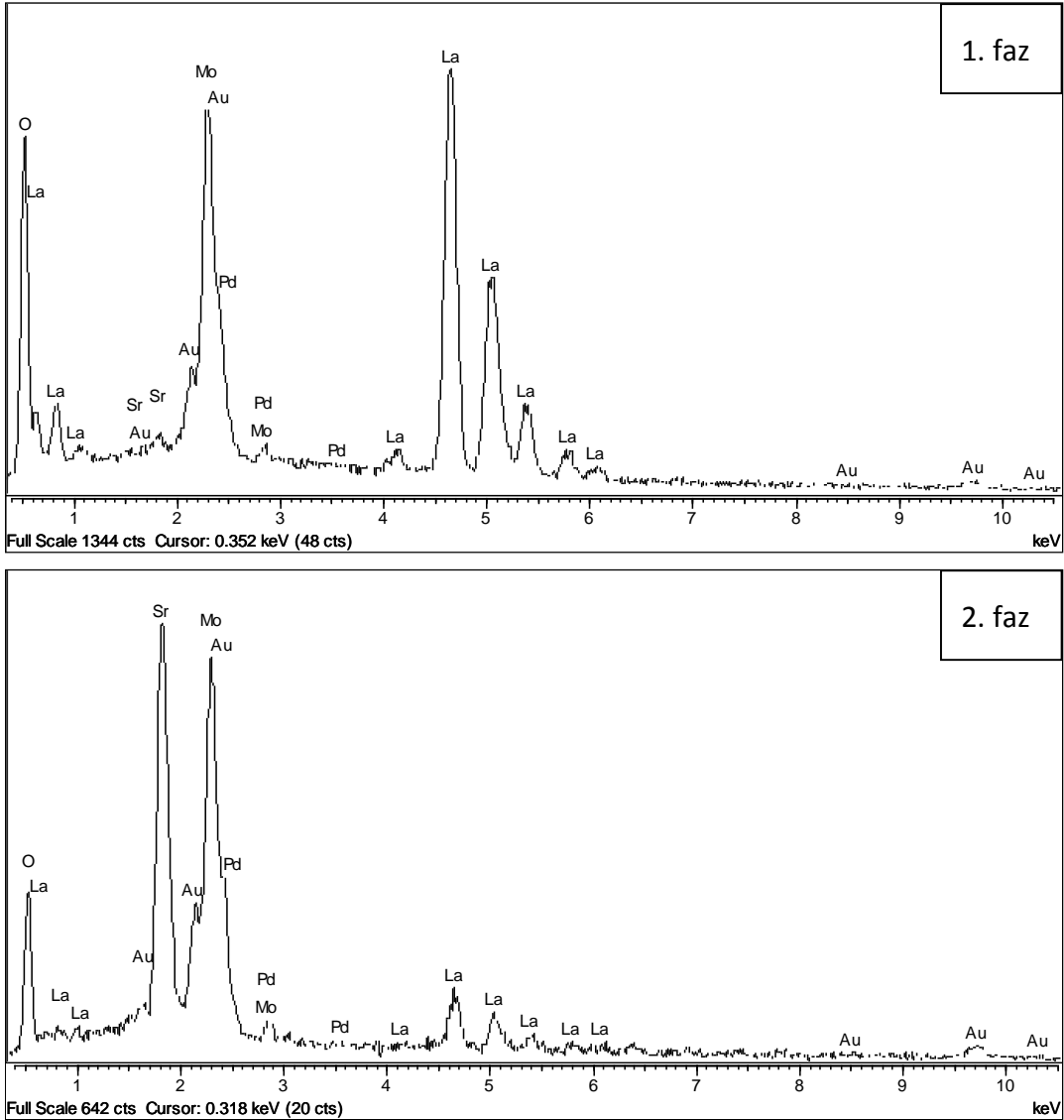


Şekil 5. 46 P-9 katalizörünün a) X 2000, b) X 5000 yakınlaştırmadaki görüntüleri

EDS sonuçlarına göre birinci fazda stronsiyum bulunmazken, birinci fazdan ikinci faza doğru stronsiyum'un önemli miktarda arttığı ve lantan miktarının ise oldukça azaldığı açıkça görülmektedir. Çizelge 5.12'de ikinci fazda Sr:Mo oranı 0.98'dir ve  $\text{SrMoO}_4$  fazını doğrulamaktadır.



Şekil 5. 47 P-9 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (10000x)



Şekil 5. 48 P-9 katalizörünün EDS spektrumları

Çizelge 5. 12 P-9 katalizörünün EDS sonuçları

Spektrum	Atomik %				
	O	Sr	Mo	La	Toplam
1. Faz	75.65	0.53	8.36	15.45	100
2. Faz	74.49	11.22	11.37	2.91	100

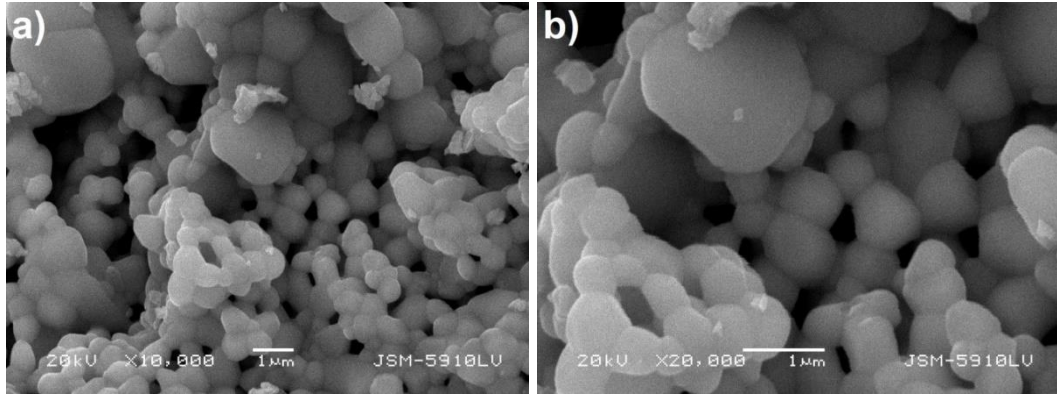
#### 5.1.3.10 P-10 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi

Mikro yapı incelemesine göre ufak boyutlu partiküllerin tane boyut aralığının 0.4 ile 0.97  $\mu\text{m}$  arasında değişmekte olduğu ve ortalama tane boyutunun ise 0.68  $\mu\text{m}$  olduğu tespit edilmiştir. Daha büyük olan partiküllerin ise tane boyut aralığının 0.8 ile 3.6  $\mu\text{m}$  arasında değiştiği ve ortalama tane boyutunun ise 1.7  $\mu\text{m}$  olduğu saptanmıştır. İncelenen bölge üzerinden yapılan değerlendirmeye göre, genel olarak tane boyutlarının 0.4 ile 3.6  $\mu\text{m}$  arasında değiştiği ve ortalama tane boyutunun ise 1.36  $\mu\text{m}$  olduğu saptanmıştır (Şekil 5.49).

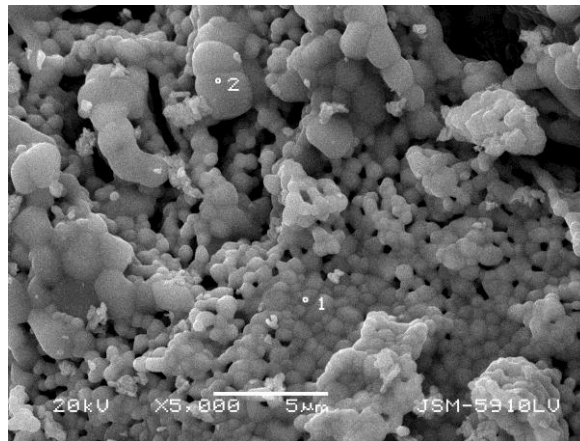
Daha önceden XRD analizi ile tespit edilen  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  ve  $\text{SrMoO}_4$  fazları, geri saçılımlı elektron görüntüsünde (Şekil 5.50) küçük tane boyutlu (beyaz) ve büyük tane (gri) boyutlu olmak üzere belirlenmişlerdir. Atomik kontrastları ele alındığında, küçük boyutlu tanelerin  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  fazından (1 no'lu faz) oluştuğu ve daha iri tanelerin ise  $\text{SrMoO}_4$  fazından (2 no'lu faz) oluştuğu tespit edilmiştir. Bu bölgeler üzerinde yapılan EDS ölçümleri bu yaklaşımı doğrulamaktadır.

Katalizör yüzeyinde yapılan EDS analizinin spektrumları Şekil 5.51'de ve EDS analiz sonuçları ise Çizelge 5.13'de verilmektedir. EDS ile yapılan elementel analiz sonuçlarına göre birinci fazdan ikinci faza doğru stronsiyum artmaktayken, lantan büyük miktarda azalmaktadır. Birinci fazda atomik oranlar; La:Mo, O:La ve O:Mo sırasıyla 1.99, 4.4 ve 8.7 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  fazındaki La:Mo = 2, O:La = 3 ve O:Mo = 6 atomik oranlarıyla karşılaştırıldığında, La:Mo oranının tam olarak saptandığı, fakat oksijen miktarının biraz yüksek olduğu görülmektedir. Fazla oksijenin sebebi, diğer

fazda bulunan oksijen atomlarının etkisi olarak açıklanabilir. İkinci faz için bulunan atomik oranlar 1.07 (Mo:Sr), 7.57 (O:Sr) ve 7 (O:Mo)'dir.  $\text{SrMoO}_4$  fazındaki oranlarla karşılaştırıldığında oksijen miktarı bir miktar fazla çıkmaktadır, buna rağmen Mo:Sr oranı tam olarak saptanmıştır.



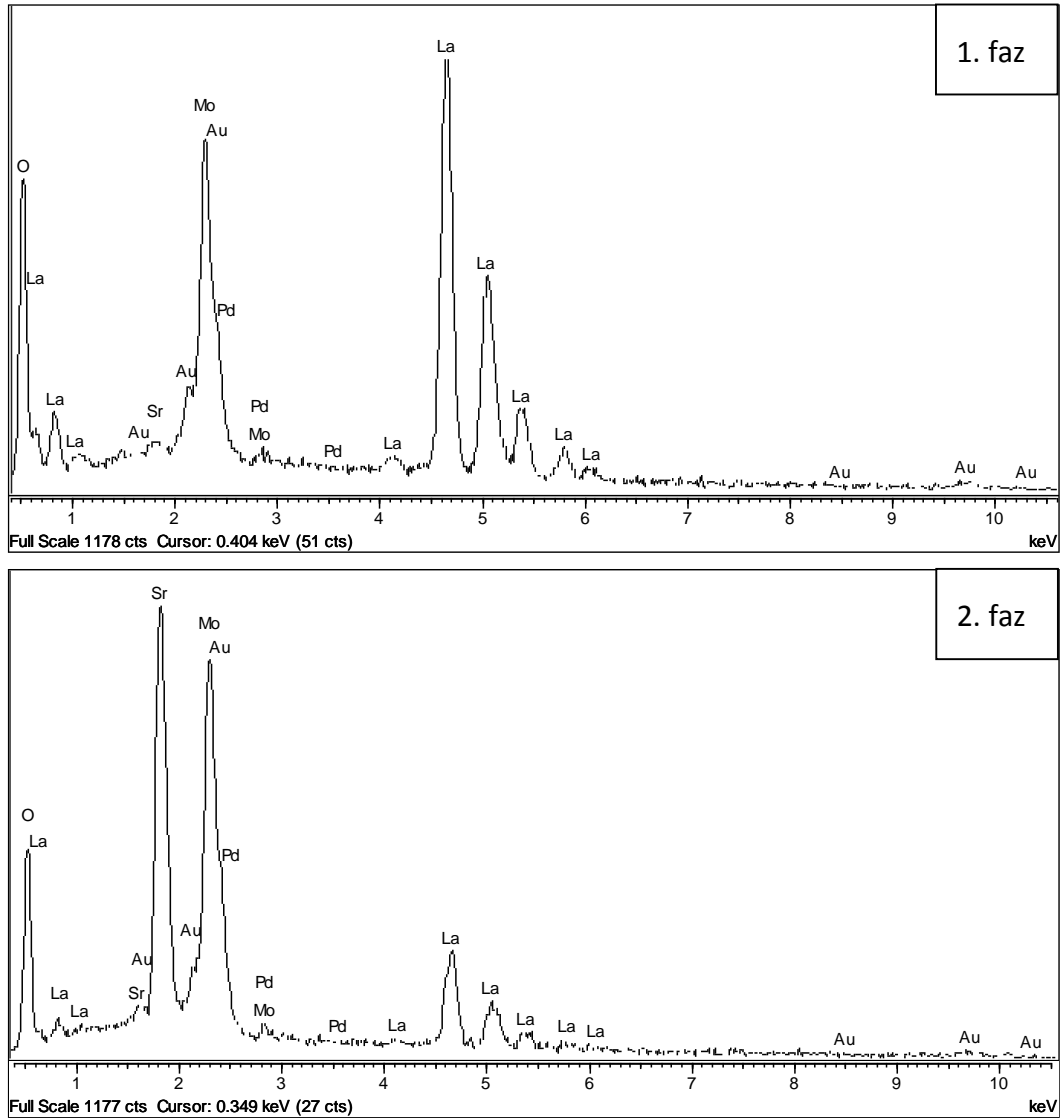
Şekil 5. 49 P-10 katalizörünün a) X 10000, b) X 20000 yakınlaştırmadaki görüntüleri



Şekil 5. 50 P-10 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 5000)

Çizelge 5. 13 P-10 katalizörünün EDS sonuçları

Spektrum	Atomik %				
	O	Sr	Mo	La	Toplam
1. Faz	74.21	0.42	8.46	16.91	100
2. Faz	75.43	9.96	10.70	3.91	100



Şekil 5. 51 P-10 katalizörünün EDS spektrumları

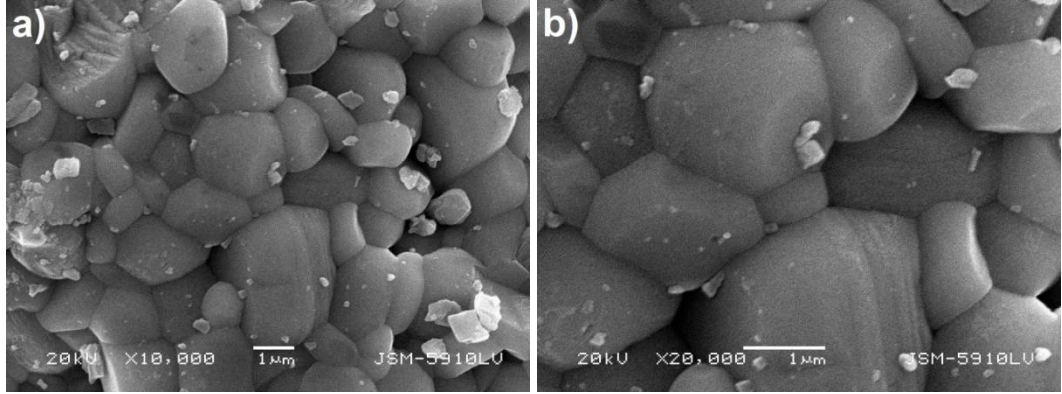
### 5.1.3.11 P-11 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi

Daha önceden XRD analizi ile saptanan  $\text{LaVO}_4$  ve  $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$  fazları, geri saçılımlı elektron görüntüsünde açık ve koyu bölgeler olmak üzere tespit edilmiştir (Şekil 5.53). Buna göre, daha koyu olan bölge Sr içeren faz (2 no'lu) olarak tanımlanmış ve bu bölgelerde yapılan EDS analizine dayanarak lantan'ın 1 no'lu fazda yer aldığı saptanmıştır.

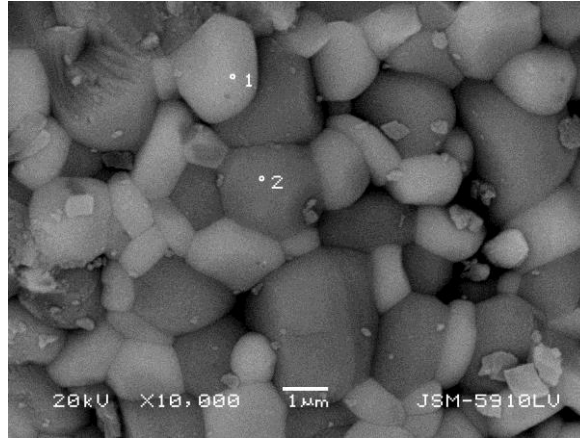
Mikro yapı incelemesine göre ufak boyutlu (parlak) partiküllerin tane boyut aralığının 0.9 ile 2.38  $\mu\text{m}$  arasında değişmekte olduğu ve ortalama tane boyutunun ise 1.6  $\mu\text{m}$  olduğu tespit edilmiştir. Daha büyük (koyu) olan partiküllerin ise tane boyut aralığının 1.2 ile 3.45  $\mu\text{m}$  arasında değiştiği ve ortalama tane boyutunun ise 2.17  $\mu\text{m}$  olduğu,



genel olarak ise tane boyutlarının 0.9 ile 3.45  $\mu\text{m}$  arasında değiştiği ve ortalama tane boyutunun ise 1.88  $\mu\text{m}$  olduğu saptanmıştır (şekil 5.52).

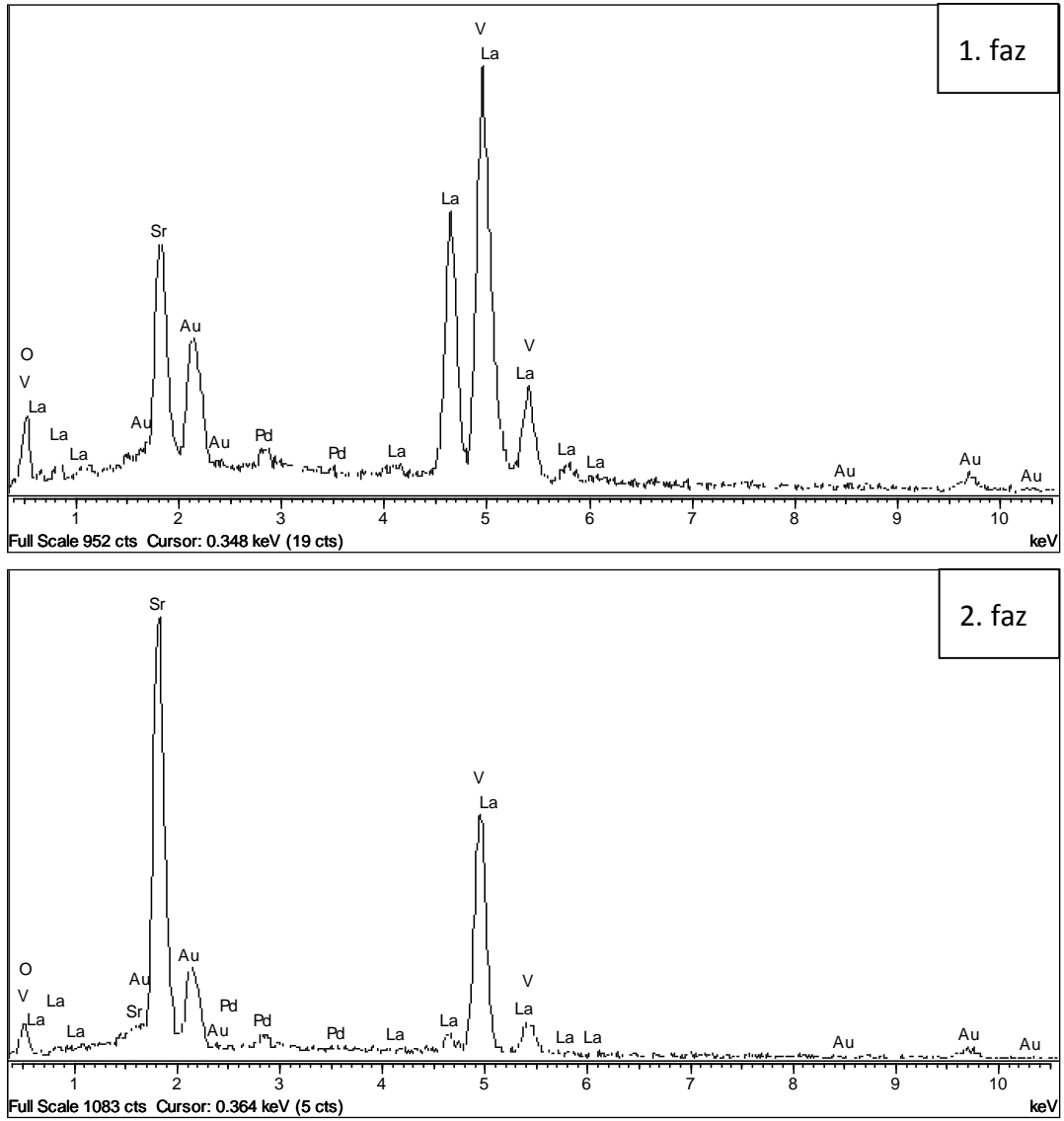


şekil 5. 52 P-11 katalizörünün a) X 10000, b) X 20000 yakınlaştırmadaki görüntüleri



şekil 5. 53 P-11 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 10000)

Katalizör yüzeyinde yapılan EDS analizinin spektrumları şekil 5.54'de ve EDS sonuçları ise Çizelge 5.14'de verilmektedir. Elementel analiz sonuçlarına göre birinci fazdan ikinci faza doğru stronsiyum'un artmakta olduğu, buna karşın lantan'ın çok büyük oranda azaldığı görölmektedir. İkinci fazda elde edilen atomik oranlar; V:Sr, O:Sr ve O:V sırasıyla, 1.08, 1.76 ve 1.63'tür. Bu oranlar XRD ile saptanan  $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$  fazındaki oranlarla karşılaştırıldığında V:Sr oranının tam uyum sağladığı fakat oksijen miktarının biraz düşük olduğu görölmektedir. Birinci faz için elde edilen elementel analiz sonuçları katalizörün genel kompozisyonu yada XRD ile tanımlanan  $\text{LaVO}_4$  fazıyla uyum göstermemektedir (Çizelge 5.14).



Şekil 5. 54 P-11 katalizörünün EDS spektrumları

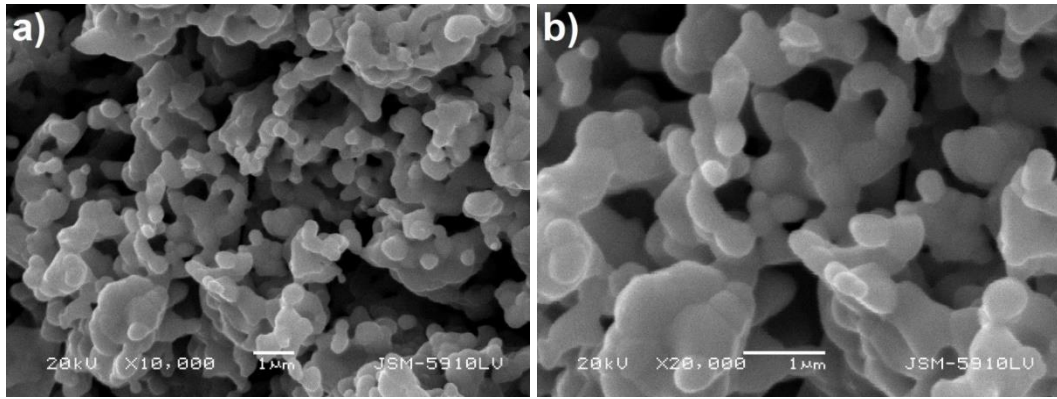
Çizelge 5. 14 P-11 katalizörünün EDS sonuçları

Spektrum	Atomik %				
	O	V	Sr	La	Toplam
1. Faz	45.15	25.76	12.35	16.74	100
2. Faz	45.19	27.68	25.63	1.5	100

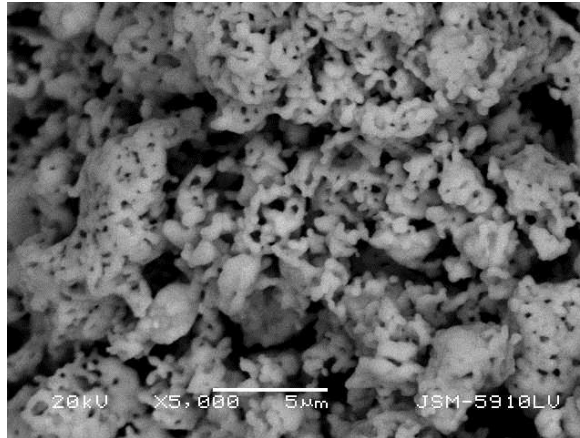
### 5.1.3.12 P-12 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi

Mikro yapı incelemesine göre partiküllerin tane boyut aralığının 0.35 ile 2.1  $\mu\text{m}$  arasında değişmekte olduğu ve ortalama tane boyutunun ise 0.77  $\mu\text{m}$  olduğu tespit edilmiştir. Partikül boyutlarının yapı boyunca düzenli olarak dağılmaktadır (Şekil 5.55).

Geri saçılımlı elektron görüntüsünde atomik kontrast oluşmamaktadır (Şekil 5.56), dolayısıyla yapı tek fazdan oluşmaktadır, ayrıca XRD ile de katalizörün tek fazdan meydana geldiği tespit edilmiştir.

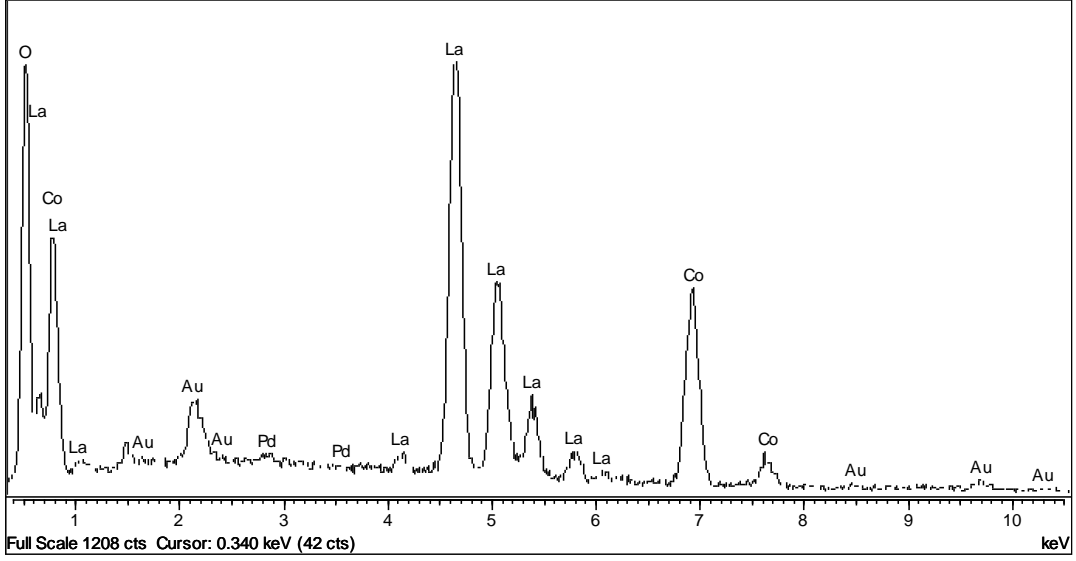


Şekil 5. 55 P-12 katalizörünün a) X 10000, b) X 20000 yakınlaştırmadaki görüntüleri



Şekil 5. 56 P-12 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 5000)

Katalizör yüzeyinde yapılan EDS analizinin spektrumu Şekil 5.57’de ve EDS sonuçları ise Çizelge 5.15’de verilmiştir. Elementel analiz ile bulunan La:Co oranı (1.07), katalizör kompozisyonu ile (La:Co = 1) oldukça yakın sonuç vermektedir.



