

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MUHTELİF YAKITLARDAN HİDROJEN ÜRETİMİ
AMACIYLA KATALİTİK YAKIT İŞLEMCİ İÇİN
KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ**

Kimya Mühendisi, Rahmiye Zerrin YARBAY

**F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sema Z. BAYKARA

İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	v
KISALTMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ.....	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1 GİRİŞ.....	1
2 HİDROJEN.....	4
2.1 Hidrojenin Yakıt Olarak Kullanımı ve Diğer Yakıtlarla Karşılaştırılması.....	6
2.2 Hidrojen Üretimi.....	9
3 KATALİTİK YAKIT İŞLEMCİ SİSTEMİ.....	12
3.1 Kükürt Giderme (Desulfurization)	14
3.2 Buharla Dönüşüm (Steam Reforming)	15
3.3 Kısmi Oksidasyon (Partial Oxidation).....	17
3.4 Ototermal Dönüşüm (Autothermal Reforming)	17
3.5 Isıl Bozunma (Thermal Decomposition)	18
3.6 Su-Gaz Dönüşümü (Water-Gas Shift)	19
3.7 Karbonmonoksit Tutma (Sequestration of CO).....	20
3.7.1 Basınç Salımlı Adsorpsiyon (Pressure Swing Adsorption).....	21
3.7.2 Seçici Oksidasyon (Preferential Oxidation)	22
4 HİDROJEN ÜRETİMİNDE KULLANILAN KATALİZÖRLER VE KATALİZÖR TASARIMI	24
4.1 Katalizör Kavramı	24
4.1.1 Katalizör Seçimi ile İlgili Kriterler	25
4.1.2 Katalizör Hazırlama Yöntemleri.....	27
4.1.2.1 Katı-Hal Reaksiyonları (Solid-State Reactions).....	27
4.1.2.2 Birlikte Çöktürme Yöntemi (Co-precipitation Method).....	27
4.1.2.3 Emdirme Yöntemi (Imregnation Method).....	28
4.1.2.4 Sol-Jel Yöntemi (Sol-Gel Method).....	29
4.1.3 Destekli Katalizörler (Supported Catalysts)	31
4.2 Katalizör Karakterizasyon Yöntemleri	32
4.2.1 Yüzey Alanının Ölçümü (B.E.T.).....	33
4.2.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	33
4.2.3 X-Işını Kırınım Yöntemi (XRD)	33

4.2.4	Termogravimetrik Analiz (TG)	34
4.2.5	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)	34
4.3	Hidrojen Üretiminde Kullanılan Katalizörler	34
4.3.1	Perovskit Katalizörler	37
4.3.1.1	Perovskit Yapısı	37
4.3.1.2	Perovskit Katalizörlerin Avantajları	39
4.3.1.3	Perovskit Katalizörlerin Tasarımı	40
4.3.1.3.1	A ve B Konumu Elementlerin Seçimi	40
4.3.1.3.2	Değerlik ve Boşluk Kontrolü	41
4.4	Yakıt İşlemci İçin Katalizör Geliştirilmesi	42
5	DENEYSEL ÇALIŞMA	43
5.1	Kullanılan Kimyasallar	43
5.2	DeneySEL Sistem	44
5.2.1	Katalizör Hazırlama	45
5.2.1.1	Sol-Jel Sitrat Yöntemi ile Hazırlama	45
5.2.1.2	Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Hazırlama	49
5.2.2	Katalizör Karakterizasyonu	53
6	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	54
6.1	Katalizör Hazırlama Yönteminin Seçimi	54
6.2	Katalizör Karakterizasyon Sonuçları	54
6.2.1	Hazırlama Yönteminin ve Katalizör Bileşiminin Kristal Yapı Üzerine Etkisi	54
6.2.2	Hazırlama Yönteminin ve Katalizör Bileşiminin Yüzey Alanına Etkisi	65
6.2.3	Hazırlama Yönteminin ve Katalizör Bileşiminin Yüzey Morfolojisine Etkisi ve Elementel Analiz	68
	KAYNAKLAR	76
	ÖZGEÇMİŞ	85

SİMGE LİSTESİ

Å	Angtrom
I	X-ışını şiddeti
kV	Kilovolt
mA	Mili Amper
nm	Nanometre
r	İyonik çap
S	Seçimlilik
T	Sıcaklık
t	Tolerans faktörü
T_{cal}	Kalsinasyon sıcaklığı
t_{cal}	kalsinasyon süresi
V	Verimlilik
X	Dönüşüm
x,y	Atom sayılarını gösteren indisler
δ	Yapısal ve elektronik kusurları karakterize eden indis
ΔH	Entalpi değişimi
ΔH°_{298}	Standart reaksiyon entalpisi, (kJ/mol)
θ	Bragg/Kırınım açısı, ($^{\circ}$)

KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
B.E.T.	Brunauer Emmett Teller
BD	Buharla Dönüşüm
BSA	Basınç Salımlı Adsorpsiyon
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
HDS	Hidrodesülfürizasyon
HHV	Üst Isıl Değer
IA	Isıl Ayrışma
ICHET	International Center of Hydrogen Energy Technologies
JP-8	Jet Yakıtı-8
KO	Kısmi Oksidasyon
KOYP	Katı Oksit Yakıt Pili
LHV	Alt Isıl Değer
LPG	Sıvılaştırılmış Petrol Gazı
MTBE	Metil Tersiyer Bütil Eter
OBD	Oksidatif Buharla Dönüşüm
OD	Ototermal Dönüşüm
PDF	Powder Diffraction File
PEMP	Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili
ppb	Parts Per Billion (Milyarda bir)
ppm	Parts Per Million (Milyonda bir)
rpm	Rate Per Minute (Dakikada Devir)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SGC	Sol-Jel Sitrat yöntemi
SGD	Su-Gaz Dönüşümü
SO	Seçici Oksidasyon
TG	Termogravimetrik Analiz
TON	Turnover Number (Ciro Sayı)
TYA	Toplam Yüzey Alanı
UNIDO	United Nations Industrial Development Organization

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1	İklim ve hidrojen a) Küresel iklim, b) Hidrojen sistemleri	2
Şekil 3.1	Çoklu-yakıt işlemci ile yerleşik hidrojen üretimi	12
Şekil 3.2	İdealize edilmiş yakıt işlemcinin (a) buharla dönüşüm, (b) kısmi oksidasyon ve (c) ototermal dönüşüm proseslerindeki besleme ve ürünleri ile şematik gösterimi....	13
Şekil 3.3	Hidrojen üretimi için katı, sıvı ve gaz yakıtların işlenmesi	14
Şekil 3.4	Metanı buharla dönüşüm genel akış şeması	16
Şekil 3.5	Doğalgazın kısmi oksidasyonu genel akış şeması	18
Şekil 3.6	Ototermal dönüşüm genel akış şeması	19
Şekil 3.7	(a) Bir BSA sistemi, (b) Üretim-rejenerasyon çevrimi.....	21
Şekil 3.8	Karbon monoksitin soy metal katalizörler ile oksidasyon reaksiyonunun şematik görünümü.....	23
Şekil 4.1	Katalizörlü ve katalizörsüz egzotermik reaksiyonun potansiyel enerji grafiği	25
Şekil 4.2	Perovskit yapısının A, B ve X pozisyonlarında kararlı olarak bilinen kimyasal elementler	38
Şekil 4.3	Perovskit yapısı (ABO_3)	39
Şekil 5.1	Suda çözülen La, Co ve sitrik asit çözeltileri	46
Şekil 5.2	La, Co, sitrik asit ve amonyum karbonat karışımının pH'ının 6'ya ayarlanması ..	47
Şekil 5.3	(a) döner buharlaştırıcıda çözelti suyunun uzaklaştırılması, (b) çözeltiden suyun uzaklaşması sonucu elde edilen jel	47
Şekil 5.4	Manyetik ısıtıcıda suyun uzaklaştırılması işlemi.....	47
Şekil 5.5	Manyetik ısıtıcıda ısıtılarak etüve konmak üzere hazır olan katı	48
Şekil 5.6	Bir gece boyunca $120^{\circ}C$ 'de kurutulmuş katı.....	48
Şekil 5.7	Havanda ezilip kapsüllere konmuş katı	48
Şekil 5.8	Kalsine edilmiş katalizör	49
Şekil 5.9	Suda çözülen La ve Co çözeltileri	50
Şekil 5.10	(a) Hidrojeli yıkama&filtrasyon sistemi, (b) hidrojelin nuçe erlenine alınması, (c) filtrasyonla kek ve suyun ayrılması, (d) filtrasyon sonucu elde edilen kek, (e) filtrasyon sonrası yıkama prosesi ve şiddetli karıştırma.....	51
Şekil 5.11	Alkojelin filtrasyon işlemi	52
Şekil 5.12	Etüvde bir gece boyunca kurumuş kurumuş kek.....	52
Şekil 5.13	Kalsinasyon sonrası elde edilen katalizör	52
Şekil 6.1	K012 numaralı katalizöre ait XRD diyagramı.....	56
Şekil 6.2	K010 numaralı katalizöre ait XRD diyagramı.....	56
Şekil 6.3	K010 ve K012 numaralı katalizörlerin XRD diyagramlarının karşılaştırılması....	57
Şekil 6.4	K001 numaralı katalizöre ait XRD diyagramı.....	58
Şekil 6.5	K006 numaralı katalizöre ait XRD diyagramı.....	58
Şekil 6.6	K001 ve K006 numaralı katalizörlerin XRD diyagramlarının karşılaştırılması....	59
Şekil 6.7	K002 numaralı katalizöre ait XRD diyagramı.....	60
Şekil 6.8	K008 numaralı katalizöre ait XRD diyagramı.....	60
Şekil 6.9	K002 ve K008 numaralı katalizörlerin XRD diyagramlarının karşılaştırılması....	61
Şekil 6.10	K005 numaralı katalizöre ait XRD diyagramı.....	62
Şekil 6.11	K004 numaralı katalizöre ait XRD diyagramı.....	62
Şekil 6.12	K004 ve K005 numaralı katalizörlerin XRD diyagramlarının karşılaştırılması....	63
Şekil 6.13	K007 numaralı katalizöre ait XRD diyagramı.....	64
Şekil 6.14	K011 numaralı katalizöre ait XRD diyagramı.....	64
Şekil 6.15	K011 ve K007 numaralı katalizörlerin XRD diyagramlarının karşılaştırılması....	65
Şekil 6.16	(a) ve (b) K010 ve (c) ve (d) K012 katalizörlerinin SEM fotoğrafları	69
Şekil 6.17	(a) ve (b) K001 ve (c) ve (d) K007 katalizörlerinin SEM fotoğrafları	70
Şekil 6.18	(a) ve (b) K002 ve (c) ve (d) K008 katalizörlerinin SEM fotoğrafları	71

Şekil 6.19 (a) ve (b) K005 ve (c) ve (d) K004 katalizörlerinin SEM fotoğrafları	72
Şekil 6.20 (a) ve (b) K007 ve (c) ve (d) K011 katalizörlerinin SEM fotoğrafları	73

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Hidrojenin tarihsel gelişimi	5
Çizelge 2.2	Hidrojenin yakıt olarak özellikleri	7
Çizelge 2.3	Çeşitli hidrojen üretim prosesleri	9
Çizelge 4.1	Katalizör desteklerinin seçiminde fiziksel ve kimyasal parametreler	32
Çizelge 4.2	Yakıt işleme prosesi ve hidrojen kaynağına bağlı olarak uygun katalitik sistem bileşenleri	35
Çizelge 5.1	Hazırlama yöntemine göre katalizör kodları ve bileşimleri	43
Çizelge 5.2	Kullanılan kimyasallar ve özellikleri	44
Çizelge 5.3	Sol-jel sitrat yöntemi ile hazırlanan katalizörler ve özellikleri, pH=6, $T_{cal}=800^{\circ}C$, $t_{cal}=5$ saat	46
Çizelge 5.4	Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörler ve özellikleri, pH=10, $T_{cal}=800^{\circ}C$, $t_{cal}=5$ saat	49
Çizelge 6.1	Katalizör numarasına göre içerdiği fazlar ve JPDS Kart No	55
Çizelge 6.2	Literatürdeki perovskit bileşimleri ve yüzey alanlarının kalsinasyon sıcaklığı ve süresine göre değişimi	66
Çizelge 6.3	Hazırlanan katalizörlerin hazırlama yöntemine göre yüzey alanları.....	68
Çizelge 6.4	Hazırlanan katalizörlerin elementel analizi.....	74
Çizelge 6.5	Katalizörlerin teorik ve gerçek atomik oranlarının karşılaştırılması.....	75

ÖNSÖZ

Günümüzde temiz enerji teknolojilerine geçiş, hem çevresel hem de ekonomik açıdan önemli bir süreçtir. Bu süreçte hidrojen enerjisi elde etmek için mevcut teknolojiler kullanılarak gelişme sağlanması amaçlanmaktadır. Ne yazık ki, geçiş aşamasında kullanılacak yakıtlar mevcut fosil kaynaklardır ve bu kaynakların hidrojene dönüştürülmesi sırasında açığa çıkan emisyonların azaltılması ve önlenmesi, kullanılacak katalizörler sayesinde mümkündür. Bu çalışmanın önemi de, bu katalizörlerin geliştirilmesini ve sentezini sağlamaktır.

Bu çalışmada her zaman ve her şekilde yanımda olan, bilgisi ve tecrübesi ile beni aydınlatan tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Sema Z. BAYKARA'ya teşekkür ederim. Zerafeti ve örnek aldığı insanlığı, anlayışı ile hayatımda çok özel bir yeri olduğu aşikardır. Laboratuvarını ve olanaklarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN'e teşekkür ederim. Gerek ders, gerekse tez dönemlerimde her zaman yardımını, desteğini esirgemeyen Arş. Gör. Halit Eren FİGEN'e sonsuz teşekkür ederim. Tez dönemlerinde XRD konusundaki yardımları ve desteği için Arş. Gör. Aysel KANTÜRK FİGEN'e teşekkür ederim. FİGEN ailesine gösterdikleri ilgi ve yardımlarından dolayı ayrıca teşekkür ederim. SEM ve EDS incelemeleri için Arş. Gör. A. Seyhun KIPÇAK'a çok teşekkür ederim.

Bilecik Üniversitesi Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine teşekkür ederim. Bilgi birikimlerini her zaman benimle paylaşan ve tezime değerli yorumlarıyla katkıda bulunan sevgili arkadaşlarım Arş. Gör. Elif YAMAN ve Arş. Gör. Adife Şeyda GÜLER'e çok teşekkür ederim.

Yıldız Teknik Üniversitesi'ndeki yüksek lisansım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen değerli arkadaşım ve meslektaşım Ebru KILIÇ'a ve KILIÇ ailesine sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışmanın gerçekleşmesini sağlayan 27-07-01-07 numaralı "Muhtelif yakıtlı, düşük emisyonlu yakıt işlemci geliştirilmesi ve seyir hali koşullarında denenmesi" projemize verdiği destekten dolayı Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Bu çalışmanın her evresinde uzakta olmalarına rağmen bana hep yanımda olduklarını hissettiren annem Berrin YARBAY, babam Hüseyin YARBAY, canım kardeşim Umut YARBAY'a ve de Mehmet ŞAHİN'e çok teşekkür ederim.

Aralık, 2010

Rahmiye Zerrin YARBAY

ÖZET

Bu çalışmada muhtelif yakıtlardan hidrojen üretimi sırasında açığa çıkan NO_x emisyonlarının azaltılmasında etkili olan perovskit-tipi katalizörler hazırlanıp karakterize edilmiştir.

Çalışma kapsamında hazırlanan katalizörler LaBO_3 (B: Co, Ni), $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{BO}_3$ (B: Co, Ni) ve $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{B}_y\text{B}'_{1-y}\text{O}_3$ (B, B': Co, Ni) bileşimleridir. Burada amaç yapıya dahil edilen Sr veya Ag ve B'nün yapıya etkisini araştırmaktır.

Katalizörler sol-jel sitrat ve birlikte çöktürme yöntemleri ile hazırlanmıştır. Hazırlama yönteminin katalizör üzerindeki etkisi araştırılmış; SEM, B.E.T. ve XRD analizleri yapılmıştır. $\text{LaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ temel fazlı, gözenekli yapıda, $5.66 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip ve sol-jel sitrat yöntemi ile hazırlanmış $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörünün hidrokarbon yakıtlardan hidrojen üretimi için en ümit vaat edici olduğu kanısına varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Perovskit, katalizör, sol-jel, birlikte çöktürme, hidrojen üretimi.

ABSTRACT

Perovskite-type catalysts, which are known to be effective in the reduction of NO_x emissions during hydrogen production from various fuels, were prepared and characterized.

The nominal composition of the catalysts were LaBO₃ (B: Co, Ni), La_{0.7}Ag_{0.3}BO₃ (B: Co, Ni) and the La_{0.95}Sr_{0.05}B_yB_{1-y}O₃ (B, B': Co, Ni). The main purpose was to investigate the effect of Sr or Ag and B' substitution on the structure.

Catalysts were prepared by using the sol-gel citrate and the co-precipitation methods. The effect of preparation method over catalysts were investigated and SEM, B.E.T. and XRD analysis were done. The LaNi_{0.5}Co_{0.5}O₃ catalyst which was prepared by sol-gel citrate method and has the LaNi_{0.6}Co_{0.4}O₃ basic phase, porous structure and 5.66 m²/g specific surface area was found the most promising catalyst for hydrogen production from hydrocarbons.

Keywords: Perovskite, catalyst, sol-gel, co-precipitation, hydrogen production.

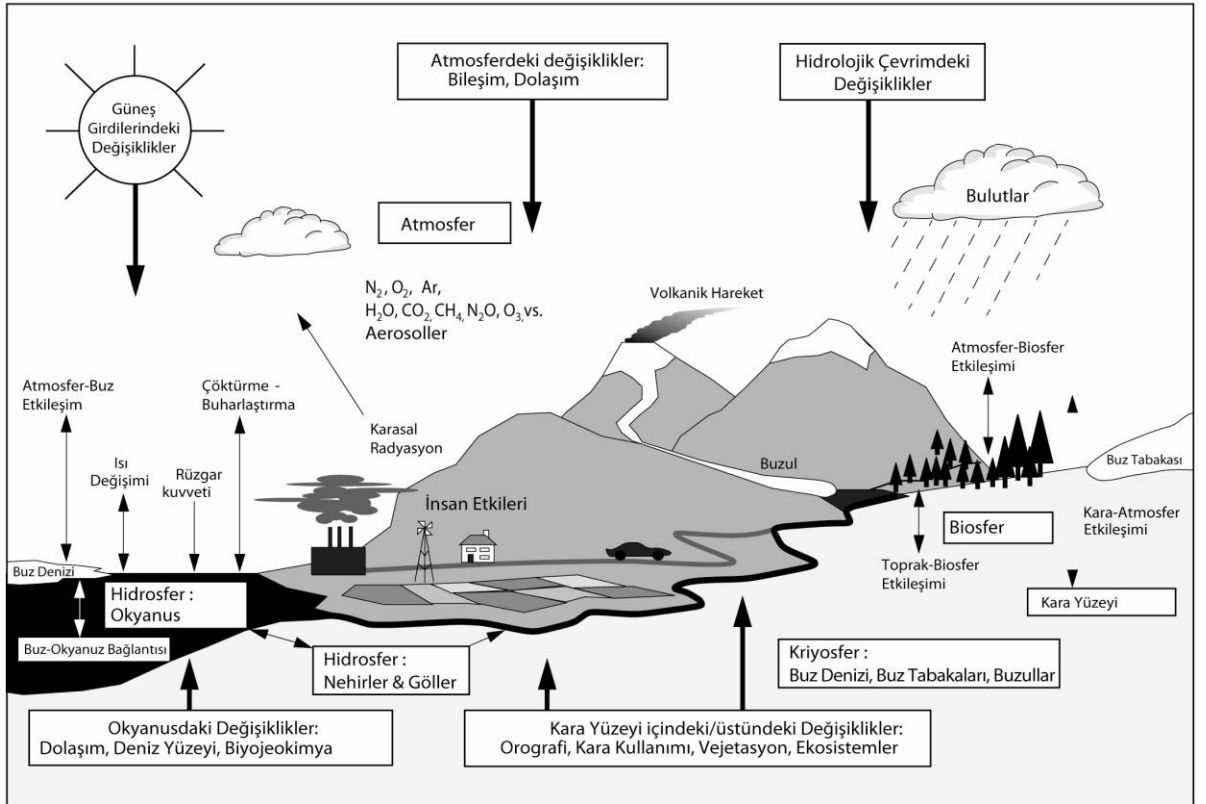
1. GİRİŞ

Toplumlar için bir gelişmişlik ölçütü sayılan enerji ihtiyacı, en temel gereksinimlerin başında gelmektedir. Talep artışına bağlı olarak sınırlı doğal kaynaklardan elde edilen enerji, daha değerli hale gelmiştir. Enerji dünyada endüstriyel ve teknolojik gelişmelerde hayati rol oynamasından bu yana, ucuz ve temiz yakıtın sağlanması ve bundan yararlanma özellikle global denge ve barış için önemlidir. Hidrokarbon yakıtlar sera etkisine ve küresel ısınmaya; bu etkiler de kuraklık, suların yükselmesi, sel baskınları, şiddetli yağışlar ve fırtınalara ve bunların dolaylı sonuçlarına yol açmaktadır (Şekil 1.1 (a), IPCC, 2001).

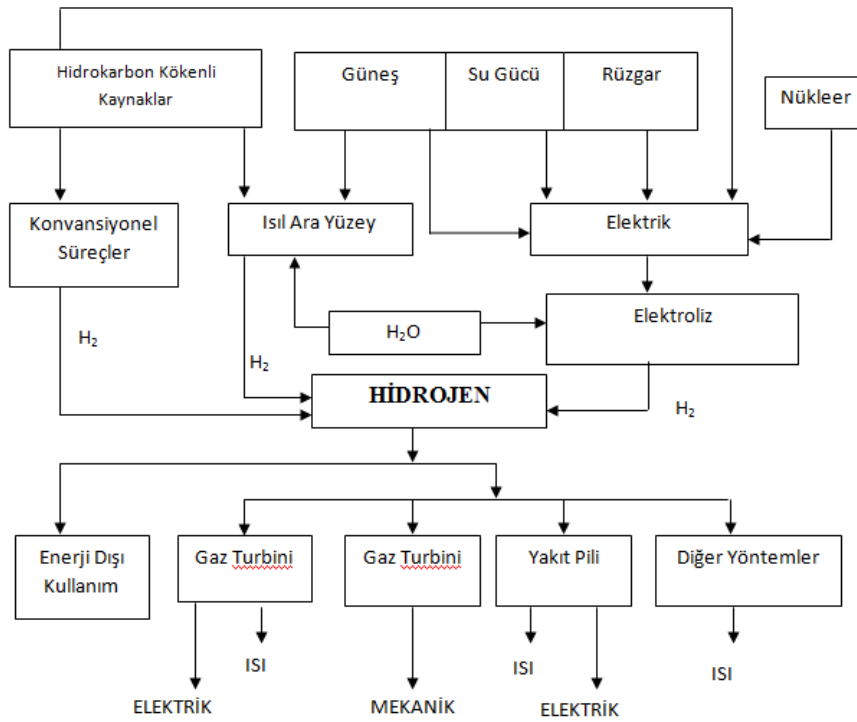
1970'lerde dünyada bir enerji krizi yaşanmış, ayrıca dünyanın enerji ihtiyacı, artan dünya nüfusu, teknolojik gelişme ve yükselen yaşam standartlarına bağlı olarak artmıştır. Bu faktörler dünya nüfusunu değişim, göç, açlık, çevresel (özellikle hava ve su kirliliği) problemlerine, kötüleşen sağlık ve artan hastalıklarına, terörizm, enerji ve doğal kaynak sorunlarına ve savaşlara yol açmıştır. Yaygın olarak kullanılan yakıtların yerel olması da alternatif kaynakları ön plana çıkarmıştır. Sonuç olarak, alternatif enerji strateji araştırmaları günümüzde önemli hale gelmiştir. Alternatif enerji kaynaklarının en önemli özelliği çevresel uygunluğudur. Bu karakteristiğe uygun olarak, hidrojen en etkili enerji taşıyıcısıdır (Veziroğlu ve Barbir, 1998; Baykara ve Veziroğlu, 2006).

Yüzyılı aşkın süre önce, yazar J. Verne hidrojeni potansiyel enerji taşıyıcısı olarak öne sürmüştür. 1974 yılından bu yana hidrojeni temel alan bir yakıt ve ekonomi sistemine geçilmesi doğrultusunda sistematik çalışmalar yapılmaktadır (Veziroğlu, 2000). Hidrojen, kirleticiler ya da sera gazlarını oluşturan karbon içermemekle beraber, fosil kaynakların kullanılmasından kaynaklanan sera gazı etkisi, iklim değişikliği, asit yağmurları, ozon tabakasının incilmesi, kirlilik ve petrol dökülmesi ve yayılması gibi global problemlere daimi yanıt olacak kritik bir konumdadır (Baykara, 2005).

Yeryüzünün %70'den fazla kısmı suyla kaplıdır ve suyun %11.2'si hidrojendir; dolayısıyla su çok bol bulunan bir hidrojen üretim kaynağıdır. Hidrojenin yakıt olarak kullanılmasının avantajı havadaki oksijenle birleşerek yandığında su meydana gelmesidir. Bunun anlamı hidrojenin tamamen "yenilenir" olmasıdır, yani sudan hidrojen alırken yanma sonucunda tekrar su meydana gelir.



(a)



(b)

Şekil 1.1 İklim ve hidrojen a) Küresel iklim (IPCC, 2001), b) Hidrojen sistemleri; (Baykara 2002)

Yakıt olarak hidrojen, sabit ve hareketli sistemlerde üretilir. Sabit sistemlerde üretimde, yenilenebilir kaynaklardan yararlanılarak uzakta ve satış yerinde üretim mümkündür. Uzakta üretimde biyokütle, kömür, linyit, su ve güneşten yararlanılabilir. Satış yerinde üretim ise güneş pilleri ve rüzgar gibi yenilenebilir kaynaklardan kolay dağıtılabilmek için dayanarak gerçekleştirilir. Hareketli sistemler için buharla dönüşüm, kısmi oksidasyon ve ototermal dönüşüm proseslerinde yakıt kullanılarak ya da elektrolizde akü vasıtasıyla araçlara uygun şekilde hidrojen üretilir (Şekil 1.1 (b), Baykara 2002).

Hidrojeni üretebilmek kadar, verimli bir yakıt olarak kullanabilmek de önemlidir. Hidrojeni yakıt olarak kullanan alternatif teknolojilerden biri olan yakıt pili son yılların yoğun olarak çalışılan konularından biridir. Yakıt pilleri kimyasal enerjiyi elektrik ve ısı enerjisine çeviren elektrokimyasal cihazlardır. Sıvı yakıtların yerleşik işlenmesi, araca monte edilmiş yakıt pili için hidrojen sağlamak üzere en ümit verici yöntem olarak kabul edilmektedir. Yakıt işleme ise, yakıt işlemci sisteminde mümkündür.

Yakıt işlemcilerde gerçekleşecek reaksiyonların sıcaklığını düşürmek ve böylece yüksek sıcaklıklarda oluşan NO_x 'leri önlemek ancak katalizör varlığında mümkündür (Machin vd., 2008). Ülkemizin Kyoto Protokolü'nü imzalamasından sonra daha da önem kazanan temiz enerji sistemleri konusunda, geliştirilecek sistemlerin ve katalizörlerin fosil yakıtlardan hidrojen enerjisine geçiş sürecinde köprü vazifesi yapacak nitelikte olması gereksinimden ziyade zorunluluk durumundadır. Düşük hidrokarbonlardan ve özellikle doğalgaz ve metanol gibi yakıtlardan üretilen hidrojen hareketli sistemde kullanılacağı için, operasyon sıcaklığını düşüren, yüksek performanslı, üzerine CO yapışmayan, üretim yönetimi karmaşık olmayan ve mümkün olduğunca az maliyetle üretilen katalizörler üzerinde durulmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, otomobil gibi hareketli sistemlerde kullanılmak üzere günümüzde temini kolay olan, fosil yakıtlardan elde edilecek hidrojeni yakıt olarak verimli yakabilecek katalizör geliştirmektir. Çalışmada katalizör olarak kullanılan perovskitlerin genel formülü $\text{La}_x\text{A}^{1-x}\text{B}_y\text{B}^{1-y}\text{O}_3$ şeklinde olup A' elementi için stronsiyum ya da gümüş, B ve B' elementleri için ise nikel ve kobalt kullanılmıştır. Sol-jel sitrat (SGC) ve birlikte çöktürme yöntemleri ile farklı bileşimlerde hazırlanan katalizörlerin karakterizasyon, Brunauer, Emmett ve Teller (B.E.T.) yüzey analizi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve x-ışını kırınımı (XRD) analizi ile incelenmiştir.

2. HİDROJEN

Temiz enerji teknolojileri olarak kabul edilen güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, hidroelektrik enerji, biyokütle enerjisi, jeotermal enerji ve dalga enerjisi hızlı gelişmektedir. Bu teknolojilerin esas sorunu güneş, rüzgar ve biyokütle gibi kaynaklardan üretilen enerjinin depolanması ve taşınmasıdır. Enerjinin, uzak mesafelere elektrik hatları ile taşınması sırasında önemli miktarlarda elektrik kaybedilir. Bütün bu enerjiler için enerji taşıyıcısına ihtiyaç olduğu açıktır ve bu taşıyıcı da hidrojendir (Fakioğlu vd., 2004).

Hidrojen Yunan sözcükleri “hydro” ve “genes” sözcüklerinin birleşmesinden meydana gelir ve “su” ve “jeneratör” anlamına gelir. Periyodik çizelgedeki ilk element olan hidrojen, doğada en hafif, en az kompleks ve en çok bulunan elementtir. Hidrojen bitkilerde, hayvanlarda, insanlarda, fosil yakıtlarda, suda ve diğer kimyasal bileşiklerde farklı formlarda bulunabilir. Hidrojen, evrendeki tüm maddelerin %80’ini oluşturur (Veziroğlu ve Barbir, 1998). En büyük enerji kaynağı olan güneşte hidrojen bulunur. Hidrojenin tarihsel gelişimine katkıda bulunan birçok araştırmacıya Çizelge 2.1’de yer verilmiştir (Bockris vd., 1991; Veziroğlu ve Barbir, 1998).

Hidrojeni ideal enerji taşıyıcısı yapan karakteristikleri şöyledir:

- Çok çeşitli kaynaklardan üretilebilir ve oldukça yüksek verimlilikle elektriğe dönüştürülebilir.
- Üretim için ana kaynak olarak su gösterilebilir ve bu ana kaynak bol miktarda mevcuttur.
- Tamamıyla yenilenebilir bir yakıttır.
- Büyük miktarda depolamalar için gaz formda, hava ve uzay uygulamaları için sıvı formda ve araç ve nispeten daha küçük diğer depolama gerektiren uygulamalar için metal hidritlerde depolanabilir.
- Boru hatları ya da tankerler aracılığıyla çok uzak mesafelere ulaştırılabilir.
- Üretimi, depolanması, taşınması ve tüketici kullanımı konusunda kirleticiler, sera gazları ya da doğaya zararlı etkiler üretmediği sürece çevre ile uyumludur (Sherif vd., 2005).

Çizelge 2.1 Hidrojenin tarihsel gelişimi (Veziroğlu ve Barbir, 1998)

Dönem	Bilim Adamı	Katkısı
16. yy	Paracelsus	Alevlenebilirlik dahil, hidrojenin özelliklerinin anlaşılmasını sağladı.
16.yy	Van Helmot	Hidrojeni özel bir gaz çeşiti olarak tanımladı.
17.yy	Boyle	Demiri ve asitleri denerken hidrojen gazı üretti.
18.yy	Cavendish	Hidrojeni farklı bir element olarak tanımladı.
18.yy	Lavoisier	Hidrojen ismini verdi.
19.yy	İsimsiz	Yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanmaya imkan sağlayacak şekilde hidrojeni enerji taşıyıcısı olarak kullanma fikrini geliştirdi.
19.yy	Bosh	Hidrojeni gübre üretiminde kullandı.
20.yy	Kordesch	Hidrojeni araçlarda kullandı.
20.yy	Veziroğlu	Dünyada hidrojen enerjisi çalışmalarının yayılmasını teşvikleyen Hidrojen Enerjisi Sempozyumunun organizasyonunu gerçekleştirdi.

Hidrojen kullanmanın dezavantajları ise şu şekildedir:

- Hidrojen birim hacim başına en düşük enerjiye sahiptir.
- Geniş bir yanma aralığındadır; düşük konsantrasyonlarda yanabilir.
- Diğer sıvı ve gaz yakıtlara göre depolanması daha güçtür (Soltani, 2008).

Hidrojen, enerjiyi hiçbir kayıp olmadan yüzlerce kilometre boyunca, sadece az bir pompa gücüne ihtiyaç duyarak taşıyabilir. Hidrojeni taşıma ve depolama için birkaç yaklaşım vardır. Geleneksel depolama sistemleri, klasik yüksek basınçlı tankları ve yalıtılmış sıvı hidrojen sistemlerini içerir. Metal hidritler, hidrojen depolamada eski ve hızla gelişen bir yöntemdir. Bu maddeler hidrojeni az basınç değişikliğiyle absorblayabilir ve desorplayabilir. Hidritlerden

yararlanma ayrıca yerleşik hidrojen depolamada gelecek vadeden bir tekniktir. Yeni bir yöntem ise yapılarında gaz depolama özelliğiyle bilinen karbon ve boron nitrit nanotüpler gibi nanoyapıdaki malzemelerin kullanılmasıdır (Fakioğlu vd., 2004).

2.1 Hidrojenin Yakıt Olarak Kullanımı ve Diğer Yakıtlarla Karşılaştırılması

Hidrojen sentetik bir enerji taşıyıcısıdır. Bazı prosesler tarafından üretilen enerjiyi taşır. Hidrojen geniş sıcaklık ve konsantrasyon aralığında oldukça yanıcı olup hava ile tamamen yandığı zaman yanma ürünleri olarak su, oksijen ve azot meydana gelir. Hidrojenin yanma verimliliği olağanüstüdür ve üretimde, depolamada ve ulaştırmada güvenlik gibi bazı teknolojik zorluklara rağmen geleceğin yakıtı olarak karşılanmıştır. Ayrıca hidrojen, yakıt pillerinde sessiz bir şekilde enerji açığa çıkarır (Veziroğlu ve Barbir, 1998; Gupta, 2009).

Hidrojenin yakıt olarak özelliklerine Çizelge 2.2’de yer verilmiştir. H-H bağının, bağ enerjisi 431 kJ/mol’dür. Hidrojenin elektron ilgisi azdır (-72 kJ /mol) ve sadece en reaktif metallerle reaksiyona girer. Hidrojenin iyonizasyon potansiyeli nispeten fazladır (1312 kJ/mol). Hidrojen havada oldukça sıcak bir alevde, patlamayla yanar (Veziroğlu ve Barbir, 1998):



Hidrojen motor yakıtı olarak iyi özelliklere sahip olmasından ve otomobillerin içten yanmalı motorlarında kullanılmasından bu yana, enerji taşıyıcısı olarak fosil yakıtlara favori bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Hidrojen-hava karışımının motorun dizaynını ve performansını tamamen etkileyen karakteristik özelliklerinden bazıları, düşük ateşleme enerjisi, düşük yoğunluğu, geniş ateşleme limiti, yüksek difüzyon hızı ve yüksek alev hızıdır (Veziroğlu ve Barbir, 1998).

Hidrojen, benzin gibi geleneksel bir yakıtla karşılaştırıldığında, benzerlikleri ve farklılıkları bulunmaktadır (Gupta, 2009). Benzin yakan bir motorla karşılaştırıldığında, hidrojen yakıtlı bir motorun azot oksit emisyonu oldukça azdır (Veziroğlu ve Barbir, 1998). Hidrojen ile çalışan içten yanmalı motorlar, benzin motorlarından ortalama %20 daha verimlidir.

Çizelge 2.2 Hidrojenin yakıt olarak özellikleri (Veziroğlu ve Barbir, 1998)

Özellik	Birim	Değer
Kaynama noktası	K	20.41
Donma noktası	K	13.97
Yoğunluk (Sıvı)	kg/m ³	70.8
Sabit basınçta özgül ısısı	kJ/kg K	14.89
Havada patlama limiti	% (hacimce)	4-75
Havada tutuşma enerjisi	mJ	0.02
Tutuşma sıcaklığı	K	585
Havada alevlenme sıcaklığı	K	2318
Alev yayılımı	%	17-25
Havada stokiometrik karışımı	%	29.53
Stokiometrik hava/yakıt	kg/kg	34.3/1
Alev hızı	cm/s	2.75
HHV ve LHV	MJ/kg	141.9-119.90
HHV ve LHV	MJ/m ³	11.89-10.05

. İçten yanmalı bir motorun ideal termal verimliliği:

$$\eta = 1 - \left(\frac{1}{r}\right)^{k-1} \quad (2.1)$$

olarak gösterilebilir. Bu ifadedeki η termal verimliliği, r sıkıştırılma oranını ve k spesifik ısılar oranını (C_p/C_v) ifade eder. Bu denklem gösterir ki termal verimlilik, sıkıştırılabilme faktörünü ya da spesifik ısınma oranı arttırılarak geliştirilebilir. Hidrojen motorlarında hidrojenin kendiliğinden düşük ateşleme sıcaklığı ve zayıf karışımlarda yanabilme kabiliyeti, bir benzin motorundan daha yüksektir. Fakat hidrojenin içten yanmalı motorlarda yanması, motorun

silindirinde stokiometrik karışımdaki düşük enerji içeriğine bağlı olarak güç kaybıyla sonuçlanır (Barbir, 2003).

Tutuşma sınırları bir yakıtın içten yanmalı motorlarda kullanımında önem teşkil etmektedir. Tutuşma sınırları sayesinde bir yakıtın fakir karışımlarda ve zengin karışımlarda motorda kolaylıkla yanıp yanamayacağı sonucuna varılabilir. Hidrojen gazının farklı hava yakıt karışım oranları için tutuşma sınırları çok geniştir ve bu da hidrojenin motorlarda kullanılması durumunda yarar sağlayacak önemli bir özelliktir. Tutuşma sınırları bakımından alternatif yakıtlar sıralanırsa;

1. Hidrojen

2. Metanol

3. Etanol

4. Doğalgaz

5. Benzin

olduğu görülür.

Benzin motorlarında iyi bir yanma ve yanma sonu basıncı elde edebilmek için karışımın sıkıştırılması ve sıkıştırıldıktan sonra ateşlenmesi gerekir. Sıkıştırılma anında meydana gelen ısı, yakıt ve havayı daha iyi karıştırarak yanmanın düzgün ve kolay olmasını sağlar. Aynı zamanda silindir içerisinde bulunan karışımdan en fazla yanma sonu basıncı elde edebilmek için karışımın sıkıştırılabildiği kadar sıkıştırılması gerekir. Fakat benzin motorlarında sıkıştırma oranı istenildiği kadar arttırılamaz çünkü yükselen sıcaklık nedeni ile yakıt kendi kendine tutuşmaya başlayabilir. Bu bakımdan benzin motorlarında kullanılacak yakıtın kendi kendine tutuşma sıcaklığının ve oktan sayısının yüksek olması, motorun sıkıştırma oranının arttırılması bakımında önem teşkil etmektedir. Kendi kendine tutuşma sıcaklığı en yüksek olan yakıt doğalgazdır. Kendi kendine tutuşma sıcaklığı bakımından alternatif yakıtlar sıralanırsa;

1. Doğalgaz

2. Hidrojen

3. Metanol

4. Etanol

5. Benzin

şeklinde olur.

Laminar alev hızının yüksek olması, benzin motorlarında performans açısından güç ve verim değerlerinde bir miktar azalmaya neden olur. Hidrojenin laminar alev hızı diğer alternatif yakıtlara göre daha yüksektir (Gül, 2006).

2.2 Hidrojen Üretimi

Hidrojen bir ikincil enerji taşıyıcısıdır. Diğer ikincil enerji taşıyıcısı olan elektrik gibi, bütün birincil enerjilerden ve elektrik enerjisinden üretilebilir. Hidrojen ve elektrik, elektrolizör ve yakıt pili vasıtasıyla birbiriyle yer değiştirilebilir (Winter, 2009).

Hidrojen ticari olarak birçok prosesle üretilebilir. Temel hidrojen üretim prosesleri Çizelge 2.3'te verilmiştir. Bunlardan birçoğu hidrokarbonların “hidro” kısmının ekstraksiyonunu içerir (Avcı vd., 2000).

Çizelge 2.3 Çeşitli Hidrojen Üretim Prosesleri (Avcı vd., 2000)

Yöntem	Proses	Hammadde
Termal	Buharla Dönüşüm	Doğalgaz
	Termokimyasal su ayrışması	Su
	Piroliz	Biyokütle
	Gazlaştırma	Kömür, biyokütle
Elektrokimyasal	Elektroliz	Su
	Fotoelektrokimyasal	Su
Biyolojik	Fotobiyolojik	Su ve algler
	Anaerobik parçalama	Biyokütle

Hidrojen üretim proseslerini ayırmadaki seçimlilik bir takım kriterlere bağlıdır. Bu kriterler:

- Kullanılabilirlik ve farklı hammaddelerin maliyeti,
- Sermaye maliyeti,
- Operasyon maliyeti,
- Çevresel faktörler,
- Hidrojen ya da sentez gazının nihai kullanımınıdır (Kirk-Othmer, 2001).

Hidrojen, geleneksel olarak hidrokarbonlardan ve sudan üretilmektedir. Hidrokarbon bileşiklerinin üretime katkısı %95 dolaylarında olup bu üretim süreçlerinden karbon dioksit de çıkmakta ve atmosferde sera etkisi yaratmaktadır. Hidrokarbonların tükenbilir oluşu ileride hidrojenin daha ziyade sudan üretilmesini ve üretim teknolojilerinin bu yönde geliştirilmesini gerektirmektedir. Üretim yöntemleri, yaygın bir şekilde kullanılmakta olan ticari yöntemler ve diğer yöntemler olmak üzere iki grupta toplanabilir (Baykara, 2002).

Hidrojen üretimi için temel ticari prosesler buharla dönüşüm, kısmi oksidasyon ya da suyun elektrolizidir. Hidrojen doğalgazdan, petrolden, kömürden ve elektroliz yoluyla sudan sırayla % 48, 30, 18 ve 4 oranlarında üretilir. Hidrojen ayrıca ticari olarak kimyasal proseslerden (stiren, MTBE gibi) ya da benzin üretiminden (katalitik dönüşüm) yan ürün olarak üretilir. Hidrojen üretiminde kullanılan en yaygın yöntem, en az maliyetli olan buhar dönüşümüdür ve genelde doğal gaz buharla hidrojen üretmek üzere reaksiyona girer. Buhar kullanarak doğalgazı dönüştürme ticari olarak hidrojen üretmede en uygun yol olarak geliştirilmiş olsa da, doğalgaz hala bir hidrokarbondur ve dönüşüm proseslerinde CO₂ açığa çıkarır (Avcı vd., 2000; Kirk-Othmer, 2001). Bu açıdan metanın katalizlenmemiş kısmi oksidasyonu, uygun optimizasyonda toplam maliyet ve verimlilik açısından oldukça ilgi çekici olabilir (Momirlan ve Veziroğlu, 2002).

Günümüzde hidrojenin %95'i hidrokarbonlardan üretilmesinden bu yana, karbondioksitin ayrılması konusunda çabaların yanı sıra, ticari hidrojen üretim tesislerinden gelen çevresel zararlı yan ürünlerin emisyon seviyelerinde bir artış olacaktır. Emisyonları önlemek için, hidrojeni büyük ölçüde sudan, çok bulunan ve temiz hidrojen kaynağından, enerjinin yenilenebilir formlarını-özellikle güneş enerjisini- kullanarak üretmek esastır. Buna bağlı olarak, bu teknoloji mevcuttur ve çevresel yararlarına ek olarak, ayrıca ekonomik bağımsızlık

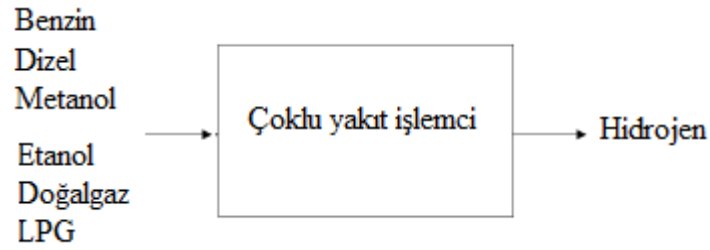
getirecek ve hidrojeni “bağımsız yakıt” olarak savunacaktır (Baykara, 2004).

Her ne kadar hidrojeni ve oksijeni aynı anda elde etmek üzere suyun ayrılma prosesi ışık enerjisinden yararlanma olarak bildirilmişse de, pilot tesis denemeleri tam olarak gelişmemiştir. Farklı yaklaşımlarla fotokataliz, fotokimyasal dönüşüm ve güneş enerjisinin depolanması için olası yöntem olarak ilgi çekmiştir. Fotosentetik bakteriler, güneş enerjisini kullanarak hidrojen evrimi için kayda değer ölçüde verimliliği olan bir yöntem sunar (Momirlan ve Veziroğlu, 2002).

3. KATALİTİK YAKIT İŞLEMCI SİSTEMİ

Yakıt işleme, hidrokarbonların, alkol yakıtların ve diğer alternatif enerji taşıyıcılarının gaz karışımları içerecek şekilde hidrojene dönüştürülmesidir (Kolb, 2008). Yakıt işleme yakıt işlemci sisteminde mümkündür.

Sıvı yakıtların yerleşik işlenmesi, araca monte edilmiş yakıt pili için hidrojen sağlamak üzere en ümit verici yöntem olarak kabul edilmektedir ve Şekil 3.1’de görülmektedir. Bu yöntem, optimal enerji yoğunluğu ve düşük hacim sunmaktadır (Petterson ve Westerholm, 2001; Trimm ve Önsan, 2001).

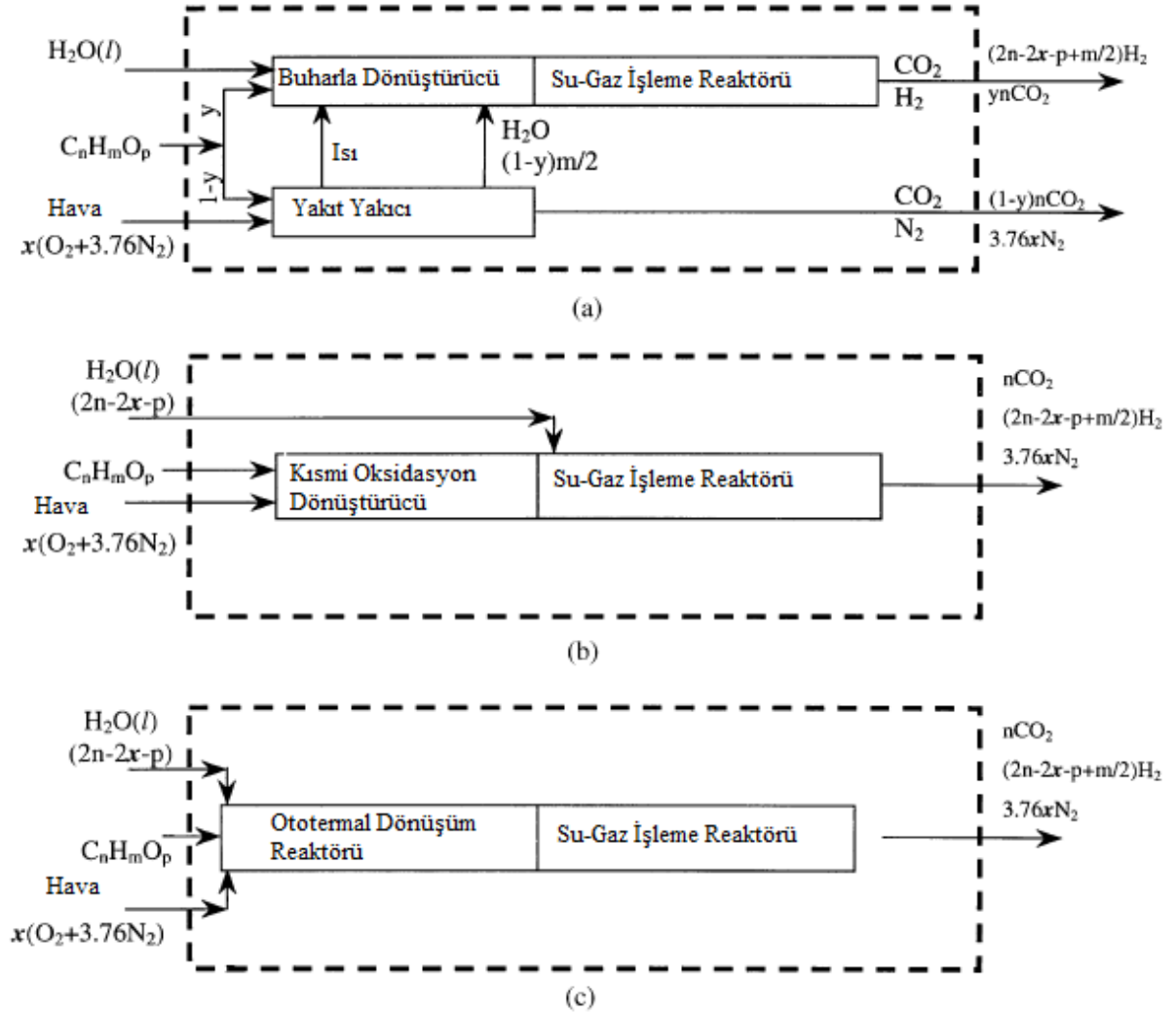


Şekil 3.1 Çoklu yakıt işlemci ile yerleşik hidrojen üretimi (Petterson ve Westerholm, 2001)

Yakıt işlemci büyük endüstriyel ölçekten uzaktır; kimya tesislerinden daha az miktarda hidrojen üretir. Bir bakıma sabit hidrojen jeneratörü olan yakıt işlemci, aşağıdaki gereksinimleri karşılamalıdır:

- Kompakt ve hafif olmalıdır.
- Sık sık gerçekleşen başlama/çalıştırma ve kapama devrini yapabilmelidir.
- Maliyet hedeflerini karşılamalıdır.
- Performansı güvenilir olmalıdır.

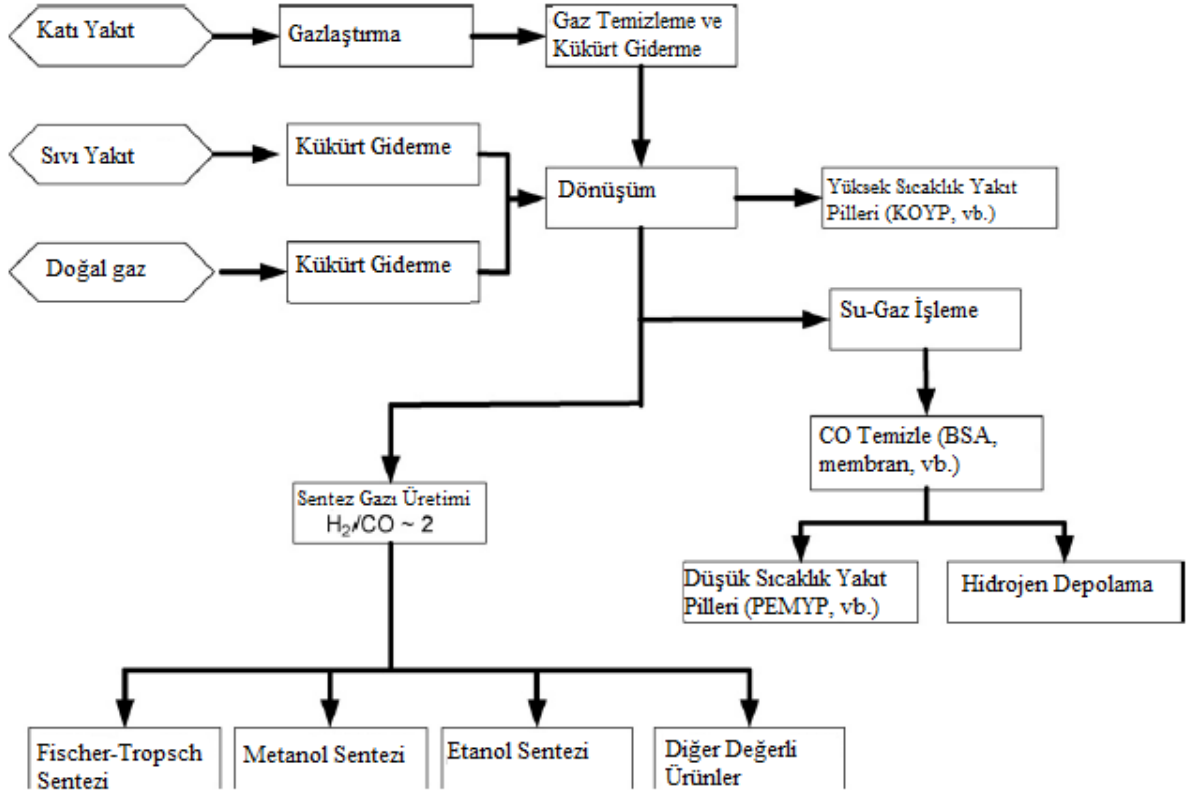
Yakıt işlemcide yakıt piline hidrojen sağlamak üzere yakıtların hidrojene dönüşümünde üç temel teknik kullanılır: bunlar buharla dönüşüm, kısmi oksidasyonla dönüşüm ve ototermal dönüşümdür ve şekil 3.2’de görülmektedir (Ahmed ve Krumpelt, 2001).



Şekil 3.2 İdealize edilmiş yakıt işlemcinin (a) buharla dönüşüm, (b) kısmi oksidasyon ve (c) ototermal dönüşüm proseslerindeki besleme ve ürünleri ile şematik gösterimi (Ahmed ve Krumpelt, 2001).

Ticari kullanım için düşünülen prosesler ototermal dönüşüm ya da kısmi oksidasyondur. Ayrıca proses, tercih edilen yakıt ile de belirlenebilir. Taşınabilir ya da yerel kullanımlara uygun en ucuz ve kolay yöntemle hidrojen üretimini sağlamak, bu yöntemleri geliştirmenin temel amacı haline gelmiştir. Aşağıdaki şekilde katı, sıvı ve gaz yakıtlardan hidrojen üretimi için bütün yakıt işleme prosesleri özetlenmiştir (Holladay vd., 2009).

Yakıt işlenmesi konusunda katalizörlerin geliştirilmesi, reaktör boyutlarının daha küçük ölçeklere indirgenmesiyle dönüşüm verimlerinin artırılması, her bir ısıl yöntemde geçerli olan yüksek sıcaklık ($700-1300^{\circ}C$) ve yüksek basınç ($20-56$ atm) aralıklarındaki çalışma koşullarının daha düşük basınç ve sıcaklık seviyelerine indirilmesi, yapılan çalışmalarda üzerinde durulan konulardır.



şekil 3.1 Hidrojen üretimi için kıta, sıvı ve gaz yakıtların işlenmesi (Holladay vd., 2009).

3.1 Kükürt Giderme (Desulfurization)

Yakıt pillerindeki önemli avantajlarından ötürü günümüzde hidrojen üretimi esas olarak doğalgazın işlenmesinden sağlansa da, metanol, propan, benzin, dizel ve JP-8 gibi yakıtlar konusunda ilgi artmaktadır. Metanol dışında bütün bu yakıtlar, yakıt türü ve kaynağına bağlı olarak kükürt içermektedir.

Organik-kükürt giderimi tipik olarak kimyasal reaksiyon teknolojileri ve emici teknolojiler şeklinde kategorize edilebilir. Kimyasal reaksiyon hidrodesülfürizasyon (HDS) ve alkilasyonu içerir. Büyük ticari uygulamalarda en çok HDS kullanılır; bu prosesin ve kullanılacak katalizörlerin optimizasyonu gerekir. Bu proseste HDS katalizörleri kükürt içeren molekülleri kısmen ya da tamamen hidrojenlendirir; sülfür H_2S şeklinde salınır.

İkinci kimyasal yaklaşım olan organik-sülfür moleküllerin seçici alkilasyonu, pilot ölçektedir.

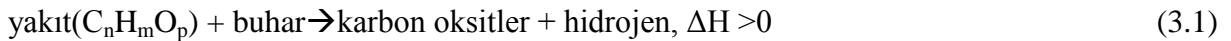
Günümüze kadar büyük ticari boyuta uygulanamamıştır. Bu teknoloji kükürt içeren moleküllerin molekül ağırlığını artırır; aynı zamanda bu moleküllerin kaynama noktasını da yükseltir. Bu da kükürtün uzaklaştırılması için distilasyonu mümkün kılar. Bu yaklaşım yüksek basınçlı hidrojen gerektirmez ve bu HDS'e göre bir avantaj olarak görülebilir. Fakat yakıttaki olefin miktarı değişebilir ve bütün kükürt içeren molekülleri dönüştürmek ve istenen fiziksel ve kimyasal karakteristikleri elde etmek için yakıtta olefinlerin (ya da alkollerin) kasıtlı eklenmesi gerekli olabilir.

Emici yaklaşım, adından da anlaşılacağı gibi, yakıttan kükürtü uzaklaştırmak için adsorbanları kullanır. Genelde kükürt içeren molekülün aktif karbona, modifiye edilmiş zeolit ya da diğer maddelere adsorpsiyonu ya da nikel sülfidin olduğu nikel gibi metallerin yüzeyine adsorpsiyonu ile gerçekleşir ve kalan hidrokarbon geri kazanılır. Kavramsal olarak işletmek için oldukça basittir; uygun sıcaklık ve basınçta geleneksel sabit yatak ekipman kullanılarak çalıştırılabilir.