Şekil 5. 57 P-12 katalizörünün EDS spektrumu

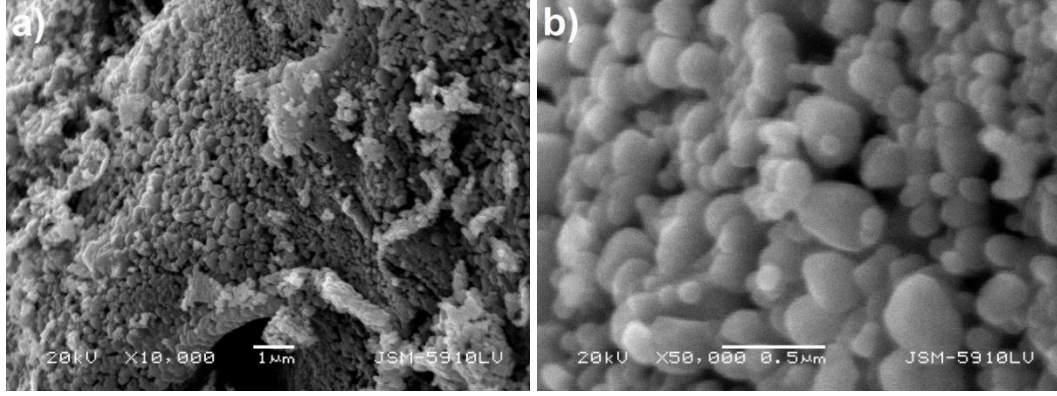
Çizelge 5. 15 P-12 katalizörünün EDS sonuçları

Spektrum	O	Co	La	Toplam
Atomik %	66.27	16.30	17.42	100

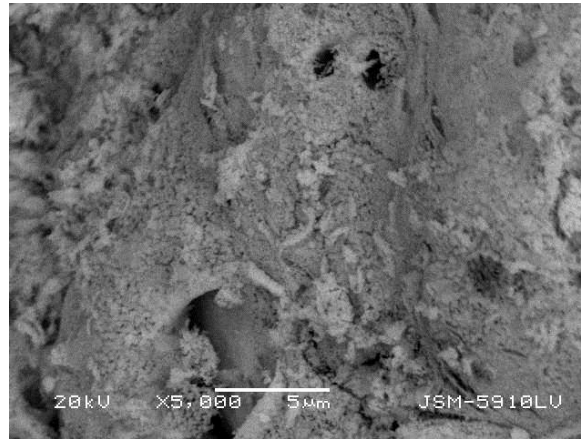
### 5.1.3.13 P-13 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi

Mikro yapı incelemesine göre partiküllerin tane boyut aralığının 0.1 ile 0.47  $\mu\text{m}$  arasında değişmekte olduğu ve ortalama tane boyutunun ise 0.22  $\mu\text{m}$  olduğu tespit edilmiştir. Partiküller küresel formda ve boyutları yapı boyunca düzenli olarak dağılmaktadır (Şekil 5.58).

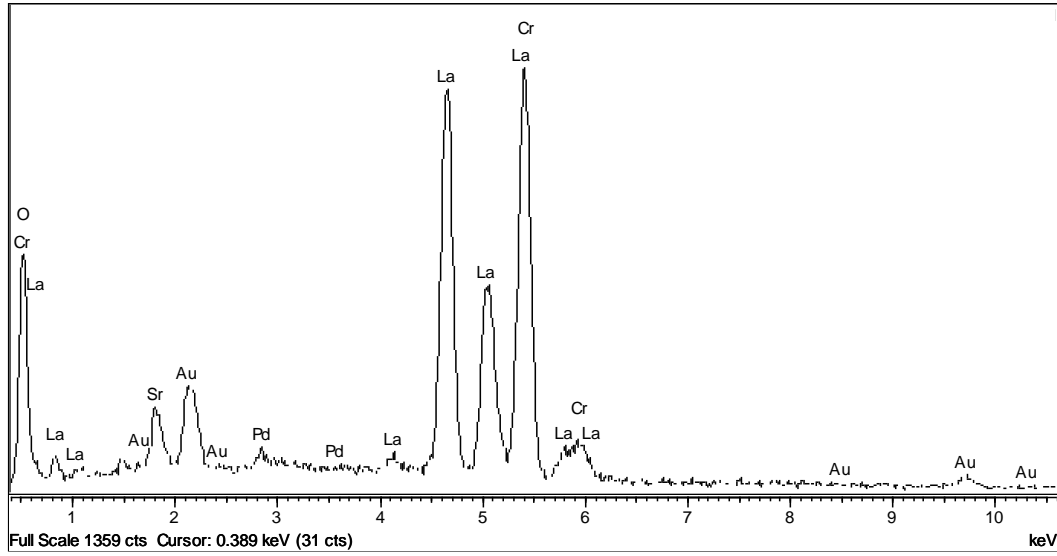
Geri saçılımlı elektron görüntüsünde (Şekil 5.59) atomik kontrast oluşmaması katalizörün tek fazdan oluşabileceğini göstermekte iken, ayrıca XRD faz tanımlaması ile katalizörün tek fazdan meydana geldiği tespit edilmiştir. Katalizör yüzeyinde yapılan EDS analizinin spektrumu Şekil 5.60'da, EDS sonuçları ise Çizelge 5.16'da verilmektedir. Genel EDS sonuçları (La: Sr: Cr: O=0.94:0.14:1:2.2), katalizör kompozisyonuna (0.9:0.1:1:3) çok yakın değerler vermektedir.



Şekil 5. 58 P-13 katalizörünün a) X 10000, b) X 50000 yakınlaştırmadaki görüntüleri



Şekil 5. 59 P-13 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 5000)



Şekil 5. 60 P-13 katalizörünün EDS spektrumu

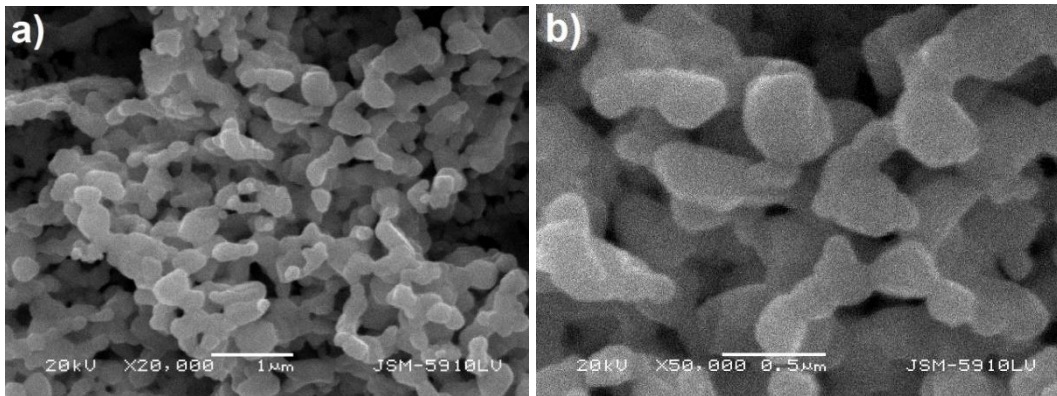
Çizelge 5. 16 P-13 katalizörünün EDS sonuçları

Spektrum	O	Cr	Sr	La	Toplam
Atomik %	51.43	23.35	3.18	22.05	100

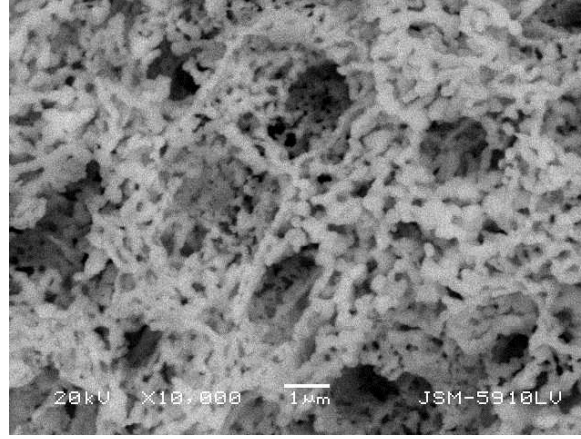
#### 5.1.3.14 P-14 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi

Mikro yapı incelemesine göre partiküllerin tane boyut aralığının 0.17 ile 0.66  $\mu\text{m}$  arasında değişmekte olduğu ve ortalama tane boyutunun ise 0.33  $\mu\text{m}$  olduğu tespit edilmiştir. Partikül boyutları yapı boyunca düzenli olarak dağılmaktadır (Şekil 5.61).

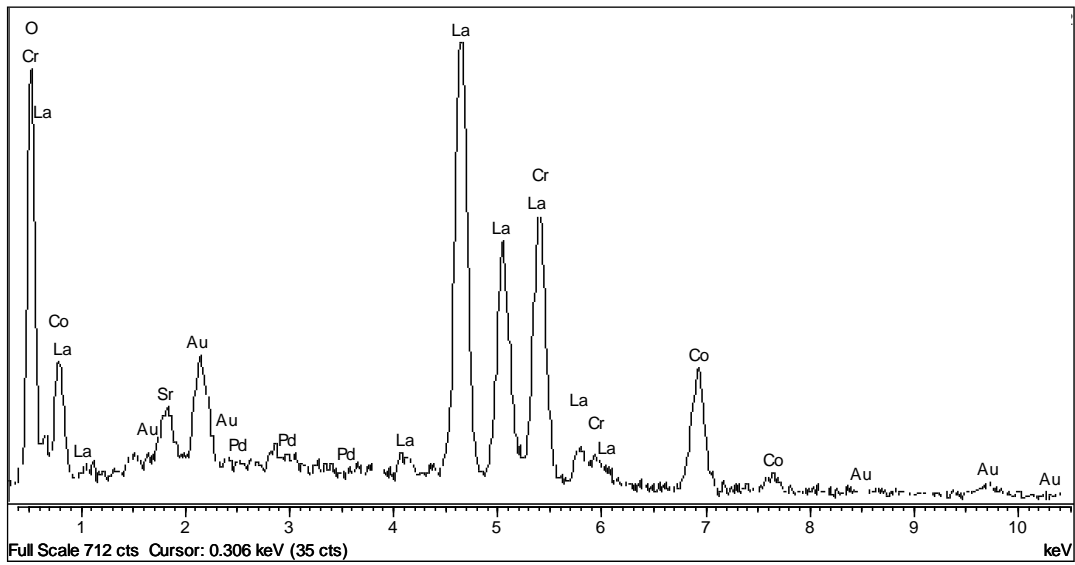
Geri saçılımlı elektron görüntüsünde (Şekil 5.62) kontrast oluşumu görülmemektedir fakat XRD ile üç faz tanımlanmıştır. Mikron altı bölgelerde seçilen alanlarda yapılan EDS analizleri ile faz tanımlaması yapılması çok güç olmakta, bunun sebebi partiküllerin de mikron altı seviyede olmasından kaynaklanmaktadır. Arka bölgelerden gelen ışınların analiz edilen bölgeyi etkileme olasılığı artmakta ve EDS ile yapılan lokal analizlerin sonuçları birbirinden çok farklı olmamaktadır. Katalizör yüzeyinde yapılan EDS analizinin spektrumu Şekil 5.63'de ve elementel analiz sonuçları ise Çizelge 5.17'de verilmektedir. Genel EDS sonuçlarına göre La:Sr:Cr:Co:O atomik oranı 0.94:0.1:0.47:0.5:3.43, katalizör kompozisyonuna (0.9:0.1:0.5:0.5:3) çok yakın değer vermektedir.



Şekil 5. 61 P-14 katalizörünün a) X 20000, b) X 50000 yakınlaştırmadaki görüntüleri



Şekil 5. 62 P-14 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 10000)



Şekil 5. 63 P-14 katalizörünün EDS spektrumu

Çizelge 5. 17 P-14 katalizörünün EDS sonuçları

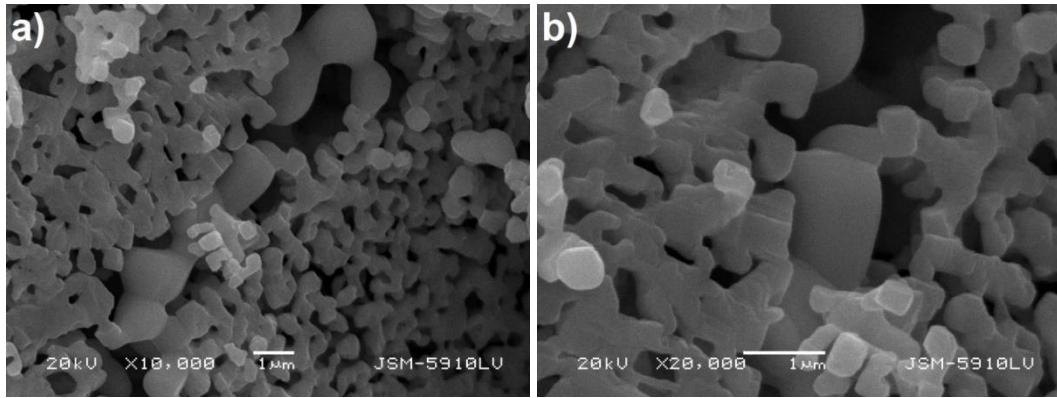
Spektrum	O	Cr	Co	Sr	La	Toplam
Atomik %	63.07	8.64	9.12	1.84	17.33	100

### 5.1.3.15 P-15 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi

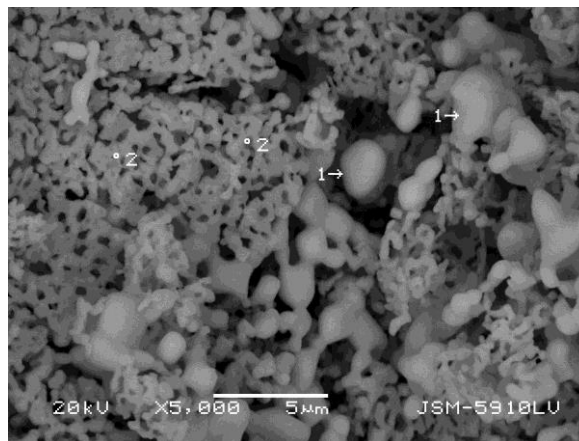
XRD’de iki fazdan oluştuğu tespit edilen malzeme üzerinde yapılan SEM incelemesine göre 1 μm altında ve üstünde tane boyutlarına sahip iki fazın oluştuğu görülmektedir. Fazların ayrımı partikül boyutlarına göre yapılabilmektedir ve farklı tane boyutlarındaki partiküller üzerinde yapılan EDS elementel analizi ile Şekil 5.65’de gösterilen 1 no’lu

bölgede yüksek La ve Mo içeriği ve çok düşük Sr tespit edilmiştir. Stronsiyum sinyali çevreden veya alt bölgelerden gelebilmektedir. Dolayısıyla daha iri tane boyutlu yapı ( $> 1 \mu\text{m}$ ) olan  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  fazını göstermektedir. Daha küçük tane boyutuna sahip yapının EDS analizinde ise Mo içeriği oldukça düşmüştür, bu bölge ise XRD ile de tanımlanan  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$  fazını göstermektedir. Bununla birlikte XRD ile tanımlanan  $\text{LaCrO}_3$  fazının ise EDS ile ayırt edilebilmesi mümkün olmamıştır.

Mikro yapı incelemesine göre geri saçılımlı elektron görüntüsünde 1 numara ile gösterilen fazın tane boyut aralığının  $0.7$  ile  $3.5 \mu\text{m}$  arasında değişmekte olduğu ve ortalama tane boyutunun ise  $1.5 \mu\text{m}$  olduğu, 2 numara ile gösterilen fazın ise tane boyut aralığının  $0.4$  ile  $1.5 \mu\text{m}$  arasında değiştiği ve ortalama tane boyutunun ise  $0.75 \mu\text{m}$  olduğu saptanmıştır. Dolayısıyla Mo içeren fazın ortalama tane boyutunun, Cr içeren fazların tane boyutlarının 2 katı olduğu bulunmuştur (Şekil 5.64).



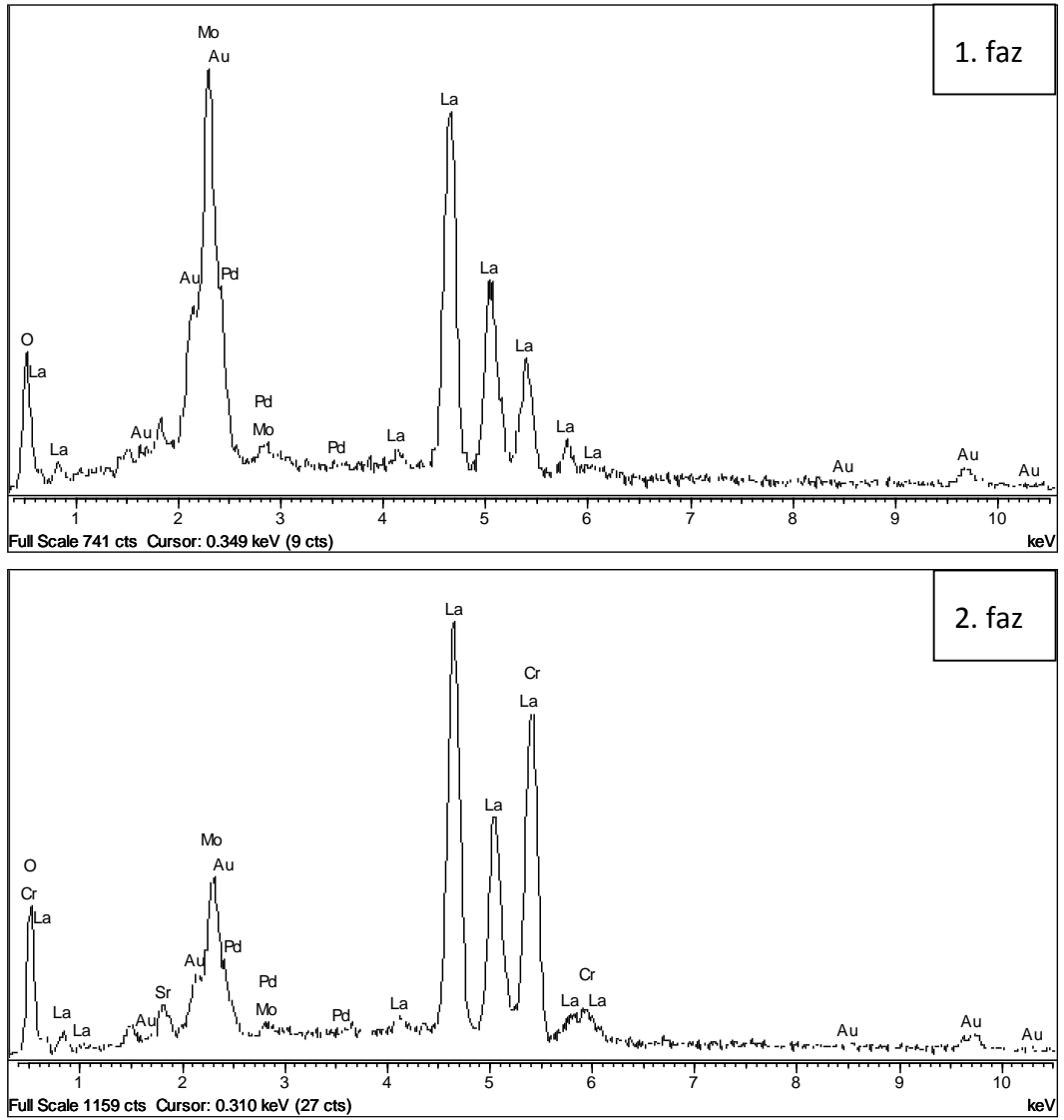
Şekil 5. 64 P-15 katalizörünün a) X 10000, b) X 20000 yakınlaştırmadaki görüntüleri



Şekil 5. 65 P-15 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 5000)

Katalizör yüzeyinde yapılan EDS analizinin spektrumları Şekil 5.66'da ve EDS sonuçları ise Çizelge 5.18'de verilmiştir.





Şekil 5. 66 P-15 katalizörünün EDS analiz spektrumları

Çizelge 5. 18 P-15 katalizörünün EDS sonuçları

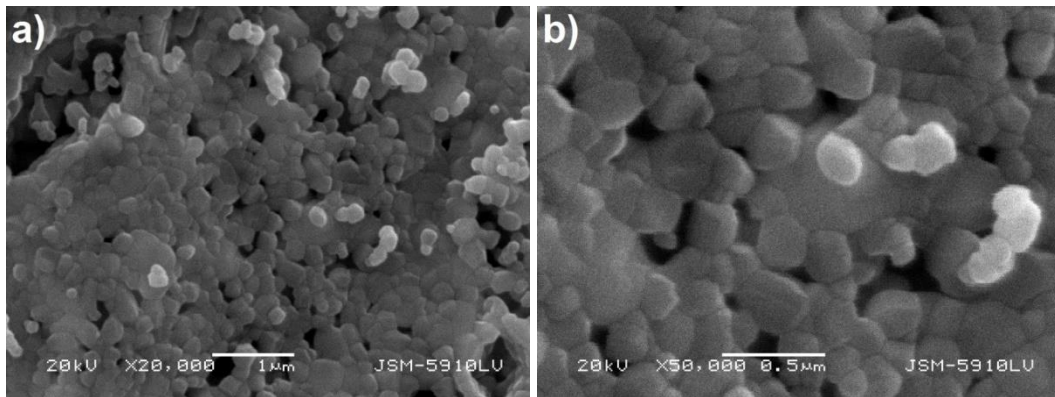
Spektrum	Atomik %					
	O	Mo	Cr	Sr	La	Toplam
<b>1. Faz</b>	66.13	13.59	-	-	20.28	100
<b>2. Faz</b>	51	-	20.11	2.18	26.72	100

Çizelge 5.18’de verilen elementel oranlar incelendiğinde birinci faz için elde edilen La:Mo:O oranları 1.5:1:4.87, teorik ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ; 1:1:4.5) oranlara yakındır. Ayrıca ikinci faz için bulunan La:Sr:Cr:O atomik oranları ise 1.2:0.1:0.9:2.3’dür ve teorik oranla ( $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ ; 0.9:0.1:1:3) benzer sonuç vermektedir. Birinci fazdan ikinci faza doğru Mo miktarının oldukça azaldığı, Cr, Sr ve La miktarlarında artış olduğu görülmektedir. En büyük artış ise Cr ve Sr elementlerinde meydana gelmiştir.

### 5.1.3.16 P-16 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi

Mikro yapı incelemesine göre tane boyut aralığının 0.1 ile 0.67  $\mu\text{m}$  arasında değişmekte olduğu ve ortalama tane boyutunun ise 0.23  $\mu\text{m}$  olmasının yanısıra partikül boyutlarının düzenli olarak dağıldığı görülmektedir (Şekil 5.67).

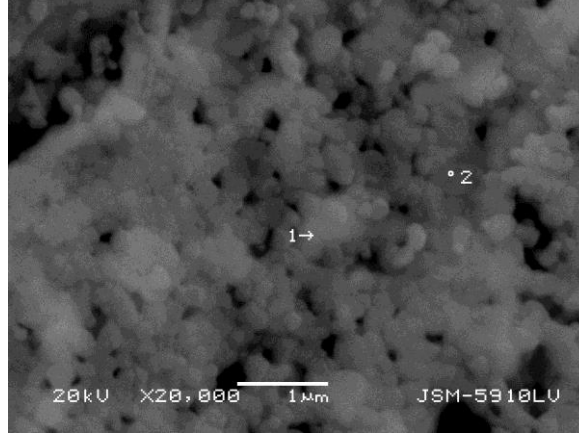
Geri saçılımlı elektron görüntüsünde atomik kontrastlara dayanarak tespit edilen faz sayısı, XRD analiz sonucuyla da uyumludur ve katalizör,  $\text{LaVO}_4$  ve  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$  fazları olmak üzere iki fazdan oluşmaktadır. Şekil 5.68’de görülen parlak bölge 1 no’lu fazı göstermekte ve La, Sr, Cr, O elementlerini içermekteyken, ikinci faz olan  $\text{LaVO}_4$  ise daha koyu olan bölgeleri oluşturmaktadır.



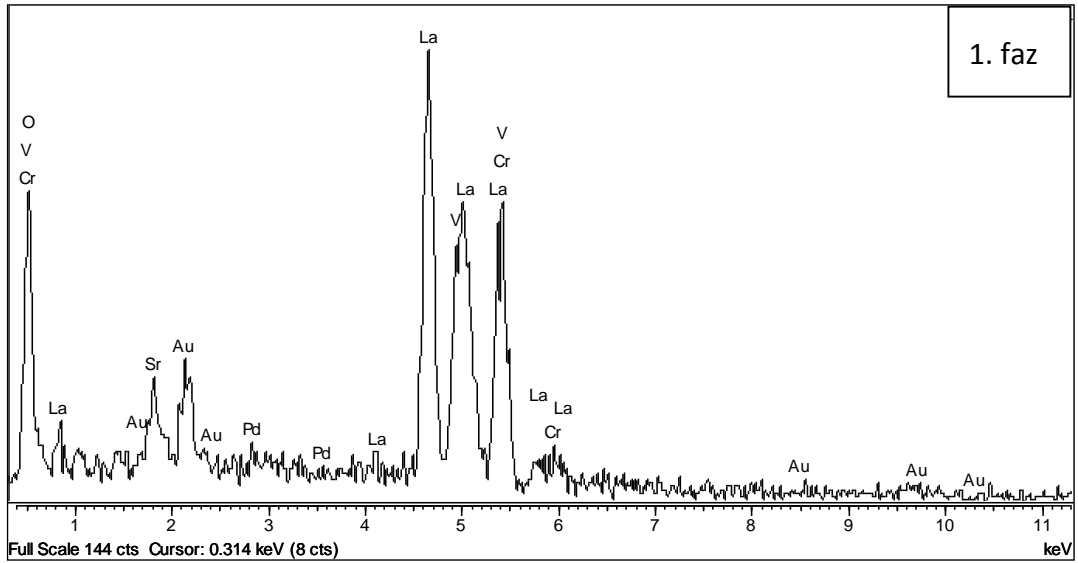
Şekil 5. 67 P-16 katalizörünün a) X 20000, b) X 50000 yakınlaştırmadaki görüntüleri

Katalizör yüzeyinde yapılan EDS analizinin spektrumu Şekil 5.69’da ve EDS analiz sonuçları ise Çizelge 5.19’da verilmektedir. Parlak olan 1 no’lu bölgede yapılan elementel analiz sonuçlarına göre elde edilen La:Sr:Cr:V:O atom oranları 0.73:0.1:0.42:0.38:2.63’dür ve katalizör kompozisyonuna (0.9:0.1:0.5:0.5:3) yakındır. Fazların içerdiği atom oranlarının bulunması için yapılan lokal EDS analizleri ile tam netice alınamamış ve sonuçlar genel katalizör kompozisyonunu doğrulamıştır. Katalizör

tane boyutlarının çok küçük olmasından dolayı mikron altı bölgelerde yapılan EDS analizlerinin farklı fazlar içeren ve birbirlerine çok yakın olan komşu partiküllerden etkilenmesi neticesinde, fazların ayrı ayrı atomik oranlarının saptanması çok güç olmaktadır. Bu nedenle Çizelge 5.19'da sadece 1 no'lu bölge üzerinde yapılan EDS analizi verilmiştir.