Emici yaklaşımlar sınırlı kapasitede malzemeye izin verir. JP-8 ve dizel gibi yüksek seviyelerde kükürt içeren hidrokarbon yakıtlara emici madde (adsorban) uygulaması, eş zamanlı adsorpsiyon ve rejenerasyon sağlamak üzere, iki katlı yatakların arasına önemli miktarda adsorbana ihtiyaç duyar. Doğalgaz gibi düşük kükürt içerikli yakıtlar (<50 ppm kükürt) için, adsorban teknolojileri adsorban kapasitesine ve reaktör kapasitesine bağlı olarak yorumlanır. Doğalgazda olduğu gibi gaz fazındaki kükürt için adsorban olarak tercih aktif karbondur. Emici malzemeler adsorpladıkları kükürt içeren moleküllerin türüne göre oldukça seçici olmalıdır (Holladay vd., 2009).

3.2 Buharla Dönüşüm (BD- Steam Reforming)

Hidrokarbonların buhar ile reaksiyonunun genel ifadesi şu şekildedir (Brown, 1996):

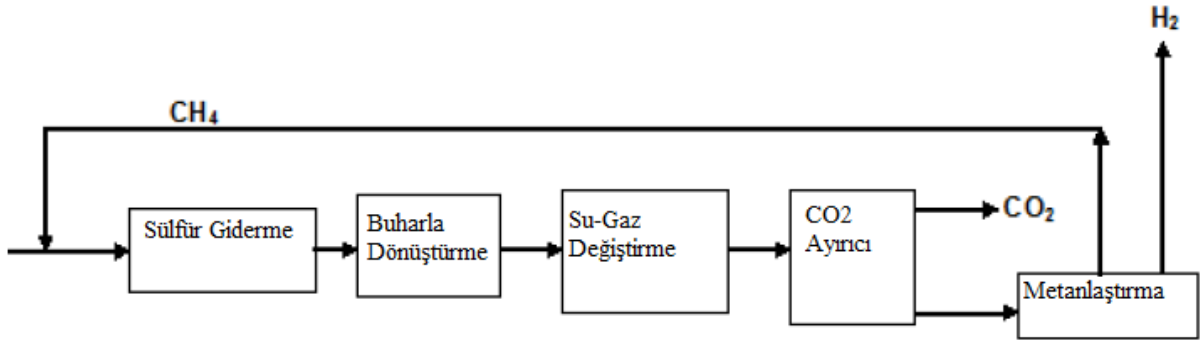


Bu proseste buhar, hidrojen, karbon monoksit ve karbondioksit üretimi amacıyla katalizör varlığında yakıtla tepkimeye girer. Bu dönüştürücüler uzun süre boyunca yatışkın hal çalışmalarını için oldukça uygundur ve oldukça yüksek konsantrasyonlarda (kuru temelde >70) hidrojen sağlayabilir. Reformat gazdan su-gaz işleme reaksiyonu, metanlaştırma, amin çözeltilerine CO₂ absorpsiyonu ve basınç salınımlı adsorpsiyon (BSA) gibi çeşitli reaksiyonlar ve temizleme teknikleri ile karbon monoksit ve karbondioksit

giderilir. Esas buharla dönüşüm reaksiyonu oldukça endotermiktir ve reaktör tasarımları reaksiyon kinetiğinden çok, ısı transferi ile kısıtlandırılmıştır (Ahmed ve Krumpelt, 2001).

Bu yöntemde hidrojen zengin doğalgaz (%80-85'lik bir payla), metanol ve biyogaz gibi fosil yakıt kaynakları kullanılır. Şekil 3.4'te örnek olarak gösterilen doğalgazdan buharla dönüşüm yöntemi ile hidrojen üretimi beş adet süreçten oluşmaktadır (Guhencin, 2002; Momirlan ve Veziroğlu, 2002; Koku vd., 2002, 2003; Simbeck, 2004):

- Kükürt giderme
- Buharla dönüştürme (BD)
- Su-gaz dönüşümü (SGD)
- CO₂ ayırma
- Metanlaştırma



Şekil 3.4 Metan buharla dönüşüm genel akış şeması (Rosen, 1991; Muradov, 2000; Adhikari ve Fernando, 2006)

Buharla dönüştürme prosesinin genel denklemi şu şekildedir:



Su-gaz değiştirme prosesi:



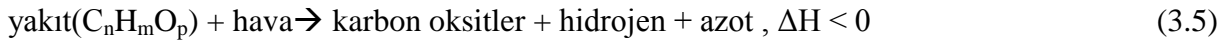
Toplam reaksiyon:



Sonuç olarak, reaktörler ısı değişimini geliştirmek üzere tasarlanmıştır; dolayısıyla büyük ve ağır olmaya yatkındır (Ahmed ve Krumpelt, 2001).

3.3 Kısmi Oksidasyon (KO- Partial Oxidation)

Kısmi oksidasyon, hidrokarbonların gerekenden az oksijenli ortamda yakılmasıdır (Beşergil, 2010). Kısmi oksidasyon işlemcilerinde, yakıt stokiometrik miktarlarda oksijenle tepkime verir. Oksidasyon reaksiyonu ısı üretimi ve yüksek sıcaklıklarla neticelenir:

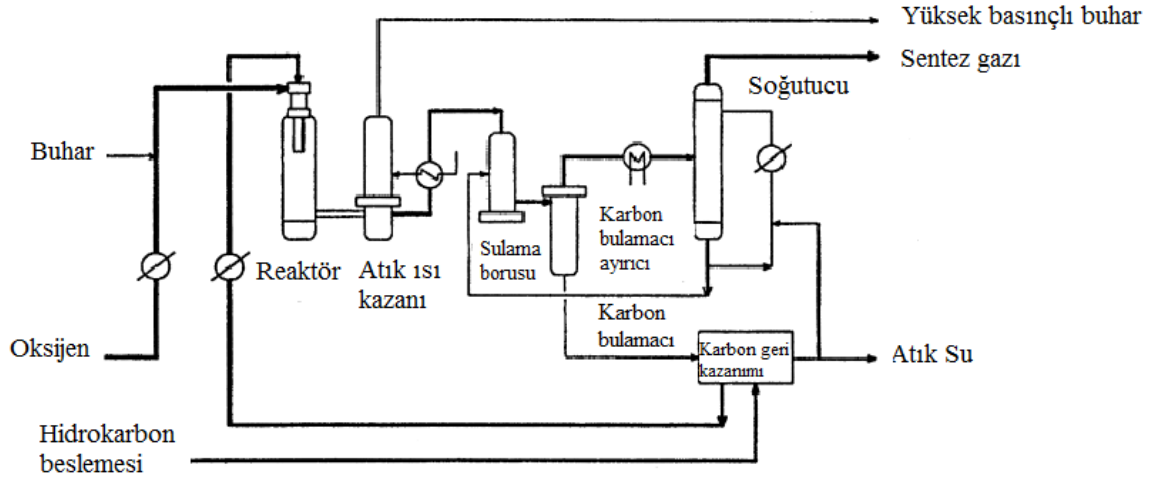


Oksidasyon reaksiyonundan açığa çıkan ısı, gaz sıcaklığını 1000°C üzerine çıkarır. Oksidasyon basamağı kataliz ile ya da katalizsiz şekilde yürütülebilmekle beraber, kısmi oksidasyon genelde katalizörsüz bir işlemdir. KO, katalizör olmadığı için avantajlı olsa da katalizörlü yapılandırma işlemlerine nazaran yüksek sıcaklıklarda (1100-1500°C) çalıştırılmaya ihtiyaç duyulur Reaksiyon için gerekli ısı yakıtın bir kısmının oksidasyonu ile sağlanır. Oksidasyonun miktarı oksijen ilavesinin kontrolü ile ayarlanır. KO işlemi için hava kullanılırsa çok az miktarda amonyak üretimi de söz konusu olur (Ahmed ve Krumpelt, 2001; Gül, 2006).

KO işlemi genellikle ağır nafta, rafineri artıkları veya kömür gibi ağır hidrokarbonların yapılandırılmasında kullanılır. Genel olarak, hammadde doğalgazdan hafif hidrokarbonlara, ağır hidrokarbonlara ve katı hammaddelere gidildikçe, proses zorlaşır ve sermaye maliyeti artar. Kısmi oksidasyon tesisleri oksijen elde etmek için hava ayrıştırıcı, büyük su-gaz değiştirici, CO₂ giderici araçlar ve kükürt gibi katı hammaddedeki safsızlıklara bağlı olarak gaz temizleme sistemleri ayrıca gerektirir (Kirk-Othmer, 2001; Gül, 2006). Şekil 3.5'te doğalgazdan kısmi oksidasyon ile yakıt piline gönderilmek üzere hidrojen üreten bir sisteme yer verilmiştir (Armor, 1999).

3.4 Ototermal Dönüşüm (OD- Autothermal Reforming)

Ototermal dönüşüm, katalitik kısmi oksidasyona buhar eklenmesi olarak tanımlanır. BD ve katalitik kısmi oksidasyon, katalitik bölgede buharla dönüştürme reaksiyonları için gerekli ısıyı üretmede kullanılan termal bir alan içerir. Böylelikle reaktördeki sıcaklık profili termal



Şekil 3.5 Doğalgazın kısmi oksidasyonu genel akış şeması (Armor, 1999)

bölgede tam bir yükseliş ile karakterize edilir ve sıcaklık katalitik bölgede endotermik reaksiyonlara bağlı olarak muntazam bir şekilde düşer. KO'dan gelen ısı, harici ısı kaynağı ihtiyacını karşılar, sistemi kolaylaştırır ve başlama süresini kısaltır.

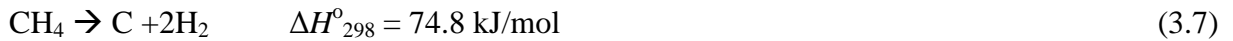
Bu prosesin BD'dan önemli bir üstünlüğü, KO'dan fazla miktarda hidrojen üretirken oldukça hızlı başlama ve kapama süresine sahiptir. OD'ün tam anlamıyla çalışması için hem oksijen-yakıt oranının hem de buhar-karbon oranının her zaman uygun bir şekilde kontrol edilmesi gerekir; bu reaksiyon sıcaklığını ve kok oluşumunu önlerken gaz ürün kompozisyonunu kontrol etmek için şarttır (Holladay vd., 2009). Şekil 3.6'da ototermal dönüşüm düzeneğinin genel akış şeması görülmektedir (Ersöz vd., 2003).

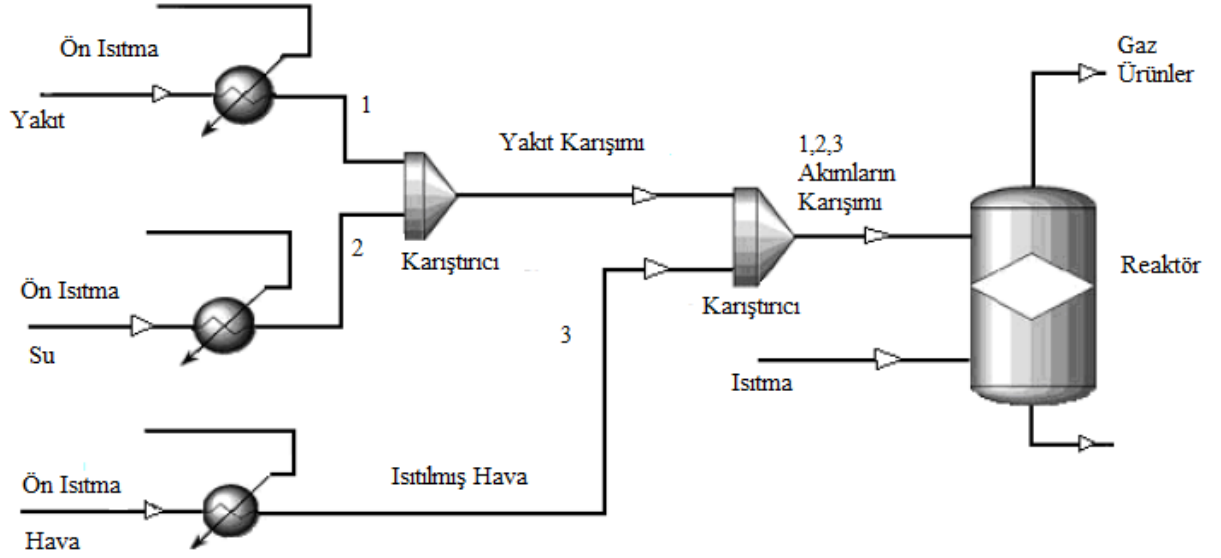
3.5 Isıl Bozunma (Thermal Decomposition)

Isıl bozunma, hidrokarbonların karbon ve hidrojene direkt ayrışmasıdır:



Metanın ayrışması için reaksiyon:





Şekil 3.6 Ototermal dönüşüm genel akış şeması (Ersöz vd., 2003)

Şeklinde. Bu süreçte karbondioksit ve karbon monoksit reaksiyon süresinde hiçbir şekilde üretilmez; böylelikle karbon monoksit seviyesini azaltmak için ekstra adım gerekmez ve hidrojen tek adımda üretilir. Bununla birlikte, ısıl ayrışma ile ilgili bazı zorluklar mevcuttur; endotermik olmasından dolayı reaksiyonun devam etmesi için yüksek enerji gerektirir ve reaksiyon yaklaşık 1673 K gibi yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Ni, Fe, Co gibi geçiş metal katalizörlerin kullanılmasıyla prosesin maksimum sıcaklığı düşürülebilir. Katalizör, yüksek operasyon sıcaklığından dolayı kok oluşumu nedeniyle etkisiz hale gelebilir. Sonuç olarak, yüksek enerji ihtiyacı ve potansiyel kok oluşumu problemlerine dayanarak, termal ayrışma yerleşik katalitik hidrojen üretimi için uygun bir çözüm prosesi gibi görünmemektedir (Tan, 2007).

Hidrokarbon bileşikler oksijensiz ortamda ve çok yüksek sıcaklıklarda ısıtılarak parçalanıp, hidrojen ve karbon elde edilmesi amacıyla geliştirilmiş bir teknoloji plazma dönüştürücülerdir. Bu dönüştürücüler yaklaşık 2000°C da çalışır ve avantajı, ağır yağ fraksiyonları da dahil her tür hidrokarbonun dönüştürülebilmesi ve organik maddelerin hava ve oksijensiz ortamda parçalanarak termal ayrışmayla, karbondioksit meydana gelmeden hidrojen ve is şeklinde karbon elde edilmesidir (Beşergil, 2010).

3.6 Su-Gaz Dönüşümü (SGD- Water-Gas Shift)

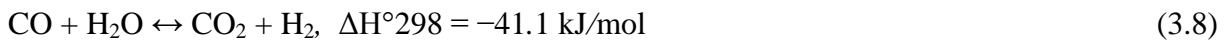
Hidrojen zengin akımdaki karbon monoksiti azaltan su gaz dönüşüm reaksiyonu, endüstri açısından önemli ve tarihi bir reaksiyondur. 1960'larda bakır ve çinko oksitten meydana gelen

düşük sıcaklık dönüşüm katalizörlerinin geliştirilmesinden sonra, su gaz işleme reaksiyonunun esas uygulaması amonyak sentezi gibi endüstriyel prosesler olmuştur. Günümüzde su gaz işleme reaksiyonunun yeni bir uygulaması yakıt pilleri için dönüşüm sistemlerindedir (Choi ve Stenger, 2003).

Yakıtların hidrojene dönüşüm prosesleri genelde %5 ya da daha fazla miktarlarda karbon monoksit üretirler. Üretilen hidrojen miktarını arttırmak için, reformlama proseslerinin gaz ürünleri su-gaz işleme reaktörlerinden geçirilir; böylelikle karbon monoksit miktarını da azaltmak amaçlanır. Kinetiği hızlandırmak için yüksek sıcaklık gereklidir fakat sonuçlarına bakıldığında yüksek karbon monoksit seçiciliği ve azalan hidrojen üretimi ile karşılaşılır. Bu yüzden, CO içeriğini %1 ya da daha az miktarlara düşürmek için yüksek sıcaklık SGD reaktörünü genelde düşük sıcaklık reaktörü takip eder.

SGD için en yaygın kullanılan katalizör Cu esaslı olmasına rağmen, günümüzde birkaç ilgi çekici çalışma molibden karbid, platin esaslı katalizörler ve Fe-Pd alaşım katalizörlerle gerçekleştirilmiştir (Holladay vd., 2009).

Etkili bir yakıt işlemci tasarlamak ve çalışma koşullarını optimize etmek için, buharla dönüşüm ve su gaz dönüşümün kinetiğinin bilinmesi önemlidir. Birçok hidrokarbon işlemcide su gaz dönüşüm reaktörü en büyük ve ağır bileşendir çünkü reaksiyon diğer reaksiyonlarla karşılaştırıldığında nispeten yavaştır ve termodinamik olarak yüksek sıcaklıklar önlenmiştir. Bu nedenle su gaz dönüşüm reaktörü boyutunun azaltılması önemlidir. Yakıt pili uygulamaları için etkili, kompakt, güvenilir bir yakıt işlemci oldukça elzemdir. Proses simülasyonu ve optimizasyonu kullanılarak kompakt bir yakıt işlemci sistemi tasarlamak için, SGD reaksiyon kinetikleri gerekli ve anahtar bileşendir. Birçok katalizör için, reaksiyon denklemi aşağıda verilen su gaz dönüşüm reaksiyonu için hız hesaplanması konusunda çok sayıda hız ifadeleri kaydedilmiş ve test edilmiştir (Choi ve Stenger, 2003):



3.7 Karbonmonoksit Tutma (Sequestration of CO₂)

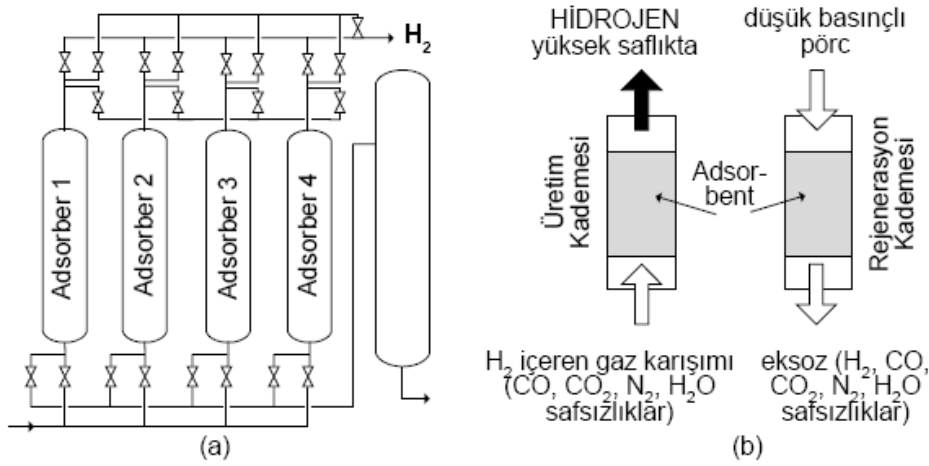
Hidrojen zengin akımdan karbon monoksitin uzaklaştırılması kritik bir konudur ve yakıt pilleri için hidrojen kaynağı olarak hidrokarbonlar kullanıldığında önlenemeyen bir problemdir. Dönüşüme bakılmaksızın, hidrokarbon dönüşümünden, hatta su gaz dönüşüm

reaksiyonundan sonra dahi az miktarlarda CO mevcuttur. Genelde %1 molden az miktarlardaki bu CO'in yakıt pili elektrotlarını zehirlemesini önlemek için uzaklaştırılması zorunluluktur (Choi ve Stenger, 2004).

Karbonmonoksitin tutulması, basınç salınımlı adsorpsiyon, seçici oksidasyon ve amin çözeltilerine CO absorpsiyonu gibi çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilir.

3.7.1 Basınç Salınımlı Adsorpsiyon (BSA- Pressure Swing Adsorption)

Basınç salınımlı adsorpsiyon, 1960'larda uygulanmaya başlanmış olan, oksijen, azot ve hidrojen üretiminde ve saflaştırılmasında çok yaygın uygulama alanına sahip bir gaz saflaştırma teknolojisidir. BSA prosesi, aktif karbon ve zeolit gibi bazı maddelerin, özel bazı gazları (gaz basıncındaki dalgalanmalara göre) adsorblama ve desorplama kapasitelerine dayanır. Prosesle bir gaz karışımındaki tek bir gaz, saf olarak ayrılabilir. Tipik bir BSA sisteminde adsorbent doldurulmuş ve birbirine bağlı kolonlar vardır; bunların basınçları ardarda yükseltilip alçaltılarak saflaştırılacak gaz akımında süreklilik sağlanır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 (a) Bir BSA sistemi, (b) Üretim-rejenerasyon çevrimi (Beşergil, 2010).

Şekilde görüldüğü üzere, CO₂, CO, N₂ veya su gibi safsızlıklar içeren gaz karışımı basınçla ilk kolona verilir; safsızlıklar adsorbent tanecikleri tarafından tutulurken saf hidrojen kolonun tepesinden çıkar. Sonra kolon basıncı düşürülerek adsorbentlerin tuttuğu safsızlıklar serbest bırakılır; az miktarda hidrojen gazı ile atık gazlar ikinci çevrim için diğer kolona gönderilir. Prosesle alçak basınçlı gaz akımı da elde edilir; bu akımda besleme gazındaki tüm safsızlıklarla adsorbentin rejenerasyonunda kullanılan hidrojen vardır. Atık gazın ısı değeri beslenen ham gazın bileşimine bağlı olarak 1000-2000 kcal/Nm³ arasında değişir ve buharla

dönüşüm fırınının ısıtılmasında yakıt gazı olarak yararlanır (Beşergil, 2010).

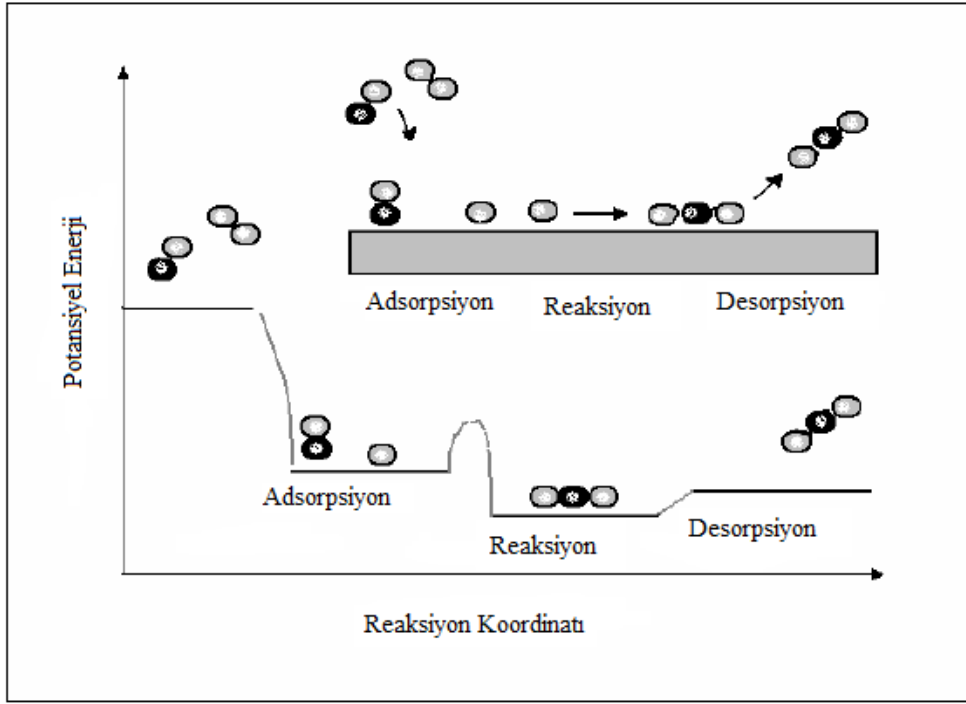
3.7.2 Seçici Oksidasyon (SO- Preferential Oxidation)

Karbon monoksit oksidasyonu çok önemli bir reaksiyon olduğu için çok sayıda araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Reaksiyon modeli belirlenerek kimyasal adsorpsiyon, dağılma, yüzey difüzyonu ve metal yüzeylerde meydana gelen yüzey reaksiyonu gibi olaylar hakkında bilgi elde edilebilmektedir. Birçok araştırma sonucuna göre bu reaksiyon platin ve paladyum gibi soy metal katalizörler ile Langmuir-Hinselwood tip reaksiyon mekanizması ile gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon mekanizması üç basamaktan meydana gelir:



Burada s yüzeyde adsorplanmış kısımları göstermektedir. CO tek aktif merkezde adsorplandığı halde, oksijenin iki kısma ayrılabilmesi için komşu çift aktif merkeze ihtiyaç duymaktadır. İki farklı reaktanın adsorplanması CO_2 'in oluşumunu ve daha sonra desorpsiyon basamaklarını takip etmektedir. Karbon monoksitin soy metal katalizörler ile oksidasyonu reaksiyonunun şematik görünümü Şekil 3.8'de gösterilmiştir.

Reaksiyon metal katalizörler üzerinden oda sıcaklığında çok yavaş yürümektedir. Düşük sıcaklıklarda reaksiyonun bu özelliği her bir reaktanın adsorpsiyon özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Temiz yüzeye CO ve O_2 gazlarının ikisi birden gönderildiğinde, yüzey çok kısa sürede ilk önce CO ile kaplanmakta ve O_2 adsorpsiyonunu engellemektedir. Karbon monoksit desorpsiyonunun önemli olduğu yüksek sıcaklıklarda, oksijenin kimyasal adsorpsiyonunun gerçekleşmesi için birbirine bitişik adsorpsiyon aktif merkezleri yeterli olmalıdır (Niemantsverdriet, 2000; Balıkçı, 2007).



Şekil 3.8 Karbon monoksitin soy metal katalizörler ile oksidasyon reaksiyonunun şematik görünümü (Niemantsverdriet, 2000).

4. HİDROJEN ÜRETİMİNDE KULLANILAN KATALİZÖRLER VE KATALİZÖR TASARIMI

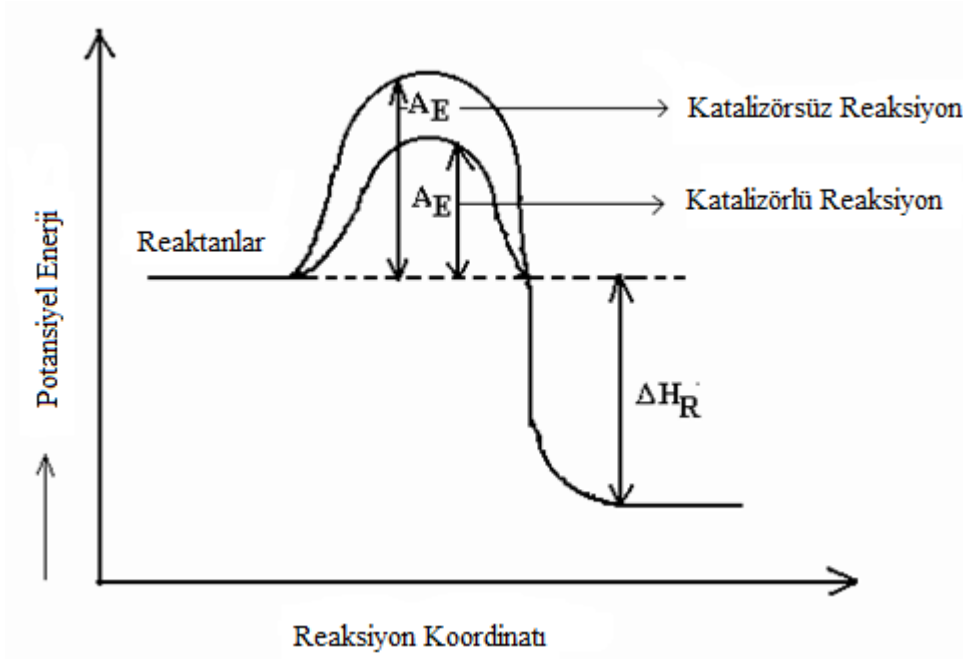
4.1 Katalizör Kavramı

Katalizör, çok küçük miktarı büyük değişikliklere sebep olan ve kimyasal proste harcanmadan reaksiyon hızını arttıran madde olarak tanımlanmaktadır. “Katalizör” terimi ilk olarak 1835 yılında Berzelius tarafından türetilmiştir. Berzelius katalizörü kimyasal hareketlenmeyi varlığı ile harekete geçiren ve yokluğunda bir kimyasal hareketlilik olmayan madde olarak tanımlamaktadır. Berzelius’tan 60 yıl sonra W. Ostwald’a göre katalizör, kimyasal reaksiyon sırasında kendi kendini değiştirmeyen, tükenmeyen ve varlığı ile termodinamik olarak mümkün reaksiyonları hızlandıran madde olarak tanımlanmaktadır.

Katalizörlerin kimya endüstrisindeki önemi çok büyüktür. Kimyasallar üretim aşamasında birden fazla katalizör ile etkileşmektedir. Çevre kirliliğini kontrol etmede katalizörler çok gereklidir. Katalizörler araba motorlarından kaynaklanan kirliliği etkin biçimde azaltmaktadır. Katalizörler günümüzde ekonomi için çok önemlidir ve gelecekte daha da önemli olacaktır.

Kimyasal reaksiyonun gerçekleşebilmesi için reaktan moleküllerinin kritik aktivasyon enerjisine sahip olması gerekmektedir. Bu enerji Şekil 4.1’deki gibi gösterilmektedir. Burada potansiyel enerji reaksiyon koordinatına karşı çizilmiştir. Reaktanların ve ürünlerin ortalama potansiyel enerjileri arasında bir enerji bariyeri bulunmaktadır. Bu teoriye göre katalizörün görevi reaksiyonun gerçekleşebilmesi için aktivasyon enerji bariyerini düşürerek reaksiyonun hızını yükseltmektir (Fogler, 2006).

Katalizörler homojen, heterojen ve biyokatalizörler olarak sınıflandırılırlar. Tepkimeye giren maddeler ile katalizör aynı fazda bulunuyorsa, bu tür katalizörlere homojen katalizörler denir. Heterojen katalizörler ise genelde katı ya da karışımdır. Katalizörler genellikle katıdır; reaktanlar ve ürünler sıvı ya da gaz fazındadır. Heterojen katalitik reaksiyonlar, akışkan katı ara yüzeyinde ya da bu ara yüzeye çok yakın noktalarda gerçekleşir (Campanati vd., 2003; Fogler, 2006).



Şekil 4.1 Katalizörlü ve katalizörsüz egzotermik reaksiyonun potansiyel enerji grafiği (Fogler, 2006).

Katalizörler zehirlenme, kirlenme, göç ya da sinterleşme nedeniyle aktif alanların indirgenmesi ve aktif merkezlerinde çöküntülerin oluşması ve por yapısının değişmesi gibi nedenlerden dolayı aktivitelerini ve seçimliliklerini kaybederler. Katalizör zehri, besleme akımında katalizör aktivitesini azaltan safsızlıktır. Katalizör yüzeyindeki aktif merkezlerde adsorblanarak, reaktanların katalizör ile temasının kesilmesine neden olurlar (Aslan, 2005).

4.1.1 Katalizör Seçimi ile İlgili Kriterler

Belirli bir reaksiyonu katalizleyen maddeyi bulmak için ilk yapılması gereken, bu reaksiyonu hızlandıran malzemeyi doğru olarak seçmektir. Endüstride kullanılacak bir katalizör için, etkinlik ve seçimlilik yeterli değildir. Reaktördeki sıcaklık ve basınç şartlarına dayanamayacak olan bir katalizör, belirlenen reaksiyon için uygun olmayacaktır. Aynı zamanda reaksiyon ortamında bulunan bazı maddeler katalizörü zehirleyebilir. Bu nedenle seçilen katalizörü hangi maddelerin zehirleyebileceği iyi bilinmelidir.

Katalizör seçiminde dikkat edilmesi gereken bir nokta da katalizörün maliyetidir. Pahalı olan bir katalizör, ürünlerin maliyet fiyatını olumsuz yönde etkileyecektir.

Endüstride genellikle katalizörlerin aktif fazları reaksiyona girmeyen başka malzemeler üzerine yerleştirilmektedir. Bu şekilde desteklenen katalizörlerin destek malzemesinin genellikle inert olması istenir. Endüstriyel proseslerde; katalizörün uygunluğu için üç özelliğe bakılır:

1. Aktivite (Activity): Katalizör varlığında yapılan bir ya da birçok reaksiyonun ne kadar hızlı olduğunun bir ölçüsüdür. Sıcaklık ve konsantrasyon aralıklarına bağlı olarak reaksiyon hızlarının ölçülmesi esasına dayanır. Reaksiyon hızı, A reaktanının değişimine bağlı olarak hesaplanır. Katalizör aktivitesi için reaksiyon hızı, hız sabiti ve aktivasyon enerjisi önemli parametrelerdir. Aktivite ölçümlerinde diğer bir yol ise TON (Turnover number) ölçümüdür. TON, bir mol katalizörün aktif olduğu sürece dönüştürebileceği substratın mol sayısı olarak tanımlanır. Homojen reaksiyonlarda, TON direkt olarak bulunurken, heterojen reaksiyonlarda yapı uniform olmadığı için TON'un bulunması çok zordur.

Katalizörün kimyasal ve fiziksel yapısı, komponentlerin kompozisyonu ve dağılımı, katalizör yüzey büyüklüğü, sıcaklık ve dönüşüm aktivite ve seçimliliğini etkileyen bazı faktörlerdendir. Aktivite çoğunlukla sıcaklığın yükseltilmesi ile arttırılabilir. Fakat sıcaklığın çok arttırılması da katalizörün ömrünü kısaltır ya da istenmeyen reaksiyonlar (kraking vs.) meydana gelebilir. Bu da istenen ürün seçimliliğini düşürür. Çeşitli fiziksel ve kimyasal faktörler sonucunda katalizör aktivitesinde bir azalma görülür. Katalizörün aktivitesini kaybetmesi, hem verimliliği hem de seçimliliği azaltır.

2. Seçimlilik (Selectivity): İstenilen ürünün, A reaktanının dönüşen miktarına oranı olarak ifade edilir. Kullanılan katalizöre bağlı olarak tamamen farklı reaksiyonlar ve ürünler meydana gelir.

3. Kararlılık (Stability): Kısaca katalizörün ömrü ile ilgili bir ifadedir. Katalizörlerin belli bir ömrü vardır ve ömrü bir prosesin ekonomisi için önemli bir kriterdir. Reaksiyon sırasında meydana gelen koklaşma, bozunmalar ve reaksiyon sırasında çıkan bazı gazlar katalizörün zehirlenmesine neden olur. Bu da katalizörün aktivitesini olumsuz yönde etkilemektedir.

İfade edilen kriterler endüstriyel bir proseste önem sırasına göre sıralanacak olursa:

Seçimlilik > Kararlılık > Aktivite

şeklinde yazılabilir.

Reaksiyonda A komponenti için verim; dönüşüm (x) ile seçimlilik (S) çarpımından oluşur (Aslan, 2005).

$$V_A = x_A \cdot S_A \quad (4.1)$$

4.1.2 Katalizör Hazırlama Yöntemleri

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

4.1.2.1 Katı-Hal Reaksiyonları (Solid-State Reactions)

Katı-hal reaksiyonları kompleks metal oksitlerin hazırlanması için en basit hazırlama teknikleridir. Yöntem farklı katı bileşikler arasındaki katı-hal reaksiyonları temeline dayanır. Temel olarak metal oksitlerde bulunan farklı metalleri içeren bileşikler karıştırılır ve katı-hal reaksiyonlarının meydana gelebileceği bir sıcaklığa ısıtılır. Metal içeren bileşikler metal oksitler, nitratlar, v.b. şekillerde olabilir. Atomik ölçekte bir karışım elde etmedeki zorluk genellikle düşük yüzey alanlı malzemeler meydana getirir ve bazı durumlarda saf kristal fazları elde etmek zor olabilir. Bununla birlikte hazırlama kolaylığından dolayı seramik maddelerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılır (Campanati, 2003).

4.1.2.2 Birlikte Çöktürme Yöntemi (Co-Precipitation Method)

Sıvı bir çözülden katı elde etme yöntemi olarak tanımlanan çöktürme yöntemi en çok tercih edilen yöntemlerden biridir. Tek bileşenli, destekli ya da çok bileşenli katalizörler hazırlanabilmesine olanak sağlayan bu yöntem metal veya bileşiklerin çözümlerinin karıştırma yardımıyla hidroksit ve/veya karbonatları şeklinde çöktürülmesi esasına dayanmaktadır. Başlangıç maddelerini seçmede en büyük etken bulunabilme ve suda çözünme özellikleridir. Halojenler genellikle zehirleyici etkilere sahiptir. Sülfatlar sülfütlere dönüşerek metal katalizörleri zehirleyebilirler. Bu nedenle metal nitratlar tercih edilir. Bu maddeler hem ucuz hem de suda çözünürlükleri yüksek olan maddelerdir.

İki ya da daha fazla bileşene sahip katalizörlerin çöktürme yöntemiyle hazırlanması “sıra ile çöktürme” ya da “birlikte çöktürme” şeklindedir. Birlikte çöktürme yönteminde oluşan

kristallerin boyutları, sıra ile çöktürme yöntemiyle hazırlananlara göre daha küçük olmaktadır. Bir kristal katının çökmesi üç adımda gerçekleşmektedir:

1. Aşırı doyma
2. Çekirdek oluşumu
3. Büyüme

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

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

Çöktürme işleminden sonra sırasıyla süzme, yıkama, kurutma, şekil verme ve ısıtma işlemleri uygulanmaktadır. Süzme işlemi ile katı faz ile sıvı faz birbirinden ayrılır. Yıkama ile istenmeyen ve hiçbir faydası olmayan iyonik ve moleküler çözeltilerin yok edilmesi, çökme sonunda katı üzerinde mevcut olan ya da katı içine karışmış olan iyonların ya da adsorplanmış moleküllerin desorpsiyonu ve istenmeyen iyonların kalsinasyon ile ayrılacak diğer iyonlara değişimi gerçekleşmektedir. Kalsinasyon işlemi ise gözenek boyut dağılımında değişiklik, etkin faz oluşumu, mekanik özelliklerin dengelenmesi, oksit yapıların oluşması amacıyla kırma ve eleme işleminden önce veya sonra tepkime sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda yapılmaktadır (Satterfield, 1991; Twigg, 1996).

4.1.2.3 Emdirme Yöntemi (Impregnation Method)

Bu yöntemin temel prensibi aktif komponentin çözeltilisinin destek materyal üzerine emdirilmesidir. Özellikle aktif komponenti pahalı olan katalizörler bu şekilde hazırlanmaktadır. Emdirme işleminden sonra katalizörler kurutulur ve ısıtma ile metal tuzları

oksitleri şeklinde ayrılır. Daha sonra bunlar N₂ ile seyreltilmiş H₂ akımı altında ya da CO ile metallere indirgenmelidir. Bazı durumlarda indirgeme işlemi prosese başlamadan önce yapılmaktadır. Fakat bu durumda sıcaklık kontrolü problemi yaşanır.

Emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörler, çöktürme ile hazırlanmış katalizörlere göre yüzey alanlarının daha geniş olması ve gözenek yapılarından dolayı daha avantajlıdır.

Üretim şartlarına bağlı olarak aktif komponentin seçimli adsorpsiyonu desteğin dış veya iç yüzeyinde meydana gelir. Sonuç olarak katalizör üzerinde düzenli olmayan bir dağılım oluştururlar (Satterfield, 1991; Twigg, 1996; Campanati, 2003).

4.1.2.4 Sol-Jel Yöntemi (Sol-Gel Method)

Sol-jel prosesi, kompozit, film, elyaf, cam, seramik ve kaplama maddeleri ve anorganik-organik polimerlerin hazırlanması için uygulanan bir çözelti prosesidir. Sol-jel prosesi bir sıvı “sol” sisteminin bir katı “jel” sistemine geçişini içerir. Sol, sıvı faz içerisinde birkaç yüz nm büyüklükteki katı partiküllerin asılı kalmasıyla oluşur. Katı makromoleküllerin çözücü içine daldırılmasıyla, yeni faz içinde (jel) tanecikler yoğunlaşır.

Başka bir deyişle sol-jel prosesi; sıvı faz içerisinde nm büyüklüğünde katı makro moleküller veya partiküllerin asılı bulunduğu koloidal çözelti yani “sol” üzerinden, iki fazlı “jel” konumuna dönmeyi içerir. Jelin 25-100°C gibi düşük sıcaklıklarda kurutulmasıyla gözenekli katı yapının (xerogel) da elde edilmesi mümkündür. Kurutma yöntemine bağlı olarak bir kuru jel (xerogel) veya bir gözenekli jel (aerogel) oluşabilir. Alışlagelmiş kurutma kullanılırsa xerogel oluşur ve bu durumda gözenekli precursor jel sistemi çöker. Kurutmadan sonra ise aerogel oluşur ve oluşan aerogel’de precursor jelinin özellikleri korunur. Bu büyük yüzey alanlı biraz daha gözenekli materyal ile sonuçlanır.

Sol-jel malzemelerine duyulan ilgi sadece onların fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı değil, aynı zamanda koloidal durumunun malzeme üretimde sağladığı kolaylıklardan dolayıdır. Yeni özelliklere sahip maddelerin (cam, seramik, v.b.) hazırlanması için yoğun bir şekilde kullanılan sol-jel prosesinin çalışma prensibi birkaç basamaktan oluşmaktadır:

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

Sol-jel prosesi diğer proseslerle (çöktürme, v.b.) karşılaştırıldığında daha avantajlıdır. Bu avantajlar şöyle sıralanabilir:

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

Sol-jel prosesinde kullanılacak başlangıç maddelerinin yeterli oranda reaktif olmaları ve tepkime ortamında kolay çözünmeleri beklenmektedir. Bu maddelerden bazıları asetatlar, nitratlar, formiyatlar, oksitler, hidroksitler, aminler ve alkoksitlerdir.

Hazırlama sırasında birkaç parametre (su miktarı, bir niteleyici (modifier) ilavesi ve kurutma tekniği) değiştirilebilir. Asetil aseton veya asetik asit gibi farklı modifierlerin kullanılmasıyla hidroliz hızı değiştirilebilir, bu da jelin morfolojisini böylece son precursor tozunun morfolojisini değiştirir (Pierre, 2002; Celepçi, 2006).

4.1.3 Destekli Katalizörler (Supported Catalysts)

Destekli katalizörler heterojen katalizörlerin en geniş grubunu oluştururlar ve ekonomik değerleri yüksektir. Rafineri teknolojisinde ve kimya endüstrisinde oldukça fazla kullanım alanına sahiptirler. Destekli katalizörler katalitik olarak aktif materyaller içerirler ki bunların büyük bir bölümünü metaller oluşturmaktadır. Bu katalizörler granül, pellet, ekstrude edilmiş ve halka şeklinde olabilirler. Destekler yalnız başına iken katalitik aktivitesi olmayan inert maddeler olup aktif fazın bir dağıtım etkenidir.

Katalitik aktivite üzerindeki etkileri reaksiyona ve reaksiyon şartlarına bağlıdır. Özellikle zayıf katalizörlerde mekanik gücü iyileştirmek için kullanılırlar. Destekler aynı zamanda aktif yapının stabilliğine de yardım ederler. Destekli oksit katalizörler genellikle birlikte çöktürme veya emdirme yöntemi ile hazırlanırlar.

Tipik katalizör desteklerine örnek olarak alüminyum oksitler, silika jel, MgO, TiO₂, ZrO₂, alüminyum silikatlar, zeolitler, aktif karbon ve seramikleri verilebilir. Bunlardan titan daha sınırlı kullanım alanına sahiptir. MgO zayıf dirence sahiptir. Çinko oksit indirgenme eğilimine sahiptir ve istenmeyen reaksiyonların meydana gelmesine neden olur. Zirkonyum oksit ise yüksek sıcaklıkta stabildir, fakat pahalıdır.

Katalizör desteğinin ana fonksiyonu:

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

Çizelge 4.1’de katalizör desteklerinin seçiminde desteğin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile bunların reaksiyondaki etkileri belirtilmektedir (Aslan, 2005).

Çizelge 4.1 Katalizör desteklerinin seçiminde etkili olan fiziksel ve kimyasal parametreler (Aslan, 2005).

Fiziksel Özellikler	Kimyasal Özellikler
Spesifik yüzey alanı (aktivite ve aktif komponentlerin dağılımını etkiler)	Spesifik aktivite
Gözeneklilik (kütle ve ısı transferi)	Aktif komponentle ilişki (seçimlilik, çift fonksiyonlu katalizörler)
Partikül büyüklüğü ve şekli (difüzyon ve basınç düşmesi)	Katalizör deaktivasyonu
Termal dayanıklılık (katalizör ömrü, rejenerasyon)	-
Mekanik dayanıklılık (aşınma ve dayanıklılık)	Reaktan veya çözücülerle reaksiyon vermemeli.
Kütlesel yoğunluk (reaktörün birim hacmi başına aktif komponent içeriği)	-
Aktif fazların seyreltilmesi	-
Ayrılabilirlik (toz katalizörlerin filtre edilebilirliği)	-

4.2 Katalizör Karakterizasyon Yöntemleri

Kullanılmakta olan çoğu katalizör karmaşık yapıdadır. Buradaki temel problem, katalizörün fiziksel ve kimyasal yapısındaki davranışları arasında nasıl bir bağ kurulacağı konusundadır. Bu konuda bilgi edinme amaçlı birçok karakterizasyon yöntemi standartlaştırılarak kullanılmaktadır. Bu yöntemler toplam yüzey alanı, boş fraksiyon (porozite), boşluk boyut dağılımı, vb. içerikli birçok özelliklerle ilgili konuları içermektedir. Bu yöntemlerin gerekliliği konusunda karar verilirken madde yapısı, maliyet gibi konular göz önünde bulundurulur. Karakterizasyon yöntemlerinden bazıları B.E.T., SEM, XRD, TG, AAS şeklinde sıralanabilir.

4.2.1 Yüzey Alanının Ölçümü (B.E.T.)

B.E.T. analizindeki en kullanışlı ölçümler, yeterli küçüklükte moleküler boyutlarda gaz veya buharın adsorpsiyonuyla yapılmaktadır. Adsorpsiyon çalışmasında en önemli adım Brunauer, Emmett ve Teller tarafından katı yüzeyler üzerine gazların çok tabakalı adsorpsiyonu için derivasyonlarla atılmıştır. 1938'de Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, Edward Teller gazete de B.E.T. Teorisi hakkında makale yayınlamışlardır ve BET adı; soyadlarının ilk harflerinden oluşturulmuştur.

B.E.T. teorisinde, temiz bir katı yüzeyi bir gaz ile tepkimeye sokulduğunda gaz molekülleri yüzeyde tutulmakta ve adsorbe olmuş tabakalar oluşmaktadır. Sabit şartlar altında, adsorpsiyon miktarı, katının toplam yüzey alanıyla orantılıdır. Çok tabakalı adsorpsiyon teorisi BET denklemi olarak genellikle bilinmektedir ki, gaz adsorpsiyon ve yüzey alanı ölçüm çalışmalarında kullanımı çok yaygındır. B.E.T. yöntemi, genelde kullanılan gaz moleküllerinin (sıvı azot) ulaşabildiği tüm alanı ölçebilmektedir. Tanelerin pürüzlülüğü B.E.T. gaz adsorpsiyon ölçümü kullanılarak tahmin edilebilir (Yarbay vd., 2007).

4.2.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Elektron mikroskobu yüzey topografyasını, yüzeyin kimyasal kompozisyonunu ve faz geçişlerini ve yabancı maddelerin tortulaşmasını belirlemek için kullanılır. SEM analizi sırasında malzemenin elektrik iletkenliğinin de olması gerekir. Bu sebeple iletken olmayan malzemeler yüksek vakum altında iletken bir malzeme ile kaplanır (Karakaya, 2008).

4.2.3 X-Işını Kırınımı Yöntemi (XRD)

X-Işını Kırınım Yöntemi (XRD), katı maddelerin tanımlanmasında ve kristal yapılarının belirlenmesinde kullanılan bir kırınım yöntemidir. Bu kırınım yönteminin temelinde, her kristalin kendine özgü bir atomik yapısının olması ve bu yapının X-ışını kırınım yönteminde, X ışınlarını yansıtmasından ileri gelen öz yapısal bir kırınım dokusu oluşturması yatar.

Bir kristalin kırınım dokusu belirli Bragg açılarından yansıyan X-ışınlarının oluşturduğu tepeleri içerir. Her tepe için yansıyan X-ışını şiddeti (I) ve yansıdığı Bragg açısı (2θ), kırınım dokusunu belirleyen bir dizi veri oluştururlar. Kırınım dokusunun elde edilmesinde kullanılan x-ışınının dalga boyu bilindiğinden tepelerin bulunduğu Bragg açıları, Bragg Yasası ($n\lambda = 2b = 2d \cdot \sin\theta$) uyarınca düzlemler arasındaki uzaklık olan d değerlerine dönüştürülürler ve böylece

kullanılan düzeneğe bağlı değerler olmaktan çıkartılmış olurlar. Ayrıca her 2θ ya da d değerindeki X-ışını yansımaya şiddeti (I), kırınım dokusundaki en yüksek yansımaya şiddetine (I₁) oranlanır. Bu işlemde sonra kırınım verisi, d ve I/I₁ veri çiftlerinden oluşan bir dizi oluşturur. Bu dizi her kristal için parmak izi niteliğinde ve eşsizdir (Aslan, 2005).

4.2.4 Termogravimetrik Analiz (TG)

Sıcaklığın doğrusal olarak yükseltildiği belli bir zaman aralığında analizlenen örneğin ağırlığını ölçmeye dayanır. Sıcaklığın değişmesine bağlı olarak örneğin ağırlığında meydana gelen değişimle ilgilenir. Bu şekilde sıcaklık ve ağırlık arasında çizilen grafik termogram olarak adlandırılır. Yöntem materyalin ağırlık kaybına uğradığı sıcaklığı saptar ki bu kayıp örneğin bozunduğunu veya buharlaştığını gösterir (Aslan, 2005).

4.2.5 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi eser miktardaki metallerin ppm, ppb düzeyde nicel analiz için kullanılmaktadır. Öncelikle analizi yapılacak örneğin çözeltisi hazırlanır. Hangi metalin analizi yapılacak ise cihaza o metalin oyuk katot lambası takılır. Standartlar hazırlanarak metalin absorpsiyon yaptığı dalga boyunda okuma yapılarak standart eğrisi hazırlanır (Aslan, 2005).

4.3 Hidrojen Üretiminde Kullanılan Katalizörler

Yakıt işleme katalizörlerinin tasarlanması zordur. Ağırlığı, boyu, aktivitesi, maliyeti, geçiş süreçleri, farklı yakıt/kompozisyonları işleme becerisi, dayanıklılığı ve yakıt işlemci verimliliği hem durağan hem de otomobil yakıt pili uygulamaları için kritik faktörlerdir. İstenen katalizör, reaksiyonu düşük sıcaklıklarda katalizleyen, kok oluşumuna karşı dayanıklı ve kükürt, halojenler, ağır metaller gibi farklı konsantrasyonlardaki zehirlere karşı uzun süre toleranslı olmalıdır (Cheekatamarla ve Finnerty, 2006).

Soy metallerin çeşitli yakıtlardan hidrojen elde etme için gerçekleştirilen reaksiyonlarda en aktif materyaller olduğu düşünülür ve bu yüzden muhtelif yakıtlardan hidrojen üretimine yönelik araştırmaların çoğunluğu soy metalleri içerir. Soy metaller Platin-grubu metallerdir, örneğin; Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Au ve Ag gibi. Pd ve Pt, diğer soy metallerin çoğundan daha aktif ve daha az uçucu olduğundan ve daha bol bulunduğu için dolayısıyla en yaygın olarak kullanılan soy metallerdir (Celepçi, 2006).

Çizelge 4.2’de, hidrojen kaynağına bağlı olarak katalizör bileşenlerini göstermektedir. İkinci metal ve düzenleyicinin rolü metal oksidasyonunu, kok bırakmayı ve metal sinterleşmesini önleyerek katalizörün toplam performansını ya da gelişmiş gaz-katı reaksiyonunun dağılımını arttırmaktır.

Çizelge 4.2 Yakıt işleme prosesi ve hidrojen kaynağına bağlı olarak uygun katalitik sistem bileşenleri (Cheekatamarla ve Finnerty, 2006).

İlk metal	İkinci metal	Destek/taşıyıcı/substrat	Düzenleyici	İşleme reaksiyonu	H ₂ kaynağı
Co, Ru, Pt, Pd, Rh	-	Al ₂ O ₃	Nadir toprak elementlerinin oksitleri, ZrO ₂ , IIA oksitleri	BD, OBD	Gaz hidrokarbonlar : C ₁ -C ₄
Ni, Pt, Ru, Pd, Rh	Co, Mo, Re	CeO ₂ , La ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Ce eklenmiş ZSM-5, Ce/Zr/La eklenmiş Al ₂ O ₃	Gd, Sm	Bütün işleme reaksiyonları	C ₈ -C ₁₈
Cu	Co	CeO ₂ , ZrO ₂ , Al ₂ O ₃	ZnO, ZrO ₂	BD	Metanol
Pt, Pd, Ni	Ru, Cr, Cu, Fe	TiO ₂ , ZnO, La ₂ O ₃ , MgO	Li, Na, K	BD, OBD	Etanol

Çizelgede de görüldüğü üzere hidrojen üretiminde kullanılan soy metal katalizörler, yakıtı uygulanan işlemlerle de değerlendirilebilir. Yakıt açısından bakıldığında, hafif hidrokarbonları işleme, ağır hidrokarbonları işleme ve oksijenlenmiş hidrokarbonları işleme şeklinde değerlendirilebilir. Metan, propan, bütan, etan, sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) hafif hidrokarbonlardır. Ağır hidrokarbonlar ise izo-oktan, sentetik dizel ve JP-8, benzin, dizel yağı, kerosen, dimetil heksan, sikloheksan, benzen, toluen, heptandır. Metanol, etanol ve dimetil eter, oksijenli hidrokarbonlar sınıfına girer.

Metanın işlenmesinde kobalt destekli Al₂O₃, Pt/Ni/Ru eklenmiş kobalt destekli Al₂O₃, Mo₂C/ZrO₂, Cu, La, Mo, Ca, Ce, Y, K, Cr, Mg, Mn, Sn, V, Rh, Pd ve kombinasyonları eklenmiş Ni/Al₂O₃, Ni/clinoptilolite, silika, alumina ve zirkonyum destekli seryum eklenmiş nikel ve Ni/Ce-ZrO₂/θ-Al₂O₃ katalizörler kullanılmıştır. Metan, propan ve bütanda Pt/Ni/Pd/Rh ve bimetalik (Pt-Ni gibi) ve trimetalik faz (Pt-Pd-Rh gibi) bazı kombinasyonlar araştırılmış; bu maddeler alumina destek üzerine seryum, magnezyum, kalsiyum ve potasyum

düzenleyicileri eklenmiştir. Metan, etan, propan, LPG, bütan gibi gaz hidrokarbonlar için ise Pt, Pd, Ir, Rh, Ru gibi düzenleyici soy metallerin nikel eklenmesi üzerinde çalışılmıştır. Metan ve etan için SrO katkılı Ni/SiO₂ ve Mg-Al karışım metal oksit destekli Rh kullanılmıştır. Yine etan için kobaltın Y₂O₃, CeO₂, ZrO₂, La₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, MgO üzerine yüklenmesi üzerine çalışılmıştır.

Ağır hidrokarbonlardan izo-oktanın işlenmesinde, zirkonyum ve lantan destekli Gd, Sm gibi indirgenmeyen elementler, Fe, Cu, Co, Ag, Ru, Ni, Pt, Pd, Rh gibi farklı geçiş metalleri, MgO/Al₂O₃ destekli Ni, Ni/Fe/MgO, Ni/(Co-Fe)/MgO/Al₂O₃ ve alumina destekli Ni-W, Ni-Mn ve Rh-Ce üzerine çalışmalar yapılmıştır. Sentetik dizel ve jet yakıtı-8 için platin-seryum katalizörün aktivitesini arttırmak üzere Pd, nikel gibi ikinci bir metalin eklenmesine gidilmiştir. Yine dizel ve dizel yağı için ticari nikel esaslı katalizörler, soy metal katalizörler ve yığınsal Mo karbid katalizörler çalışılmıştır. Benzin yakıtında ise nikel katalizör, Mo ve Re eklenmiş alumina eklenmiş katalizörler (Ni-Re/Al₂O₃) ve bu katalizörlere ZSM-5 eklenmesi, perovskitler ve yığınsal Mo karbid katalizörler kullanılmıştır. Kerosende ticari Ru esaslı nafta işleme katalizörleri kullanılmıştır. Dimetil heksan, siklo-heksan, benzen ve toluen için seryum esaslı katalizörler, değerli metaller destekli seryum, Platin esaslı katalizörler yüklenmiş seryum ve alumina, seryum-zirkonyum üzerine çalışılmıştır. Heptan için seryum eklenmiş alumina destekli nikel katalizör, Co, Mo, Re, Pd'un ikinci metal olarak eklendiği nikel-alumina katalizörler kullanılmıştır (Cheekatamarla ve Finnerty, 2006).

Ekonomik faktörler ve soy metallerin azlığı, hidrojen üretimi çalışmaları için alternatif materyaller araştırmayı gerektirmiştir. Metal-oksitler nispeten ucuzdur ve ayrıca N içeren yakıtta azot oksit (NO_x) oluşumunu bastırdıkları bilinir. Çeşitli metal-oksitler (tekli metal-oksitler, katkılı metal-oksitler, perovskitler, spineller (AB₂X₄ genel formüllü kompleks metal oksitler), hekzaalüminatlar ve diğer metal-oksit karışımları) arasında perovskit-tipi metal-oksitler en fazla incelenmiştir (Celepçi, 2006; Machin vd., 2008).