Şekil 5. 68 P-16 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 20000)



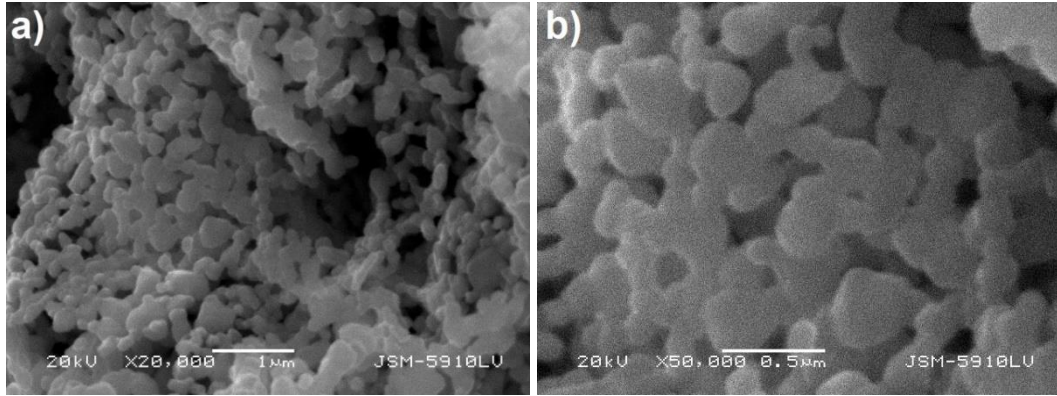
Şekil 5. 69 P-16 katalizörünün EDS spektrumu

Çizelge 5. 19 P-16 katalizörünün EDS sonuçları

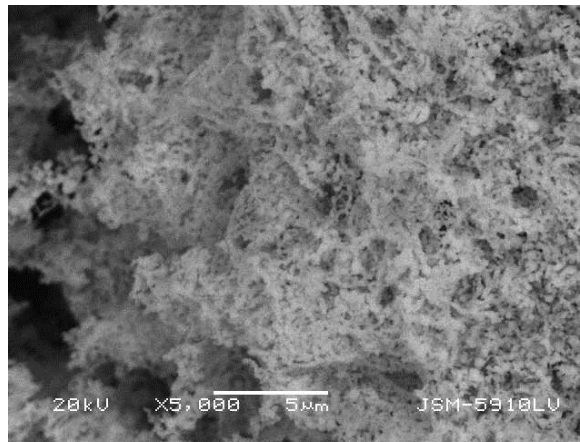
Spektrum	O	Cr	V	Sr	La	Toplam
Atomik %	61.72	9.84	8.84	2.35	17.25	100

### 5.1.3.17 P-17 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi

Mikro yapı incelemesine göre tane boyut aralığı 0.15 ile 0.66  $\mu\text{m}$  arasında değişmekte ve ortalama tane boyutu ise 0.3  $\mu\text{m}$ 'dir. Partikül boyutları düzenli olarak dağılmaktadır (Şekil 5.70). Geri saçılımlı elektron görüntüsünde fazlar arasında kontrast ayırımı yapılamamaktadır (Şekil 5.71). Ayrıca partikül boyutları çok küçük olduğu için 1  $\mu\text{m}$ 'nin altındaki bölgede EDS ile yapılan elementel analizlerde fazların tespitinin yapılması çok güç olmaktadır.

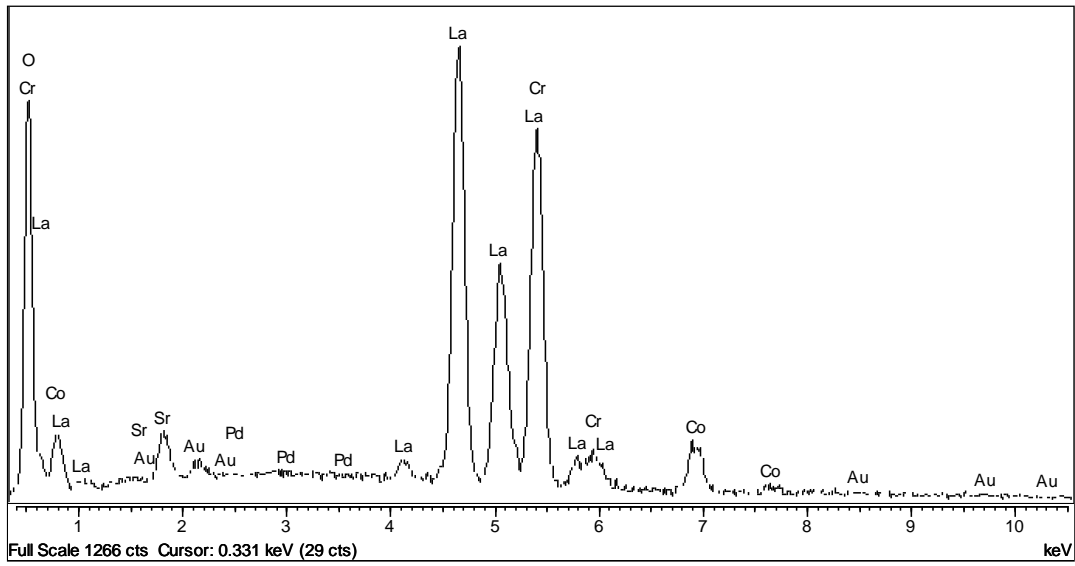


Şekil 5. 70 P-17 katalizörünün a) X 20000, b) X 50000 yakınlaştırmadaki görüntüleri



Şekil 5. 71 P-17 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 5000)

Katalizör yüzeyinde yapılan EDS analizinin spektrumu Şekil 5.72’de ve EDS sonuçları ise Çizelge 5.20’de verilmektedir.



Şekil 5. 72 P-17 katalizörünün EDS spektrumu

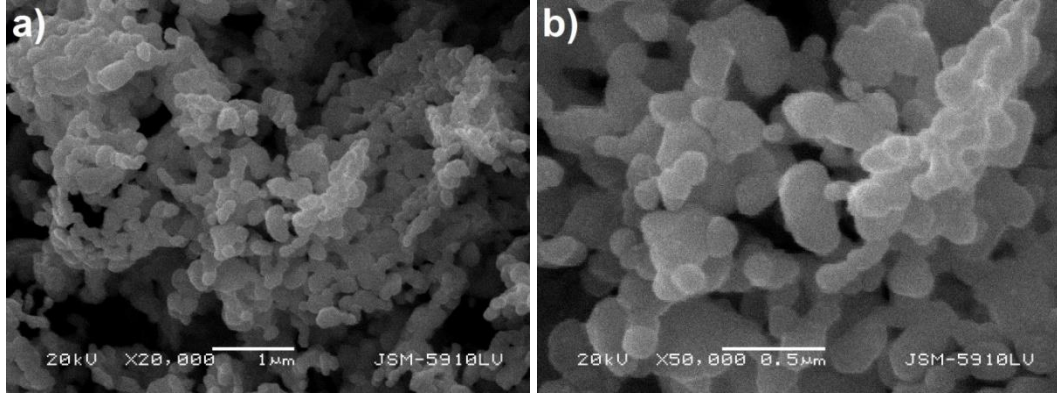
Genel EDS sonuçlarına göre elde edilen La:Sr:Cr:Co:O atomik oranları 1.01:0.1:0.79:0.23:3.4’dür ve katalizör kompozisyonuyla (0.9:0.1:0.75:0.25:3) oldukça uyumludur.

Çizelge 5. 20 P-17 katalizörünün EDS sonuçları

Spektrum	O	Cr	Co	Sr	La	Toplam
Atomik %	61.3	14.3	4.22	1.81	18.37	100

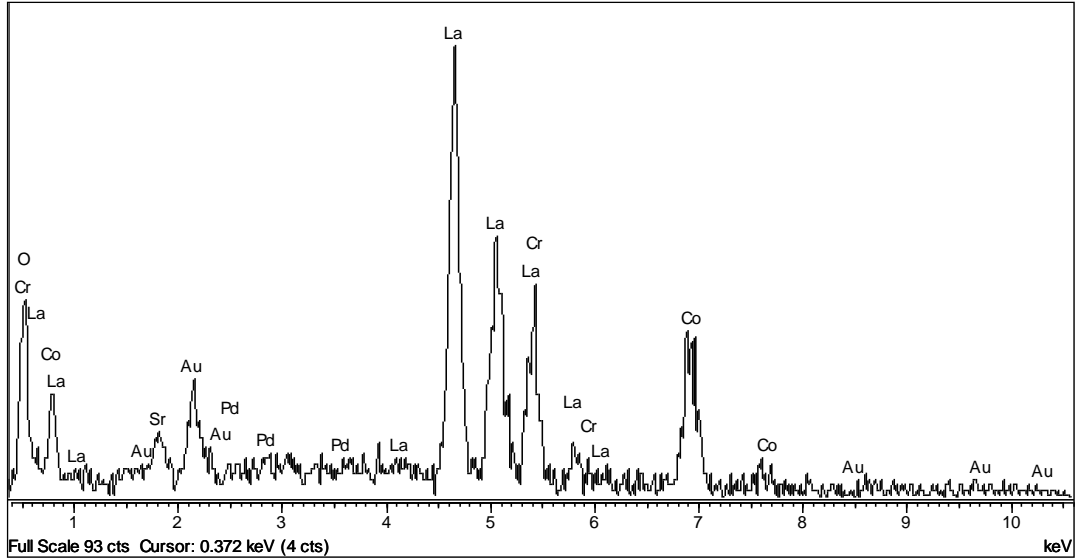
### 5.1.3.18 P-18 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi

Mikro yapı incelemesine göre tane boyut aralığı 0.1 ile 0.46  $\mu\text{m}$  arasında değişmekte ve ortalama tane boyutu ise 0.22  $\mu\text{m}$ 'dir. Partikül boyutları yapı boyunca düzenli olarak dağılmaktadır (Şekil 5.73).



Şekil 5. 73 P-18 katalizörünün a) X 20000, b) X 50000 yakınlaştırmadaki görüntüleri

Katalizör yüzeyinde yapılan EDS analizinin spektrumu Şekil 5.74'de EDS sonuçları ise Çizelge 5.21'de verilmektedir. Elementel analiz sonucuna göre La:Sr:Cr:Co:O atomik oranları 0.95:0.1:0.22:0.67:1.88 olmaktadır ve katalizör kompozisyonu (0.9:0.1:0.25:0.75:3) ile uyumludur.



Şekil 5. 74 P-18 katalizörünün EDS spektrumu

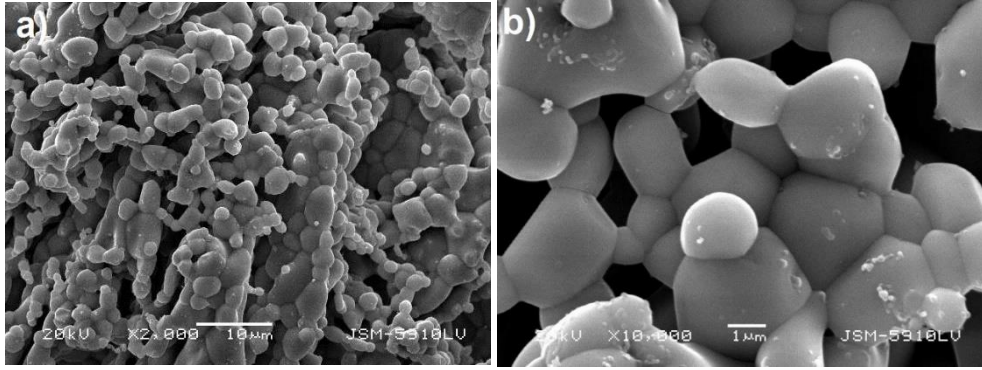
Çizelge 5. 21 P-18 katalizörünün EDS sonuçları

Spektrum	O	Cr	Co	Sr	La	Toplam
Atomik %	49.21	5.81	17.5	2.62	24.85	100

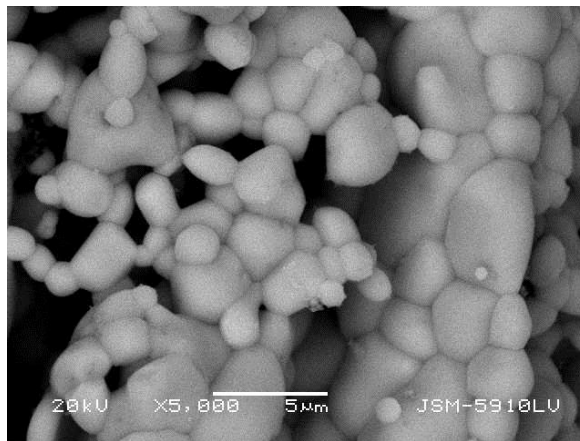
### 5.1.3.19 P-19 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi

Mikro yapı incelemesine göre tane boyut aralığının 1 ile 8.47  $\mu\text{m}$  arasında değiştiği ve ortalama tane boyutunun ise 3.1  $\mu\text{m}$  olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.75).

Geri saçılımlı elektron görüntüsüne göre (Şekil 5.76) atomik kontrast oluşmamakta, yapı tek fazdan meydana gelmektedir. Bu tespit XRD analiz sonucuyla da uyumludur.

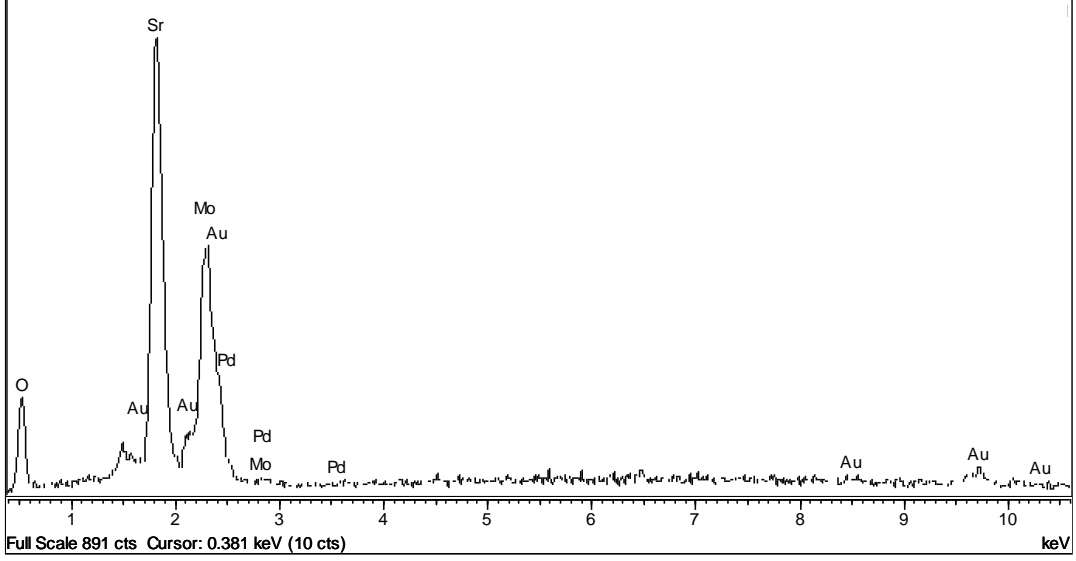


Şekil 5. 75 P-19 katalizörünün a) X 2000, b) X 10000 yakınlaştırmadaki görüntüleri



Şekil 5. 76 P-19 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 5000)

Katalizör yüzeyinde yapılan EDS analizinin spektrumu Şekil 5.77’de ve EDS sonuçları ise Çizelge 5.22’de verilmektedir.



Şekil 5. 77 P-19 katalizörünün EDS spektrumu

Çizelge 5. 22 P-19 katalizörünün EDS sonuçları

Spektrum	O	Sr	Mo	Toplam
Atomik %	72.66	15.16	12.18	100

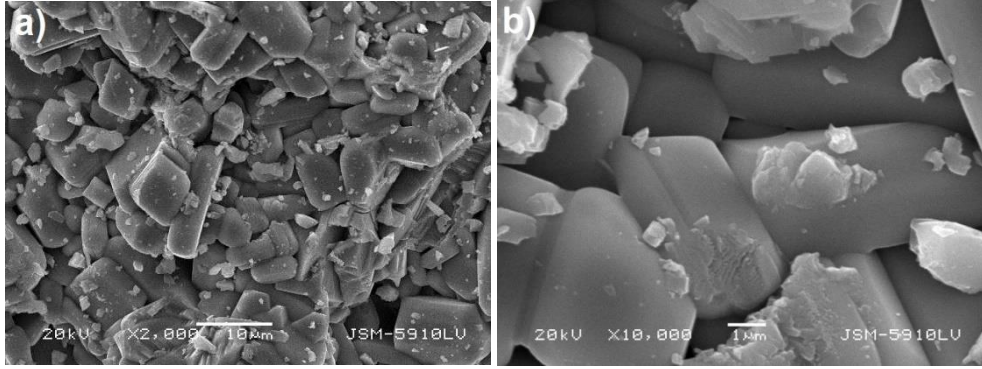
Genel EDS analiz sonucuna göre Sr:Mo:O oranı 1:0.8:4.8 bulunarak katalizör kompozisyonu (Sr:Mo= 1:1) ve ayrıca XRD ile tanımlanan SrMoO<sub>4</sub> fazı ile uyumludur.



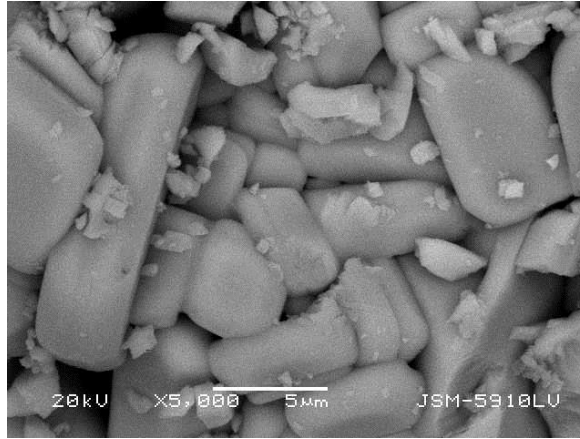
### 5.1.3.20 P-20 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi

Mikro yapı incelemesine göre tane boyut aralığı büyük partiküller için 3.2 ile 15.4  $\mu\text{m}$  arasında değiştiği ve ortalama tane boyutunun ise 7.15  $\mu\text{m}$  olduğu, küçük partiküller için ise 0.26 ile 4.4 arasında olmakla birlikte ortalama tane boyutunun 1.3  $\mu\text{m}$  olduğu saptanmıştır (Şekil 5.78).

Geri saçılımlı elektron görüntüsüne göre (Şekil 5.79) atomik kontrast oluşmamakta, yapı tek fazdan meydana gelmektedir. Bu tespit XRD analiz sonucuyla da uyumludur.

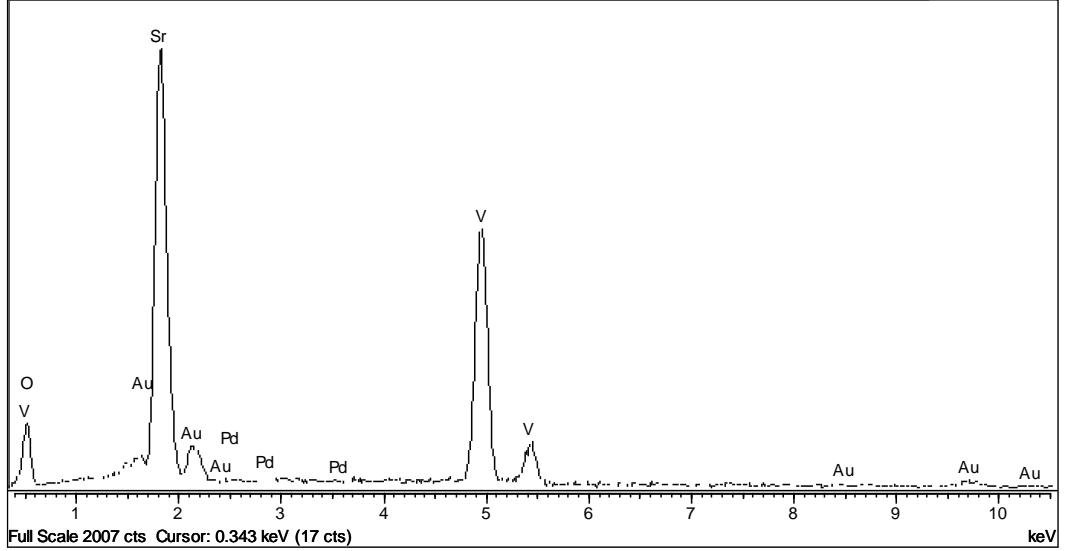


Şekil 5. 78 P-20 katalizörünün a) X 2000, b) X 10000 yakınlaştırmadaki görüntüleri



Şekil 5. 79 P-20 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 5000)

Katalizör yüzeyinde yapılan EDS analizinin spektrumu Şekil 5.80'de ve EDS sonuçları ise Çizelge 5.23'de verilmektedir.



Şekil 5. 80 P-20 katalizörünün EDS spektrumu

Çizelge 5. 23 P-20 katalizörünün EDS sonuçları

Spektrum	O	Sr	V	Toplam
Atomik %	60.97	17.59	21.44	100

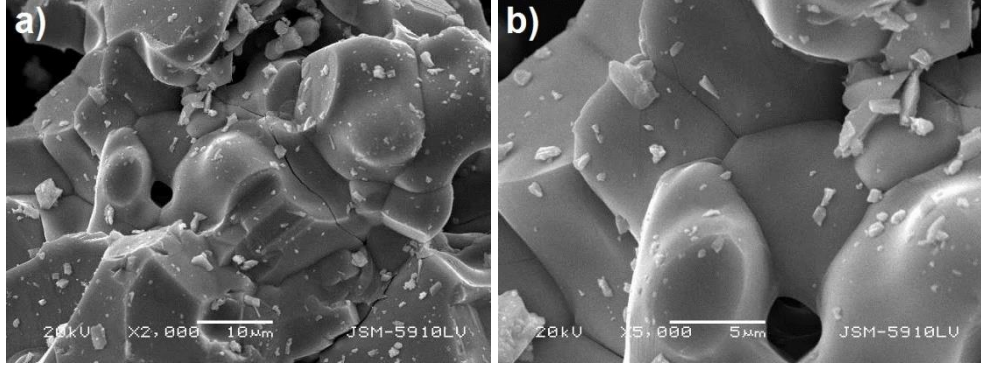
Genel EDS analiz sonucuna göre Sr:V:O oranı 1:1.2:3.47 bulunarak katalizör kompozisyonu (Sr:V= 1:1) ve ayrıca XRD ile tanımlanan  $Sr_2V_2O_7$  fazı ile oldukça uyumludur.

#### 5.1.3.21 P-21 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi

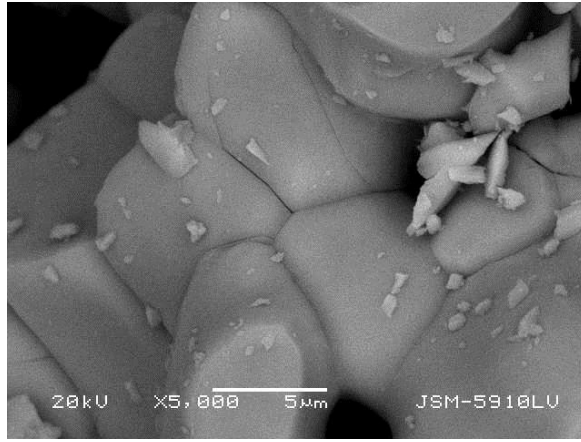
Mikro yapı incelemesine göre tane boyutları 10  $\mu\text{m}$ 'den büyüktür ve 20-30  $\mu\text{m}$ 'ye kadar partiküller içermektedir (Şekil 5.81).

Geri saçılımlı elektron görüntüsüne göre (Şekil 5.82) atomik kontrast oluşmamıştır, XRD analizi ile tespit edilmiş olduğu gibi katalizörün tek fazdan içerdiği tespit edilmiştir.

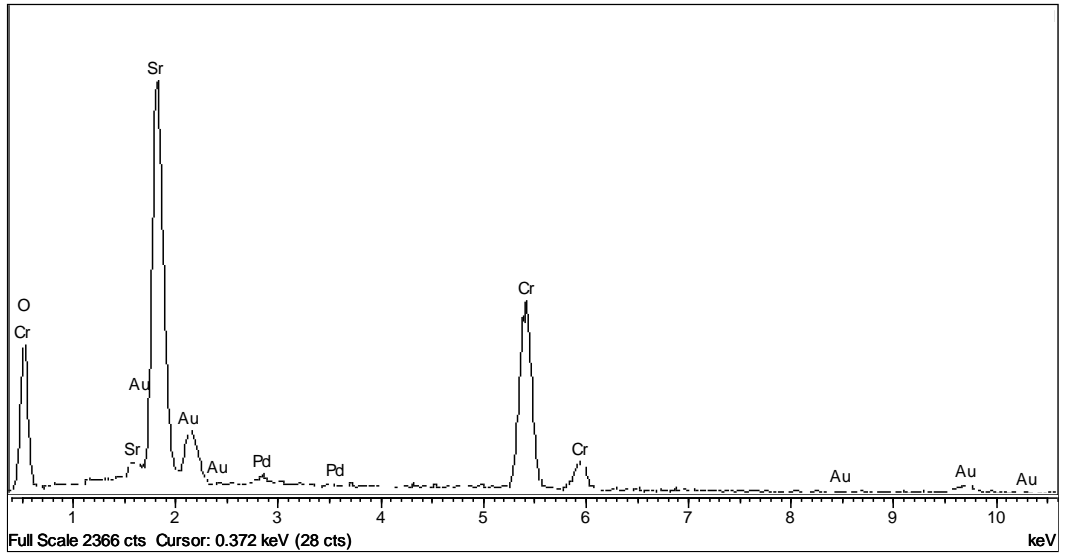
Katalizör yüzeyinde yapılan EDS analizinin spektrumu Şekil 5.83'de ve EDS sonuçları Çizelge 5.24'de verilmektedir.