Perovskit-oksit yapısı (ABO₃), nanometreler boyutunda küçük ve oldukça iyi yayılmış metalik partikülleri içerir ve indirgenme proseslerinden sonra dayanıklılığı ve aktiviteyi artırır ve kok oluşumunu durdurur. Perovskit-tip yapının bir diğer avantajı, mevcut kationlarının tam ya da kısmi eklenmesi oksidasyon durumunu, oksijen latislerinin hareketliliğini, katalitik aktivitesini ve dayanıklılığını modifiye eder (Machin vd., 2008;

Valderrama vd., 2008). Bu açıdan perovskitler, diğer metal oksitlere göre incelenmeye değer görülmüştür.

4.3.1 Perovskit Katalizörler

Perovskit (perovskite) CaTiO_3 bileşimindeki minerallere verilen genel addır. İlk kez 1830 yılında jeolog Gustav Rose tarafından tanımlanmış ancak daha sonra Rus mineralci Count Aleksevich Van Perovski tarafından adlanmıştır.

Perovskit-tipi metal oksitleri üzerinde, öncelikle elektrik, manyetik ve elektro-optik özelliklerinden ötürü yoğun araştırmalar yapılmış, daha sonra katalitik özellikleri fark edilerek soy metallerde alternatif egzoz katalizörü olarak kullanılabilmesi için araştırmalar başlatılmıştır. Perovskitlerin katalizör olarak kullanıldığı ilk çalışma 1952 ve 1953'te Parravano tarafından yürütülmüştür. 1970 yılından beri ise araştırmalar hızlanmış olup pek çok alanda uygulama imkanı bulmaktadır. 1972'de Voorhoeve ve arkadaşları perovskit-tipi katalizörlerin otomobil eksozunda Platine yakın katalitik aktivite gösterdiğini bulmuştur. Bu öncü çalışmadan bu yana literatürde perovskit oksitleri içeren çalışmalara sıkça rastlanmaktadır (Voorhoeve vd., 1972; Tejuca vd., 1989; Tanaka ve Misono, 2001).

Perovskitlerin katalitik özellikleri, metalik elementlerin büyük bir kısmı farklı kombinasyonlarda kullanılarak uygun hale getirilmeye çalışılmıştır. Ayrıca A ve B kationlarının kısmi yer değiştirmesi ($\text{A}_x\text{A}'_{1-x}\text{B}_y\text{B}'_{1-y}$) ile katalitik aktifliklerin modifikasyonu sağlanmıştır (Machin vd., 2008).

4.3.1.1 Perovskit Yapısı

Tanımlanan ilk perovskit CaTiO_3 olduğundan, bu yapıya benzeyen tüm $\text{ABO}_{3\pm\delta}$ yapıları perovskit olarak adlandırılmaktadır. Perovskitlerin genel yapıları ABX_3 'tür fakat X olarak genelde oksijen yer aldığından dolayı ABO_3 olarak bilinirler (Karakaya, 2008). A daha büyük kation (genellikle bir Lantan iyonu) ve B bir geçiş metali iyonudur. X ise bir anyondur (genellikle Oksijen iyonu). Şekil 4.2, perovskit yapısında bulunan kararlı elementleri gösterir. Bu elementlerin çoğu hem A hem de B pozisyonlarında bulunabilir (Tejuca vd., 1989).

A X H																		A X H	He																										
A Li B	Be B												X B	X C	X N	X O	X F	Ne																											
A Na B	A Mg B												Al B	Si B	P	X S	X Cl	Ar																											
A K B	A Ca B	Sc B	A Ti B	V B	A Cr B	A Mn B	A Fe B	A Co B	A Ni B	A Cu B	A Zn B	Ga B	Ge B	As	X Se	X Br	Kr																												
A Rb B	A Sr B	A Y B	A Zr B	Nb B	Mo B	Tc B	Ru B	A Rh B	Pd	A Ag B	A Cd B	A In B	A Sn B	A Sb B	Te B	X I B	Xe																												
A Cs B	A Ba B	A La B	Hf B	Ta B	W B	Re B	Os B	Ir B	Pt B	A Au B	A Hg B	A Tl B	A Pb B	A Bi B	Po	At	Rn																												
Fr	Ra	Ac	<table border="1"> <tr> <td>A Ce B</td> <td>A Pr B</td> <td>A Nd B</td> <td>A Pm B</td> <td>A Sm B</td> <td>A Eu B</td> <td>A Gd B</td> <td>A Tb B</td> <td>A Dy B</td> <td>A Ho B</td> <td>A Er B</td> <td>A Tm B</td> <td>A Yb B</td> <td>A Lu B</td> </tr> <tr> <td>A Th B</td> <td>A Pa B</td> <td>A U B</td> <td>A Np B</td> <td>A Pu B</td> <td>A Am B</td> <td>Cm</td> <td>Bk B</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> <td>Lw</td> </tr> </table>															A Ce B	A Pr B	A Nd B	A Pm B	A Sm B	A Eu B	A Gd B	A Tb B	A Dy B	A Ho B	A Er B	A Tm B	A Yb B	A Lu B	A Th B	A Pa B	A U B	A Np B	A Pu B	A Am B	Cm	Bk B	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw
A Ce B	A Pr B	A Nd B	A Pm B	A Sm B	A Eu B	A Gd B	A Tb B	A Dy B	A Ho B	A Er B	A Tm B	A Yb B	A Lu B																																
A Th B	A Pa B	A U B	A Np B	A Pu B	A Am B	Cm	Bk B	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw																																

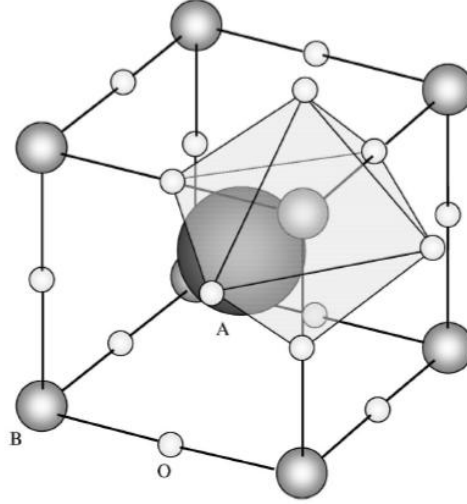
Şekil 4.2 Perovskit yapısının A, B ve X pozisyonlarında kararlı olarak bilinen kimyasal elementler (Tejuca vd., 1989).

Perovskit yapısındaki A katyonu daha büyük iyonik yarıçapa sahip olup oksijenle 12 bağ yapmaktadır. B pozisyonundaki atom ise daha küçük yarıçaptadır ve oksijenle 6 bağ yapar. A atomu ile oksijen bir küp meydana getirir. B ise bu kapalı küp içindeki oktahedral boşluklara yerleşir. İdeal perovskitin yapısı kübik şeklindedir (Karakaya, 2008). Şekil 4.3'te kristal yapıya sahip perovskit yer almaktadır (Celepçi, 2006).

A ve B elementlerinin perovskit yapısını oluşturabilmesi için tolerans faktörünün (t) 0.75 ile 1 arasında olması gerekmektedir. Bu faktörde iyonların çapları esas alınmalıdır ve şu şekilde hesaplanmaktadır:

$$(t) = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (4.2)$$

r_A , r_B ve r_O sırasıyla A, B ve oksijen iyonlarına ait yarıçaplardır. Perovskit yapısının oluşabilmesi için $r_A > 0.090$ nm ve $r_B > 0.051$ nm olmalıdır.



Şekil 4.1 Perovskit yapısı (ABO_3) (Tanaka ve Misono, 2001).

● A elementi, ● B elementi, ○ Oksijen

Perovskit yapılarının tolerans faktörünü sağlamasına ek olarak yapıda A ve B iyonlarının elektron sayılarının oksijenle denkleşmesi gerekir. Bu düzenleme $A^{+1}B^{+5}O_3$, $A^{+2}B^{+4}O_3$ ya da $A^{+3}B^{+3}O_3$ şeklinde olabilir. Yapıya eklenen ikinci A ve B elementleri ile perovskit yapısı idealden sapar. Bu durumda ortorombik, rombohedral, tetragonal, monoklinik ve triklinik yapılar meydana gelir. Bunlar arasında daha çok rombohedral ve tetragonal yapıların oluşması olasıdır. Yapı, oda sıcaklığında kübik yapıdan sapsa bile yüksek sıcaklıklarda tekrar kübik yapıyı kazanır (Pena ve Fierro, 2001).

4.3.1.2 Perovskit Katalizörlerin Avantajları

Perovskit katalizörlerin avantajları aşağıda özetlenmiştir:

- Bileşiği meydana getiren elementlerin ve bileşimlerinin çeşitliliğindeki genişlik esas yapıyı değiştirmez. Yani temel yapı değişmeden değişik elementler kullanılarak pek çok bileşimde hazırlanabilir.
- Yığınsal yapı çok iyi karakterize edilebilir ve bu iyi belirlenmiş yığın yapının avantajı olarak da yüzey oldukça iyi tanımlanabilir.
- Değerlik, stokiometri ve boşluk geniş bir skalada çeşitlendirilebilir.
- Fiziksel ve katı-faz (katı-hal) kimyasal özellikleri hakkında literatürde oldukça yaygın bilgi bulmak mümkündür (Celepçi, 2006).

4.3.1.3 Perovskit Katalizörlerin Tasarımı

Yüksek aktivite gösteren katalizörlerin sentezlenebilmesi için dikkate alınması gereken hususlar aşağıda yer almaktadır;

- A ve B konumu elementlerin seçimi,
- Değerlik ve boşluk kontrolü,
- Sinerjik etkiler,
- Yapıya soy metallerin eklenmesi,
- Yüzey alanlarının artırılmasıdır (Karakaya, 2008).

4.3.1.3.1 A ve B Konumu Elementlerinin Seçimi

ABO_3 yapısındaki A-konumu elementleri toprak alkali, B-konumu elementleri ise periyodik cetvelin birinci sıra geçiş metalleri olduğu takdirde katalitik aktivite geçiş metalleri ile belirlenir. Dolayısıyla yapıda katalitik aktiviteyi belirleyici olan B-konumundaki elementtir. Çalışmaların çoğu katalitik aktifliklerinin yüksek olması nedeniyle B-konumunda Ni (Gonzalez vd., 2005; Fernandes vd., 2005; Valderrama vd., 2008; Gallego vd., 2008; Mawdsley ve Krause, 2008) ve Co (Gonzalez vd., 2005; Alifanti vd., 2007; Pecchi vd., 2008; Valderrama vd., 2008; Gallego vd., 2008; Mawdsley ve Krause, 2008) içeren perovskitler üzerine odaklanmıştır.

Gerçekten bir perovskitin katalitik aktifliği, A ve B katyonlarının kısmi yer değiştirmesi ($A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}O_{3+\delta}$) ile yani uygun geçiş metali iyonlarının yapıya eklenmesiyle değiştirilebilir. Formüldeki δ alt simgesi, stokiometrik olmamaları sebebiyle yapısal ve elektronik kusurlarla karakterize edilebilir (Ferri ve Forni, 1998; Forni ve Rossetti, 2002; Celepçi, 2006). Çalışmaların çoğunda optimum seviyelerdeki kısmi eklenmesinin aktifliği üzerinde olumlu etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir (Song vd., 1999; Ferri ve Forni, 1998; Choudhary vd., 2002; Alifanti vd., 2004; Goldwasser, 2005; Celepçi, 2006;). Örneğin A sitesindeki La'nın Sr veya Ag iyonları ile kısmi yer değiştirmesi ile aktivite daha da artırılır.

Bundan başka, A-konumundaki katyonun başka bir A' metal katyonu ile kısmi eklenmesi ($A_{1-x}A'_xBO_{3+\delta}$), B komponentinin olağandışı oksidasyon hallerinin stabilizasyonu ve de böyle bir eklenmeyle meydana gelen yapısal kusurların eş zamanlı olarak oluşması yüzünden katalitik aktifliği şiddetlice etkiler (Ferri ve Forni, 1998; Celepçi, 2006; Machin vd., 2008).

B-pozisyonunda iki farklı iyonun kombinasyonu (bileşimi) sinerjistik etkileri beraberinde getirir ve katalizör dizaynının etkili bir aracı olabilir. Bununla beraber, eğer sinerjistik etki terimi iki metal elementinin katalitik reaksiyonlarda farklı adımlarda işlediği durum için kullanılırsa o bifonksiyonel (iki fonksiyonlu) katalizdir (Tanaka ve Misono, 2001; Celepçi, 2006).

A-pozisyonu elementlerinin seçimi katalitik özellikleri etkiler ve bu etkiler değerlik ve boşluk kontrolleriyle açıklanır. Perovskit-tipi oksitler çeşitli katıların çözeltilerinden tolerans faktörüne göre oluşabilmesine rağmen, kafes kusurları meydana gelir. $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ ve $PbTi_{1-x}Zr_xO_3$ gibi örneklerden başka çoğu perovskit-tipi oksitler kafes kusurlarına sahiptir. 12 koordinasyonlu geniş A konumu katyonlarının, perovskit yapısında oluşmuş olan kararlı bir şebekedeki BO_3 düzeninden dolayı kısmen eksik olabileceğini iddia edilir. Diğer taraftan, B-konumu boşlukları, B konumu katyonlarının küçük hacmi ve büyük formal yükünden dolayı enerjik olarak daha az katkıda bulunur (Celepçi, 2006).

4.3.1.3.2 Değerlik ve Boşluk Kontrolü

Temel perovskit yapıları $ABO_{3+\delta}$ olmasına rağmen yapıya eklenen ikinci A' ve B' elementleri yapıya dahil olarak A ve B elementleri ile kısmi yer değiştirirler. Yapıya dahil olan A' elementi ile kristal kafes yapıda meydana gelen kusurlar B elementi için yeni bölgeler oluşturur ve böylelikle katalitik etkinin farklılaşmasını sağlar. Bu durumda perovskit fazın oluşması için gerekli tolerans faktörünün dışına çıkmış olur ve kafes yapıda meydana gelen elektronik ve yapısal kusurlar formülasyonda $(3+\delta)$ ile belirtilir. Yapıdaki oksijen fazlalığını ifade eden $(3+\delta)$, sıcaklıkla azalan ve kısmi yer değiştirme ile artan bir parametredir. Oksijen fazlalığı yüksek olan katalizörler düşük sıcaklıklarda dahi yüksek aktivite sergilerler.

$A^{3+}B^{3+}O_3$ temel perovskit yapısı A' ile kısmi yer değiştirmeye tabi tutulduğunda yapıda meydana gelebilecek değişiklik 3 durum ile açıklanabilir:

1. B katyonlarındaki pozitif katyonlarındaki pozitif boşluklar oluşması nedeniyle B^{+3} iyonlarının bir kısmı yapıda B^{+4} olarak yükseltgenir. Bu durum eşitlik 4.3 ile ifade edilmiştir:



2. Eklenen A' yapıda oksit iyonu boşluklarını meydana getirir. Formülde oksijen boşlukları δ ile simgelenmiştir.



3. Bazı ekstrem durumlarda 1.ve 2. durum, yapıda aynı anda meydana gelebilir.



4.4 Yakıt İşlemci İçin Katalizör Geliştirilmesi

Emisyon salınım kontrolü için kararlı ve aktif çoklu yakıt katalizörleri sentezlemek için büyük çabalar sarf edilmektedir. Soy metal esaslı katalizörler çeşitli yakıtlarda kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır. Soy metal katalizörlerinin daha yüksek aktifliğe sahip olmasına rağmen, kolay sinterleşmeleri ve pahalılık gibi dezavantajlarından dolayı metal-oksit katalizörler alternatif olmuştur. Bunlar içerisinde de perovskitler uygun şekilde hazırlandığı takdirde, yüksek aktivite gösteren, termal olarak daha kararlı, deaktivasyona karşı çok dirençli ve ucuz malzemeler olduğu için tercih edilmiştir.

$La_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$ genel formülünde birkaç perovskit karışım oksitleri sol-jel sitrat ve birlikte çöktürme yöntemleri ile hazırlanmış ve karakterizasyonları yapılmıştır. Öncelikli olarak son yıllarda dikkat çeken nikel ve kobalt içeren perovskitler hazırlanmıştır. Daha sonra B kısmında kullanılmış olan nikel veya kobaltın yanına B' ve A olarak kullanılan lantanın yanına A' olarak stronsiyum veya gümüş denenmiştir. Wu-Laitao Luo ve Liu (2007) tarafından $La_{0.95}Sr_{0.05}Ni_{0.05}Co_{0.95}O_3$ perovskit-oksit katalizörü denenmiştir. Bu katalizör literatürde fazla sentezlenmemiş, metanın yanma reaksiyonunda kullanılmıştır ve tez kapsamında hidrojen üretimi amacıyla değerlendirilmesi düşünülmüştür. Literatür araştırmasında, bu katalizörün hidrojen üretimi için kullanımına rastlanmamıştır.

Literatürde bildirildiğine göre stokiometrik olmayan materyaller kolaylıkla oksijeni serbest bırakır ve bundan dolayı stokiometrik olandan daha aktif olur (Spinicci vd., 2002). Bu sebeple $LaNiO_3$ ve $LaCoO_3$ katalizörlerin yanı sıra, $La_xSr_{1-x}Ni_yCo_{(1-y)}O_3$ ($x,y=1,0.5; 0.95,0.05; 0.66,0.3$) ve $La_xAg_{1-x}Ni_yCo_{(1-y)}O_3$ ($x,y=0.7,1; 0.7, 0$) örnekleri hazırlanmıştır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada $La_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$ perovskit tipi katalizörlerde A' olarak Ag veya Sr ve A olarak La elementlerinin ve B ve B' olarak nikel ve kobalt elementlerinin kullanılması ve bu elementlerin farklı yöntemlerle sentezlenmesi amaçlanmıştır. Hazırlanan katalizör bileşimleri aşağıdaki Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Hazırlama yöntemine göre katalizör kodları ve bileşimleri

Formülasyon	Sol-jel Sitrat Yöntemiyle Hazırlanmış Katalizör Kodu	Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Hazırlanmış Katalizör Kodu
$LaNiO_3$	K010	K012
$LaCoO_3$	K001	K006
$LaNi_{0.5}Co_{0.5}O_3$	K002	K008
$La_{0.7}Ag_{0.3}NiO_3$	K005	K004
$La_{0.95}Sr_{0.05}Ni_{0.05}Co_{0.95}O_3$	K007	K011

Katalizörler sol-jel sitrat ve birlikte çöktürme yöntemleri ile sentezlenmiştir. Yöntemin optimizasyonuna ilişkin parametreler hususunda; sol-jel sitrat yönteminde pH değeri 6'ya, birlikte çöktürme yönteminde ise çözelti pH'ı 10'a ayarlanmıştır. Hazırlanan katalizörler, B.E.T., SEM ve XRD karakterizasyon yöntemleriyle karakterize edilmiştir.

5.1 Kullanılan Kimyasallar

Katalizör hazırlamak ve katalizör özelliklerini belirlemek için kullanılan kimyasallar ve özellikleri Çizelge 5.2'de listelenmiştir.

Hazırlama sırasında kullanılan su, ultra saf sudur. Sol-jel sitrat yöntemi için katalizörlerin yapısındaki metal tuzları suda çözünürlüklerinin yüksek olmasından dolayı nitrat formunda kullanılmıştır. Birlikte çöktürme yönteminde ise nitrat formundaki tuzlarla beraber bileşik oluşturması için sodyum içeren kimyasallar tercih edilmiştir.

Çizelge 5.2 Kullanılan kimyasallar ve özellikleri

Kimyasallar	Formülü	Özelliği	Kaynak	Molekül Ağırlığı (g/mol)
Lantan nitrat hekza hidrat	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	%99	ABCR	433.01
Nikel nitrat hekza hidrat	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Min. %98.5	Carlo Erba	290.8
Kobalt nitrat hekza hidrat	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	%98-102	Carlo Erba	291.04
Gümüş nitrat	$\text{Ag}(\text{NO}_3)$	>%99.5	Fluka	169.87
Stronsiyum nitrat	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	%98	ABCR	211.64
Sitrik asit mono hidrat	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	%99.5-100.5	Carlo Erba	192.13
Amonyum karbonat	$\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$	Min. %30 amonyak	Carlo Erba	77.1
Sodyum hidroksit	NaOH	>%97	Merck	31.02
Sodyum karbonat	Na_2CO_3	>%99.5-100.5	Riedel-de Haen	88.03
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	%96	Merck	46.07

5.2 Deneysel Sistem

Kullanılan deneysel sistem iki temel kısımdan oluşmaktadır. Bunlar:

- Katalizör hazırlama sistemi: Birlikte çöktürme ve sol-jel sitrat yöntemiyle katalizör hazırlanmıştır.

- Katalizör özelliklerini belirleme sistemi: Hazırlanan katalizörlerin toplam yüzey alanı, kristal yapısı, yüzey morfolojisi gibi parametrelerdir.

5.2.1 Katalizör Hazırlama

Katalizörler birlikte çöktürme ve sol-jel sitrat yöntemine göre hazırlanmıştır.

Katalizör hazırlama sırasında kullanılan ekipmanlar; terazi (Scaltec, SBP 31), pH metre (China 620 Lab pH meter), karıştırıcılı ısıtıcı (Heidolph MR Hei-Standard), vakumlu döner buharlaştırıcı (Ika Werke RV06-ML), döner buharlaştırıcı vakum pompası (KNF Lab), etüvler (Memmert ve Binder), vakumlu etüv (Nüve EV 018) ve kül fırını (Protherm)'ndan oluşmaktadır.

5.2.1.1 Sol-Jel Sitrat ile Hazırlama

Sol-jel sitrat yöntemine göre hazırlanan katalizörlerde başlangıç maddeleri olarak $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{Ag}(\text{NO}_3)$, kompleksleştirici ve çözücü olarak ise amonyum karbonat ve sitrik asit kullanılmıştır. Bu yüzden katalizör hazırlamak için kullanılan sol-jel yöntemi burada sol-jel-sitrat prosesi şeklinde adlandırılmıştır. Yöntemin ismi literatürde sol-jel, sitrat ve ya sol-jel sitrat olarak anılmakla beraber, aralarında belirgin bir fark yoktur. Çözelti fazından jel fazına geçişi yönteme adını veren sitrik asit kullanımı ile mümkün olur.

Literatür çalışmaları sonunda ön denemeler için pH 5, 6, 7 ve 8'in denenmesine karar verilmiştir. Ön denemeler sonunda en kararlı jel literatürde de belirtildiği üzere pH 6'da gözlenmiştir.

Bileşimlerin kararlaştırılmasında, daha önce hidrojen üretiminde çok fazla çalışılmamış olması ve her bir elementin karışım içindeki rolü dikkate alınmıştır. Bu ön deneme çalışmalarında katalizör olarak hazırlanan perovskitin genel formülü $\text{La}_x\text{A}'_{1-x}\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ ($\text{A}'=\text{Sr}, \text{Ag}$) şeklindedir. pH 6'da ve 800°C 5 saat kalsinasyon koşullarında hazırlanan katalizörler Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.3 Sol-jel sitrat yöntemi ile hazırlanan katalizörler ve özellikleri, pH=6, $T_{cal}=800^{\circ}C$, $t_{cal}=5$ saat

Formülasyon	Sol-jel Sitrat Yöntemiyle Hazırlanmış Katalizör Kodu
$LaNiO_3$	K010
$LaCoO_3$	K001
$LaNi_{0.5}Co_{0.5}O_3$	K002
$La_{0.7}Ag_{0.3}NiO_3$	K005
$La_{0.95}Sr_{0.05}Ni_{0.05}Co_{0.95}O_3$	K007

Katalizör hazırlama işlemi aşağıdaki basamaklar takip edilerek gerçekleştirilmiştir:

- Katalizördeki x ve y değerlerine göre, hesaplanan miktarlarda başlangıç nitratları alınır. Suda çözülerek homojen çözeltiler elde edilir.
- Başlangıç nitratlarından ve sitrik asit çözeltilerinden eşit hacimde alınır (şekil 5.1).

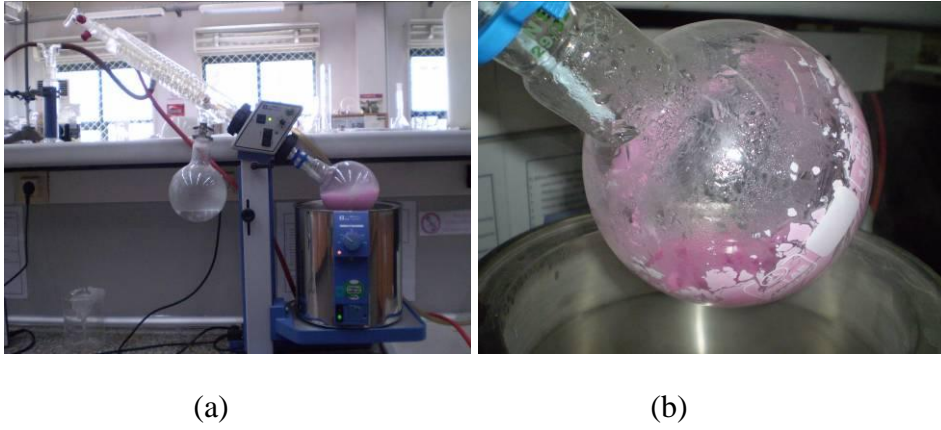


Şekil 5.1 Suda çözülen La, Co ve sitrik asit çözeltileri

- Nihai çözeltinin pH'ı amonyum karbonat çözeltisi ile 6'ya ayarlanır (şekil 5.2).

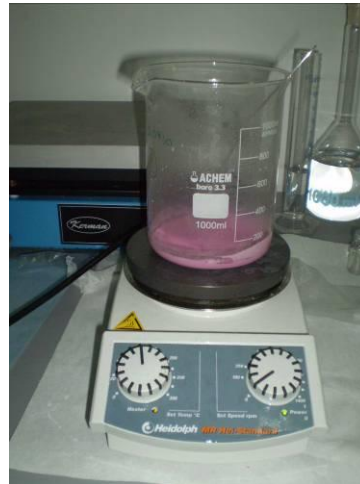


Şekil 5.2 La, Co, sitrik asit ve amonyum karbonat karışımı pH'ının 6'ya ayarlanması



Şekil 5.1 (a) döner buharlaştırıcıda çözelti suyunun uzaklaştırılması, (b) çözültiden suyun uzaklaşması sonucu elde edilen jel

- Hazırlanan jelin ilk aşamada manyetik ısıtıcıda suyu uzaklaştırılır ve katı bir faz elde edilir (Şekil 5.4 ve 5.5).



Şekil 5.4 Manyetik ısıtıcıda suyun uzaklaştırılması işlemi

- Etüvde 120°C'de 1 gece (~16 saat) kurutulur (şekil 5.6).



Şekil 5.5 Manyetik ısıtıcıda ısıtılan katı



Şekil 5.6 Bir gece boyunca 120°C'de kurutulmuş katı

- Bir sonraki gün çıkarılıp havanda ezilen kurutulmuş katı, 1 mm'lik elekten geçirilir (Şekil 5.7).



Şekil 5.7 Havanda ezilip kapsüllere konmuş katı

- Katı, daha sonra vakumlu etüvde 200°C'de bırakılıp kurutulur. Kurutma işlemi esnasında nitratlar ve karbonatlı yapılar sistemden azot oksit ve karbondioksit gazı olarak çıkar. Bu durum yoğun kahverengi gaz çıkışı ile gözlenir. Gaz çıkışı esnasında yapıdaki organikler yanmaktadır. Gaz çıkışı öncesinde etüvde kıvılcımların görülmesi

bu şekilde açıklanmaktadır. Taneciklerin elenmesi de gaz çıkışını kolaylaştıran bir işlemdir.

- Elde edilen kuru jeller kül fırınında porselen kroze içinde 800°C 'de 5 saat boyunca kalsine edilerek kalan organikler uzaklaştırılır ve perovskit yapısının oluşması sağlanır (Şekil 5.8).



Şekil 5.8 Kalsine edilmiş katalizör

5.2.1.2 Birlikte Çöktürme ile Hazırlama

Katalizörler literatürde incelenen çalışmalar sonucu belirlenen pH'ta ($\text{pH}=10$) çöktürülmüştür (Wu-Laitao Luo ve Liu, 2007). Olgunlaştırma yapılmayan katalizörler, süzme ve yıkama işleminden sonra kurulmuştur. Tüm katalizörler için kalsinasyon sıcaklığı 800°C ve kalsinasyon süresi 5 saat olarak belirlenmiştir. Hazırlanan katalizörler Çizelge 5.4'de verilmiştir.

Çizelge 5.4 Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörler ve özellikleri, $\text{pH}=10$, $T_{\text{cal}}=800^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{cal}}=5$ saat

Formülasyon	Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Hazırlanmış Katalizör Kodu
LaNiO_3	K012
LaCoO_3	K006
$\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$	K008
$\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{NiO}_3$	K004
$\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_3$	K011

Hazırlanan katalizörlerin hazırlama basamakları aşağıda belirtilmektedir.

- Hesaplanan miktarlarda $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ çözeltileri hazırlanarak behere alınır ve manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılır (Şekil 5.9).



Şekil 5.9 Suda çözülen La ve Co çözeltileri

- NaOH ve Na_2CO_3 'tan oluşan karışım, nitrat çözeltilerine pH 10 olana dek eklenir ve karıştırılır.
- pH'ı ayarlanmış çözeltilere su eklenerek karıştırılır ve hidrojel elde edilir.
- Elde edilen hidrojeldeki Na^+ iyonlarını uzaklaştırmak için süzgeç kağıdı, nüçe erleni ve pompa kullanılarak 6 kez yıkama&filtrasyon döngüsü uygulanır (Şekil 5.10).
- İyonlarından arındırılmış hidrojeldeki solvent değiştirilir. Jeldeki su ve etanol değiştirilir. Solvent değiştirme işleminden sonra alkojel elde edilmiş olur (Şekil 5.11).
- Alkojel etüvde bir gece (~16 saat) boyunca 100°C 'de kurutulur (Şekil 5.12).
- Bir sonraki gün çıkarılıp havanda ezilen katı 1 mm'lik elekten geçirilir ve kül fırınında 350°C 'de 2 saat boyunca tutulur.
- Elde edilen katı kül fırınında porselen kroze içinde 800°C 'de 5 saat boyunca kalsine edilir ve perovskit yapısının oluşması sağlanır (Şekil 5.13).



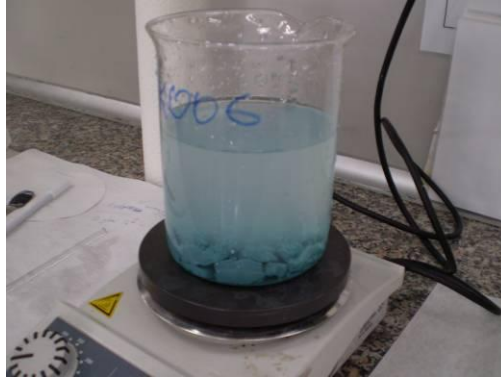
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

Şekil 5.10 (a) Hidrojeli yıkama&filtrasyon sistemi, (b) hidrojelin nuçe erlenine alınması, (c) filtrasyonla kek ve suyun ayrılması, (d) filtrasyon sonucu elde edilen kek, (e) filtrasyon sonrası yıkama prosesi ve şiddetli karıştırma



Şekil 5.11 Alkojelin filtrasyon işlemi



Şekil 5.12 Etüvde bir gece boyunca kurumuş kek



Şekil 5.12 Kalsinasyon sonrası elde edilen katalizör

5.2.2 Katalizör Karakterizasyonu

Sentezlenen katalizörlerin XRD, B.E.T. ve SEM analizleri yapılmıştır.

Deneysel çalışmalarda elde edilen katalizörlerin kristal özellikleri, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi 23-DPT-07-01-02 no'lu "Çeşitli Bor Bileşiklerinden Hidrojen Üretimi ve Yakıt Pili Geliştirilmesi" adlı proje kapsamında sağlanan X ışınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde CuK α tüpünde üretildiği Philips Panalytical X'Pert Pro XRD cihazıyla incelenmiştir.

Katalizörler için yüzey alan ölçümleri UNIDO-ICHET'in laboratuvarında N₂ gazı adsorpsiyonuna dayalı Quantachrome Autosorb-1C cihazı ile elde edilmiştir. Toplam yüzey alanları çok noktalı (18 nokta) B.E.T. metodu ile tespit edilmiştir.

Katalizörlerin kristal özellikleri, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi 23-DPT-07-01-02 no'lu "Çeşitli Bor Bileşiklerinden Hidrojen Üretimi ve Yakıt Pili Geliştirilmesi" adlı proje kapsamında sağlanan CamScan marka Apollo 300 FEG-SEM (Field Emission Gun-SEM) model yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır. EDS (veya EDX) (Energy Dispersive Spectroscopy - Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) analizleri de SEM cihazında mevcut bulunan Oxford Instruments EDS sisteminde gerçekleştirilmiştir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu bölümde öncelikle katalizörlerin hazırlanmasında en uygun yöntem seçimine yönelik ön deneme sonuçları detaylandırılmıştır. Yapılan karakterizasyon testleri ile katalizör yapıları ve fazları incelenmiştir.

6.1 Katalizör Hazırlama Yönteminin Seçimi

Katalizör hazırlama yöntemi olarak hem sol-jel sitrat yöntemi hem de birlikte çöktürme yöntemi seçilmiştir.

Sol-jel sitrat ile hazırlama yönteminin etkisi LaCoO_3 kompozisyonu üzerinde denenmiştir. Katalizörler daha önce yapılan çalışmalar sonucunda uygun miktarda sitrik asit kullanılarak hazırlanmıştır (Yarbay vd., 2007). Sitrik asidin sol-jel sitrat yönteminde yüklendiği rol, kalsinasyon sırasında yanmasıyla ısı vererek nitrat iyonlarının ayrışmasını hızlandırılmasıdır.

Sol-jel sitrat prosesinde uygun pH değerinin tespiti araştırılmıştır. pH değerinin 5, 6, 7 ve 8 olduğu durumlardaki jel oluşumu değerlendirilmiş; pH 5'te yetersiz jel, pH 7 ve 8'de ise kararsız jel oluşumu gözlenmiştir. Dolayısıyla pH değeri jelleşmenin görüldüğü ve jelin kararlılığını koruduğu pH 6 değeri olarak seçilmiştir. Sitrik asitin sulu çözeltilerinde A kasyonu ile oluşturduğu kompleksin en kararlı olduğu pH literatürde 6 olarak belirtilmiştir (Karakaya, 2008; Hu vd., 2005).

Birlikte çöktürme ile hazırlama yönteminde başlangıç maddelerinin eklenme şekli, çöktürme sıcaklığı, pH değeri, olgunlaştırma sıcaklığı ve zamanı gibi etmenler çöktürmeyi etkileyen başlıca faktörlerdir. Wu-Laitao Liu ve Luo (2007)'ya göre uygun pH değeri 10 olarak saptanmıştır. Bu yöntemin uygulanmasında literatürde elde edilen veriler dikkate alınmıştır.

6.2 Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları

Katalizörlerin kristal yapıları ve bu yapıların dağılımı XRD analizi ile, her kompozisyonun toplam yüzey alanı B.E.T. analizi ile ve yüzey morfolojileri hakkında bilgi SEM analizi ile elde edilmiştir.

6.2.1 Hazırlama Yönteminin ve Katalizör Bileşiminin Kristal Yapı Üzerine Etkisi

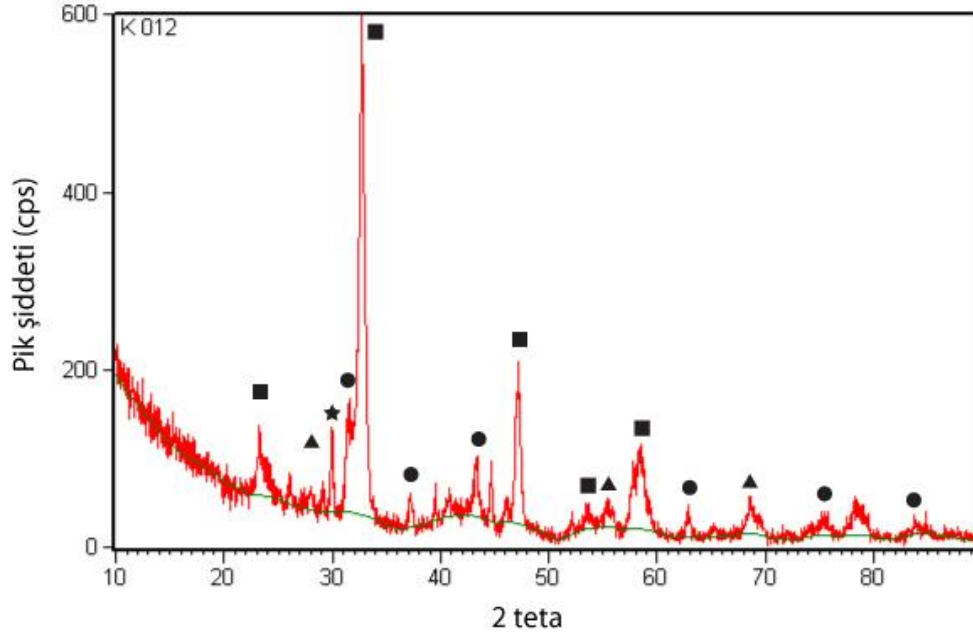
Katalizör yapılarındaki kristal faz dağılımları, üretim yöntemi ile yakından ilgilidir. Şekil 6.1-

6.15’de tüm katalizör bileşimlerinin XRD grafikleri verilmiş ve Çizelge 6.1’de içerdikleri fazlara yer verilmiştir.

Çizelge 6.1 Katalizör numarasına göre içerdği fazlar ve PDF Kart No

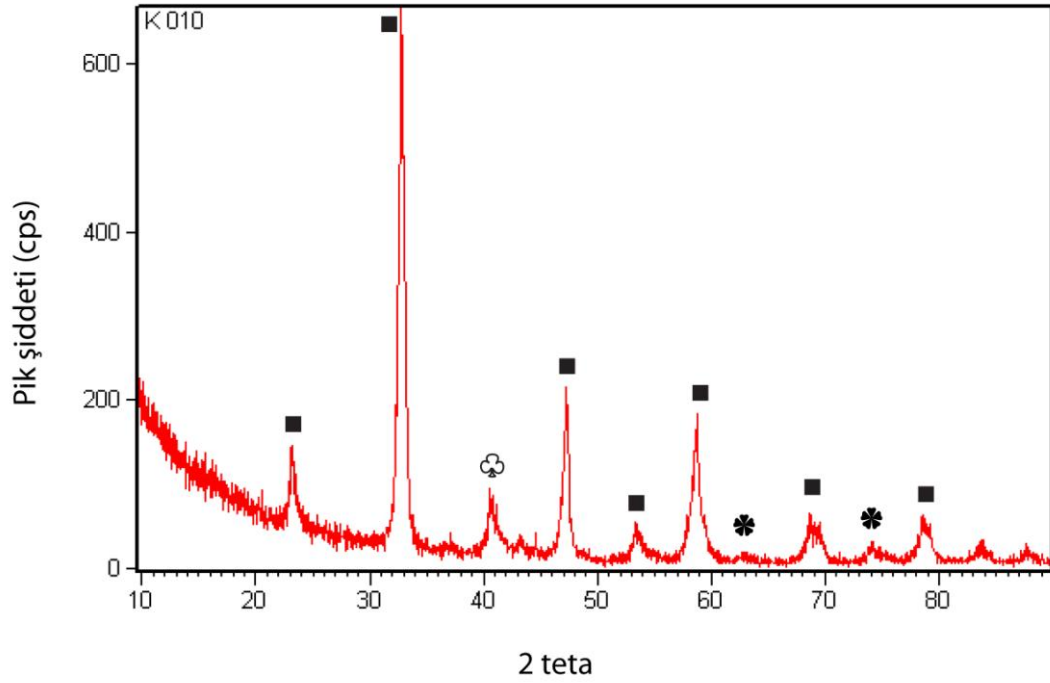
Katalizör Kodu	İçerdği Faz	PDF Kart No
K010	LaNiO ₃	00-034-1077
	LaNiO _{2.7}	00-037-0928
	La ₃ Ni ₂ O ₇	00-050-0244
K012	LaNiO ₃	00-034-1077
	La ₂ NiO ₄	01-070-1333
	NiO	01-089-3080
K001	LaCoO ₃	01-084-0848
	Co ₃ O ₄	00-009-0418
K006	LaCoO ₃	01-084-0848
	Co ₃ O ₄	01-078-1969
	NaHCO ₃	01-074-1203
K002	LaNi _{0.6} Co _{0.4} O ₃	00-032-0296
	NiCo ₂ O ₄	00-020-0781
K008	LaNi _{0.6} Co _{0.4} O ₃	00-032-0296
	NaHCO ₃	00-003-0653
	CoO ₇ NiO	00-003-0997
	La ₂ O ₂ CO ₃	00-023-0435
K005	LaNiO ₃	01-088-0633
	NiO	01-089-7101
	Ag	03-065-2871
K004	LaNiO ₃	01-033-0711
	NiO	01-089-3080
	Ag	03-065-2871
K007	La _{0.9} Sr _{0.1} NiO ₃	01-083-0397
	La(Ni _{0.9} Co _{0.1})O _{2.54}	01-089-4585
	SrLaCoO ₄	01-083-2406
K011	Sr _{0.8} CoLa _{0.2} O _{3-x}	00-046-0706
	La(Ni _{0.9} Co _{0.1})O _{2.54}	01-089-4585
	NaHCO ₃	00-021-1119
	La ₂ NiO ₄	01-079-0953
	LaNiO ₃	01-088-0633

K010 numaralı LaNiO₃ örneğine ait XRD spekturmunda rombohedral LaNiO₃, hegzagonal La(OH)₃, kübik NiO ve tetragonal La₂NiO₄ yapıları vardır. K012 numaralı numunede ise rombohedral LaNiO₃, anortik LaNiO_{2.7} ve ortorombik La₃Ni₂O₇ yapıları tespit edilmektedir. Bu kompozisyonlar için saf LaNiO₃ fazının oluşması amaçlanmıştır. Oluşan LaNiO₃’ın kristal fazı rombohedraldir ve bu açıdan literatür ile benzerlik göstermektedir (Fernandes vd., 2005). K010’daki yüksek oranda La(OH)₃, katalizörün havadaki su buharı ile kolayca bağ yapma eğiliminden kaynaklanmaktadır.



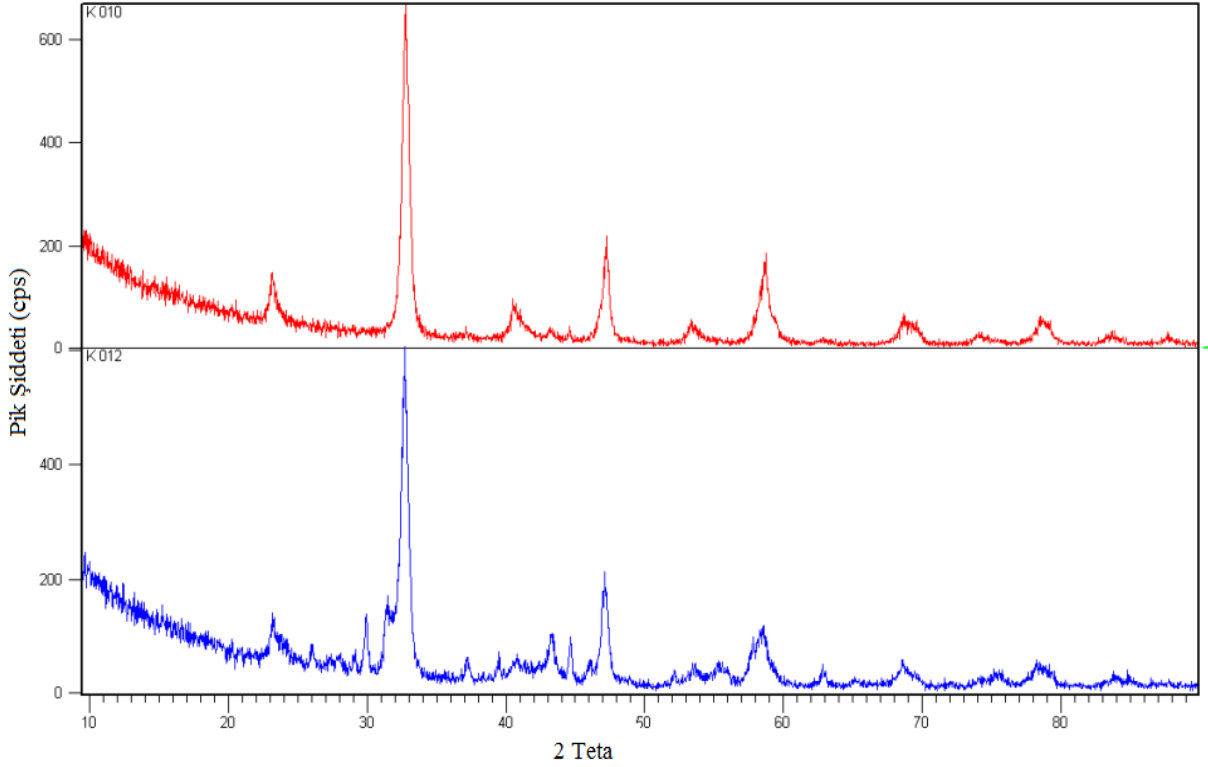
Şekil 6.1 K012 numaralı katalizöre ait XRD diyagramı

(■)LaNiO₃, (●)NiO, (▲)La₂NiO₄, (★) La(OH)₃



Şekil 6.2 K010 numaralı katalizöre ait XRD diyagramı

(■)LaNiO₃, (⊗) LaNiO_{2.7}, (⊗) La₃Ni₂O₇

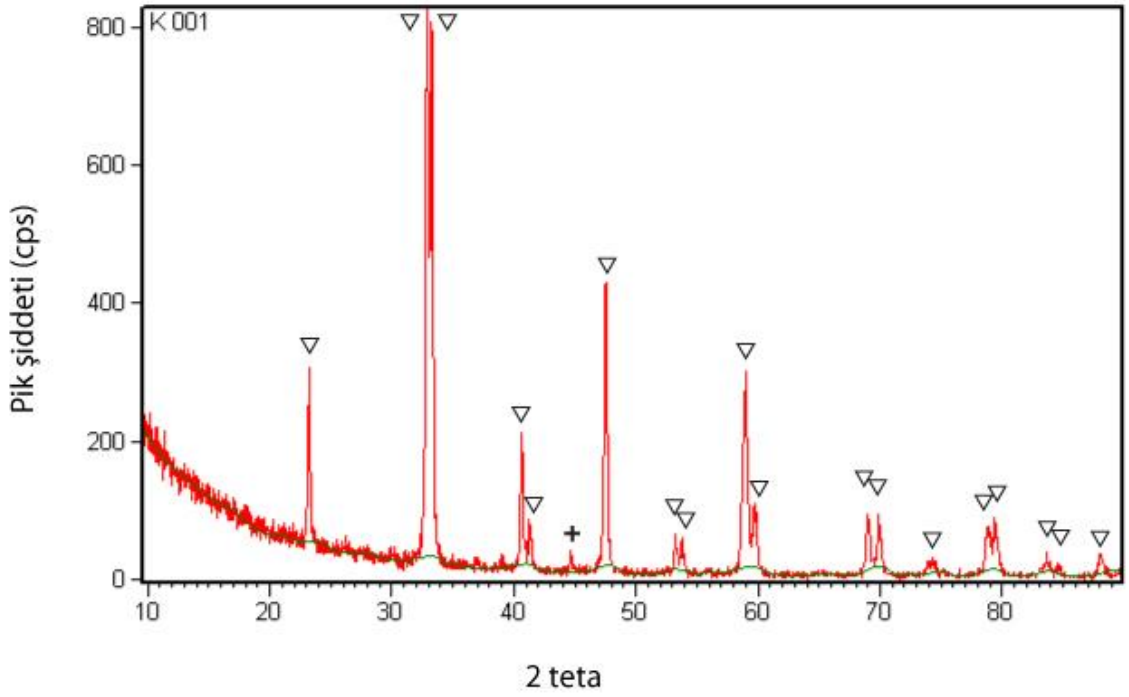


Şekil 6.3 K010 ve K012 numaralı katalizörlerin XRD diyagramlarının karşılaştırılması

Aynı kompozisyona sahip K002 ve K008 katalizörlerinde üretim yöntemlerinden kaynaklanan farklar Şekil 6.3'te görülmektedir. Bu iki katalizörün de, hedeflenen LaNiO_3 kristal fazına sahip olduğu tespit edilmiştir. K012'de nikelin oksijen atmosferinde kararsız durumdadır ve Ni^{+2} şeklinde değerlik alarak NiO oluşturmuştur. K010'da ise 850°C 'de saf perovskit yapısı elde edildiği görülmüştür.

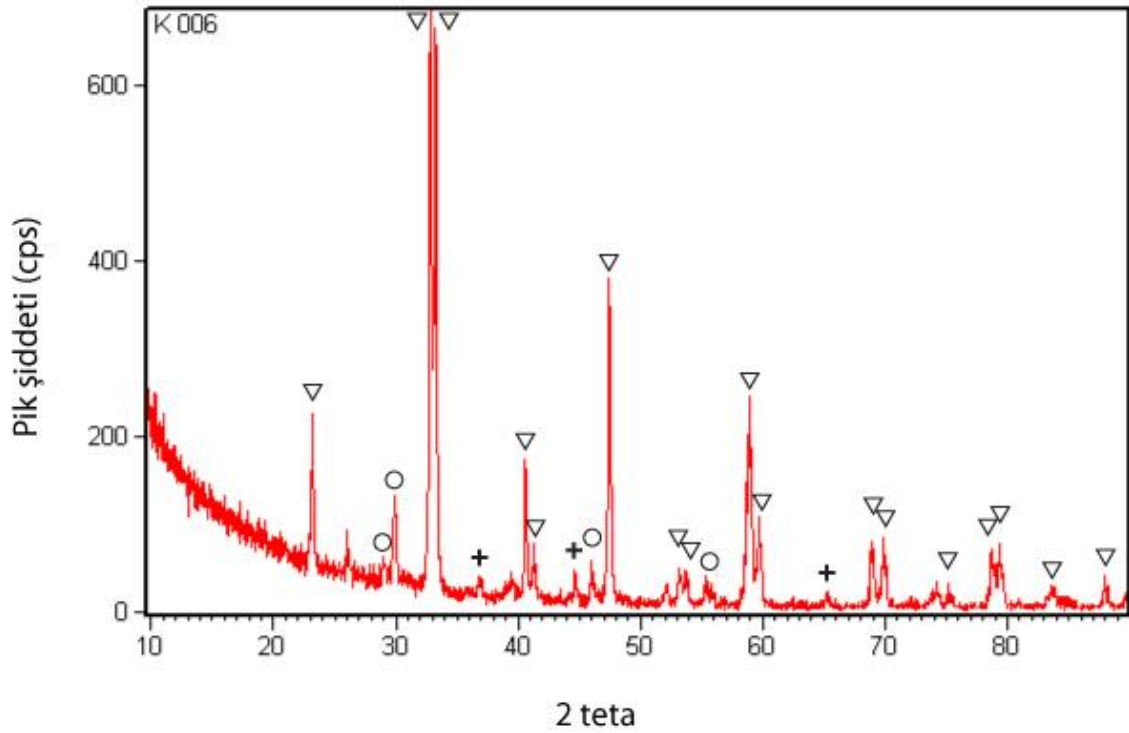
K001 ve K006 kodlu LaCoO_3 bileşiklerine ait XRD spektrumlarından yapıdaki temel fazın rombohedral LaCoO_3 yapısı olduğu görülmektedir. K001 numaralı katalizörde eser miktarda kübik Co_3O_4 fazının varlığı göze çarpmaktadır. Literatürde kalsinasyon sıcaklığı 600°C 'lerde iken eser miktarda Co_3O_4 oluşmasına karşılık, sıcaklık 800°C ve 1200°C 'a çıktığında saf LaCoO_3 fazı gözlenmiştir. Mevcut çalışmada kalsinasyon sıcaklığı olarak 800°C seçilmiştir. Buna rağmen gözlenen Co_3O_4 fazı eser miktarda olduğundan, dezavantaj teşkil etmeyeceği düşünülmüştür.

K006 katalizöründe, LaCoO_3 ve Co_3O_4 fazlarına ilaveten, yönteme bağlı olarak NaHCO_3 pikleri görülmüştür. NaHCO_3 pikleri, birlikte çöktürme yönteminde Na^+ iyonlarının giderilememiş olmasından dolayıdır.



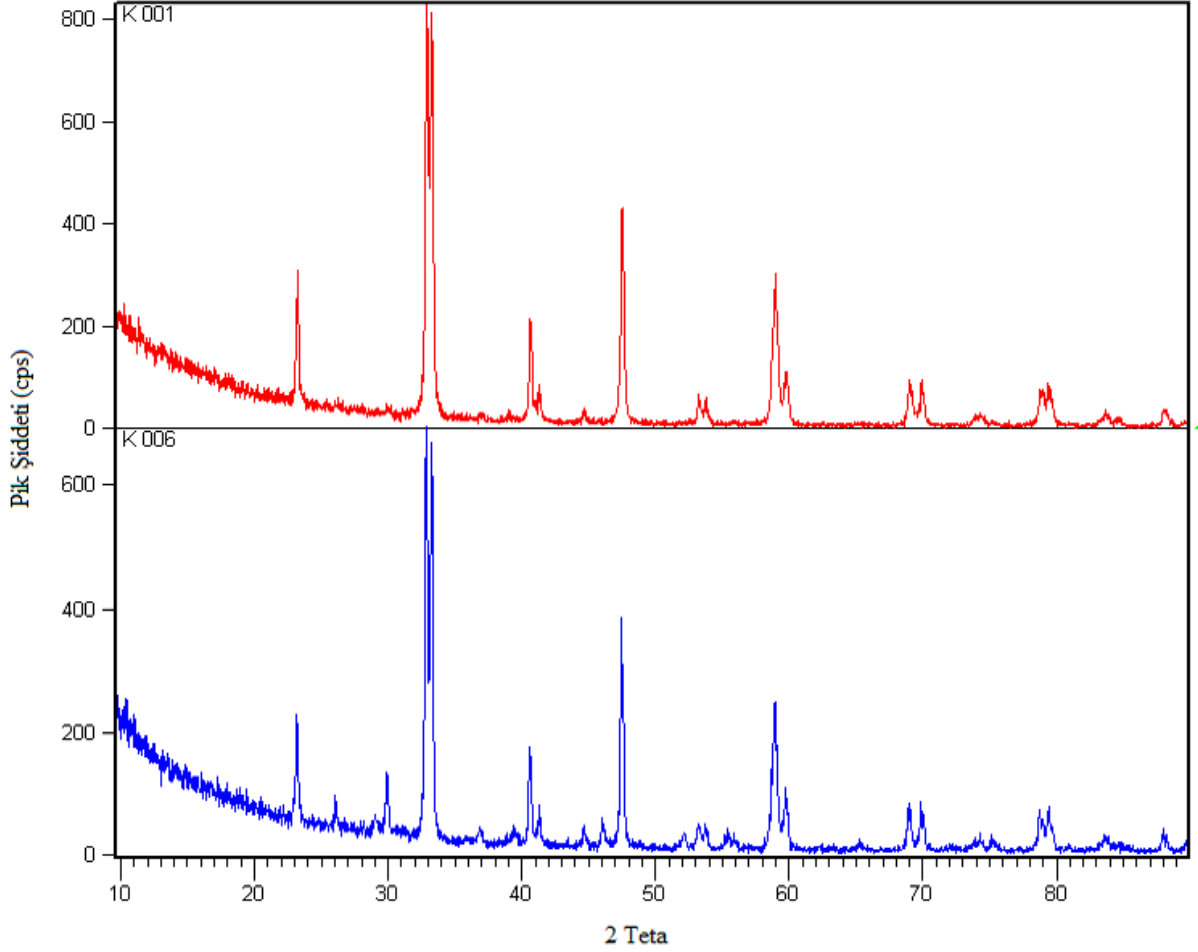
Şekil 6.4 K001 numaralı katalizöre ait XRD diyagramı

(▽) LaCoO_3 , (+) Co_3O_4



Şekil 6.5 K006 numaralı katalizöre ait XRD diyagramı

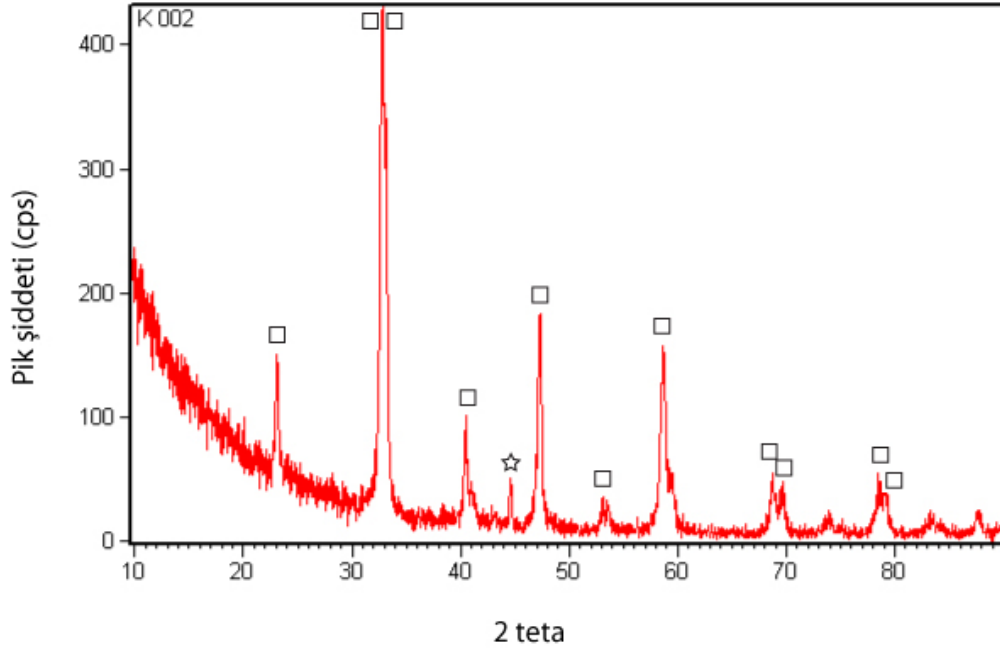
(▽) LaCoO_3 , (+) Co_3O_4 , (○) NaHCO_3



Şekil 6.6 K001 ve K006 numaralı katalizörlerin XRD diyagramlarının karşılaştırılması

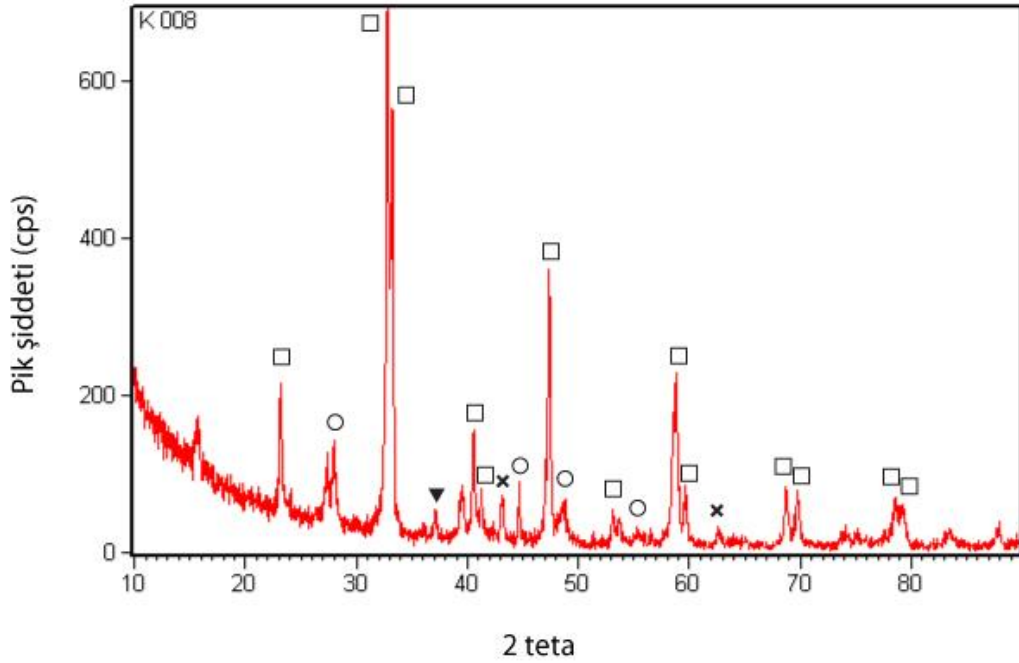
K001 ve K006 numaralı katalizörlerin XRD diyagramları Şekil 6.6'da karşılaştırılmıştır. Bu katalizörler aynı kompozisyona sahip olmalarına rağmen, üretim yöntemlerinden kaynaklanan farklar belirlenmiştir. K006 katalizörü birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmıştır ve NaHCO_3 gözlenmiştir. Birlikte çöktürme yönteminde, süzme&filtrasyon döngüsünde Na^+ iyonunun giderilmesi hedeflenmesine rağmen XRD diyagramında Na içeren bileşiğe rastlanması, yıkama işleminin yetersiz geldiğini ve Na^+ iyonlarının yeterince giderilemediğini göstermektedir.