Şekil 5. 81 P-21 katalizörünün a) X 2000, b) X 5000 yakınlaştırmadaki görüntüleri



Şekil 5. 82 P-21 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 5000)



Şekil 5. 83 P-21 katalizörünün EDS spektrumu

Çizelge 5. 24 P-21 katalizörünün EDS sonuçları

Spektrum	O	Sr	Cr	Toplam
Atomik %	67.36	16.1	16.54	100

Genel EDS analiz sonucuna göre Sr:Cr:O oranı 0.97:1:4.07 bulunarak katalizör kompozisyonu (Sr:Cr= 1:1) ve ayrıca XRD ile tanımlanan SrCrO<sub>4</sub> fazı ile oldukça uyumludur.

### 5.1.3.22 M-1 Katalizörünün Mikro Yapı ve Elementel Analizi

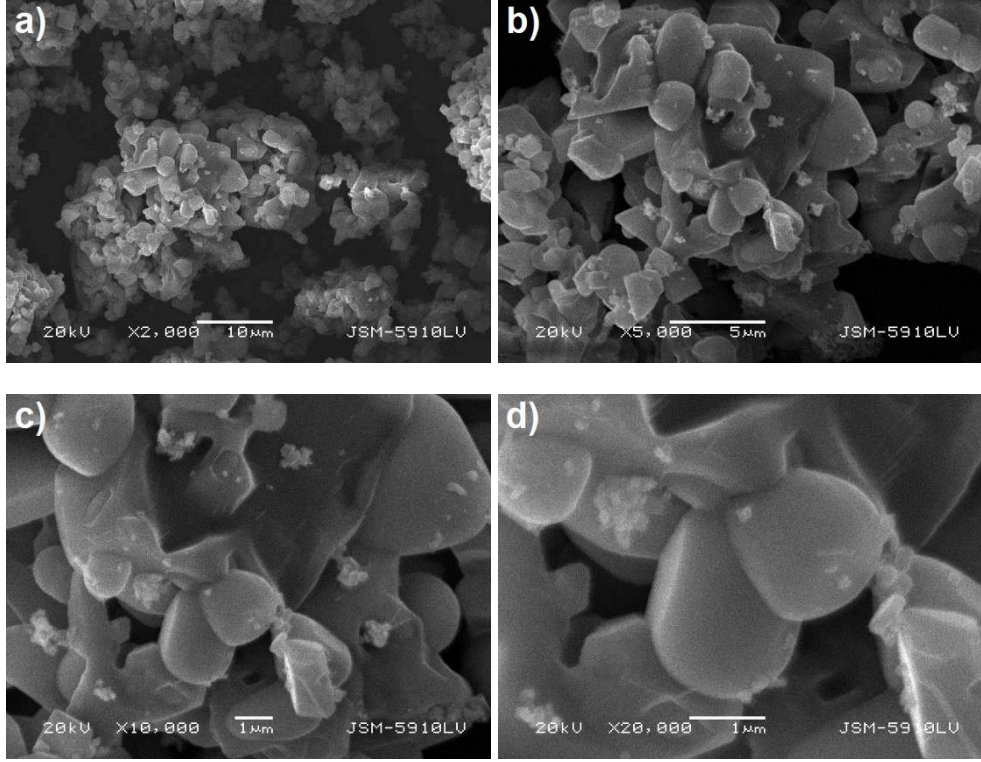
Alumina destekli metal oksit katalizörü olan Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzerinde yapılan SEM incelemesine göre yapıda 3 faz tespit edilmiştir. SEM görüntülerine göre tane boyutları 1 µm'nin üzerindedir (Şekil 5.84).

Geri saçılımlı elektron görüntüsünde numaralandırılan fazlar görülmektedir (Şekil 5.85). Çizelge 5.25'de verilen EDS analiz sonuçlarına göre resimde görülen 1 no'lu bölge Co-Mo oksit, 2 no'lu bölge Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve 3 no'lu bölge ise Co ve Al oksit fazlarını içermektedir. Koyu bölge Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazından, daha parlak bölgeler ise diğer fazlardan oluşmaktadır.

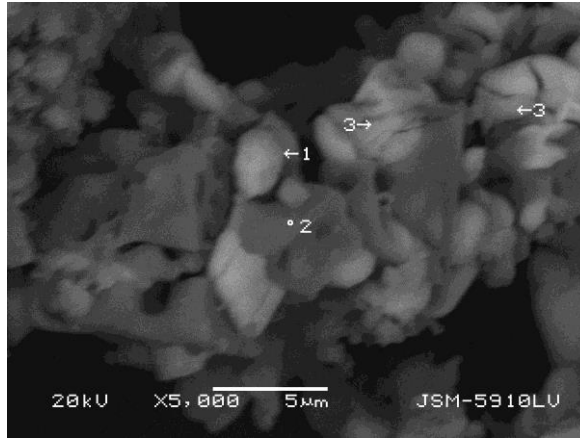
Katalizör yüzeyinde yapılan EDS analizinin spektrumları Şekil 5.86'da verilmektedir.

Çizelge 5. 25 M-1 katalizörünün EDS sonuçları

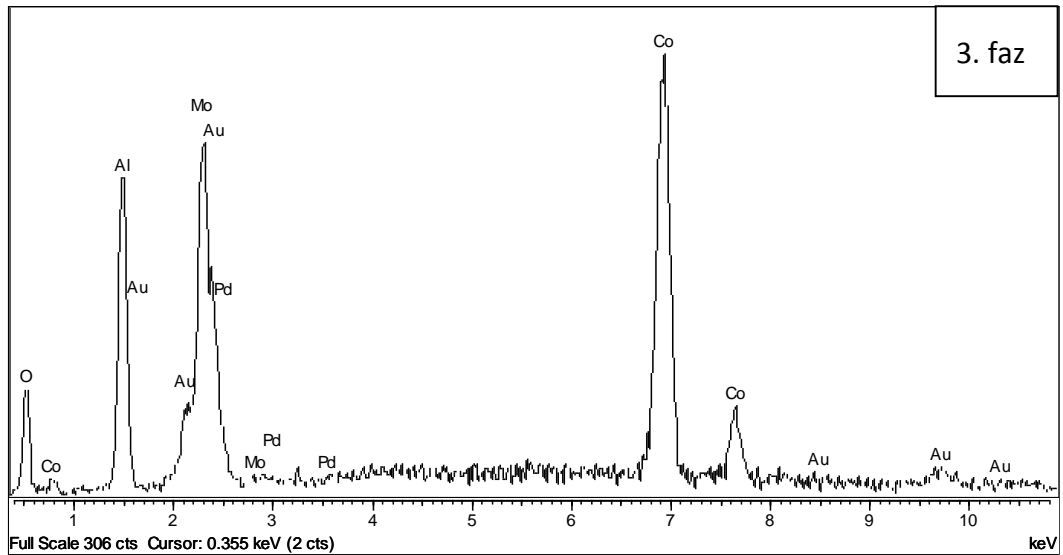
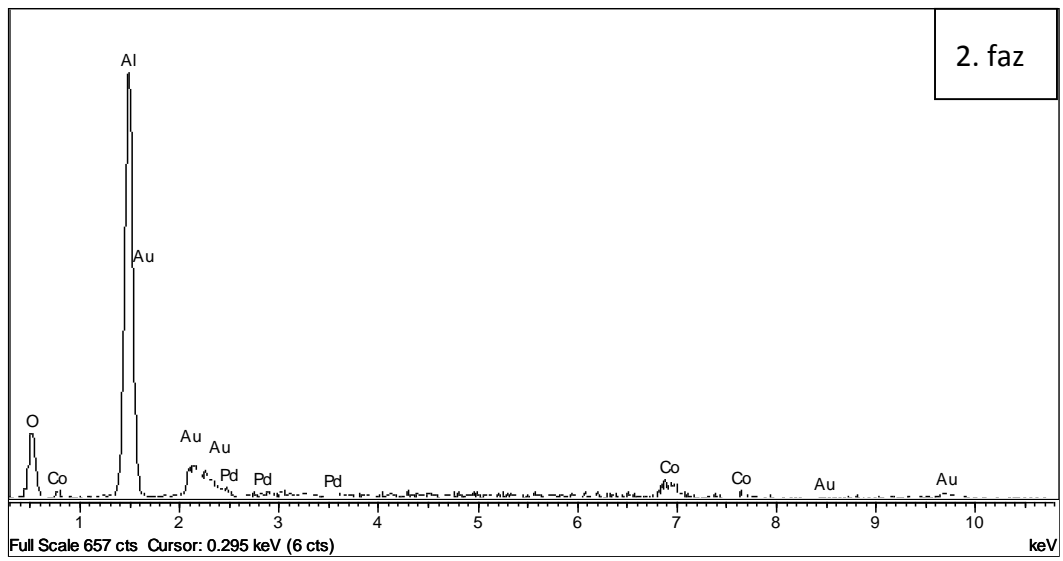
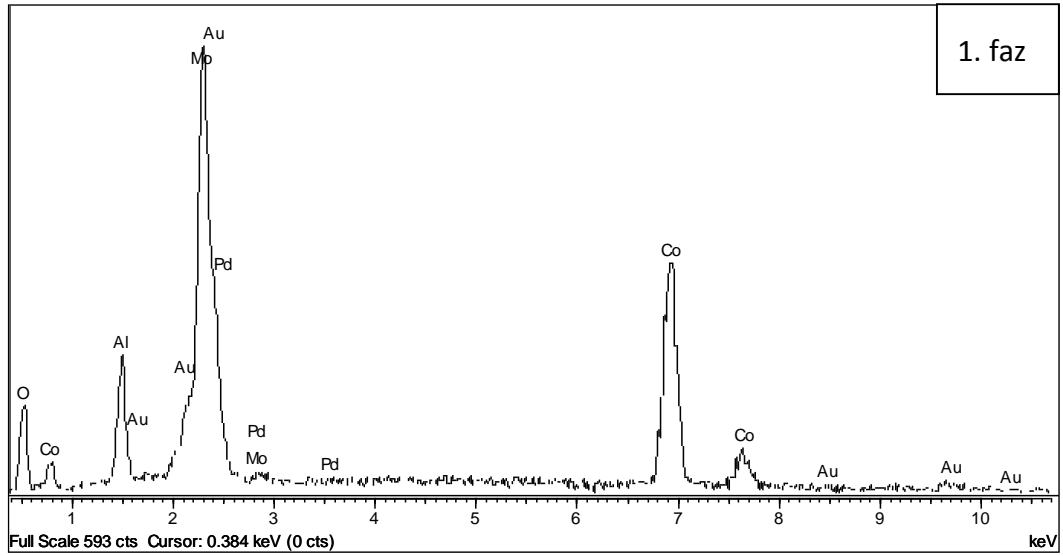
Spektrum	Atomik %				
	O	Al	Co	Mo	Toplam
1. Faz	50.91	8.46	25	15.63	100
2. Faz	49.25	47.39	3.36	-	100
3. Faz	35.37	19.17	35.64	9.81	100



Şekil 5. 84 M-1 katalizörünün a) X 2000, b) X 5000, c) X 10000 ve d) X 20000 yakınlaştırmadaki görüntüleri



Şekil 5. 85 M-1 katalizörünün geri saçılımlı elektron görüntüsü (X 5000)



Şekil 5. 86 M-1 katalizörünün EDS spektrumları

## 5.2 Kullanılmış Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları

Hidrojen sülfür'ün termal dekompozisyon reaksiyonunda kullanılan katalizörlerin kristal faz yapıları XRD analiziyle, mikro yapı ve elementel analizleri ise SEM-EDS cihazı ile incelenmiştir. Bu incelemeler ışığında, katalizörlerin reaksiyonda kullanılmaları neticesinde yapılarında ve kimyasal kompozisyonlarında meydana gelen değişimler saptanmaya çalışılmıştır. Sentezlenen fakat reaksiyonda kullanılmayan katalizörler “taze”, reaksiyonda kullanılan katalizörler ise “kullanılmış” olarak belirtilmektedir.

### 5.2.1 Kullanılmış Katalizörlerin Kristal Faz Analizleri

Taze ve kullanılmış katalizörlerin kristal fazları ve XRD paternleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.87’de verilmektedir. Kristal faz incelemelerine göre, katalizörlerin reaksiyonda kullanılmalarıyla yapılarında değişiklikler meydana geldiği görülmektedir. Reaksiyon sonrası incelemeleri yapılan P-1, P-2, P-3 ve P-4 katalizörlerinin tümünün yapılarında sülfürlü fazlar saptanmıştır. Hidrojen sülfür gazı katalizör yüzeyinden başlamak suretiyle malzeme ile reaksiyona girerek yeni fazların oluşmasına sebep olmuştur. Kullanılmış katalizörlerin ICDD (International Centre for Diffraction Data) veritabanında eşleştiği fazlar Çizelge 5.26’dan Çizelge 5.29’a kadar verilmektedir.

Çizelge 5. 26 Kullanılmış P-1 katalizörünün kristal fazları

Faz	PDF Kart No	Kristal Sistem
SrMoO <sub>4</sub>	00-008-0482	Tetragonal
SrLa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	00-029-1307	Kübik
MoS <sub>2</sub>	01-089-3040	Rombohedral

Çizelge 5. 27 Kullanılmış P-2 katalizörünün kristal fazları

<b>Faz</b>	<b>PDF Kart No</b>	<b>Kristal Sistem</b>
$\text{La}_{13.33}\text{SrV}_4\text{O}_{31}$	00-038-0087	-
$\text{La}_2\text{O}_3$	01-074-1144	Hekzagonal
$\text{SrLa}_2\text{S}_4$	00-029-1307	Kübik
$\text{Sr}_2\text{VO}_{3.9}$	01-081-0855	Tetragonal

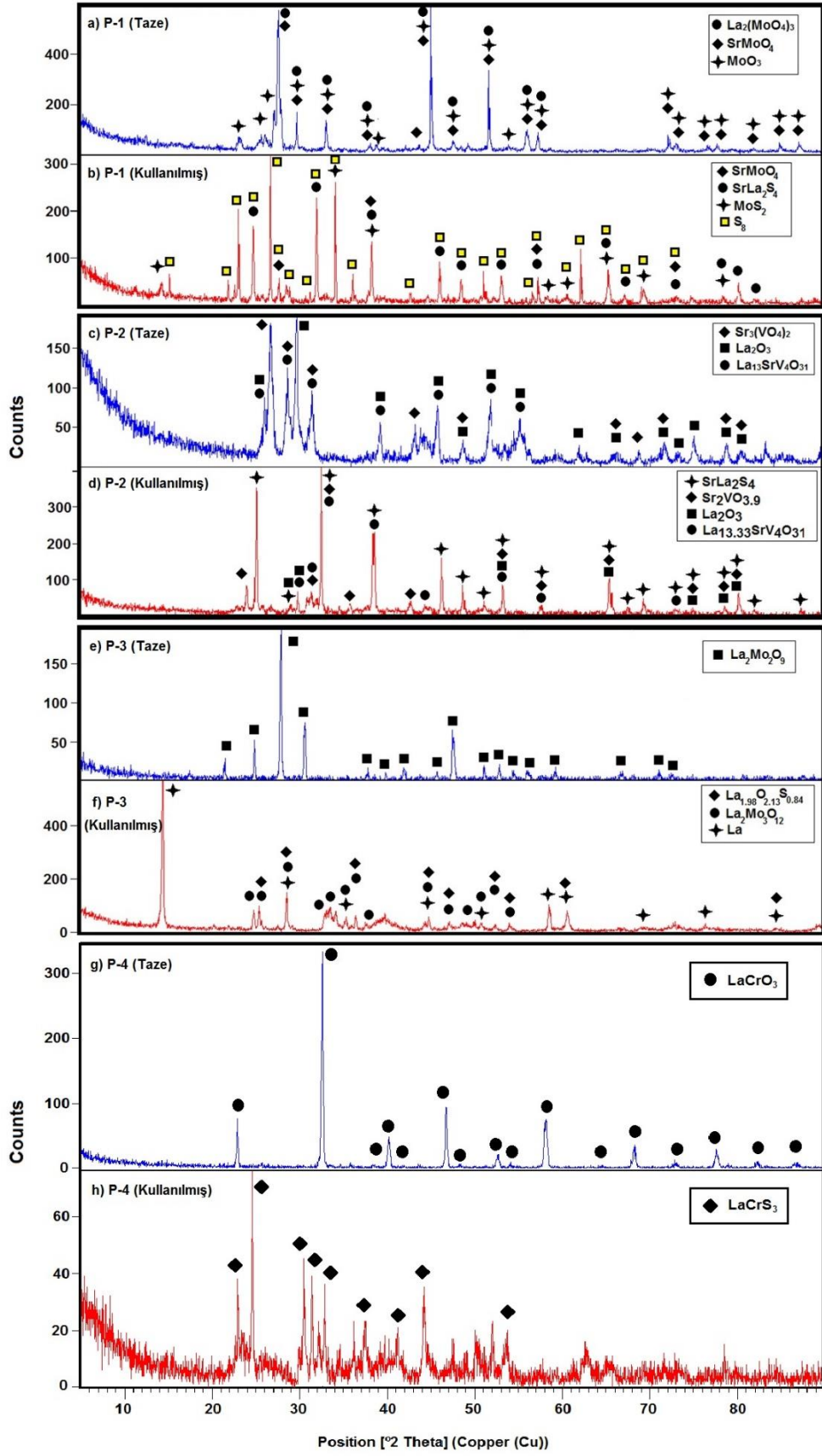
Çizelge 5. 28 Kullanılmış P-3 katalizörünün kristal fazları

<b>Faz</b>	<b>PDF Kart No</b>	<b>Kristal Sistem</b>
$\text{La}_{1.98}\text{O}_{2.13}\text{S}_{0.84}$	01-089-6895	Hekzagonal
$\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$	01-070-1382	Monoklinik
La	03-065-1871	Hekzagonal

Çizelge 5. 29 Kullanılmış P-4 katalizörünün kristal fazı

<b>Faz</b>	<b>PDF Kart No</b>	<b>Kristal Sistem</b>
$\text{LaCrS}_3$	00-024-0549	Monoklinik

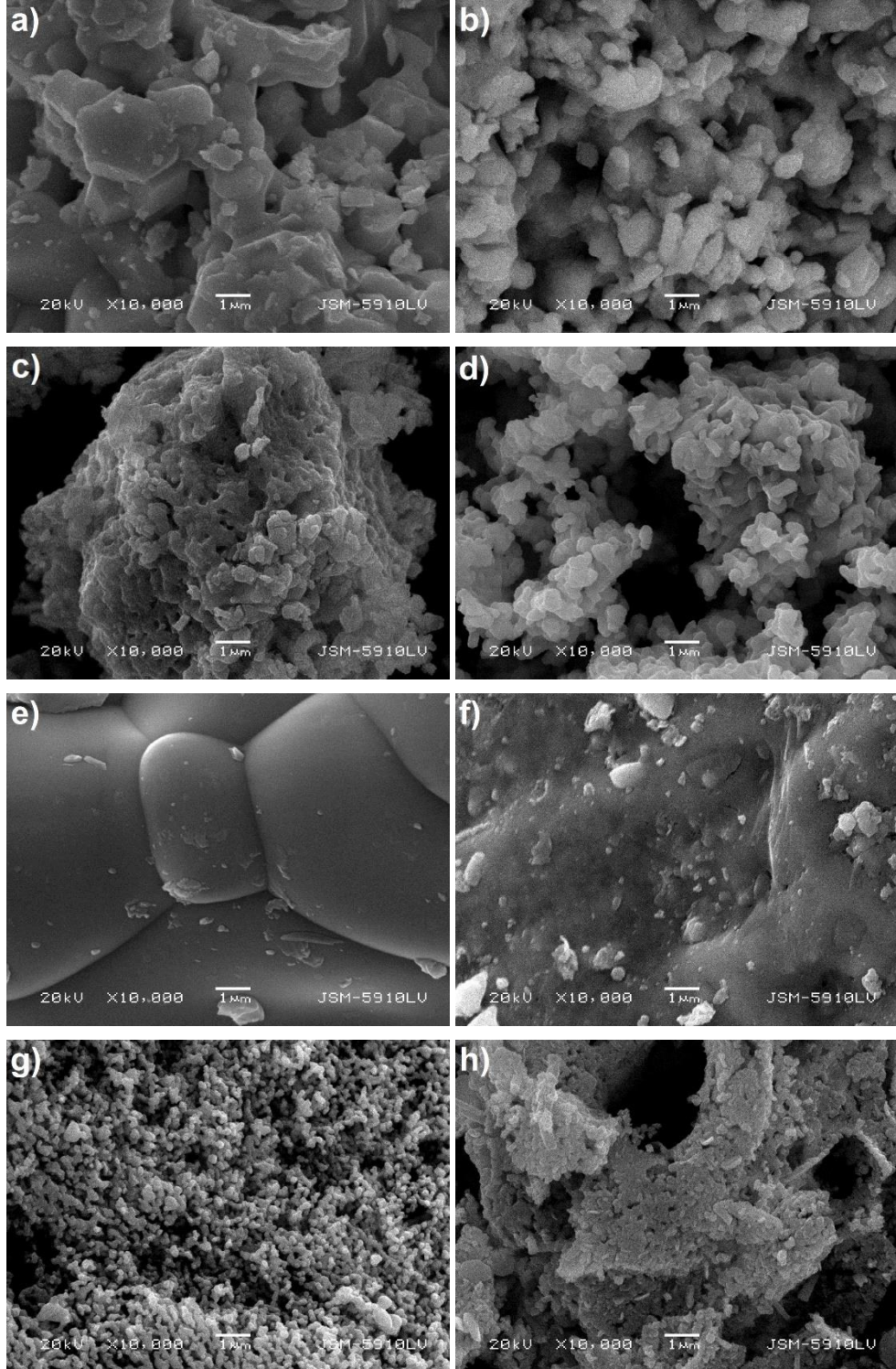




Şekil 5. 87 Taze ve kullanılmış katalizörlerin XRD paternleri

## 5.2.2 Kullanılmış Katalizörlerin Mikro Yapı ve Elementel Analizleri

Kullanılmış katalizörlerin SEM resimleri Şekil 5.88'de verilmektedir.



Şekil 5. 88 Katalizörlerin SEM görüntüleri; a), c), e) ve g) sırasıyla taze P-1, P-2, P-3 ve P-4; b), d), f) ve h) sırasıyla kullanılmış P-1, P-2, P-3 ve P-4 (X 10000)

Hidrojen sülfür'ün termal dekompozisyonunda kullanılan P-1 katalizörünün tane boyutunun bir miktar azaldığı (taze, ort: 1.6  $\mu\text{m}$ , kullanılmış, ort: 0.94  $\mu\text{m}$ ), diğer numunelerde önemli tane boyut değişiminin olmadığı saptanmıştır. P-3 katalizörünün ise yüzeyinin kükürtle kaplanması neticesinde tane sınırlarının görülememesinden dolayı partikül boyut değişimi konusunda bir sonuca ulaşılamamıştır. Perovskit oksitlerin  $\text{H}_2\text{S}$  gazına maruz bırakılması ile kompozisyonlarının nasıl değiştiği ve  $\text{H}_2\text{S}$  gazından ne derecede etkilendiklerini anlayabilmek için EDS ile genel elementel analizleri yapılmıştır (Çizelge 5.30).

Çizelge 5. 30 Kullanılmış katalizörlerin EDS sonuçları

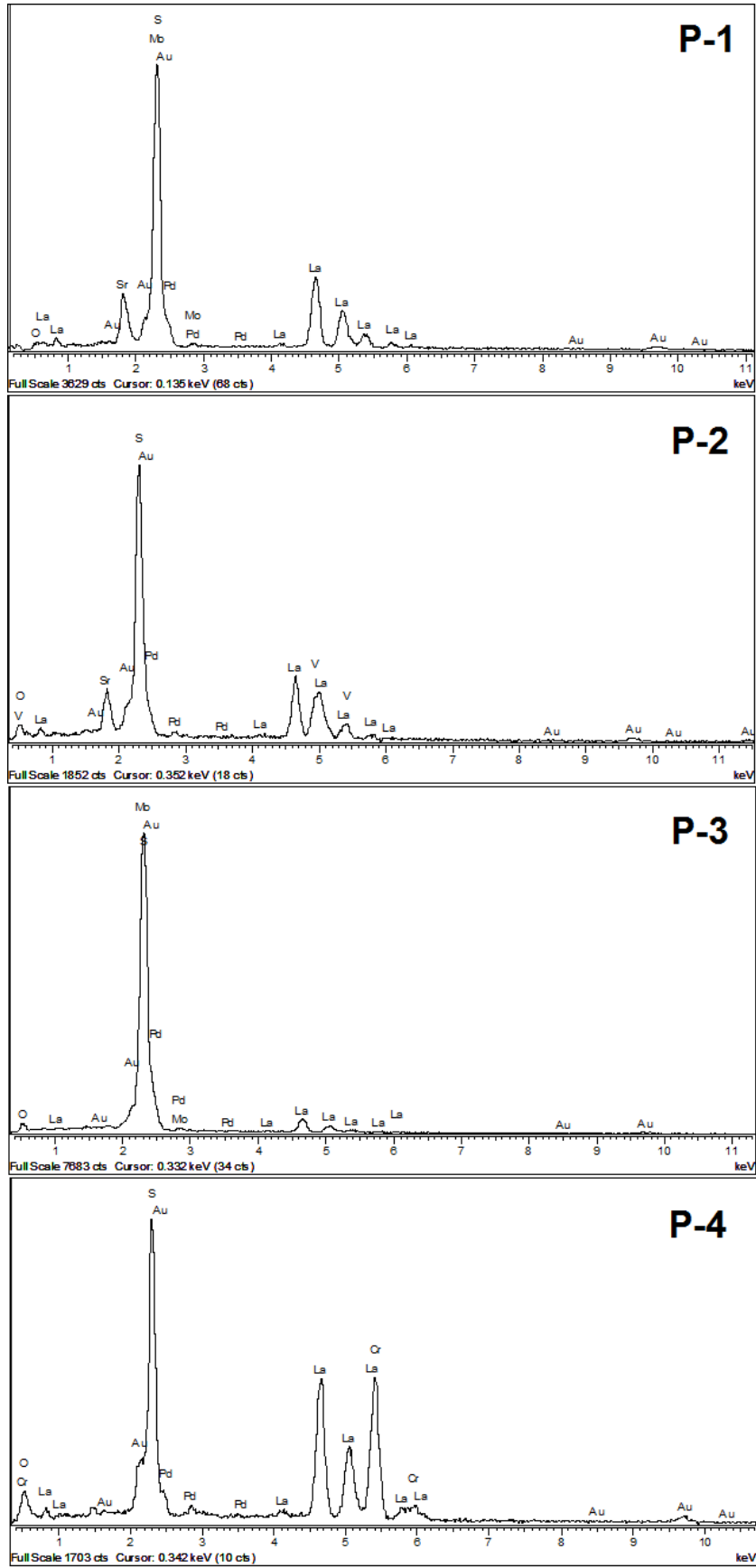
Katalizör	O	S	Cr	Mo	V	Sr	La	Toplam
P-1	13.02	57.67	-	3.48	-	8.34	17.49	100
P-2	25.88	46.68	-	-	8.4	6.24	12.8	100
P-3	14.4	52.5	-	17.45	-	-	15.6	100
P-4	15.28	40.83	21.21	-	-	-	22.69	100

Analiz sonuçlarına göre, katalizörlerin yapısına önemli miktarlarda kükürt dahil olduğu tespit edilmiştir. Kükürt atomları kısmi olarak, perovskit kafes yapısındaki oksijen atomlarının yerini almıştır. Oksijen atomu, P-1 katalizöründe ~ % 71 iken, reaksiyonda kullanıldıktan sonra % 13'e gerilemiş, kükürt yapının % 57.7'sini oluşturmuştur.

P-2 katalizöründe kullanılmadan önce oksijen içeriği % 56.3 iken, reaksiyondan sonra % 26 olarak ölçülmüş ve kükürt içeriği % 46.7 olarak tespit edilmiştir.

P-3'ün yapısındaki oksijen içeriği kullanımla birlikte % 64'ten % 14'e düşmüş, kükürt miktarı katalizörün % 52.5'lik kısmını oluşturmuştur.

P-4 katalizöründeki O içeriği ~ % 60 civarında iken, reaksiyonda kullanılmasından sonra % 15.3'e gerilemiş, kükürt ise % 41 olarak tespit edilmiştir. Katalizör yüzeylerinde yapılan EDS analizlerinin spektrumları Şekil 5.89'da verilmektedir.



Şekil 5. 89 Kullanılmış katalizörlerin EDS spektrumları

### 5.3 Katalitik Termal Dekompozisyon Sonuçları

Hidrojen sülfür'ün katalitik termal dekompozisyon deneyleri, 21 adedi perovskit tip oksit ve 1 adedi metal oksit olmak üzere toplam 22 adet katalizör ile gerçekleştirilmiştir. Yürütülen deneylerde farklı kompozisyonlardaki perovskit katalizörlerin, H<sub>2</sub>S'in hidrojene dönüşümü açısından katalitik etkileri incelenmiştir. Tüm katalizörler aynı şartlar altında test edilmiş olup, reaksiyon üzerine tesir edebilecek parametrelerin birbirlerine yakın olması amaçlanmıştır. Termal dekompozisyon deneylerinde katalitik aktivite testi yapılan perovskitler öncelikle dört farklı şekilde kategorilerine ayrılabilir (Çizelge 5.31).

Çizelge 5. 31 Sentezlenen ve aktiviteleri test edilen perovskit tip oksitler

Kategori	Perovskit Yapı	Açıklama
1	ABO <sub>3</sub>	A ve B bölgeleri için birer adet metal olmak üzere iki bileşenli yapı
2	A' <sub>x</sub> A'' <sub>(1-x)</sub> BO <sub>3</sub>	A bölgesi için iki metal, B bölgesi için bir metal olmak üzere üç bileşenli yapı
3	AB' <sub>x</sub> B'' <sub>(1-x)</sub> O <sub>3</sub>	B bölgesi için iki metal, A bölgesi için bir metal olmak üzere üç bileşenli yapı
4	A <sub>x</sub> 'A <sub>(1-x)</sub> ''B <sub>y</sub> 'B <sub>(1-y)</sub> ''O <sub>3</sub>	A ve B bölgeleri için iki adet metal olmak üzere dört bileşenli yapı

A ve B bölgeleri için seçilen metaller (geçiş metali, toprak alkali metal, nadir toprak metali) Çizelge 5.32'de verilmektedir.

Çizelge 5. 32 Perovskit yapısını oluşturmak için seçilen metaller

	<b>Metaller</b>
A Bölgesi	Lantan, Stronsiyum
B Bölgesi	Stronsiyum, Molibden, Vanadyum, Krom, Kobalt, Bakır, Seryum

Katalitik aktivitelerin değerlendirilmesi için oluşturulan başka bir gruplandırma ise, seçilen metalin farklı perovskit yapılarında yer almasıyla veya aynı perovskit yapısına farklı metallerin ilave edilmesiyle katalitik aktiviteye etkisinin nasıl değişeceğini bulmak için yapılmıştır. Böyle bir değerlendirmenin yapılabilmesi amacıyla perovskit katalizörler 6 adet alt gruba ayrılmıştır (Çizelge 5.33).

Çizelge 5. 33 Performans değerlendirme alt grupları

<b>Grup</b>	<b>Perovskit Katalizörler</b>
1	LaSrO <sub>3</sub> , LaMoO <sub>3</sub> , LaVO <sub>3</sub> , LaCrO <sub>3</sub> , LaCoO <sub>3</sub> , LaCuO <sub>3</sub> , LaCeO <sub>3</sub>
2	LaSrO <sub>3</sub> , LaCrO <sub>3</sub> , SrCrO <sub>3</sub> , SrMoO <sub>3</sub> , SrVO <sub>3</sub>
3	SrMoO <sub>3</sub> , SrVO <sub>3</sub> , SrCrO <sub>3</sub> , LaMoO <sub>3</sub> , LaVO <sub>3</sub> , LaCrO <sub>3</sub> , LSM-100-50-50, LSV-100-50-50, LSCr
4	LSM-25-75-100, LSM-100-25-75, LSM-100-50-50, LSV-100-50-50, LSV-25-75-100
5	LSCrC-50-50, LSCrM-50-50, LSCrV-50-50
6	LSCr, LSCrC-50-50, LSCrC-75-25, LSCrC-25-75

### 5.3.1 Katalizörlerin Genel Performans Değerlendirmesi

Hidrojen sülfür'ün termal dekompozisyonu reaksiyonunda katalizör olarak kullanılan tüm perovskit tip oksitler 1000°C ve altında test edilmişlerdir. Yapılan tüm katalizör

performans testlerinde, 650°C ve altındaki sıcaklıklarda H<sub>2</sub>S dönüşümlerinin ihmal edilebilecek kadar düşük olduğu, buna karşın 950°C’de katalizöre bağlı olarak % 30 ile % 36 arasında dönüşümler elde edilmiştir. Sıcaklığın artırılmasıyla H<sub>2</sub>S dönüşüm değerleri birbirlerine yaklaşılmaya başlamaktadır. Katalizörlü (Ör: LSCrC-25-75) ve katalizörsüz termal dekompozisyon reaksiyonlarında elde edilen denge dönüşüm değerleri oranlandığında katalizör kullanımının etkili olduğu sıcaklıklar ( $\leq 850^\circ\text{C}$ ) görülmektedir (Çizelge 5.34).

Çizelge 5. 34 Hidrojen sülfür’ün katalitik ve katalizörsüz termal dekompozisyonu (%)

Sıcaklık (°C)	800	850	900	950	1000
Katalizörsüz	0.6	1.4	5.5	22.4	39.7
LSCrC-25-75	19.3	24	31	36.3	40
Oran	32	17	5.6	1.6	1

Farklı içerikte ve kompozisyonlarda olan perovskit katalizörlerin aynı sıcaklıkta farklı performanslar verdiği saptanmıştır, dolayısıyla katalizörlerin performans sıralamaları, çalışılan her reaksiyon sıcaklığı için farklı olmaktadır.

### 5.3.1.1 Birinci Grup Katalizörlerin Performans Değerlendirmesi

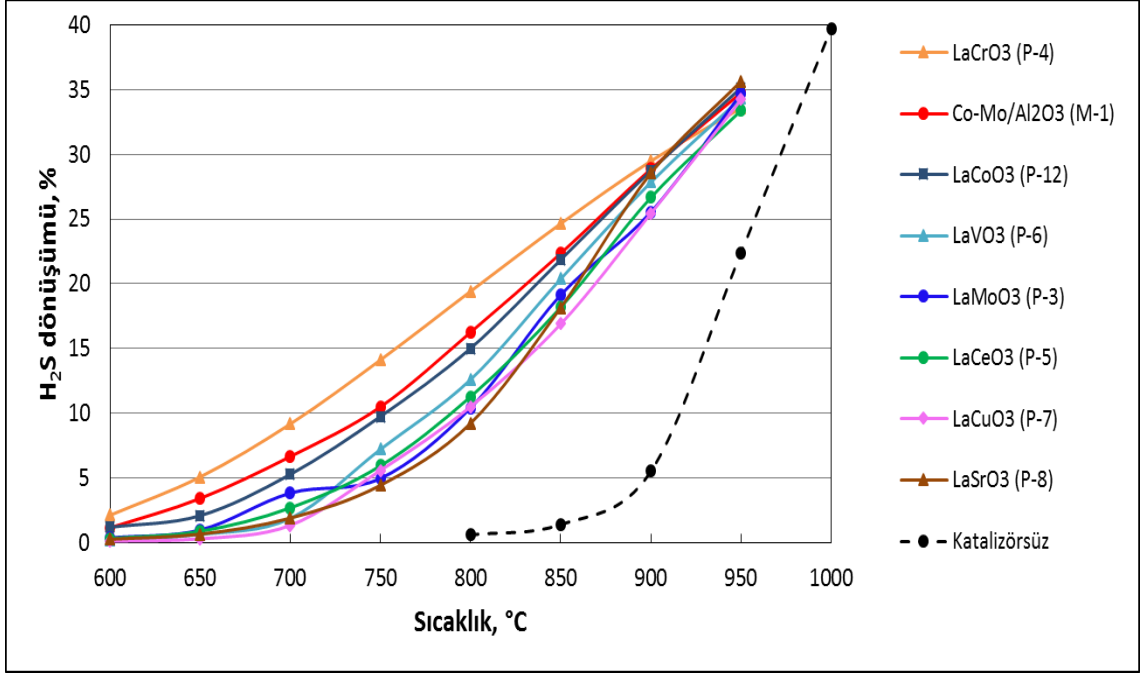
Birinci gruptaki katalizörlerde perovskit kristal yapısındaki A bölgesi için La’ın sabit tutulması şartıyla ve B bölgesi için farklı metallerin (Mo, Cu, Ce, Sr, V, Cr, Co) tercih edilmesiyle, H<sub>2</sub>S’in termal dekompozisyon reaksiyonlarında dönüşüme yapacakları etkiler incelenmiştir.

Sıcaklık-dönüşüm eğrilerinden görüldüğü üzere, LaCrO<sub>3</sub> 900°C’ye kadar olan reaksiyon sıcaklıklarında diğer katalizörlerden çok daha iyi performans göstermekte iken 950°C’deki performansı diğer katalizörlerden bir miktar geride kalmaktadır. Fakat 850°C’den sonra LaSrO<sub>3</sub>’in aktivitesi diğerlerine göre artmakta ve 950°C’de en yüksek

dönüşüm veren katalizör olmaktadır (Şekil 5.90). En yüksek yüzey alanına sahip olan  $\text{LaSrO}_3$ 'ün aktivitesindeki bu artış yüksek yüzey alanına bağlı olabilir. Krom ve kobalt katkılarının etkisi ele alındığında  $\text{LaCrO}_3$ , 600-900°C aralığında  $\text{LaCoO}_3$ 'ten daha iyi sonuçlar vermektedir ve performansları arasındaki farklar (% olarak) 600°C'den 900°C'ye kadar sırasıyla; % 44, 59, 42.6, 31, 22.7, 11.3 ve 2.51'dir. Fakat sıcaklığın 950°C'ye arttırılmasıyla  $\text{LaCoO}_3$  ile elde edilen dönüşüm % 4.46'lık bir farkla  $\text{LaCrO}_3$ 'den daha yüksektir.

Perovskit yapısında B bölgesi için seçilen metallerin katalitik aktiviteye etkileri bakımından karşılaştırmaları 750°C'de,  $\text{Cr}>\text{Co}>\text{V}>\text{Ce}>\text{Cu}>\text{Mo}>\text{Sr}$  ve 950°C'de,  $\text{Sr}>\text{Co}>\text{Mo}>\text{V}>\text{Cu}>\text{Cr}>\text{Ce}$  olarak bulunmuştur. Ayrıca perovskitlerle karşılaştırılması bakımından  $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$  katalizörünün performans sonuçları Şekil 5.90'da verilmektedir. En yüksek dönüşümleri veren  $\text{LaCrO}_3$ 'ün gerisinde kalan  $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ , diğer perovskitlerden daha iyi sonuçlar vermiştir. Kobalt ve molibden'in perovskit oksit ve metal oksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  ile desteklenmiş) yapısında yer almasıyla katalitik aktiviteleri değişmektedir. Aynı metalin perovskit yapısında ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  destekli metal oksit yapısında yer almasıyla elde edilen dönüşümler incelendiğinde;  $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$  dönüşümleri  $\text{LaCoO}_3$ 'den 650°C'de % 39, 700°C'de ise % 21 fazladır. Ayrıca  $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$  ile sağlanan dönüşümler  $\text{LaMoO}_3$ 'den 650°C, 700°C ve 750°C sırasıyla % 71.8, % 42.5 ve 52.77 fazladır. Kobalt ve molibden, perovskit oksit yapısında iken elde edilen dönüşümler daha düşüktür. Performanslardaki bu azalma özellikle Mo içeren perovskit oksit'te daha belirgin olarak görülmektedir. Bu farkın olası nedenlerinden biri,  $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ 'nın yüzey alanının  $\text{LaCoO}_3$  ve  $\text{LaMoO}_3$ 'dan daha yüksek olması ve ayrıca metal oksit yapısındaki Co ve Mo'nin ikili etkileşimi ile oluşan sinerjistik etki ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'nin katalitik katkısı olabilir.





Şekil 5. 90 Birinci grup perovskitlere ait dönüşüm-sıcaklık eğrileri

### 5.3.1.2 İkinci Grup Katalizörlerin Performans Değerlendirmesi

İkinci grupta yer alan katalizörlerden  $\text{LaSrO}_3$ ,  $\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{SrCrO}_3$ ,  $\text{SrMoO}_3$  ve  $\text{SrVO}_3$ 'in birbirleri arasında yapılan karşılaştırmaları ile, La'nın perovskit yapıya ilave edilmesinin katalitik performansa etkisi saptanmıştır. Şekil 5.91'de görülen sıcaklık-dönüşüm eğrilerinden yararlanarak yapılan inceleme sonucunda elde edilen bulgular şöyledir:

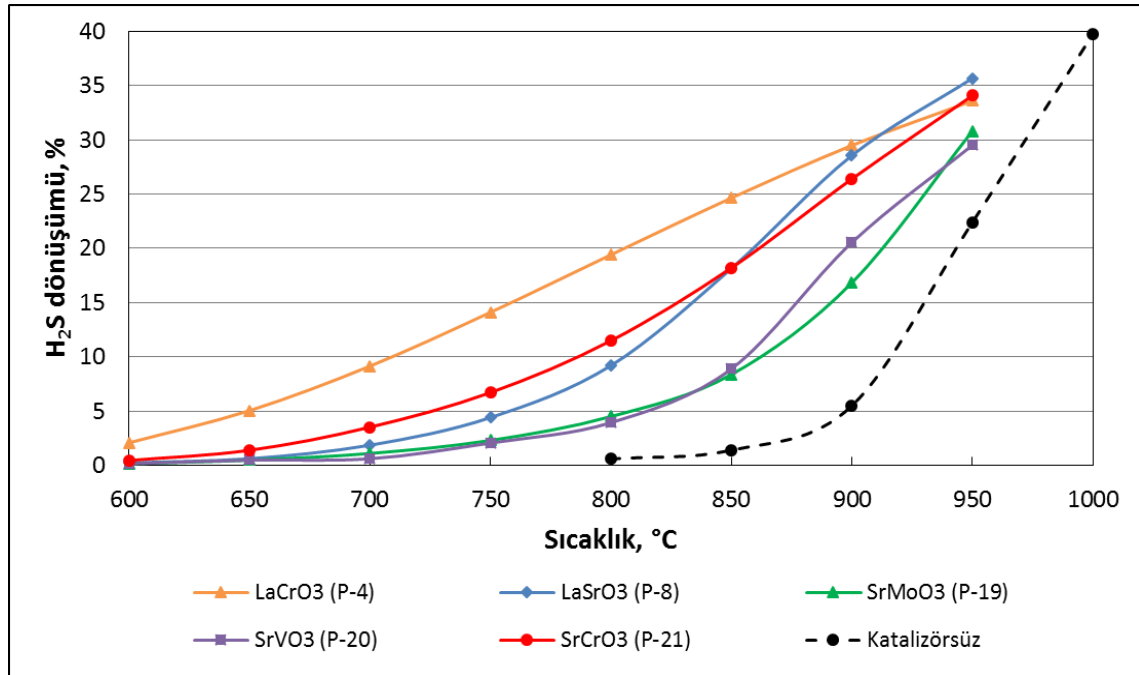
850°C'ye kadar etkinlik sıralaması:  $\text{Cr} > \text{La} > \text{Sr}$

850°C'de etkinlik sıralaması:  $\text{Cr} = \text{La} > \text{Sr}$

950°C'de etkinlik sıralaması:  $\text{Sr} > \text{La} > \text{Cr}$

Sıcaklık aralığı olarak 600-950°C incelendiğinde, La'nın Mo ve V'e göre etkinliği;  $\text{La} > \text{Mo}$  ve  $\text{La} > \text{V}$  olmaktadır. Ayrıca sıcaklığın artırılmasıyla Cr'un etkinliğinin azaldığı, fakat Sr'un etkinliğinin de arttığı da açıkça görülmektedir.  $\text{LaCrO}_3$  ve  $\text{LaSrO}_3$  ile elde edilen dönüşümler arasındaki fark, 600-900°C arasında % 88'den % 3'e kadar azalmaktadır, fakat 850°C'den (% 26.33) 900°C'ye (% 3.15) geçişte farktaki ani değişim dikkat çekmektedir.  $\text{LaSrO}_3$ 'in katalitik aktivitesinin tırmanışa geçtiği dönüm noktası 850°C olarak gösterilebilir. Sıcaklık 950°C'ye kadar arttırıldığında ise,  $\text{LaSrO}_3$ , % 5.8, % 4.5, %

13.6 ve % 17.3'lük bir farkla sırasıyla  $\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{SrCrO}_3$ ,  $\text{SrMoO}_3$  ve  $\text{SrVO}_3$ 'e göre daha yüksek dönüşüm vermektedir.



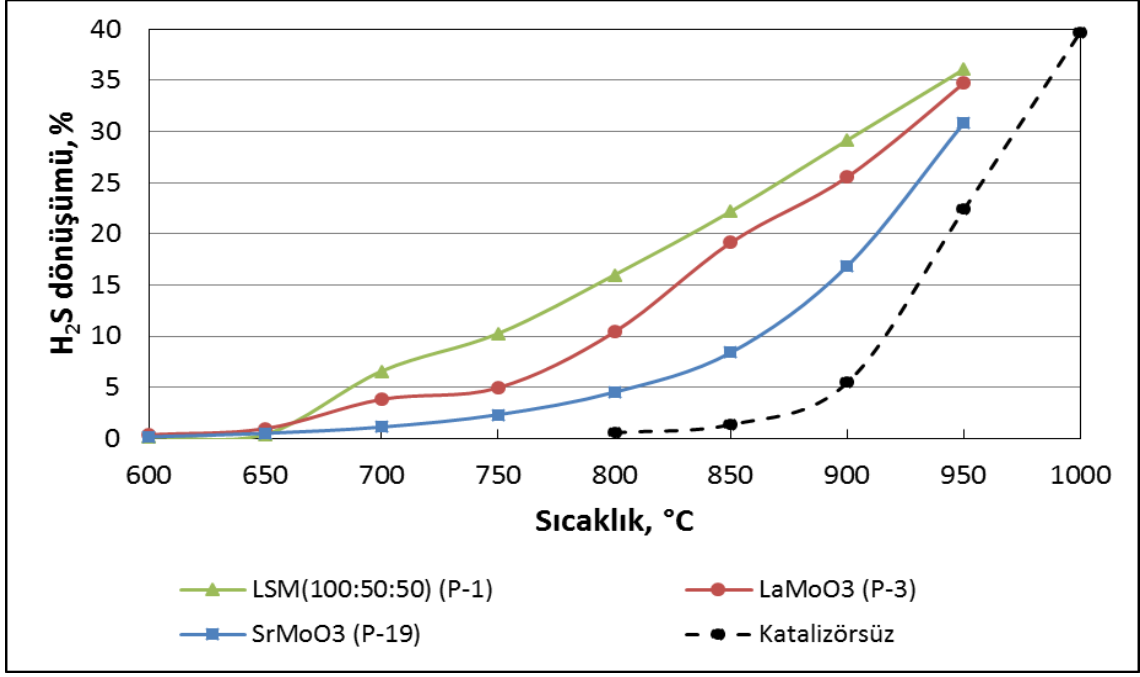
Şekil 5. 91 İkinci grup perovskitlere ait dönüşüm-sıcaklık eğrileri

### 5.3.1.3 Üçüncü Grup Katalizörlerin Performans Değerlendirmesi

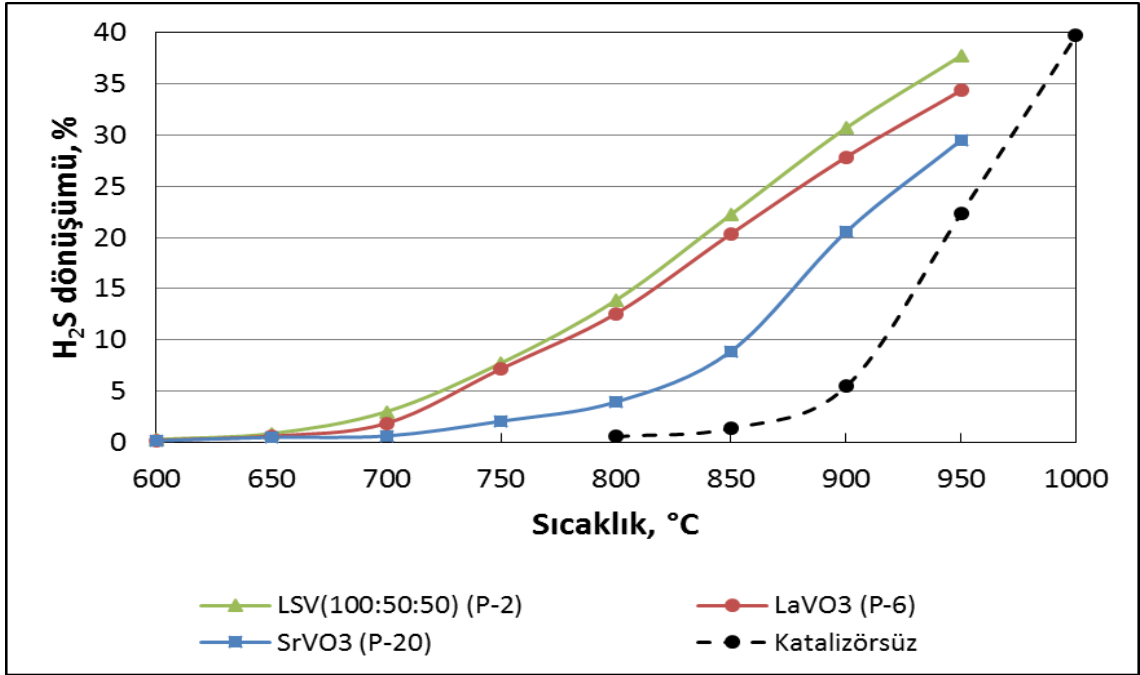
Üçüncü grupta yer alan katalizörlerden  $\text{SrMoO}_3$ ,  $\text{SrVO}_3$  ve  $\text{SrCrO}_3$  yapılarına La ilave edilmesiyle elde edilen LSM(100:50:50), LSV(100:50:50) ve LSCr ile yapılan aktivite testlerinin sıcaklık-dönüşüm eğrileri verilmektedir (Şekil 5.92- 5.94).

Molibden ve vanadyum ihtiva eden perovskitlerde, çalışılan tüm sıcaklıklarda, La içeren yapıların performanslarının daha yüksek olduğu görülmektedir. Aktivite sıralamaları; LSM(100:50:50) >  $\text{LaMoO}_3$  >  $\text{SrMoO}_3$  ve LSV(100:50:50) >  $\text{LaVO}_3$  >  $\text{SrVO}_3$  olarak benzerlik göstermekte ve sıcaklığın 950°C'ye arttırılması durumunda dahi aralarındaki farklar kapanmamaktadır.

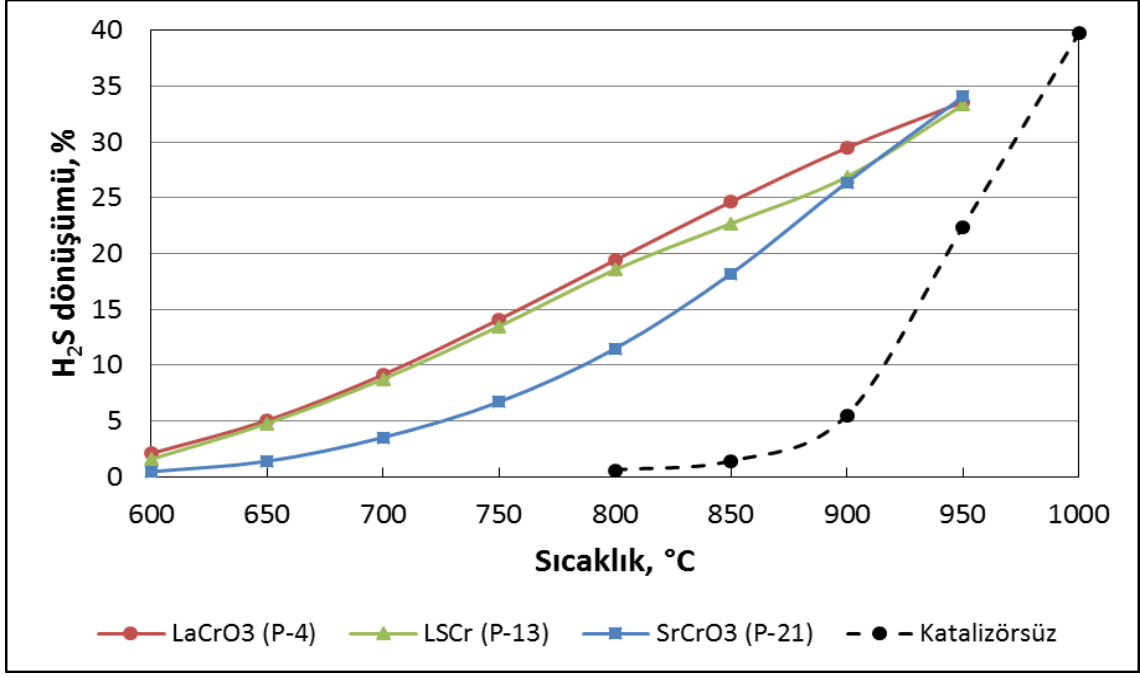
Fakat krom ihtiva eden perovskitlerde aynı durum söz konusu değildir. Aktivite sıralaması 950°C'nin altındaki sıcaklıklarda;  $\text{LaCrO}_3$  > LSCr >  $\text{SrCrO}_3$  olmaktadır ve sıcaklığın 950°C'ye yükseltilmesiyle performansların birbirlerine yaklaştığı görülmektedir. Çok az miktarda Sr ilavesi  $\text{LaCrO}_3$ 'ün performansını olumsuz etkilemiştir.