K002 ve K008 numaralı $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ örneklerine ait XRD diyagramları incelendiğinde, temel faz olarak $\text{LaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ 'ün gözleendiği görülmektedir. K002 numaralı katalizörde bu faza ek olarak NiCo_2O_4 saptanmıştır. K008 katalizöründe ise, $\text{LaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ temel fazına ilaveten, NaHCO_3 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ve CoO_7NiO fazları görülmüştür.



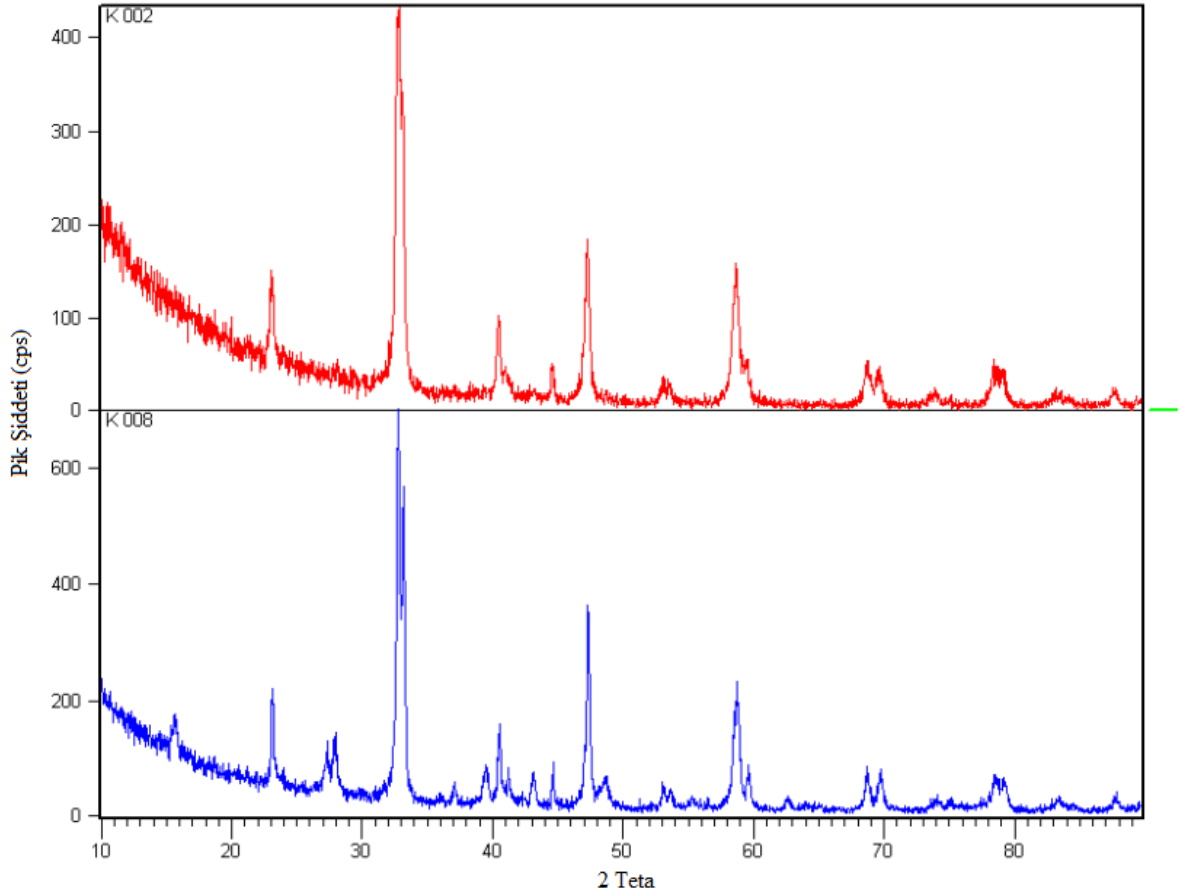
Şekil 6.7 K002 numaralı katalizöre ait XRD diyagramı

(□) $\text{LaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$, (☆) NiCo_2O_4



Şekil 6.8 K008 numaralı katalizöre ait XRD diyagramı

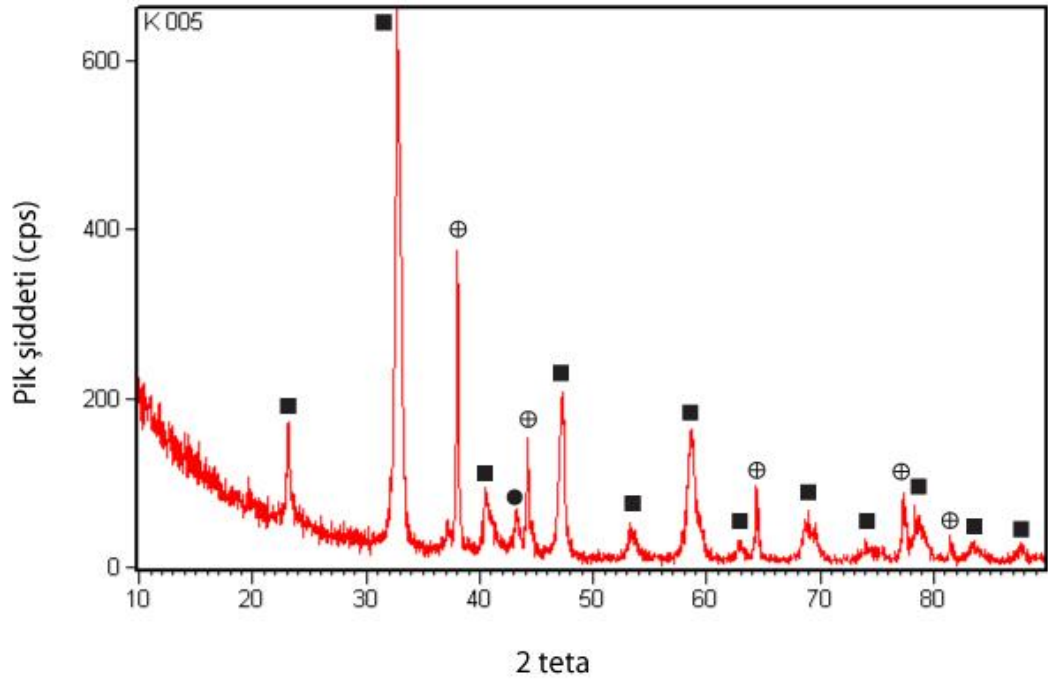
(□) $\text{LaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$, (▼) $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, (○) NaHCO_3 , (×) CoO_7NiO



Şekil 6.9 K002 ve K008 numaralı katalizörlerin XRD diyagramlarının karşılaştırılması

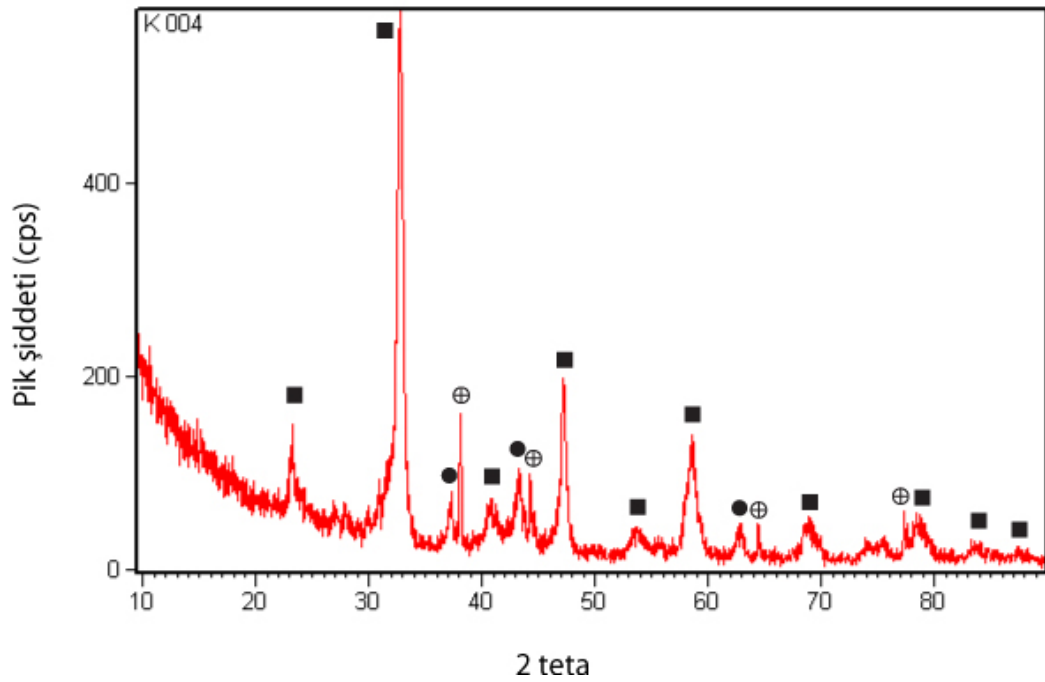
Aynı kompozisyona sahip K002 ve K008 katalizörlerinde üretim yöntemlerinden kaynaklanan farklar görülmüştür. K008 katalizöründe kullanılan kimyasallara bağlı olarak La, Co, C, Ni ve O'nin birbirleriyle farklı fazlar oluşturdukları saptanmıştır. Ayrıca NaHCO_3 da gözlenmiştir. Birlikte çöktürme yönteminde, yıkama&filtrasyon döngüsünde Na^+ iyonunun giderilememiş olması, yıkama işlemi sayısının yetersiz olduğunu göstermektedir.

LaNiO_3 yapısına eklenen Ag ile elde edilen $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{NiO}_3$ katalizörüne ait XRD diyagramı Şekil 6.10 ve 6.11'te K005 ve K004 kodları ile gösterilmiştir. Diyagram incelendiğinde ağırlıklı olarak rombohedral LaNiO_3 fazı görülmektedir. Yapıda gözlenen diğer fazlar ise; kübik NiO fazıdır. İçerdiği fazlar açısından bu katalizörler, K010 ve K012 kodlu LaNiO_3 katalizörleri diyagramı ile benzerlik göstermektedir. Ancak, bu diyagramın LaNiO_3 katalizörleri diyagramından farkı, Ag'ün yapıda kübik metal olarak görülmesidir. Yapıya eklenen Ag perovskit yapısı içine dahil olmamış ve metalik Ag olarak belirlenmiştir. Literatürde de Ag'ün perovskit yapıya dahil edilmediğine dikkat çekilmiştir. Bu sonuç literatür ile benzerlik göstermektedir (Karakaya, 2008; Kucharczyk ve Tylus, 2004).



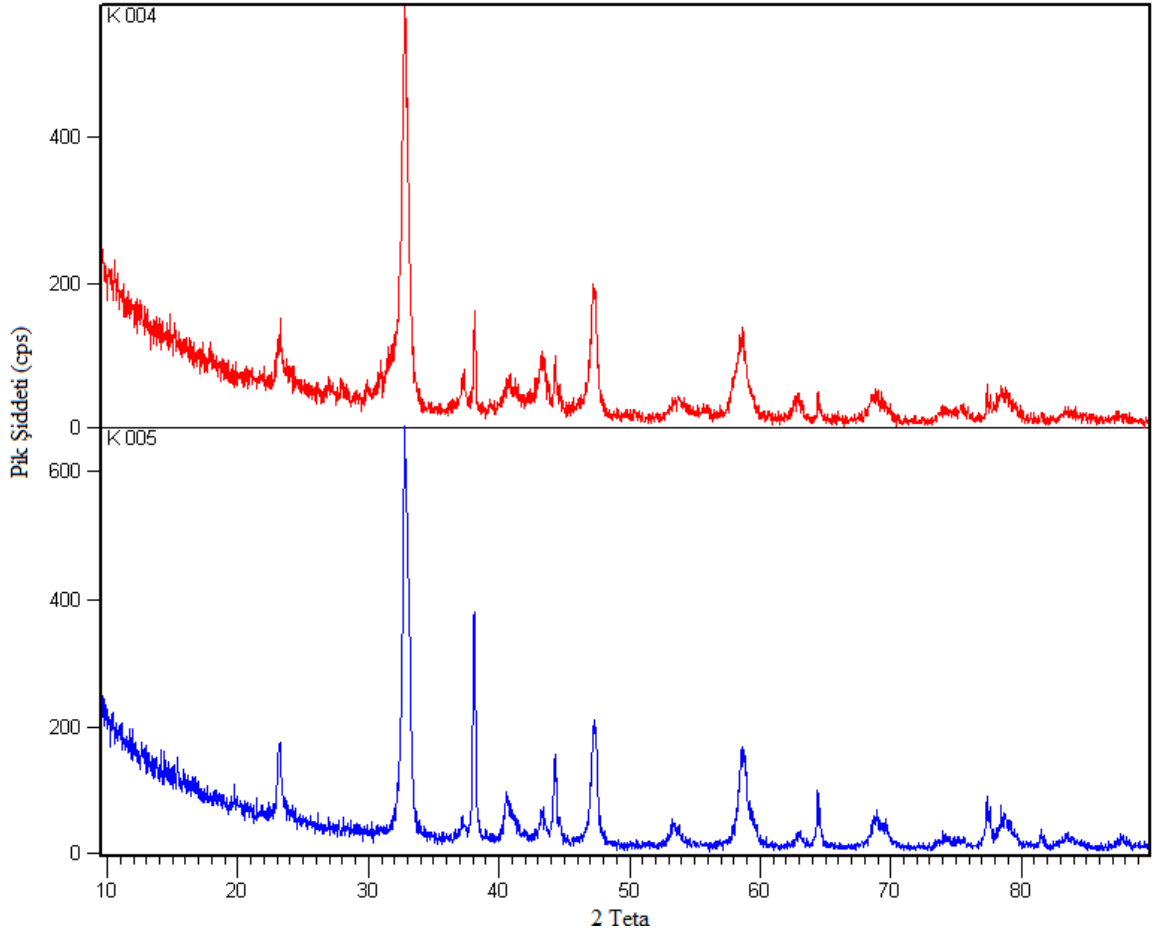
Şekil 6.10 K005 numaralı katalizöre ait XRD diyagramı

(■) LaNiO_3 , (●) NiO , (⊕) Ag



Şekil 6.11 K004 numaralı katalizöre ait XRD diyagramı

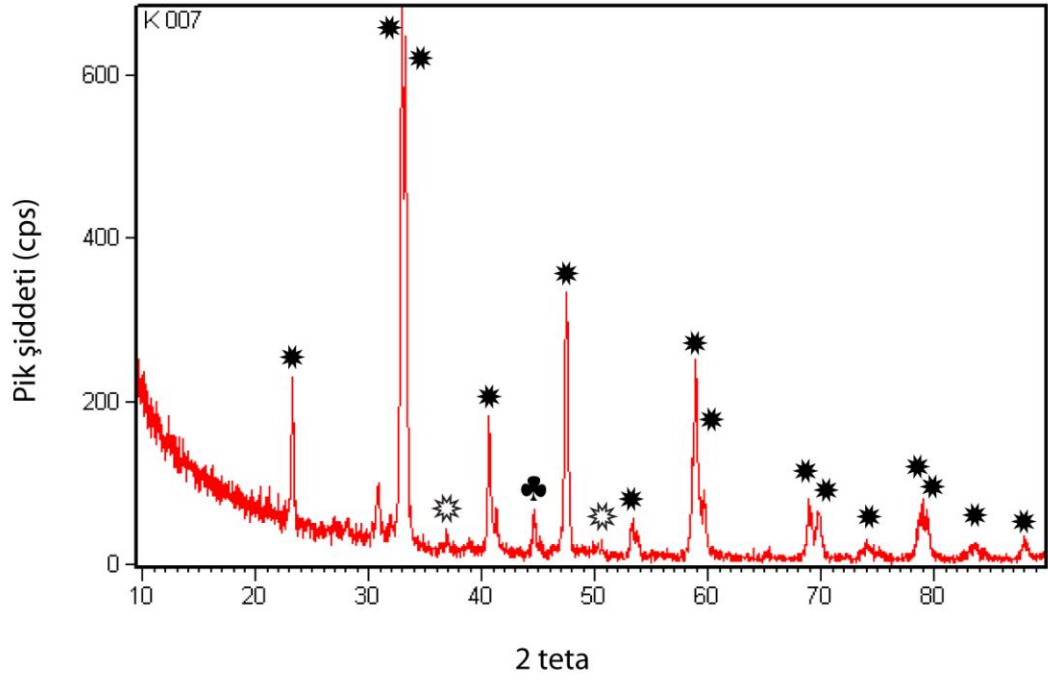
(■) LaNiO_3 , (●) NiO , (⊕) Ag



Şekil 6.12 K004 ve K005 numaralı katalizörlerin XRD diyagramlarının karşılaştırılması

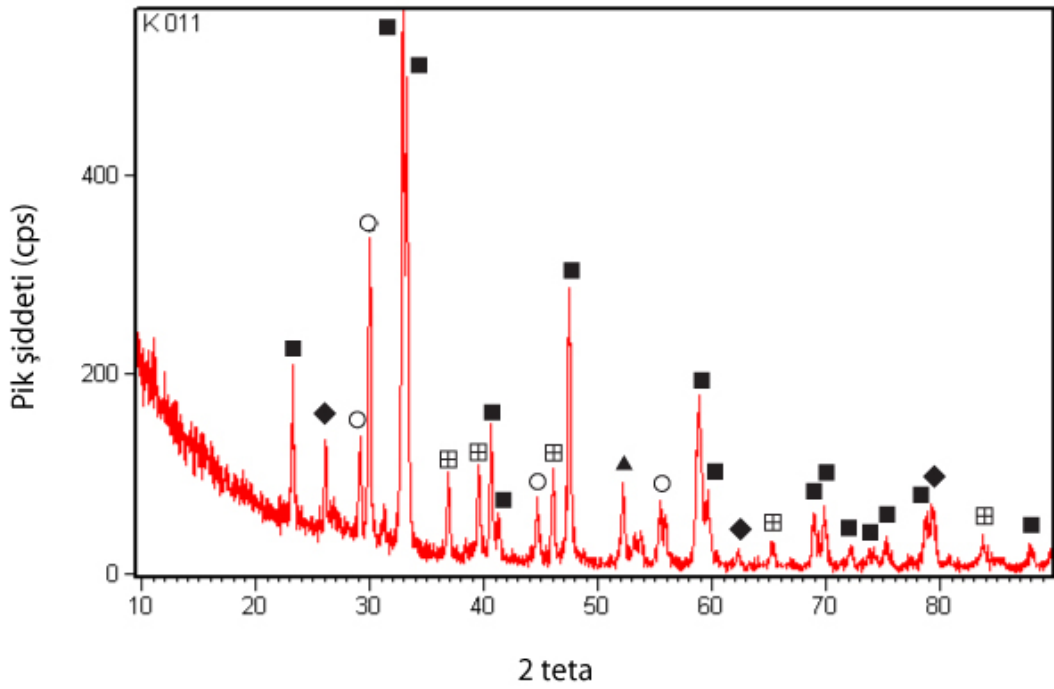
K004 ve K005 numaralı katalizörlerin XRD diyagramları Şekil 6.12’de karşılaştırılmıştır. Aynı kompozisyon olmasına rağmen, farklı üretim yöntemlerinden kaynaklanan fark, sadece pik yoğunluğunda gözlenmiştir. Sol-jel sitrat yöntemi ile hazırlanmış olan K005 katalizöründe metalik Ag daha yüksek bir pik vermiştir. Bu pikin K004’e göre daha yüksek olması, daha fazla metalik Ag içerdiği şeklinde yorumlanır. İki yöntemde de, hedeflendiği gibi aynı fazlar elde edilmiştir.

Temel perovskit yapısı olan ABO_3 ’e A` ve B` elementlerinin yapıya etkisinin incelenmesi için hazırlanan K007 ve K011 kodlu $La_{0.95}Sr_{0.05}Ni_{0.05}Co_{0.95}O_3$ katalizörlerine ait XRD spektrumu Şekil 6.13 ve 6.14’te yer almaktadır. A kısmına Sr^{+2} iyonları ve B kısmına Ni^{+2} iyonlarının yapıdaki kristal latislere girip La^{+3} ve Co^{+3} ile yer değiştirdiği görülmektedir. Eklenmemiş $LaCoO_3$ ve $LaNiO_3$ katalizörüne göre $La_{0.95}Sr_{0.05}Ni_{0.05}Co_{0.95}O_3$ katalizörünün tek fazlı olmamakla beraber daha bozulmuş rombohedral perovskit yapısında olduğu tespit edilmiş ve bu durum Wu-Laitao Luo ve Liu (2007)’nin sonuçlarına paralellik göstermiştir.



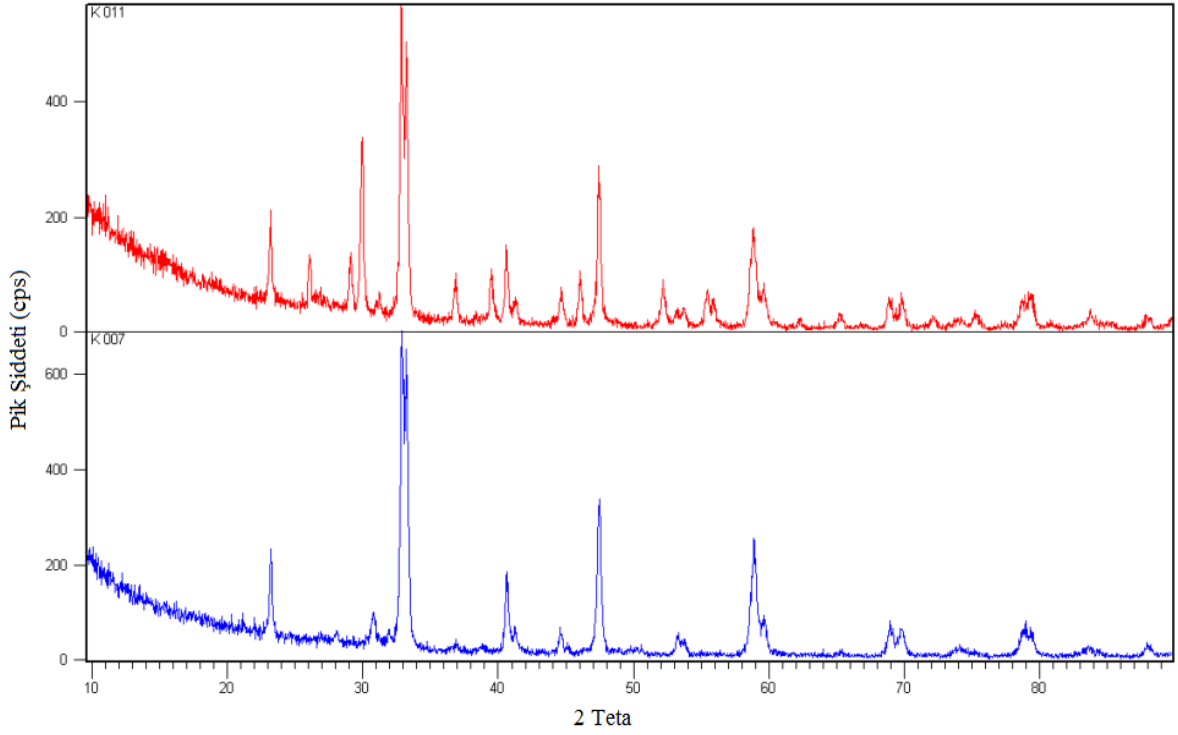
Şekil 6.13 K007 numaralı katalizöre ait XRD diyagramı

(*) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_3$, (⊛) $\text{LaNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{2.54}$, (♣) LaSrCoO_4



Şekil 6.14 K011 numaralı katalizöre ait XRD diyagramı

(■) LaNiO_3 , (◆) $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1})\text{O}_3$, (⊞) $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-x}$, (▲) La_2NiO_4 , (○) NaHCO_3



Şekil 6.15 K007 ve K011 numaralı katalizörlerin XRD diyagramlarının karşılaştırılması

K007 ve K011 kodlu katalizörlerin Şekil 6.15'teki XRD diyagramlarından, üretim yöntemine bağlı olarak çok farklı fazlar meydana geldiği görülmektedir. Her iki yöntemde de hedeflenen sadece tek bir $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_3$ kristal fazı elde edilememiştir.

Sonuç olarak perovskit yapısına eklenmesi düşünülen metaller ayrı fazlar oluşturmuş ve Ag metalik formda kalmıştır. Bu nedenle, mevcut yöntem ve şartlarda perovskit yapıya Ag eklenmesinin gerçekleştirilemeyeceğine karar verilmiştir. Ayrıca, hazırlama yöntemine bağlı olarak çeşitli fazlar görülmüştür. Bu fazlardan NaHCO_3 , birlikte çöktürme yönteminin filtrasyon&yıkama döngüsünün altıdan fazla uygulandığında giderilebileceği kanısına varılmıştır.

6.2.2 Hazırlama Yönteminin ve Katalizör Bileşiminin Yüzey Alanına Etkisi

Elde edilen katalizörlerin yüzey alanları literatürdeki benzer yapılarla karşılaştırılmış ve Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Sentezlenen tüm katalizörlerin yüzey alanları B.E.T. N_2 adsorpsiyonuna dayalı çok noktalı (18 noktalı) ölçülmüştür. Elde edilen yüzey alanları ise Çizelge 6.3'de sunulmuştur.