Şekil 5. 92 Üçüncü grup perovskitlere (Mo içeren) ait dönüşüm-sıcaklık eğrileri



Şekil 5. 93 Üçüncü grup perovskitlere (V içeren) ait dönüşüm-sıcaklık eğrileri



Şekil 5. 94 Üçüncü grup perovskitlere (Cr içeren) ait dönüşüm-sıcaklık eğrileri

#### 5.3.1.4 Dördüncü Grup Katalizörlerin Performans Değerlendirmesi

Dördüncü grup katalizörlerde La, Sr, Mo ve V içeren üç bileşenli perovskitlerin farklı kompozisyonlar ve dolayısıyla Sr için farklı opsiyonların (A-bölgesi veya B-bölgesi) değerlendirilmesiyle katalitik aktivite üzerinde olabilecek muhtemel etkileri incelenmiştir. Perovskit yapısındaki stronsiyumun farklı bölgeler için değerlendirilmesi Çizelge 5.35’de verilmektedir. İncelenen katalizörler, Mo içeren perovskitler için; LSM(100:50:50), LSM(100:25:75), LSM(25:75:100), V içeren perovskitler için; LSV(100:50:50), LSV(25:75:100) olmak üzere 5 adettir.

Çizelge 5. 35 Perovskit yapısında stronsiyumun farklı bölgeler için değerlendirilmesi

A	B
LSM(25:75:100)	LSM(100:50:50)
LSV(25:75:100)	LSM(100:25:75)
	LSV(100:50:50)

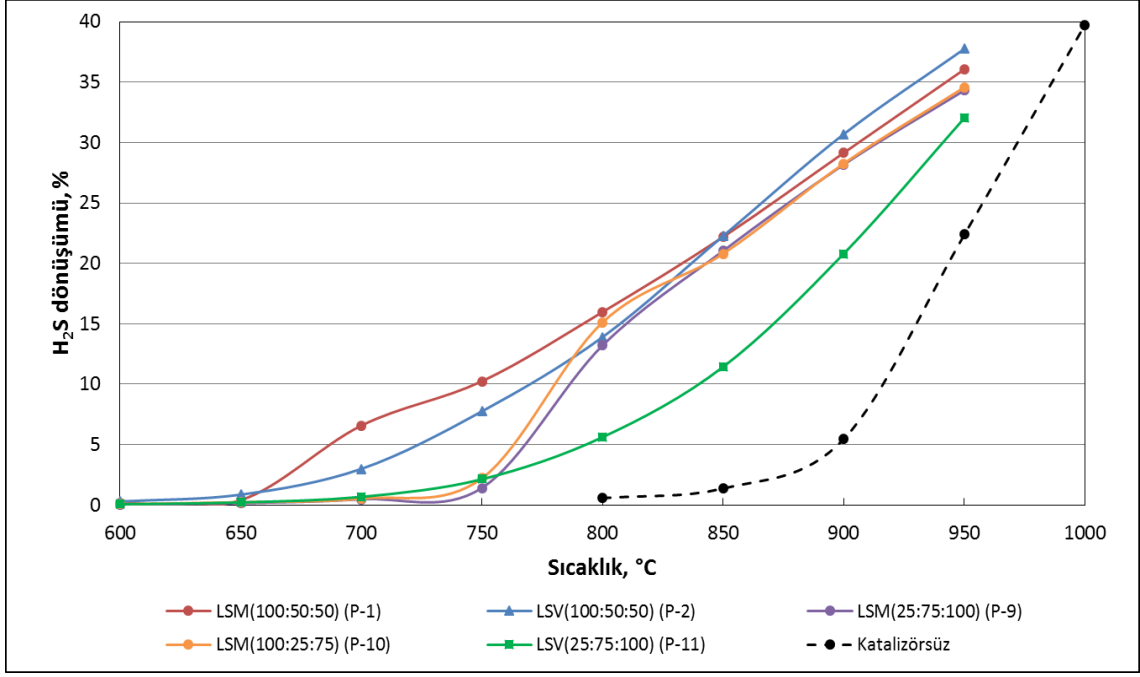
Genel olarak, stronsiyumun B-bölgesi elementi olarak tercih edildiği perovskitler ile daha iyi sonuçlar alındığı görülmektedir (Şekil 5.95). Farklı reaksiyon sıcaklıklarında LSM(100:50:50) ve LSM(25:75:100) ile sağlanan dönüşümlerin oranları 700°C, 750°C, 800°C ve 950°C'de sırasıyla, ~14, 7.2, 1.2 ve 1.05'dir. Stronsiyumun B-bölgesi elementi olarak seçilmesiyle katalitik aktivitelerdeki artışın 800°C'nin altındaki sıcaklıklarda oldukça belirgin olduğu saptanmıştır.

Ayrıca stronsiyumun B-bölgesi olarak seçildiği perovskitlerde Sr:Mo oranının değiştirilmesi ile katalitik performanslarda değişimler gözlemlenmiştir. Farklı Sr:Mo (0.3 ve 1) oranlarına sahip LSM(100:50:50) ve LSM(100:25:75) katalizörleri karşılaştırıldığında, 700°C-750°C arasında Sr:Mo=1 oranındaki katalizör, diğerinden (Sr:Mo=0.3) daha yüksek dönüşümler vermekte, 700°C ve 750°C'de elde edilen dönüşümlerin oranları 12.2 ve 4.6 iken 950°C'de ise 1.04 olmaktadır.

Stronsiyumun B-bölgesi elementi olarak seçilmesi ile daha yüksek dönüşümler sağlanmasıyla beraber daha yüksek Sr:Mo oranına sahip olan perovskit ile sağlanan dönüşümler de daha fazladır. Dönüşümler arasındaki önemli farklar genellikle 800°C'nin altındaki sıcaklıklarda kendini belli etmektedir.

Vanadyum içeren perovskitlerde ise stronsiyumun B-bölgesi olarak seçildiği LSV(100:50:50), A-bölgesi olarak seçilen LSV(25:75:100)'e göre daha iyi aktivite göstermektedir. Dönüşümler arasındaki oranlar 700°C, 750°C ve 900°C için sırasıyla 4.4, 3.6 ve 1.47'dir, 950°C'de ise LSV(100:50:50) ile sağlanan dönüşüm % 37.7 iken LSV(25:75:100) ile elde edilen dönüşüm % 32'dir.

Katalizörlerin performansları spesifik yüzey alanları açısından değerlendirildiğinde en yüksek yüzey alanına sahip iki katalizör olan LSV(100:50:50) ve LSM(100:50:50)'nin yüzey alanları sırasıyla 4.8 ve 4.1 m<sup>2</sup>/g'dir ve neredeyse tüm sıcaklıklarda en iyi performansı göstermektedirler. Daha düşük ve birbirlerine yakın yüzey alanlarına sahip olan LSM(100:25:75) ve LSM(25:75:100)'nin performansları da benzer davranışlar göstermektedir. Perovskitler içerisinde en düşük yüzey alanına sahip olan LSV(25:75:100)'nin ise aktivitesi en düşüktür. Dolayısıyla yüzey alanları azaldıkça katalitik aktiviteler de benzer şekilde azalmaktadır.



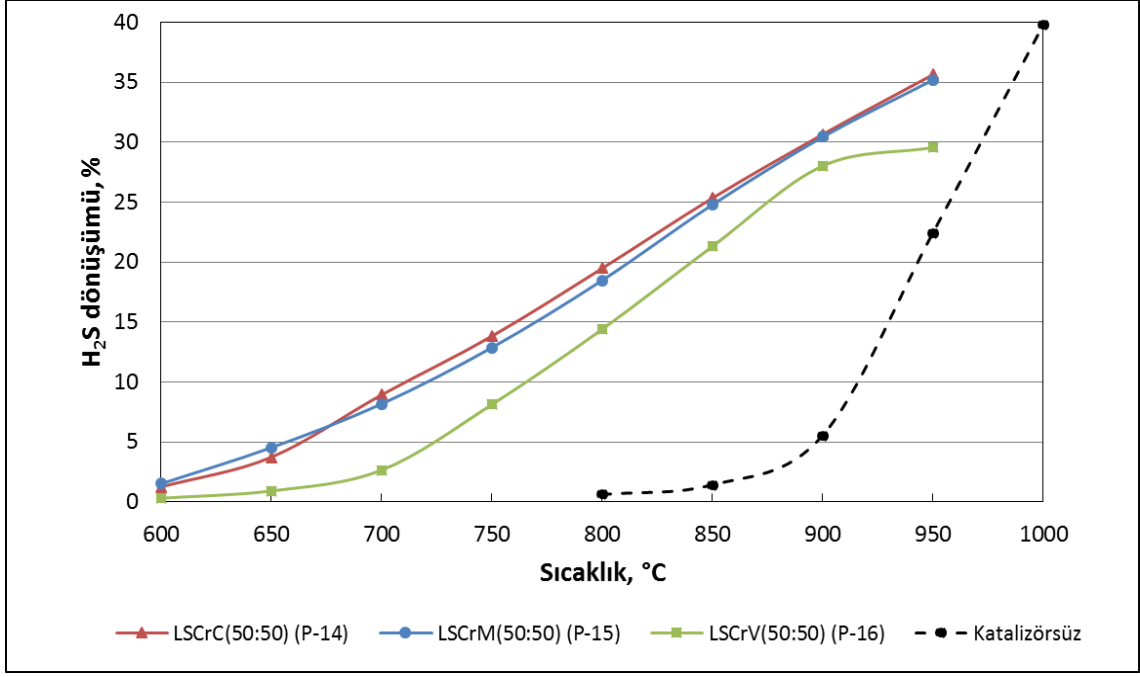
Şekil 5. 95 Dördüncü grup perovskitlere ait dönüşüm-sıcaklık eğrileri

### 5.3.1.5 Beşinci Grup Katalizörlerin Performans Değerlendirmesi

Beşinci grupta yer alan katalizörlerden LSCrM(50:50), LSCrV(50:50) ve LSCrC(50:50) arasında yapılan karşılaştırmalar ile, perovskit yapısında B bölgesine 1:1 oranında Cr-Mo, Cr-V ve Cr-Co ilave edilmesinin, katalitik performansa etkisi araştırılmıştır. Şekil 5.96'da görülen sıcaklık-dönüşüm eğrilerinden yararlanarak yapılan inceleme sonucunda elde edilen bulgular şöyledir:

Reaksiyon sıcaklığı 700°C ile 850°C arasında LSCrC(50:50) > LSCrM(50:50)'dir ve 850°C ile 950°C arasında ise birbirlerine çok yakın dönüşümler verdiği görülmektedir. LSCrC(50:50) ve LSCrM(50:50) ile elde edilen H<sub>2</sub>S dönüşümleri arasındaki en büyük fark 700°C'de % 8.5'dir. Öte yandan LSCrC(50:50) ile LSCrV(50:50) arasındaki en büyük fark 650°C'de % 80'dir, ayrıca 950°C'de bu iki katalizör arasındaki fark % 17'ye kadar düşmüştür.

Spesifik yüzey alanları ve genel aktivitelerine göre sıralamaları; LSCrC(50:50) > LSCrM(50:50) > LSCrV(50:50)'dir. Yüzey alanları arasında çok büyük farklar olmamasına rağmen vanadyum içeren katalizör diğerlerinin oldukça gerisinde kalmıştır.



Şekil 5. 96 Beşinci grup perovskitlere ait dönüşüm-sıcaklık eğrileri

Perovskit yapıya ilave edilen Mo, V ve Co'nun katalitik aktiviteye tesiri bakımından karşılaştırması;  $Co > Mo > V$  (700-950°C) olarak gösterilebilir.

### 5.3.1.6 Altıncı Grup Katalizörlerin Performans Değerlendirmesi

Altıncı grupta yer alan katalizörlerden LSCr, LSCrC(75:25), LSCrC(50:50) ve LSCrC(25:75) arasında yapılan karşılaştırmalar ile, perovskit yapısında  $(A_x'A_{(1-x)}''B_y'B_{(1-y)}''O_3)$  B bölgesine farklı kompozisyonlarda Cr ve Co ilave edilmesinin (Cr; y: 1, 0.75, 0.5, 0.25 ve Co; 1-y: 0, 0.25, 0.5, 0.75) katalitik performansa etkisi incelenmiştir. Şekil 5.97'de görülen sıcaklık-dönüşüm eğrilerinden yararlanarak yapılan inceleme sonucunda elde edilen bulgular şöyledir:

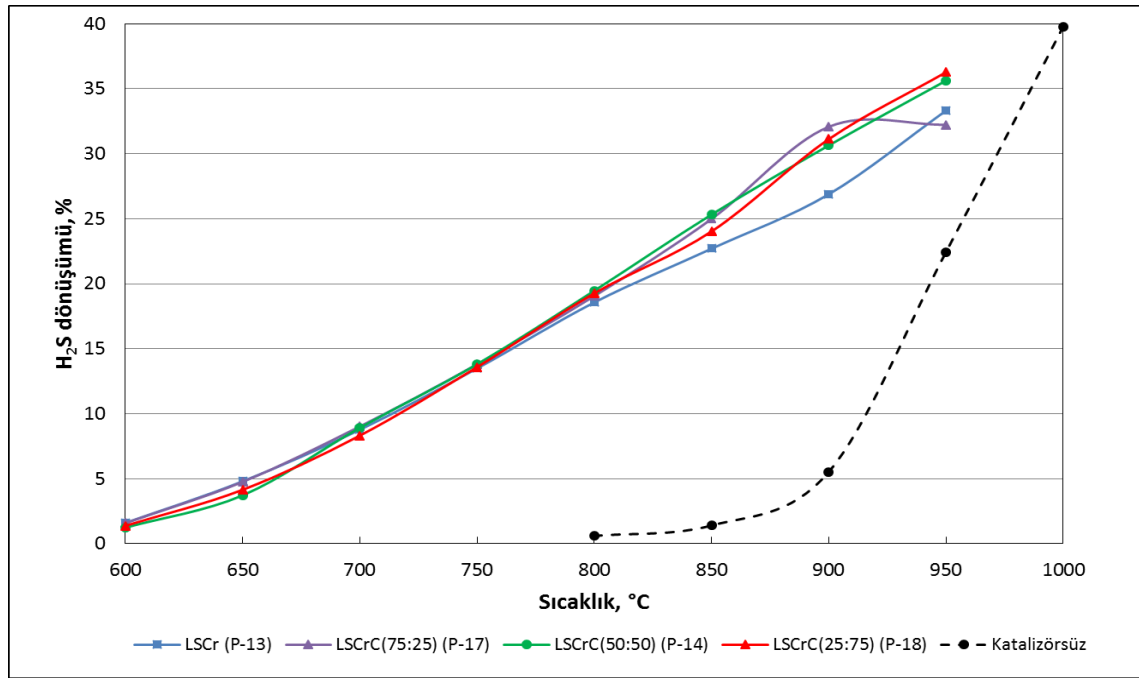
Tüm katalizörler 750°C'de benzer performans göstermekte iken, katalizörler arasındaki önemli farklar 650°C'de ve 800°C'den sonra ortaya çıkmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı 650°C iken en iyi dönüşüm veren katalizör LSCr'dir ve LSCrC(50:50)'ye göre % 22.5 daha iyi performans göstermiştir. Sıcaklığın artırılmasıyla LSCr performansı diğerlerinin gerisinde kalmakta ve 900°C'de LSCrC(75:25)'e göre % 16 daha azdır.

LSCrC(50:50) 650°C'de en düşük performansı gösterirken sıcaklık arttırıldıkça aktivitesi diğerlerine göre artmaktadır.

LSCrC(75:25), 900°C'de en iyi performans gösteren katalizör iken 950°C'de tüm katalizörlerin gerisinde kalmaktadır.

Tüm katalizörler arasında en yüksek dönüşüm LSCrC(25:75) ile 950°C'de % 36.3 olarak kaydedilmiştir. Ayrıca LSCrC(50:50) % 35.63'lik dönüşümle LSCrC(25:75)'ye yakın bir sonuç vermektedir.

LSCr'e Co ilave edilmesi performansı arttırmaktadır, bu artış 800°C'den sonra daha belirgin hale gelmektedir. Krom'un azaltılmasına paralel olarak Co'ın arttırılmasıyla, 950°C'de Cr'dan kaynaklanan performans düşüşü önlenmiştir. Hidrojen sülfür'ün termal dekompozisyon reaksiyonunda kullanılmak üzere farklı kompozisyonlarda Cr, Co ihtiva eden perovskitler arasında en uygun oran Cr : Co : 0.33 olarak bulunmuştur.



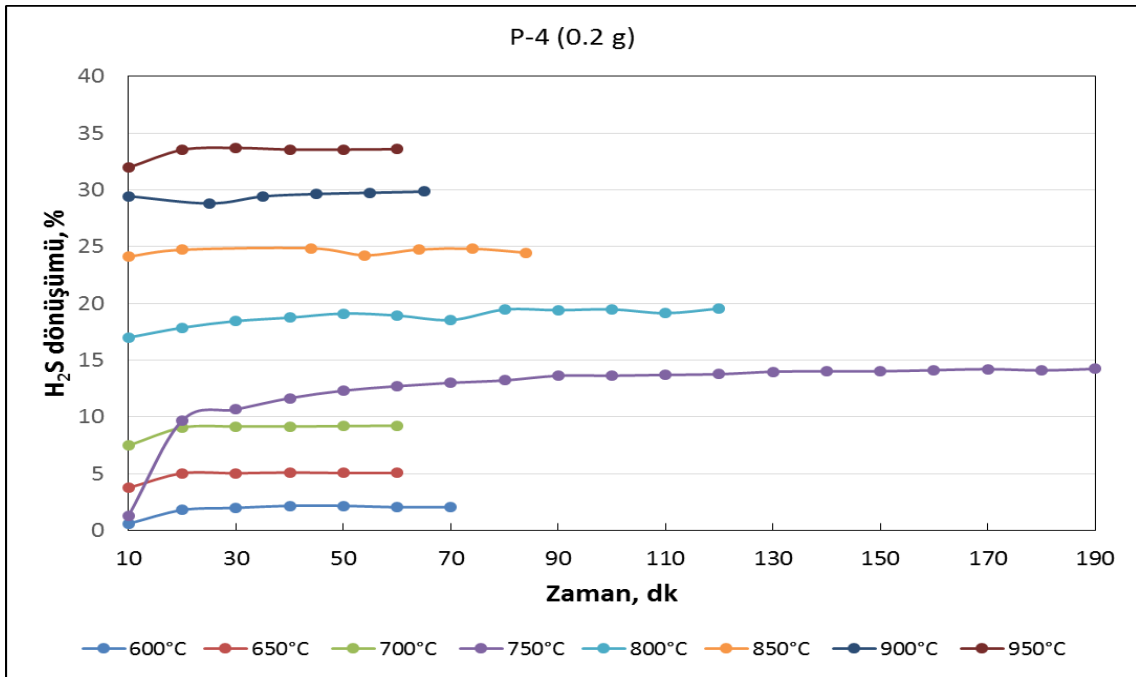
Şekil 5. 97 Altıncı grup perovskitlere ait dönüşüm-sıcaklık eğrileri

### 5.3.1.7 Denge Dönüşümlerine Erişim Süreleri

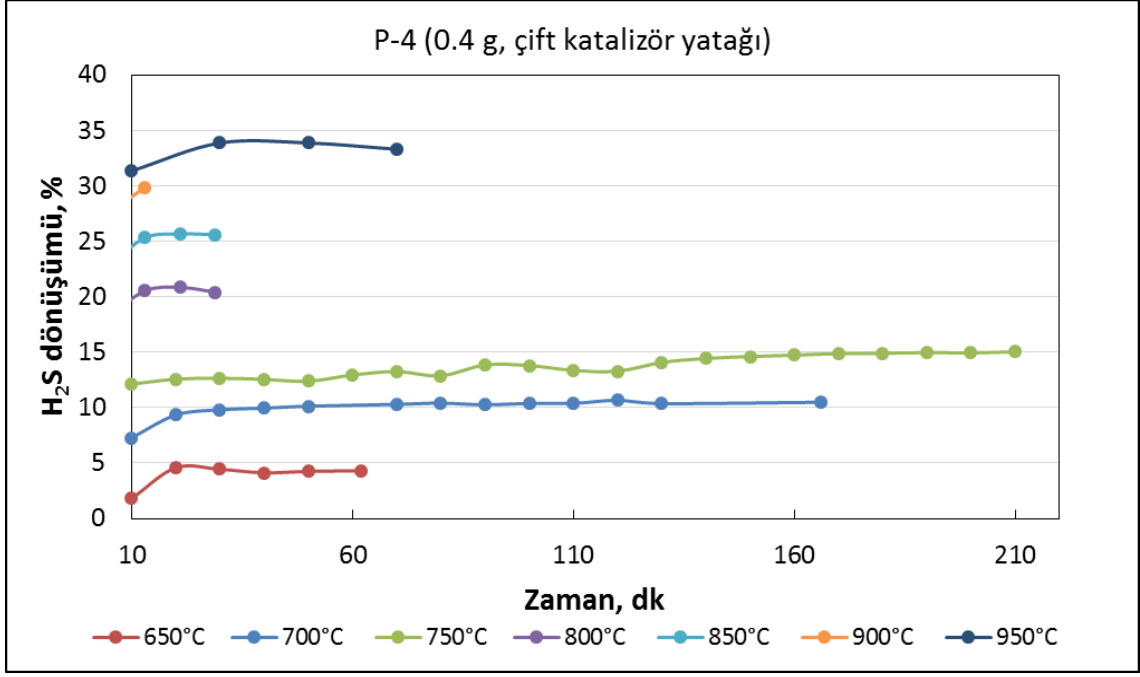
Performans testi yapılan tüm katalizörler ile elde edilen en yüksek H<sub>2</sub>S dönüşümleri, çalışılan şartlar altında elde edilmiş olan denge dönüşümleridir. Denge dönüşümlerine erişme süresi sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Genel olarak 1000°C ve daha yüksek



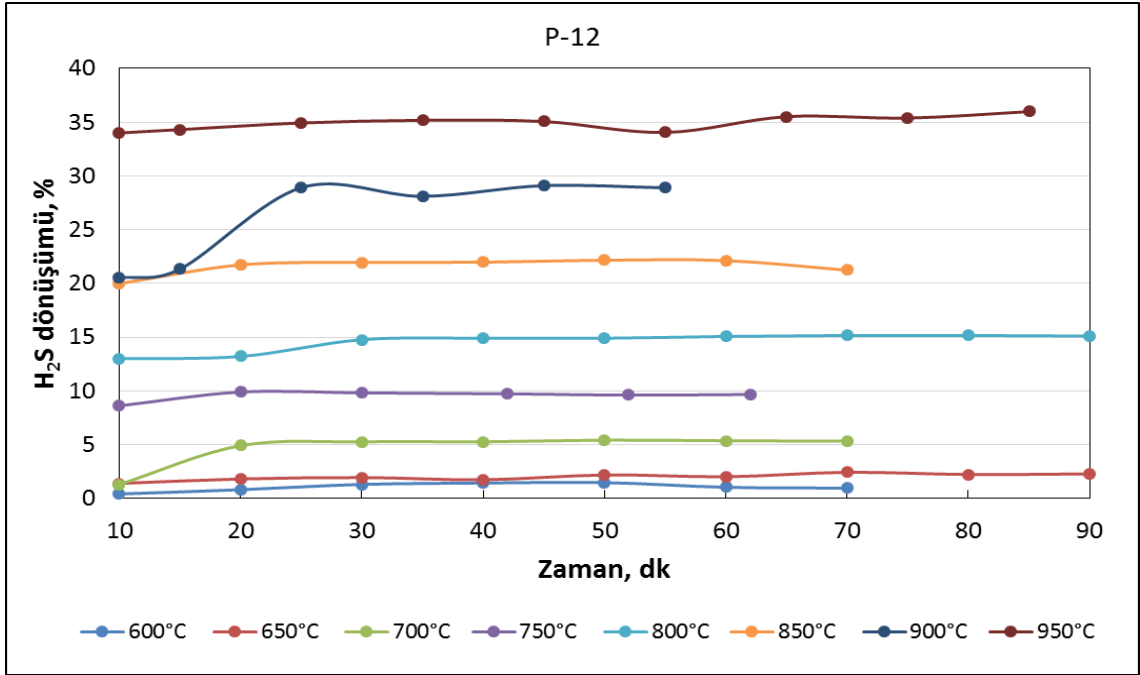
sıcaklıklarda dengeye erişme süresi çok kısadır [46]. Reaksiyon sıcaklığı < 750°C olması durumunda denge dönüşümlerine erişme süreleri artmaktadır. Gaz kromatografisi cihazı ile yapılan analizler genellikle 10 dk aralıklarla yapıldığı için saniye mertebelerinde gerçekleşen reaksiyonların takibini yapmak mümkün olmamaktadır. Buna rağmen daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda tespit edilen dönüşümlerin zamana karşı izlenebilmesi mümkündür. En iyi performans gösteren katalizörlerin denge dönüşümlerinin zamana karşı oluşturulmuş eğrileri Şekil 5.98'den Şekil 5.101'e kadar verilmektedir. Katalizörlerin H<sub>2</sub>S gazına maruz kalma süreleri P-4 (0.2 g), P-4 (0.4 g), P-12 ve P-18 için sırasıyla 17.5, 14.5, 10 ve 12.3 saat'tir. Dönüşüm-zaman eğrilerinden görüldüğü üzere erişilen denge dönüşümleri stabildir ve çalışılan süreler içerisinde katalizör aktivitesinde önemli bir azalma görülmemiştir.



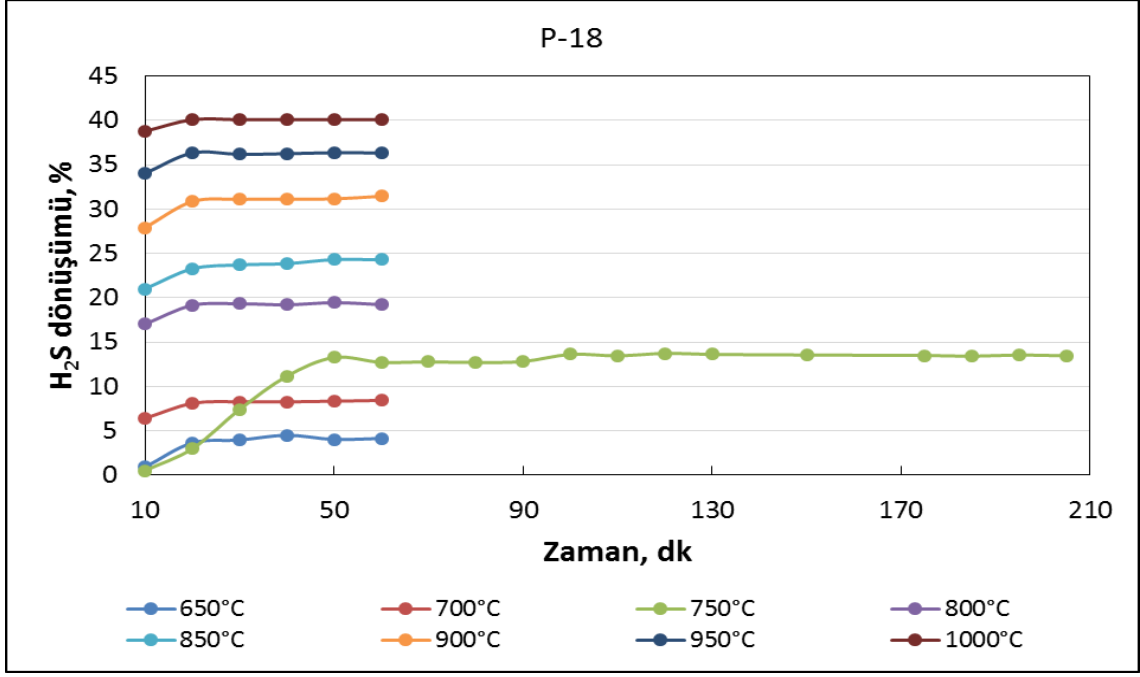
Şekil 5. 98 P-4 katalizörünün dönüşüm-zaman eğrisi



Şekil 5. 99 P-4 (0.4 g) katalizörünün dönüşüm-zaman eğrisi



Şekil 5. 100 P-12 katalizörünün dönüşüm-zaman eğrisi



Şekil 5. 101 P-18 katalizörünün dönüşüm-zaman eğrisi

### 5.3.2 Deney Sonuçlarının Literatür ile Karşılaştırılması

Bu bölümde, katalizörsüz ve katalizörlü termal dekompozisyon deney sonuçlarının literatürde yer alan çalışmalarla karşılaştırılması yapılmıştır.

Reaksiyon sonuçlarının literatür ile karşılaştırılmasından önce, karşılaştırmayı yaparken göz önüne alınması gereken önemli birkaç parametre bulunmaktadır. Bu parametreler H<sub>2</sub>S'in termal dekompozisyonunu belirleyen termodinamik ifadelerdir.

Reaksiyon sıcaklığı ve toplam gaz basıncının reaksiyonun termodinamik limitleri bakımından belirleyici unsur olmasının yanısıra, reaktan (H<sub>2</sub>S) konsantrasyonu da belirleyici bir etkidir. Hidrojen sülfür dönüşümü sıcaklık ile doğru, basınç ve reaktan konsantrasyonu (H<sub>2</sub>S) ile ters orantılı olarak artmaktadır.

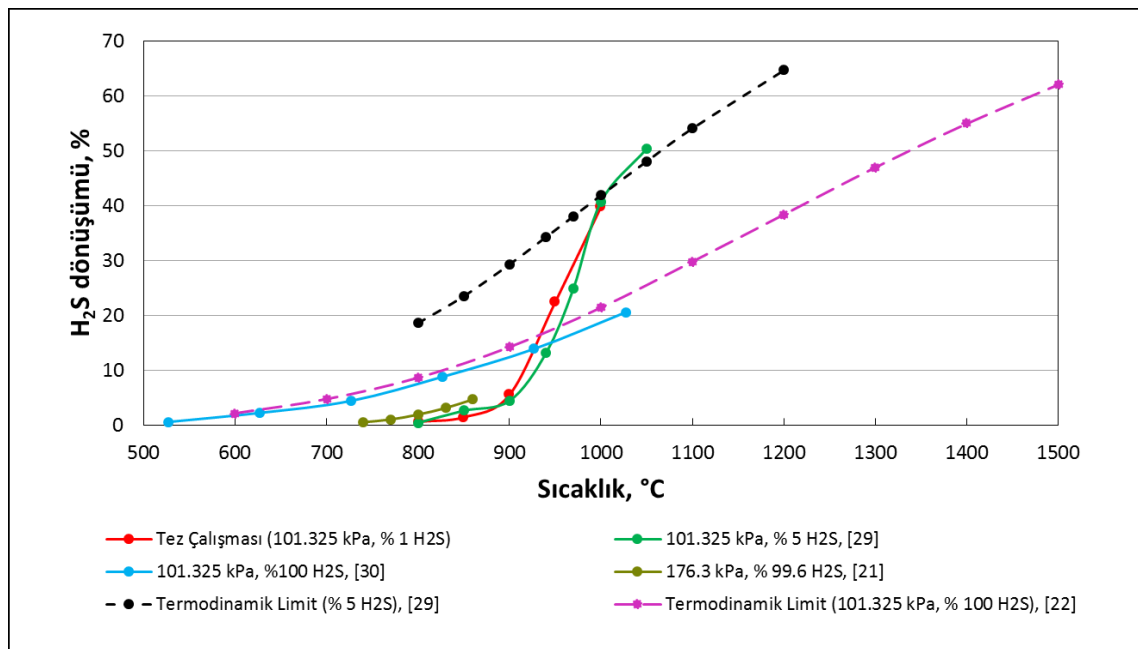
Ayrıca kullanılan reaktör malzemesi, reaktör tipi (akışlı, kesikli, sirkülasyonlu vs.), oluşan ürünlerin reaksiyon ortamından uzaklaştırılması gibi faktörlerin de göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Bu tez çalışması kapsamında H<sub>2</sub>S'in termal dekompozisyon testleri akışlı tübüler bir reaktörde atmosferik basınçta yürütülmüştür. Ayrıca reaksiyon ürünleri H<sub>2</sub> ve kükürt buharlarının ve reaksiyona girmeyen H<sub>2</sub>S'in ürün gaz karışımından uzaklaştırılması için bir ekipman kullanılmamıştır. Oluşan kükürt buharları reaksiyon sıcak bölgesini geçtikten doğal olarak soğumakta ve daha soğuk

olan kuvarz iç yüzeyi üzerinde yoğuşarak birikmektedir. Reaksiyona girmeyen H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub> ise toz tutucu bir filtreden geçtikten sonra gaz analiz cihazına gönderilmiştir. Reaktör basıncı ise bir manometre ile takip edilmiştir.

Literatür çalışmaları ile benzer şartlar altında yapılan deneylerin karşılaştırılmasının daha anlamlı sonuçlar verebileceği düşünülerek değerlendirmeler yapılmış ve katalitik termal dekompozisyon için kullanılan katalizör performansları incelenmiştir.

### 5.3.2.1 Katalizörsüz Reaksiyon Sonuçlarının Literatür ile Karşılaştırılması

Çeşitli araştırmacılar tarafından gerçekleştirilen termal dekompozisyon deneylerinde reaktan olarak çoğunlukla saf H<sub>2</sub>S kullanılmıştır. Bu sebeple bu çalışmada kullanılan H<sub>2</sub>S konsantrasyonuna yakın olan literatür verisi çok nadirdir. Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar, literatürde yer alan çalışmalar ve termodinamik limitler ile birlikte gösterilmektedir (Şekil 5.102).



Şekil 5. 102 Katalizörsüz reaksiyon sonuçlarının literatür ile karşılaştırılması

Binoist vd.'nin çalışmaları [29] ve bu çalışmada elde edilen denge dönüşümleri karşılaştırıldığında benzer eğrilerin elde edildiği görülmektedir. Her iki çalışmada kullanılan H<sub>2</sub>S konsantrasyonu ve seçilen reaktör malzemesi (kuvarz)/reaktör tipi (akışlı) benzerdir ve reaktör basıncı eşittir. Şekil 5.102'de özellikle 900°C'den sonra görülen farkın sebebi kullanılan reaktan (H<sub>2</sub>S) konsantrasyonudur. Hidrojen sülfür

konsantrasyonunun arttırılmasıyla elde edilen dönüşümler azalmaktadır [29]. Reaktan konsantrasyonunun yanısıra reaktan akış hızı da H<sub>2</sub>S dönüşümünü değiştirmektedir. Reaktörde kalma zamanı ( $\tau$ ), reaksiyon bölgesi hacminin, reaktan akış hızına oranı olarak tanımlanmaktadır. Akışlı sistemde çalışan ve inert malzemeden imal edilmiş boş bir reaktörde elde edilen dönüşümler, reaktörde kalma zamanı ile doğru orantılıdır. Binoist vd.'nin [29] hesapladıkları  $\tau$  değeri 1.5 sn iken bu çalışmada hesaplanan  $\tau$  değeri yaklaşık 90 sn'dir. Dolayısıyla iki çalışmada bulunan denge dönüşüm verileri arasındaki farkın diğer bir nedeni olarak  $\tau$  değerleri gösterilebilir.

Ayrıca aynı basınç ve farklı H<sub>2</sub>S konsantrasyonları için iki farklı araştırma grubu [22], [29] tarafından verilen termodinamik limitler incelendiğinde ise, saf H<sub>2</sub>S için hesaplanan (teorik) denge dönüşümlerinin daha az olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, H<sub>2</sub>S konsantrasyonu ile dönüşümün ters orantılı olduğunu göstermektedir.

### **5.3.2.2 Katalizörlü Reaksiyon Sonuçlarının Literatür ile Karşılaştırılması**

Hidrojen sülfür'ün katalitik termal dekompozisyonu reaksiyonu çeşitli araştırmacılar tarafından gerçekleştirilmiştir [30-43]. Araştırmalar genel olarak katalizör kinetiği ve en aktif metalin bulunmasını kapsamaktadır. Literatürde şu ana kadar rapor edilmiş en aktif metaller olarak molibden, vanadyum ve kobalt gösterilmektedir.

Şekil 5.103'de tez çalışması kapsamında üretilen ve performans testleri yapılan katalizörler arasında en iyi sonuç veren perovskit katalizörler, literatürdeki en aktif katalizörler ile birlikte verilmektedir. En aktif olan perovskit katalizörlerden P-4 (LaCrO<sub>3</sub>) ve P-18 (LSCrC-25-75) ile elde edilen dönüşüm-sıcaklık eğrilerinin eğimleri, literatürde yer alan katalizörlere göre daha fazladır, bu ise perovskit oksitlerin termal dekompozisyon reaksiyonu hızını diğerlerine göre daha fazla arttırdığını göstermektedir.

Bishara vd. [36] da Co-Mo oksit katalizörünün (ağ. % 4.5 CoO + % 16.2 MoO + % 79.3 alumina) yüzey alanını 264.5 m<sup>2</sup>/g, Salman vd. ise [37] (ağ. % 2.8-3.2 CoO + 14.8-15.6 MoO<sub>3</sub>) 210-240 m<sup>2</sup>/g olarak belirtmişlerdir. Perovskit oksitlerin (P-4 ve P-18) yüzey alanları ise sırasıyla 3.8 ve 7 m<sup>2</sup>/g'dır. Metal oksit/perovskit spesifik yüzey alanı oranları ~30-70 arasında değişmektedir. Metal oksitlerle kıyaslandığında oldukça düşük spesifik

yüze alanına sahip olmasına rağmen, perovskit katalizörlerin aktivitesi daha yüksektir (Çizelge 5.36).

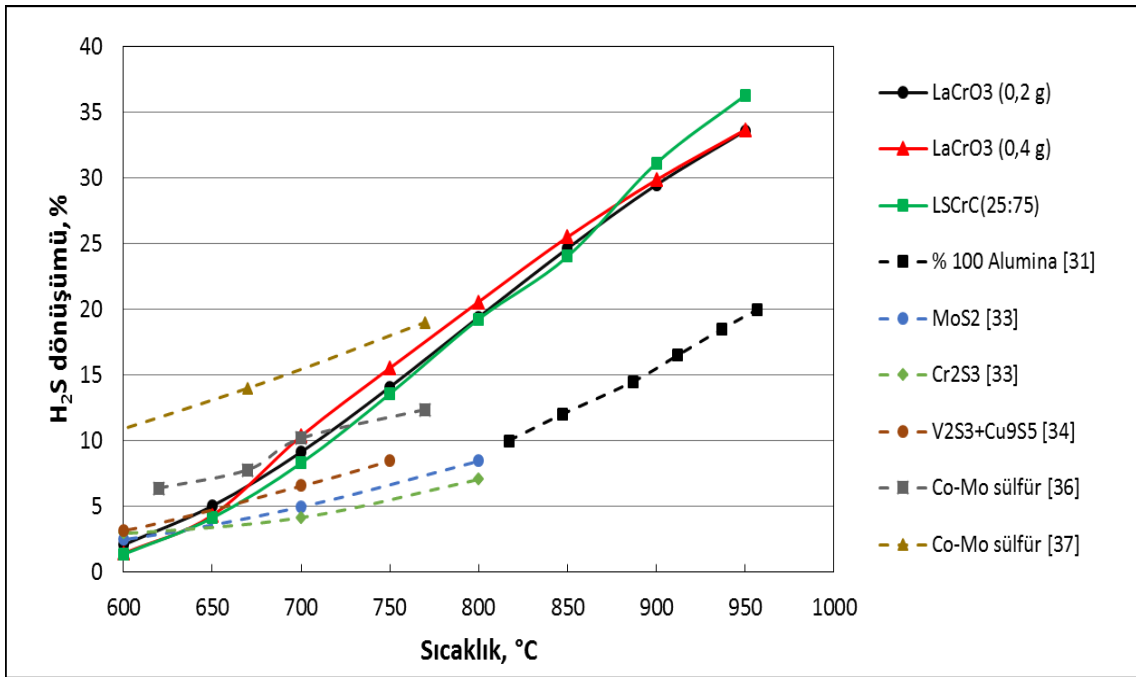
Co-Mo oksit katalizörlerinin perovskitler ile karşılaştırmasını yaparken dikkat edilmesi gereken diğer bir husus ise, oluşan kükürt buharlarının sistemden uzaklaştırma hızıdır. Bu çalışmada reaktörden çıkan gaz akımları reaksiyon sıcak bölgesini geçtikten sonra daha soğuk olan kuvarz yüzeyinde doğal olarak soğumaktadır ve soğuma hızı hava sıcaklığıyla ilişkilidir. Yetersiz soğutma hızı, 1000°C'den düşük sıcaklıklarda dönüşüme daha fazla etki etmektedir [46].

Kobalt ve molibden kullanılan Co-Mo sülfür test sisteminde ürün gaz karışımı 0°C'de tutulan buzlu su tarafından daha hızlı soğutulmaktadır [36], [37]. Tersinir olan H<sub>2</sub>S dekompozisyon reaksiyonunda, kükürdün sistemden daha hızlı uzaklaştırılması geri reaksiyonun önlenmesi bakımından dönüşüm üzerine pozitif katkı yapmaktadır. Dolayısıyla perovskit katalizörler ile sağlanan denge dönüşümleri, daha hızlı ürün (kükürt buharları ve H<sub>2</sub>) uzaklaştırma ve reaksiyona girmeyen H<sub>2</sub>S'in ürün gaz karışımından ayrılarak yeniden sisteme beslenmesi ile arttırılabilir.

Hidrojen sülfür gazına maruz kalınması durumunda metallerin sülfürlenme reaksiyonu gerçekleşmekte (Bölüm 2.2.2) ve bu durum çeşitli araştırmacılar tarafından kullanılmış katalizörler üzerinde yapılan çeşitli analizler ile tespit edilmiştir [33], [34]. Bu tip sülfürlenmeler H<sub>2</sub>S'in termal dekompozisyonunda reaksiyon başlangıcında yüksek dönüşümlerin elde edilmesi ve daha sonra ise bazı katalizörlerde dönüşümlerde önemli azalmalar meydana gelmesiyle kendini belli etmektedir. Genel olarak sülfürlenme (2.2) eşitliğine göre "düşük" metal sülfür olarak adlandırılan yapının H<sub>2</sub>S ile reaksiyona girerek "yüksek" metal sülfür'ün oluşmasına neden olmakta ve bu sırada H<sub>2</sub> açığa çıkmaktadır. "Yüksek" metal sülfür ise (2.3) reaksiyonuna göre termal olarak parçalanıp tekrar "düşük" metal sülfür'e döner [33], [34], [38], [39], [41], [42].

Kullanılmış katalizörlerin yüzey yapı ve içerik analizlerinin anlatıldığı Bölüm 5.2.2'de Çizelge 5.30'da verilen EDS sonuçlarına göre, hidrojen sülfür gazına maruz kalan perovskitlerin kimyasal yapısında değişiklikler meydana gelmiştir. Yapıdaki oksijen atomlarının çoğunun yerini kükürt atomlarının aldığı görülmektedir.

Perovskitlerle yapılan testlerde taze katalizörden başlanarak zamanla performansta artışın olduğu görülmüştür (Şekil 5.98-5.101). Bu etki düşük sıcaklıklarda izlenebilmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda (> 900°C) reaksiyonların daha hızlı meydana gelmesi sebebi ile denge dönüşümlerine ulaşma sürelerinin kısaldığı görülmektedir. Çeşitli araştırmacılar tarafından da tespit edildiği üzere, sülfürlenme reaksiyonu ile H<sub>2</sub> üretiminde artış ile bu çalışmada test edilen perovskitlerin benzer davranışlarda bulunduğu söylenebilir.



Şekil 5. 103 Perovskit katalizör performanslarının literatür ile karşılaştırılması

Katalizör aktifliklerinin karşılaştırılması olabildiğince benzer reaktör sistemleri üzerinden yapılmıştır ve Çizelge 5.37'de verilmiştir. Her araştırmacı birbirinden farklı reaksiyon şartları veya reaktör malzemesi kullandığından sonuçların karşılaştırılmasında sıkıntılar yaratabilmektedir, çünkü sistemin herhangi bir parametresinin (sıcaklık, basınç, akış hızı, H<sub>2</sub>S konsantrasyonu, ürün gazı soğutma hızı, reaktör tipi ve malzemesi, katalizör cinsi, yüzey alanı ve kütlesi) dönüşüm üzerine pozitif veya negatif etkisi bulunmaktadır.

Çizelge 5. 36 Perovskitlerin literatür ile karşılaştırılması

Perovskit / Literatür	Denge Dönüşüm Oranı	Sıcaklık Aralığı (°C)
P-4 / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [31]	2	800 - 817
P-4 / MoS <sub>2</sub> [33]	2.4	800
P-4 / Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub> [33]	2.9	800
P-4 / V <sub>2</sub> S <sub>3</sub> +Cu <sub>9</sub> S <sub>5</sub> [34]	1.8	750
P-4 / Co-Mo sülfür [36]	1.25	750 - 770
P-4 / Co-Mo sülfür [37]	0.82	750 - 770

Çizelge 5. 37 Katalizörlerin test edildiği reaksiyon şartlarının karşılaştırılması

Reaktör Tipi	Reaktör Malzemesi	H <sub>2</sub> S (%)	Katalizör Kütle (g)	Basınç (atm)	Akış hızı (ml/dk)	τ (sn)	Kaynak
Akışlı	Kuvartz	-	2.25	0.5	500	-	[31]
Akışlı	Kuvartz	99.5	20	1	117-168	15-25	[33]
Akışlı	Kuvartz	99.5	20	1	66	64	[34]
Akışlı	Kuvartz	98	-	-	1026-4100	0.05-0.2	[36]
Akışlı	Kuvartz	98	-	-	1026-4100	0.05-0.2	[37]
Akışlı	Kuvartz	1	0.2	1	150	90	perovskit



### SONUÇ VE ÖNERİLER

Hidrojen sülfür'ün ekonomik değeri olan iki ürüne ( $H_2$  ve kükürt) dönüştürülmesi, endüstriyel ve çevresel bakış açılarından değerlendirildiğinde son derece önemlidir. Özellikle rafineri ürünlerine kükürt içeriği konusunda getirilen sınırlamalara istinaden kullanılan en gelişmiş yöntem Claus Prosesidir. Fakat Claus Prosesi hidrojen sülfür'ü yok etmek için elverişli gibi gözüksede bu proses sonucunda  $H_2$  üretilmemekte onun yerine su oluşmaktadır. Günümüzde artan enerji ihtiyaçları sebebiyle, fosil yakıtlara dayanmayan enerji alt yapısının gelişmesine hidrojen enerjisi ve ona dayalı sistemlerden başlanmalıdır. Hidrojen bir enerji taşıyıcısı olmasının yanısıra endüstride bolca kullanılan hammadde olarak ta çok değerli bir üründür. Ayrıca  $H_2S$ 'in parçalanmasıyla oluşan kükürt'ün de başta sülfürik asit üretimi olmak üzere değerlendirilebileceği alanlar geniştir.

Çevresel bakış açısından değerlendirildiğinde  $H_2S$ 'in toksik özelliği tüm canlılar için tehdit oluşturmaktadır. Dolayısıyla tüm bu değerlendirmeler ışığında, ekonomik (kimyasal üretimi, enerji üretimi) kazanımlar elde ederken, çevresel zararlarının (toksik, korozif) ve ilgili maliyetlerinin azaltılması için  $H_2S$ 'in direk  $H_2$  ve kükürt'e parçalanması motive edici etkenler olmaktadır.

Hidrojen sülfür'ün termal dekompozisyonu ile  $H_2$  üretimi literatürde adı geçen belirli birkaç yöntemden biridir ve üzerinde çeşitli araştırmaların yürütüldüğü bir alandır. Termal dekompozisyon yönteminin en önemli avantajı kolay uygulanabilir olmasıdır. Fakat  $H_2S$ 'in parçalanmasının endotermik bir reaksiyon olması ve termodinamik limitinin bulunması bu reaksiyonun önündeki en büyük engel olarak gözükmektedir. Bunun aşılması için katalizör kullanımı, reaksiyon ürünlerinin reaksiyon ortamından

uzaklaştırılması (membran kullanımı, kükürt yoğunlaştırıcusu kullanımı, reaksiyona girmeyen H<sub>2</sub>S'in bir çözelti ile absorblanması) uygulanmaktadır.

Termal dekompozisyon reaksiyonunda enerji girdisi olarak güneş ışığının kullanılması da test edilen uygulamalardan biridir.

Katalitik termal dekompozisyon reaksiyonu açısından literatür incelendiğinde, metal oksit veya metal sülfür'lerin test edildiği görülmektedir. Bu tez çalışmasında ilk defa perovskit tip oksitler termal dekompozisyon reaksiyonunda test edilmişler ve literatür sonuçlarıyla karşılaştırılmışlardır. Perovskit katalizörlerin değerli metal içermemesi de maliyet açısından avantaj sunmaktadır.

Termal dekompozisyon sistemi oksijensiz ortamda piroliz şeklinde gerçekleştirilmiş ve zararlı SO<sub>2</sub> gazı oluşturulmamıştır. Sistem akışlı tübüler kuartz bir reaktörden oluşmakta ve H<sub>2</sub>S gazı sistemden bir kez geçip reaktörü terk etmektedir. Dolayısıyla elde edilen dönüşümlerin kapalı ve sirkülasyonlu sistemde daha da arttırılabilmesi mümkündür. Reaksiyon ürünleri, reaksiyon sıcak bölgesini geçtikten hemen sonra hava ile doğal konveksiyon yoluyla soğumaktadır, sisteme ilave edilmiş fazladan yoğunlaştırıcı ünite bulunmamaktadır. Dönüşümlerin, reaksiyon ürünü olan kükürt buharlarının yoğunlaşma hızı ile doğru orantılı olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla dönüşümlerin sisteme ilave edilebilecek bir yoğunlaştırıcı ünite ile arttırılabilmesi mümkündür.

Katalizör içermeyen termal dekompozisyon reaksiyonunda elde edilen dönüşümler 950°C'nin altında oldukça düşüktür. Katalizör kullanılması ile 1000°C'nin altındaki dönüşümlerde önemli artışlar meydana gelmiştir. Katalizör kullanımının en etkin olduğu sıcaklıklardan biri olan 750°C'de elde edilen dönüşüm ~ % 15 iken, katalizörsüz reaksiyonda ihmal edilebilecek kadar az H<sub>2</sub> üretimi olmaktadır. Sol-jel sitrat yöntemi ile üretilen ve performans testi yapılan perovskitlerden en başarılı olanları benzer reaksiyon şartlarını sağlayan literatür verileri ile karşılaştırılmış ve aktivitelerinin daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır.

Perovskit katalizörler kendi aralarında değerlendirildiğinde krom ve kobalt içeren katalizörlerin aktivitelerinin daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 900°C'ye kadar en başarılı katalizör LaCrO<sub>3</sub> iken, daha yüksek sıcaklıklarda aktivitesinde azalma olduğu saptanmıştır. Bu yapıya farklı Cr:Co oranları olacak şekilde kobalt ve

stronsiyum ilave edilmesiyle yapılan testler neticesinde krom'un azaltılmasıyla sağlanan Cr:CO = 0.3 oranının daha iyi sonuç verdiği ve 900°C'den sonra katalitik aktivitesinde LaCrO<sub>3</sub>'e göre artış olduğu saptanmıştır.

Reaksiyonda kullanılan perovskit katalizörlerin yapılarında kükürt tespit edilmiş ve LaCrO<sub>3</sub> üzerinde yapılan SEM-EDS analiz sonuçlarına göre, malzemenin 17.5 saatlik kullanımdan sonra yapısındaki kükürt'ün atomik oranı % 41 olarak ölçülmüştür. Anyonların (oksijen ve kükürt atomları) ise % 72'sini kükürt oluşturmaktadır.

Literatürde test edilen metallerin reaksiyon başlangıcında H<sub>2</sub>S dönüşümlerindeki artış, sülfürlenme reaksiyonu sebebiyle olmaktadır. Sülfürlenme reaksiyonu sırasında H<sub>2</sub>S parçalanarak daha fazla H<sub>2</sub> üretilmektedir. Sülfürlenme reaksiyonu perovskit katalizörlerde de meydana gelmekte, özellikle düşük sıcaklıklarda (< 750°C) dengeye ulaşılan kadar dönüşümlerde artış gözlemlenmektedir.

Ayrıca katalizörlerin yüzey alanları katalitik aktivitede rol oynamaktadır, dolayısıyla üretilen katalizörlerin daha yüksek yüzey alanına sahip olması için farklı üretim metodları veya daha yüksek yüzey alanı sağlayan uygun bir destek malzemesi üzerinde üretilmesinin katalitik aktiviteler üzerinde olumlu katkı yapması beklenmektedir.

## KAYNAKLAR

---

- [1] Houghton, J.T., Jenkins, G.J. ve Ephraums, J.J., (1990). *Climate Change: The IPCC Scientific Assessment*, Cambridge University Press, Cambridge.
- [2] Meadows, D., Randers, J., Meadows, D. ve Behrens, W.W., (1972). *Limits to Growth*, Universe Books, New York.
- [3] Boyle, G., (2004). *Renewable Energy: Power for a Sustainable Future*, Oxford University Press, New York.
- [4] Veziroglu, T.N. ve Barbir, F., (1998). *Hydrogen Energy Technologies*, UNIDO - Emerging Technologies Series, United Nations Industrial Development Organisation, Vienna.
- [5] Bockris, J.O'M., (1999). "Hydrogen Economy in the Future", *International Journal of Hydrogen Energy*, 24:1-15.
- [6] Nowotny, J. ve Veziroğlu, T.N., (2011). "Impact of Hydrogen on the Environment", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36:13218-13224.
- [7] Abbasi, T. ve Abbasi, S.A., (2011). "'Renewable' Hydrogen: Prospects and Challenges", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15:3034-3040.
- [8] Nielsen, T.R., (2005). "Manufacture of Hydrogen", *Catalysis Today*, 106:293–296.
- [9] Baykara, S.Z., (2005). "Hydrogen as fuel: a critical technology?", *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(5):545-553.
- [10] Muradov, N.Z., "Production of Hydrogen from Hydrocarbons", 33-96; Derleyen: Gupta, R.B., (2009). *Hydrogen Fuel, Production, Transport, and Storage*, CRC Press, Boca Raton.
- [11] Hoogers, G., "The Fueling Problem: Fuel Cell Systems", 103-125; Derleyen: Hoogers, G., (2002). *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press LLC, Boca Raton.
- [12] Muradov, N.Z. ve Veziroğlu, T.N., (2005). "From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy", *International Journal of Hydrogen Energy*, 30:225-237.

- [13] Kothari, R., Buddhi, D. ve Sawhney, R.L., (2008). "Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12:553-563.
- [14] Holladay, J.D., Hu, J., King, D.L., Wang, Y., (2009). "An overview of hydrogen production technologies", *Catalysis Today*, 139:244–260.
- [15] Baykara, S.Z., (2004). "Hydrogen production by direct solar thermal decomposition of water, possibilities for improvement of process efficiency", *International Journal of Hydrogen Energy*, 29:1451 – 1458.
- [16] WHO, (2003). *Hydrogen Sulfide: Human Health Aspects*, Yayın No: 53, Geneva.
- [17] Kohl, A. ve Nielsen, R., (1997). *Gas Purification*, Fifth Edition, Gulf Publishing Co., Houston.
- [18] Elsner, M.P., Menge, M., Müller, C. ve Agar, D.W., (2003). "The Claus process: teaching an old dog new tricks", *Catalysis Today*, 79–80:487–494.
- [19] Manenti, F., Papasidero, D., Bozzano, G., Pierucci, S., Ranzi, E., ve Ferraris, G.B., (2013). "Total plant integrated optimization of sulfur recovery and steam generation for Claus processes using detailed kinetic schemes", *Proceedings of the 23rd European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 23*, 9-12 June 2013, Lappeenranta, Finland, 811-816.
- [20] Zaman, J. ve Chakma, A., (1995). "Production of hydrogen and sulfur from hydrogen sulfide", *Fuel Processing Technology*, 41:159-198.
- [21] Kaloidas, V. ve Papayannakos, N., (1989). "Kinetics of thermal, non-catalytic decomposition of hydrogen sulphide", *Chemical Engineering Science*, 44(11):2493-2500.
- [22] Faraji, F., Safarik I., Strausz, O.P., Yıldırım, E. ve Torres M.E., (1998). "The direct conversion of hydrogen sulfide to hydrogen and sulfur", *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(6):451-456.
- [23] Adesina, A.A., Meeyoo, V. ve Foulds, G., (1995). "Thermolysis of hydrogen sulphide in an open tubular reactor", *International Journal of Hydrogen Energy*, 20(10):777-783.
- [24] Fletcher, E.A., Noring, J.E. ve Murray, J.P., (1984). "Hydrogen sulfide as a source of hydrogen", *International Journal of Hydrogen Energy*, 9(7):587-593.
- [25] Noring, J.E. ve Fletcher, E.A., (1982). "High temperature solar thermochemical processing-hydrogen and sulfur from hydrogen sulfide", *Energy*, 7(8):651-666.
- [26] Harvey, W.S., Davidson, J.H ve Fletcher, E.A., (1998). "Thermolysis of Hydrogen Sulfide in the Temperature Range 1350-1600 K", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37:2323-2332.
- [27] Roth, P., Löhr, R. ve Barner, U., (1982). "Thermal Decomposition of Hydrogen Sulfide at Low Concentrations", *Combustion and Flame*, 45:273-285.

- [28] Zaman, J. ve Chakma, A., (1995). "A Simulation Study on the Thermal Decomposition of Hydrogen Sulfide in a Membrane Reactor", *International Journal of Hydrogen Energy*, 20(1):21-28.
- [29] Binoist, M., Labegorre, B., Monnet, F., Clark, P.D., Dowling, N.I, Huang, M., Archambault, D., Plasari, E. ve Marquaire, P.M., (2003). "Kinetic Study of the Pyrolysis of H<sub>2</sub>S", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42:3943-3951.
- [30] Kaloidas, V.E. ve Papayannakos, N.G., (1987). "Hydrogen Production from the Decomposition of Hydrogen Sulphide. Equilibrium Studies on the System H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>/S<sub>i</sub>, (i = 1, ..., 8) in the Gas Phase", *International Journal of Hydrogen Energy*, 12(6):403-409.
- [31] Bandermann, F. ve Harder, K.B., (1982). "Production of H<sub>2</sub> via Thermal Decomposition of H<sub>2</sub>S and Separation of H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S by Pressure Swing Adsorption", *International Journal of Hydrogen Energy*, 7(6):471-475.
- [32] Fukuda, K., Dokiya, M., Kameyama, T. ve Kotera, Y., (1978). "Catalytic Decomposition of Hydrogen Sulfide", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 17(4):243-248.
- [33] Chivers, T., Hyne, J. B. ve Lau, C., (1980). "The Thermal Decomposition of Hydrogen Sulfide Over Transition Metal Sulfides", *International Journal of Hydrogen Energy*, 5:499-506.
- [34] Chivers, T. ve Lau, C., (1987). "The thermal decomposition of hydrogen sulfide over vanadium and molybdenum sulfides and mixed sulfide catalysts in quartz and thermal diffusion column reactors", *International Journal of Hydrogen Energy*, 12(4):235-243.
- [35] Chivers, T. ve Lau, C., (1987). "The use of thermal diffusion column reactors for the production of hydrogen and sulfur from the thermal decomposition of hydrogen sulfide over transition metal sulfides", *International Journal of Hydrogen Energy*, 12(8):561-569.
- [36] Bishara, A., Salman, O.A., Khraishi, N. ve Marafi, A., (1987). "Thermochemical Decomposition of Hydrogen Sulfide by Solar Energy", *International Journal of Hydrogen Energy*, 12(10):679-685.
- [37] Salman, O.A., Bishara, A. ve Marafi, A., (1987). "An Alternative to the Claus Process for Treating Hydrogen Sulfide", *Energy*, 12(12):1227-1232.
- [38] Al-Shamma, L.M. ve Naman, S.A., (1989). "Kinetic Study for Thermal Production of Hydrogen from H<sub>2</sub>S by Heterogeneous Catalysis of Vanadium Sulfide in a Flow System", *International Journal of Hydrogen Energy*, 14(3):173-179.
- [39] Al-Shamma, L.M. ve Naman, S.A., (1990). "The Production and Separation of Hydrogen and Sulfur from Thermal Decomposition of Hydrogen Sulfide Over Vanadium Oxide/Sulfide Catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, 15(1):1-5.

- [40] Sugioka, M. ve Aomura, K., (1984). "A Possible Mechanism for Catalytic Decomposition of Hydrogen Sulfide Over Molybdenum Disulfide", *International Journal of Hydrogen Energy*, 9(11):891-894.
- [41] Kiuchi, H., Nakamura, T., Funaki, K. ve Tanaka, T., (1982). "Recovery of hydrogen from hydrogen sulfide with metals or metal sulfides", *International Journal of Hydrogen Energy*, 7(6):477-482.
- [42] Kiuchi, H., T., Funaki, K., Nakai, Y. ve Tanaka, T., (1984). "Thermochemical Decomposition Cycle of H<sub>2</sub>S with Nickel Sulfide", *International Journal of Hydrogen Energy*, 9(8):701-705.
- [43] Startsev, A.N., Kruglyakova, O.V., Chesalov, Y.A., Ruzankin, S.P., Kravtsov, E.A., Larina, T.V. ve Paukshtis, E.A., (2013), "Low Temperature Catalytic Decomposition of Hydrogen Sulfide into Hydrogen and Diatomic Gaseous Sulfur", *Top. Catal.*, 56:969-980.
- [44] Raymont, M.E.D., (1975). "Make Hydrogen from Hydrogen Sulphide", *Hydrocarbon Processing*, 54:139-142.
- [45] Hawboldt, K.A., Monnery, W.D. ve Svrcek, W.Y., (1999). "A Study of the Effect of Quench Design on the Quality of Experimental Kinetic Data", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38:2260-2263.
- [46] Hawboldt, K.A., Monnery, W.D. ve Svrcek, W.Y., (2000). "New experimental data and kinetic rate expression for H<sub>2</sub>S pyrolysis and re-association", *Chemical Engineering Science*, 55:957-966.
- [47] Dowling, N.I. ve Clark, P.D., (1999). "Kinetic Modeling of the Reaction between Hydrogen and Sulfur and Opposing H<sub>2</sub>S Decomposition at High Temperatures", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38:1369-1375.
- [48] Karan, K., Mehrotra, A.K. ve Behie, L.A., (1999). "On Reaction Kinetics for the Thermal Decomposition of Hydrogen Sulfide", *AIChE Journal*, 45(2):383-389.
- [49] Agency for Toxic Substances & Disease Registry, Toxicological Profile for Hydrogen Sulfide, [www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp.asp?id=389&tid=67](http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp.asp?id=389&tid=67), 07 Şubat 2015.
- [50] EPA, (1978). Hydrogen Sulfide, Yayın No: EPA-600/1-78-018, North Carolina.
- [51] EPA, (1991). Hydrogen Sulfide Corrosion in Wastewater Collection and Treatment Systems, Yayın No: 430/09-91-009, Washington, DC.
- [52] Garry, J.H. ve Handwerk, G.E., (2001). *Petroleum Refining, Technology and Economics*, Fourth Edition, Marcel Dekker, Inc., New York.
- [53] Greenwood, N.N. ve Earnshaw, A., (1998). *Chemistry of Elements*, Second Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford.
- [54] National Institutes of Health, National Center for Biotechnology Information, Hydrogen Sulfide, <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>, 07 Şubat 2015.

- [55] The Engineering Toolbox, Fuel Gases Heating Values, [www.engineeringtoolbox.com/heating-values-fuel-gases-d\\_823.html](http://www.engineeringtoolbox.com/heating-values-fuel-gases-d_823.html), 06 Şubat 2015.
- [56] Stirling, D., (2000). *The Sulfur Problem: Cleaning up Industrial Feedstocks*, The Royal Society Of Chemistry, Cambridge.
- [57] Perry, R.H., Green, D.W ve Maloney, J.O., (1997). *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, Seventh Edition, McGraw-Hill, New York.
- [58] Lide, D.R., (2009). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90<sup>th</sup> Edition, CRC Press, Boca Raton.
- [59] Perrin, D.D., (1982). *Ionisation Constants of Inorganic Acids and Bases in Aqueous Solution*, Second Edition, Pergamon Press Ltd., Oxford.
- [60] Dean J. A., (1998). *Lange's Handbook of Chemistry*, 15<sup>th</sup> Edition, McGraw-Hill Inc., New York.
- [61] O'Keefe, D.R. ve Norman, J.H., (1980). "Catalysis Research in Thermochemical Water-Splitting Processes", *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 22(3):325-369.
- [62] Yumura, M. ve Furimsky, E., (1985). "Hydrogen sulphide adsorption and decomposition in the presence of manganese nodules", *Applied Catalysis*, 16(2):157-167.
- [63] Kotera, Y., (1976). "The thermochemical hydrogen program at N.C.L.I.", *International Journal of Hydrogen Energy*, 1(2):219-220.
- [64] Roth, M. ve Knoche, K.F., (1989). "Thermochemical water splitting through direct HI-decomposition from H<sub>2</sub>O/HI/I<sub>2</sub> solutions", *International Journal of Hydrogen Energy*, 14(8):545-549.
- [65] Wang, H., (2007). "Hydrogen production from a chemical cycle of H<sub>2</sub>S splitting", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(16):3907-3914.
- [66] Yu, G., Wang, H. and Chuang, K.T., (2009). "Upper Bound for the Efficiency of a Novel Chemical Cycle of H<sub>2</sub>S Splitting for H<sub>2</sub> Production", *Energy and Fuels*, 23: 2184–2191.
- [67] Kalina, D.W. ve Maas, Jr. E.T., (1985). "Indirect hydrogen sulfide conversion— I. An acidic electrochemical process", *International Journal of Hydrogen Energy*, 10(3):157-162.
- [68] Kalina, D.W. ve Maas, Jr. E.T., (1985). "Indirect hydrogen sulfide conversion— II. A basic electrochemical process", *International Journal of Hydrogen Energy*, 10(3):163-167.
- [69] Mizuta, S., Kondo, W., Fujii, K., Iida, H., Isshiki, S., Noguchi, H., Kikuchi, T., Sue, H. ve Sakai, K., (1991). "Hydrogen Production from Hydrogen Sulfide by the Fe-Cl Hybrid Process", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30:1601-1608.
- [70] Huang, H., Yu, Y. ve Chung, K.H., (2009). "Recovery of Hydrogen and Sulfur by Indirect Electrolysis of Hydrogen Sulfide", *Energy Fuels*, 23:4420-4425.



- [71] Hyun, S.L. ve Winnick, J., (1984). "Electrochemical removal and concentration of hydrogen sulfide from coal gas", *J. Electrochem. Soc.*, 131(3):562–568.
- [72] Weaver, D. ve Winnick, J., (1987). "Electrochemical removal of H<sub>2</sub>S from hot gas streams", *J. Electrochem. Soc.*, 134(10):2451–2458.
- [73] Capitelli, M. ve Molinari, E., "Kinetics of dissociation processes in plasmas in the low and intermediate pressure range", 59-110; Derleyen: Boschke, F.L., (1980). *Topics in Current Chemistry: Plasma Chemistry II*, 90, Springer, Berlin.
- [74] Venugopalan, M. ve Veprek, S., "Kinetics and Catalysis in Plasma Chemistry", 1-58; Derleyen: Boschke, F.L., (1983). *Topics in Current Chemistry: Plasma Chemistry IV*, 107, Springer, Berlin.
- [75] Gauvin, W.H., (1990). "Novel reactors for plasma applications" *Chem. Eng. Sci.*, 45(8):2453-2460.
- [76] Zhao, G.B., John, S., Zhang, J.J., Hamann, J.C, Muknahallipatna, S.S., Legowski, S., Ackerman, J.F. ve Argyle, M.D., (2007). "Production of hydrogen and sulfur from hydrogen sulfide in a nonthermal-plasma pulsed corona discharge reactor", *Chemical Engineering Science*, 62:2216-2227.
- [77] Liang, W.J., Fang, H.P., Li, J., Zheng, F., Li, J.X ve Jin, Y.Q., (2011). "Performance of non-thermal DBD plasma reactor during the removal of hydrogen sulfide", *Journal of Electrostatics*, 69:206-213.
- [78] Dang, X., Huang, J., Kang, L., Wu, T. ve Zhang, Q., (2012). "Research on Decomposition of Hydrogen Sulfide Using Non-thermal Plasma with Metal Oxide Catalysis", *Energy Procedia*, 16:856-862.
- [79] Reddy, E.L., Biju, V.M. ve Subrahmanyam Ch., (2012). "Production of hydrogen and sulfur from hydrogen sulfide assisted by nonthermal plasma", *Applied Energy*, 95:87–92.
- [80] Preethi, V. ve Kanmani, S., (2013). "Photocatalytic hydrogen production", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16:561–575.
- [81] Subramanian, E., Baeg, J.O., Lee, S.M., Moon, S.J. ve Kong, K., (2008). "Dissociation of H<sub>2</sub>S under visible light irradiation ( $\lambda \geq 420$  nm) with FeGaO<sub>3</sub> photocatalysts for the production of hydrogen", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33:6856-6594.
- [82] Subramanian, E., Baeg, J.O., Lee, S.M., Moon, S.J. ve Kong, K., (2009). "Nanospheres and nanorods structured Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>3</sub> photocatalysts for visible-light mediated ( $\lambda \geq 420$  nm) H<sub>2</sub>S decomposition and H<sub>2</sub> generation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34:8485-8494.
- [83] Ma, G., Yan, H., Shi, J., Zong, X., Lei, Z. ve Li, C., (2008). "Direct splitting of H<sub>2</sub>S into H<sub>2</sub> and S on CdS-based photocatalyst under visible light irradiation", *Journal of Catalysis*, 260:134–140.

- [84] Kanade, K.G., Baeg, J.O., Kong, K., Kale, B.B., Lee, S.M., Moon, S.J., Lee, C.W ve Yoon, S., (2008). "A new layer perovskites  $Pb_2Ga_2Nb_2O_{10}$  and  $RbPb_2Nb_2O_7$ : An efficient visible light driven photocatalysts to hydrogen generation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33:6904-6912.
- [85] Jang, J.S., Kim, H.G., Borse, P.H. ve Lee, J.S., (2007). "Simultaneous hydrogen production and decomposition of  $H_2S$  dissolved in alkaline water over  $CdS-TiO_2$  composite photocatalysts under visible light irradiation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32:4786-4791.
- [86] Gurunathan, K., Baeg, J.O., Lee, S.M., Subramanian, E., Moon, S.J. ve Kong, K., (2008). "Visible light assisted highly efficient hydrogen production from  $H_2S$  decomposition by  $CuGaO_2$  and  $CuGa_{1-x}In_xO_2$  delafossite oxides bearing nanostructured co-catalysts", *Catalysis Communications*, 9:395-402.
- [87] Ma, G., Yan, H., Zong, X., Ma, B., Jiang, H., Wen F. ve Li C., (2008). "Photocatalytic Splitting of  $H_2S$  to Produce Hydrogen by Gas-Solid Phase Reaction", *Chinese Journal of Catalysis*, 29(4):313-315.
- [88] Bai, X., Cao, Y. ve Wu, W., (2011). "Photocatalytic decomposition of  $H_2S$  to produce  $H_2$  over  $CdS$  nanoparticles formed in HY-zeolite pore", *Renewable Energy*, 36:2589-2592.
- [89] Bahadori, A., (2014). *Natural Gas Processing, Technology and Engineering Design*, Gulf Professional Publishing, Waltham.
- [90] Misono, M., (2013). "Chemistry and Catalysis of Mixed Oxides", 25-65; Derleyen: Centi, G., *Heterogeneous Catalysis of Mixed Oxides, Perovskite and Heteropoly Catalysts, Studies in Surface Science and Catalysis Series*, Elsevier, Oxford.
- [91] Tanaka, H. ve Misono, M., (2001). "Advances in designing perovskite catalysts", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5:381-387.
- [92] Goldschmidt, V.M., (1926). "Die Gesetze der Krystallochemie", *Naturwissenschaften*, 14 (21):477-485.
- [93] Misono, M., (2013). "Catalysis of Perovskite and Related Mixed Oxides", 67-95; Derleyen: Centi, G., *Heterogeneous Catalysis of Mixed Oxides, Perovskite and Heteropoly Catalysts, Studies in Surface Science and Catalysis Series*, Elsevier, Oxford.
- [94] Cullity, B.D. ve Stock, S.R., (2001). *Elements of X-Ray Diffraction, Third Edition*, Prentice Hall, USA.
- [95] İlhan, M., (2013). *Mekanokimyasal Sentez Yöntemiyle  $BaTa_2O_6$  Üretimi, Fe Giderimi, Lüminesans ve Termodinamik Özellikler*, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [96] Stanley, L.F., (1993). *Scanning and Transmission Electron Microscopy An Introduction*, Oxford University Press, New York.

- [97] Oxford Instruments analytical-technical briefing: Energy Dispersive X-ray Microanalysis Hardware, [www.matsceng.ohio-state.edu/~colijn/EDSHardwareExplained.pdf](http://www.matsceng.ohio-state.edu/~colijn/EDSHardwareExplained.pdf), 01 Ağustos 2011.
- [98] Goodhew, P.J., Humphreys, J. ve Beanland, R., (2001). Electron Microscopy and Analysis, Third Edition, Taylor&Francis, London.
- [99] Menon, P.G. ve Delmon, B., (1997). "Solid State Reactions", 100-117; Derleyenler: Ertl, G., Knözinger, H. ve Weitkamp, J., Handbook of Heterogeneous Catalysis, VCH, Weinheim.
- [100] Kitson, F.G., Larsen, B.S. ve McEwen C.N., (1996). Gas Chromatography and Mass Spectrometry, A Practical Guide, First edition, Academic Press, San Diego.
- [101] Chawla, S.L. ve Gupta, R.K., (1993). Materials Selection for Corrosion Control, ASM International, Ohio.
- [102] Hui, S. ve Petric, A., (2001). "Conductivity and stability of SrVO<sub>3</sub> and mixed perovskites at low oxygen partial pressures", Solid State Ionics, 143:275–283.
- [103] Oka, Y., Yao, T. ve Yamamoto, N., (2000). "Hydrothermal Synthesis of Lanthanum Vanadates: Synthesis and Crystal Structures of Zircon-Type LaVO<sub>4</sub> and a New Compound LaV<sub>3</sub>O<sub>9</sub>", Journal of Solid State Chemistry, 152:486-491.
- [104] Bashir, J. ve Khan, M.N., (2006). "X-ray powder diffraction analysis of crystal structure of lanthanum orthovanadate", Materials Letters, 60:470–473.
- [105] Cheng, Z., Zha, S., Aguilar, L. ve Liu, M., (2005). "Chemical, electrical, and thermal properties of strontium doped lanthanum vanadate", Solid State Ionics, 176:1921 – 1928.
- [106] Maekawa, T., Kurosaki, K. ve Yamanaka, S., (2006). "Physical properties of polycrystalline SrVO<sub>3-δ</sub>", Journal of Alloys and Compounds, 426:46–50.
- [107] Macías, J., Yaremchenko, A.A. ve Frade, J.R., (2014). "Redox transitions in strontium vanadates: Electrical conductivity and dimensional changes", Journal of Alloys and Compounds, 601:186–194.
- [108] Trikalitis, P.N. ve Pomonis, P.J., (1995). "Catalytic activity and selectivity of perovskites La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub><sup>3+</sup>V<sub>x</sub><sup>4+</sup>O<sub>3</sub> for the transformation of isopropanol", Applied Catalysis A: General, 131:309-322.
- [109] Trikalitis, P.N., Bakas, T.V., Moukarika, A.C., Sdoukos, A.T., Angelidis, T. ve Pomonis, P.J., (1998). "A Rietveld analysis of the transformation of (La-Sr-V-O)<sub>reduced</sub> to (La-Sr-V-O)<sub>oxidized</sub> solids and the effect on their surface catalytic properties", Applied Catalysis A: General, 167:295-308.
- [110] Miyoshi, S., Onuma, S., Kaimai, A., Matsumoto, H., Yashiro, K., Kawada, T., Mizusaki, J. ve Yokokawa, H., (2004). "Chemical stability of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> in oxidizing atmospheres", Journal of Solid State Chemistry, 177:4112–4118.

## ÖZGEÇMİŞ

---

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Nafi Özgür GÜLDAL  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 18.07.1979, İstanbul  
**Yabancı Dili** : İngilizce  
**E-posta** : nguldal@gmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2006
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2003
Lise		Rezan Has Lisesi	1996

## YAYINLARI

### Makale (SCI)

1. Güldal, N.O., Figen, H.E. ve Baykara, S.Z., (2015). "New Catalysts for Hydrogen Production from H<sub>2</sub>S: Preliminary Results", International Journal of Hydrogen Energy, baskıda.
2. Ipsakis, D., Kraia, T., Marnellos, G.E., Ouzounidou, M., Voutetakis, S., Dittmeyer, R., Dubbe, A., Haas-Santo, K., Konsolakis, M., Figen, H.E., Güldal, N.O., Baykara, S.Z., (2014). "An electrocatalytic membrane-assisted process for hydrogen production from H<sub>2</sub>S in Black Sea: Preliminary results", International Journal of Hydrogen Energy, baskıda.
3. Figen, H.E, Güldal, N.O. ve Baykara, S.Z., (2014). "Preparation and Characterization of LaMoO<sub>3</sub>, La<sub>x</sub>Sr<sub>y</sub>V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and La<sub>x</sub>Sr<sub>y</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Perovskite Type Oxides by the Sol-Gel Citrate Method", Acta Physica Polonica A, 125:278-280.
4. Güldal, N.Ö. ve Baykara, S.Z., (2014). "Structural Characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> Supported Ni, Co Loaded Ceramic Monolithic Catalysts", Acta Physica Polonica A, 125:281-284.

### Bildiri (Uluslararası)

1. Güldal, N.Ö, Figen, H.E. ve Baykara, S.Z., (2014). "New catalysts for hydrogen production from H<sub>2</sub>S: Preliminary results", 13<sup>th</sup> International Conference on Clean Energy 2014 (ICCE 2014), 8-12 June 2014, İstanbul.
2. Ipsakis, D., Kraia, T., Marnellos, G.E., Ouzounidou, M., Voutetakis, S., Dittmeyer, R., Dubbe, A., Haas-Santo, K., Konsolakis, M., Figen, H. E., Güldal, N.Ö., Baykara, S. Z., (2014). "An electrocatalytic membrane-assisted process for hydrogen production from H<sub>2</sub>S in Black Sea: Preliminary results", 13<sup>th</sup> International Conference on Clean Energy 2014 (ICCE 2014), 8-12 June 2014, İstanbul.
3. Figen, H.E, Güldal, N.Ö. ve Baykara, S.Z., (2014). "Preparation and Characterization of LaMoO<sub>3</sub>, La<sub>x</sub>Sr<sub>y</sub>V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and La<sub>x</sub>Sr<sub>y</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Perovskite Type Oxides by the Sol-Gel Citrate Method", 3<sup>rd</sup> International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress (APMAS 2013), 24-28 April 2013, Antalya.
4. Güldal, N.Ö. ve Baykara, S.Z., (2014). "Structural Characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> Supported Ni, Co Loaded Ceramic Monolithic Catalysts", 3<sup>rd</sup> International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress (APMAS 2013), 24-28 April 2013, Antalya.

5. Figen, H.E., Güldal, N.Ö., Baykara, S.Z., (2008). "On-Board Hydrogen Production and Catalyst Manufacturing for Fuel Processors" European Technology Platform for Sustainable Chemistry: SusChem Stakeholder Workshop & 2nd Brokerage Event, 29-31 January 2008, Berlin.
6. Figen, H.E., Kantürk, A., Güldal, N.Ö., Baykara, S.Z., Pişkin, S. (2008). "Crystallographic Structure of LiCoO<sub>2</sub> based Ruthenium Catalyst for Sodium Borohydride Hydrolysis", XXI Congress of the International Union of Crystallography, 23-31 August 2008, Osaka.
7. Güldal, N.Ö., Figen, H.E, Baykara, S.Z., (2007). "Catalytic Hydrolysis of Alkaline NaBH<sub>4</sub> Solutions for Hydrogen Generation", International Hydrogen Energy Congress and Exhibition (IHEC 2007), 13-15 July 2007, İstanbul.

#### **Proje (Uluslararası)**

1. "Hydrogen production from H<sub>2</sub>S decomposition in micro-structured proton-conducting solid oxide membrane reactors", Networking on science and technology in the Black Sea Region (BS-ERA.NET), H<sub>2</sub>S-PROTON No: 11 BS-10-28, (2011-2015), Araştırmacı.
2. "Development of advanced mesostructured catalytic coatings on microstructured substrates for fine chemicals synthesis", The Netherlands Organisation for Scientific Research (NWO), No: NWO-047.017.028, (2006-2010), Araştırmacı.

#### **Proje (Ulusal)**

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

#### **Proje (YTÜ)**

4. "Muhtelif yakıtlı katalitik yakıt işlemciler için katalizör geliştirilmesi ve hidrojen üretimi", YTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAPK), No: 2014-07-01-DOP01, (2014-2017), Araştırmacı.
5. "Muhtelif yakıtlı, düşük emisyonlu yakıt işlemci geliştirilmesi ve seyir hali koşullarında denenmesi", YTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAPK), No: 27-07-01-07, (2007-2011), Araştırmacı.