Çizelge 6.2 Literatürdeki perovskit bileşimleri ve yüzey alanlarının kalsinasyon sıcaklığı ve süresine göre değişimi

Bileşim	TYA (m ² /g)	Hazırlama Yöntemi	Kalsinasyon Sıcaklığı, °C	Kalsinasyon Süresi, saat	Kaynak
LaNiO ₃	7.5	Resin sol-jel yöntemi	750	4	Valderrama vd., 2008
LaNiO ₃	4.9	Kendinden yanmalı-glisin nitrat yöntemi	700	2	Mawdsley ve Krause, 2008
LaNiO ₃	11	Kendinden yanmalı yöntem	700	6 ya da 10	Gallego vd.,2008
LaNiO ₃	24.7	Pechini yöntemi	800	12	Fernandes vd., 2005
LaNiO ₃	4	Spray dekompozisyon	600	4	Pereniguez vd., 2009
LaNiO ₃	15.65	Birlikte çöktürme	850	5 ya da 10	Sugunan ve Meera, 1997
LaNiO ₃	4.646	Sitrat yöntemi	700	5	Karakaya, 2008
LaNiO ₃	10.3	Birlikte çöktürme	800	5	De Lima ve Assaf, 2002
LaNiO ₃	3.9	Birlikte çöktürme	800	10	Vaz ve Salker, 2007
LaNiO ₃	8.3	Sitrat yöntemi	700	2	Valderrama vd., 2005.
LaNiO ₃	8.3	Yanma sentezi	700	6	Fierro vd., 2008
LaNiO ₃	14.1	Sol-jel yanma yöntemi	600	2	Li vd., 2009
LaNiO ₃	12.7	Sol-jel yanma yöntemi	700	2	Li vd., 2009
LaNiO ₃	11.8	Sol-jel yanma yöntemi	800	2	Li vd., 2009
LaNiO ₃	6.5	Sol-jel yanma yöntemi	900	2	Li vd., 2009
LaNiO ₃	14.1	Sol-jel yanma yöntemi	600	4	Li vd., 2009
LaNiO ₃	12.2	Sol-jel yanma yöntemi	600	6	Li vd., 2009
LaCoO ₃	4.2	Resin sol-jel yöntemi	750	4	Valderrama vd., 2008
LaCoO ₃	10.6	Kendinden yanmalı metot	700	6 ya da 10	Gallego vd.,2008
LaCoO ₃	11.3	Sitrat yöntemi	700	6	Alifanti vd., 2007

Çizelge 6.2 Devam					
LaCoO ₃	16.3	Sitrat yöntemi	700	6	Pecchi vd., 2008
LaCoO ₃	5.7	Spray dekompozisyon	600	4	Pereniguez vd., 2009
LaCoO ₃	12.1	Sitrat yöntemi	800	2	Białobok vd., 2007
LaCoO ₃	10.61	Birlikte çöktürme	850	5 ya da 10	Sugunan ve Meera, 1997
LaCoO ₃	13	Çöktürme	-	-	Nudel vd., 1984
LaCoO ₃	12	Sitrat yöntemi	650	2	Poplawski vd., 2000
LaCoO ₃	25.4	Yanma yöntemi	700 ya da 750	2	Wu-Laitao ve Liu, 2007
LaCoO ₃	5.3	Sitrat yöntemi	700	5	Seyfi vd., 2009
LaCoO ₃	3.5	Birlikte çöktürme	700	-	Royer vd., 2005
LaCoO ₃	6.6	Sitrat yöntemi	600	-	Royer vd., 2005
LaCoO ₃	16	Sitrat yöntemi	650	6	Jiguang vd., 2009
LaCoO ₃	7.9	Sitrat yöntemi	600	2	Merino vd., 2005
LaCoO ₃	7.3	Sitrat yöntemi	700	2	Merino vd., 2005
LaCoO ₃	2	Sitrat yöntemi	800	2	Merino vd., 2005
LaCoO ₃	2.7	Sitrat yöntemi	900	2	Merino vd., 2005
LaCoO ₃	12.2	Sol-jel sitrat yöntemi	700	1	Campagnoli vd., 2005
LaCoO ₃	0.9	Birlikte çöktürme	925	-	Choudhary vd., 2002
LaCoO ₃	3.9	Sol-jel sitrat yöntemi	800	2	Hackenberger vd., 1997
LaCoO ₃	2.2	Sol-jel sitrat yöntemi	800	4	Simonot vd., 1997
LaCoO ₃	10.8	Sol-jel sitrat yöntemi	750	6	Song vd., 1999
LaCoO ₃	1.327	Sol-jel sitrat yöntemi	700	5	Karakaya, 2008
LaCo _{0.5} Ni _{0.5} O ₃	9.5	Resin sol-jel yöntemi	750	4	Valderrama vd., 2008
La _{0.7} Ag _{0.3} NiO ₃	3.111	Sol-jel sitrat yöntemi	700	5	Karakaya, 2008
La _{0.95} Sr _{0.05} Ni _{0.05} Co _{0.95} O ₃	33.6	Yanma yöntemi	700 ya da 750	2	Wu-Laitao ve Liu, 2007

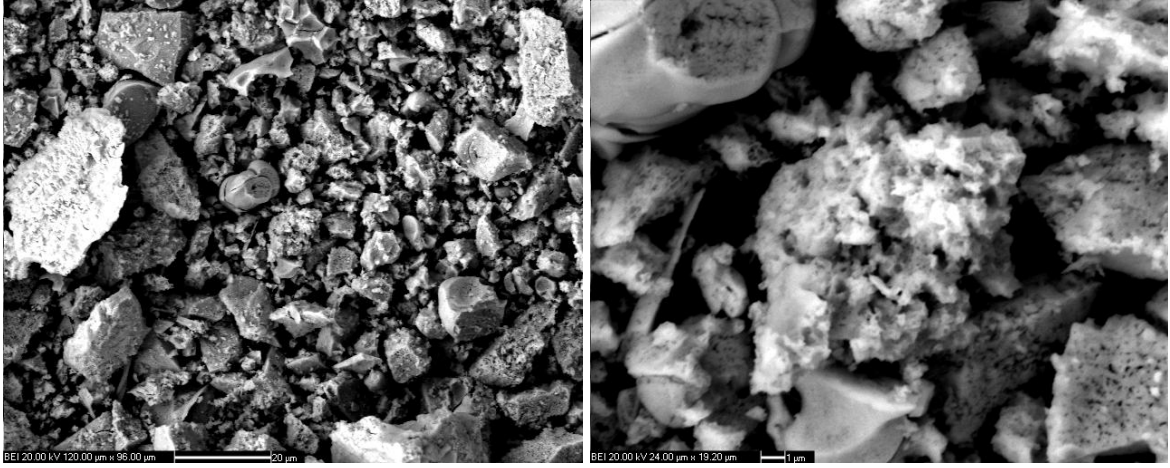
Sonuç olarak, Çizelge 6.2 ile 6.3 karşılaştırıldığında, hazırlanan katalizörlerin literatürdeki kompozisyonlara benzer değerlerde olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen katalizörlerin yüzey alanlarının 0.74-16.76 m²/g arasında değiştiği saptanmıştır. Çizelge 6.3'te görüldüğü üzere en yüksek yüzey alanına sahip bileşimler birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş bileşimlerdir. Bu bileşimler arasından da en yüksek yüzey alanına sahip bileşimler K004 ve K011 bileşimleridir. Fakat bu bileşimlerde tek bir kristal faz mevcut değildir. Perovskit katalizörlerin sentezinde amaç, kristal fazı oluşturmaktır. Sadece Ni ve Co içeren kompozisyonlarda sırasıyla LaNiO₃ ve LaCoO₃ kristal fazları elde edilirken, A' ve B' içeren kompozisyonlarda bütün metalleri içeren tek bir kristal fazı gerçekleştirmenin pek mümkün olmadığı görülmüştür.

Çizelge 6.3 Hazırlanan katalizörlerin hazırlama yöntemine göre yüzey alanları

Formülasyon	Sol-jel Sitrat Yöntemiyle Hazırlanmış Katalizör Kodu	TYA (m²/g)	Birlikte Çöktürme ile Hazırlanmış Katalizör Kodu	TYA (m²/g)
LaNiO ₃	K010	3.61	K012	11.31
LaCoO ₃	K001	4.03	K006	0.74
LaNi _{0.5} Co _{0.5} O ₃	K002	5.66	K008	8.38
La _{0.7} Ag _{0.3} NiO ₃	K005	3.27	K004	16.76
La _{0.95} Sr _{0.05} Ni _{0.05} Co _{0.95} O ₃	K007	8.093	K011	13.80

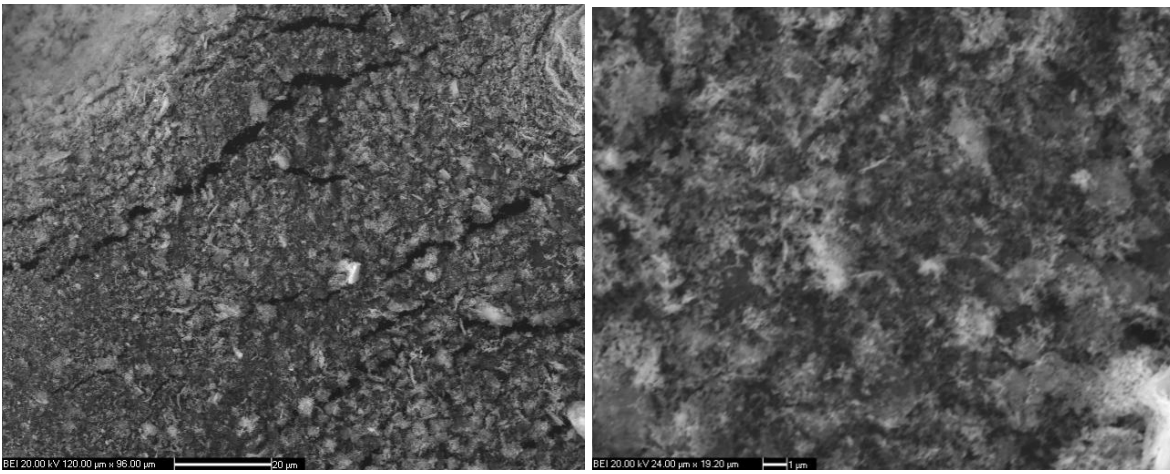
6.2.3 Hazırlama Yönteminin ve Katalizör Bileşiminin Yüzey Morfolojisine Etkisi ve Elementel Analiz

Katalizörlerin yüzey özellikleri için taramalı elektron mikroskopundan farklı büyütme oranlarında görüntüler alınmıştır.



(a) x1000

(b) x5000



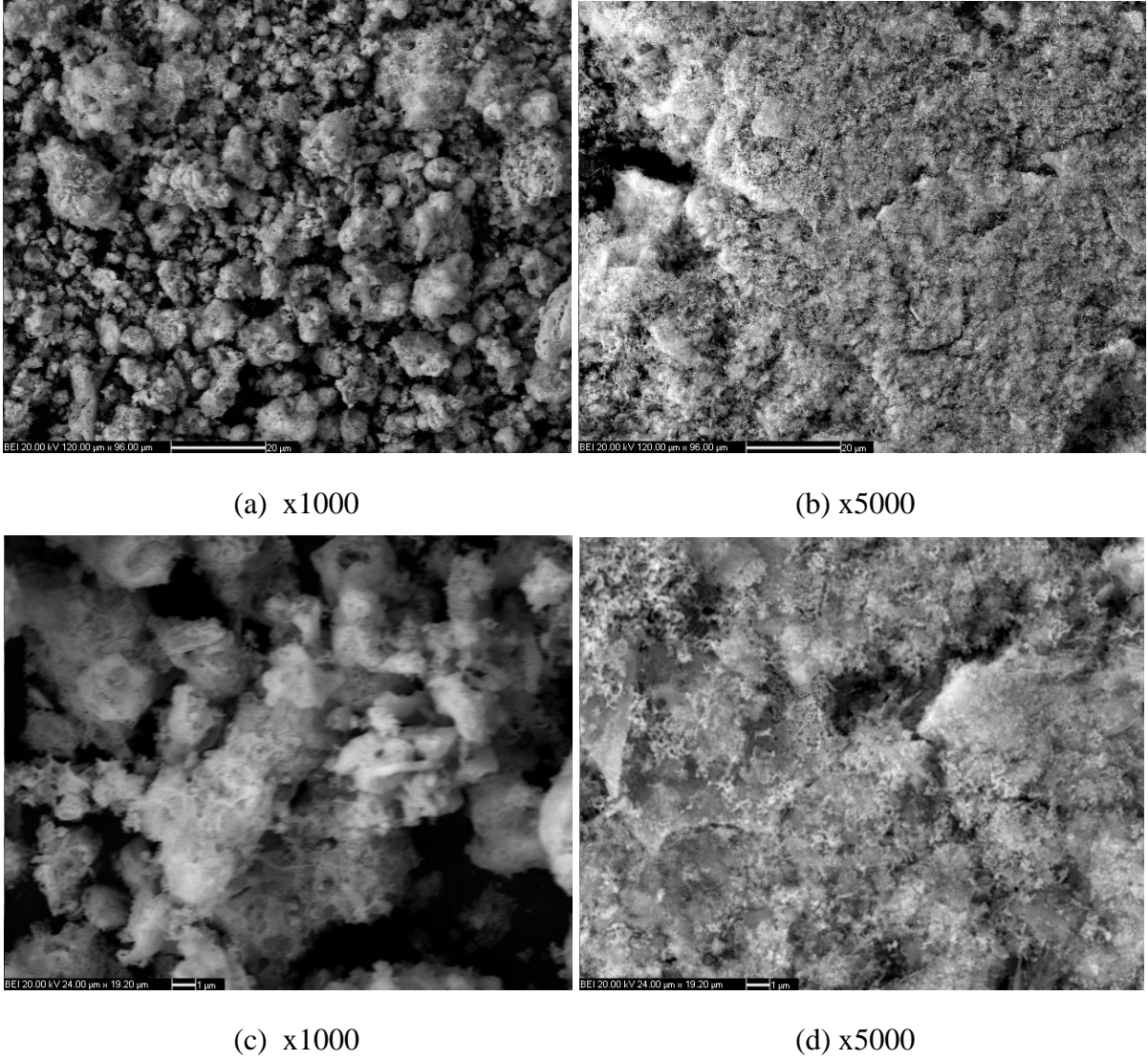
(c) x1000

(d) x5000

Şekil 6.16 (a) ve (b) K010 ve (c) ve (d) K012 katalizörlerinin SEM fotoğrafları

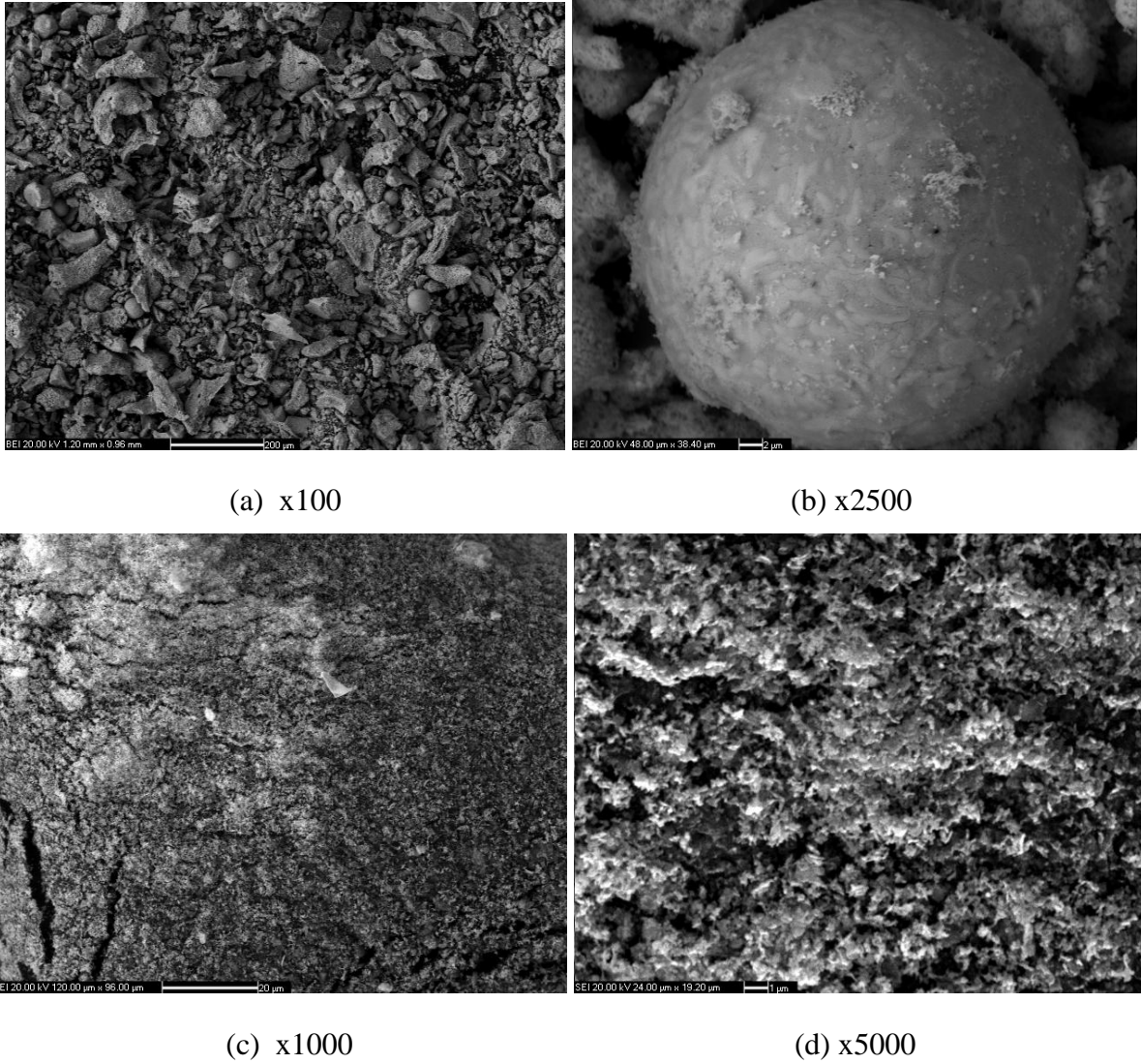
Şekil 6.16 (a)'da K010 katalizörü yapısının irili ufaklı taneciklerden meydana geldiği görülmektedir. Yapı x5000 büyütüldüğünde ise bu taneciklerde homojenliğin söz konusu olmadığı açıktır. Farklı bir hazırlanma metodu ile hazırlanmış, K010 ile aynı bileşime sahip K012 katalizöründe ise gözenekli bir yapıya rastlanmamıştır. Yapının x5000 büyütme yapılmış görüntüsünden de yüzeyin tamamen kapalı olduğu açıkça anlaşılmaktadır.

Şekil 6.17 (a)'da K001 numaralı katalizörün, irili ufaklı ve gözenekli çubuksu yapılar içerdiği görülmektedir. Yapının x5000 büyütme oranında ise, homojen olduğu anlaşılmaktadır. Birlikte çöktürme ile hazırlanmış K001 ile aynı kompozisyondaki Şekil 6.17 (c)'de ise (a)'dan tamamen farklı bir yüzey yapısı gelişmiştir. Yapı daha büyük taneciklere sahiptir. (d) x5000 büyütme oranından ise K006 kodlu katalizörün K001'e göre daha büyük gözeneklere sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 6.17 (a) ve (b) K001 ve (c) ve (d) K006 katalizörlerinin SEM fotoğrafları

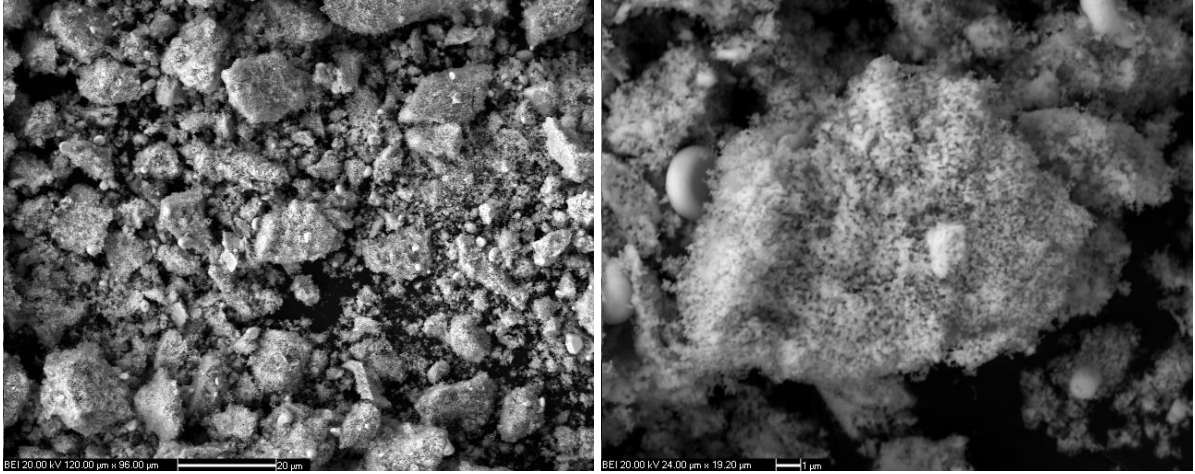
Şekil 6.18 (a)'da K002 katalizörü yapısının pürüzlü olmasına rağmen, yer yer küresel tanecikler içerdiği görülmektedir. Yapı x2500 büyütüldüğünde ise homojen olmayan yapıdaki küresel bir taneciği görmek mümkündür. Farklı bir hazırlanma metodu ile hazırlanmış, K002 ile aynı bileşime sahip K008 katalizöründe ise gözenekli olmayan bir tabaka görünümündedir. Yapının x5000 büyütme yapılmış fotoğrafında ise yapının içinde gözenekler olduğu görülmektedir.



Şekil 6.18 (a) ve (b) K002 ve (c) ve (d) K008 katalizörlerinin SEM fotoğrafları

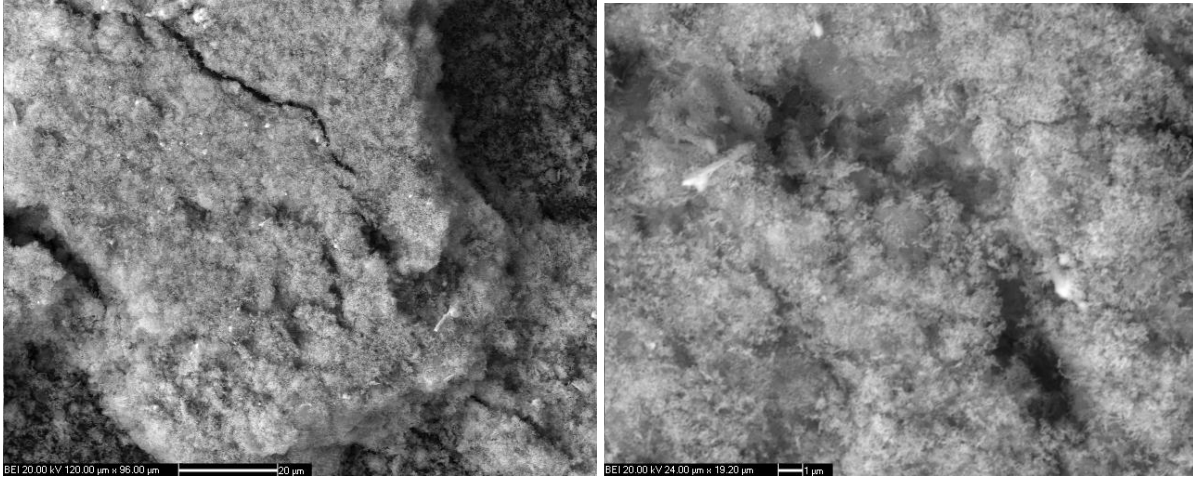
Şekil 6.19’da aynı bileşime sahip K005 ve K004 kodlu katalizörlerin üretim yönteminden kaynaklanan yüzey morfolojileri farkları açıkça görülmektedir. Şekil 6.19 (a)’da, çeşitli boyutlarda tanecikler ve gözenekler görülmekte iken, (c)’de aglomerasyon (kümeleşmiş yığın) meydana gelmiştir. Şekil 6.19 (b)’de katalizör süngerimsi bir yapıdadır. Şekil 6.19 (d)’de ise pek de gözenekli bir yapıda olmadığı açıkça görülmektedir.

Şekil 6.20 (a)’da K007 katalizörü yapısının irili ufaklı oldukça farklı boyutta taneciklere sahip olduğu görülmektedir. Yapı x5000 büyütüldüğünde ise aglomerasyona uğramış bu tanecikler arasında oldukça küçük gözenekler mümkündür. Farklı bir hazırlanma metodu ile hazırlanmış, K007 ile aynı bileşime sahip K011 kodlu katalizörde gözenekli olmayan bir tabaka görünümündedir. Yapının x5000 büyütme yapılmış fotoğrafında ise yapının kendi içinde az da olsa gözenekler olduğu görülmektedir.



(a) x1000

(b) x5000

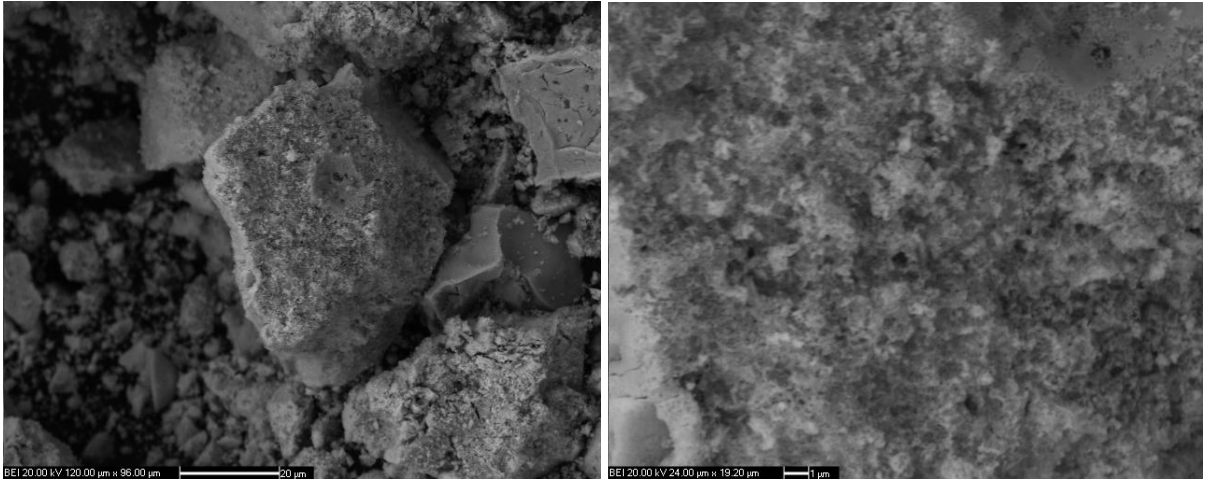


(c) x1000

(d) x5000

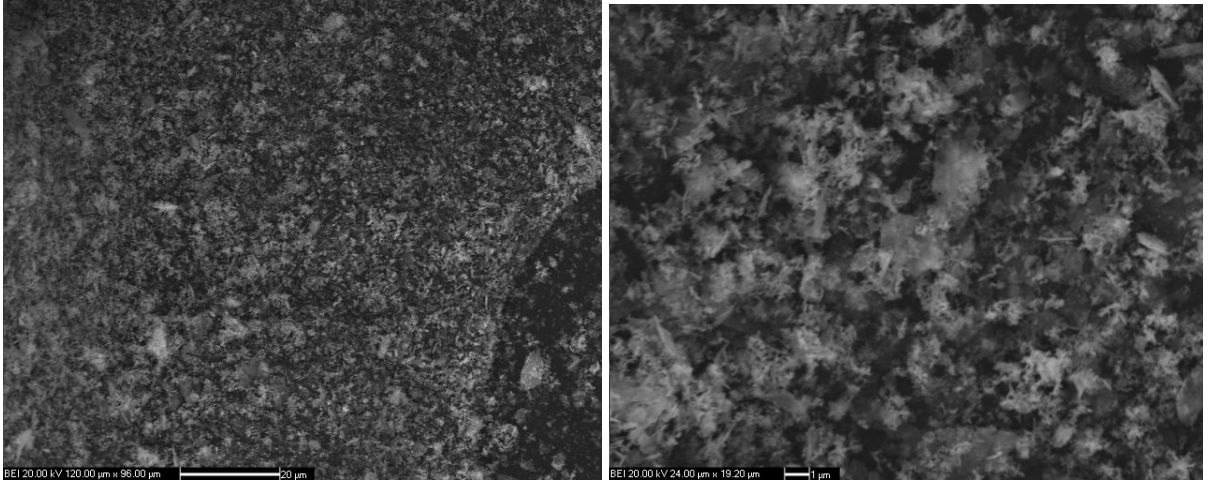
Şekil 6.19 (a) ve (b) K005 ve (c) ve (d) K004 katalizörlerinin SEM fotoğrafları

Şekil 6.16- 6.20’de yer alan SEM fotoğraflarının değerlendirmeleri sonucu, perovskit katalizör için hedeflenen gözenekli yapının sol-jel sitrat yöntemi ile hazırlanan K010, K001, K002, K005 ve K007 kodlu katalizörlerde elde edildiği anlaşılmıştır. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde ise gözenekli yapıdan ziyade, tabaka halinde bir yapı sentezlenmiştir. Bu açıdan sol-jel ile perovskit katalizör üretiminin daha üstün olduğu anlaşılmıştır. Birlikte çöktürme ile hazırlanan katalizörler arasından sadece K006 katalizöründe gözenekli bir yapı elde edilmiştir.



(a) x1000

(b) x5000



(c) x1000

(d) x5000

Şekil 6.20 (a) ve (b) K007 ve (c) ve (d) K011 katalizörlerinin SEM fotoğrafları

Yarı kantitatif elementel analiz (EDS) sonuçlarına göre hesaplanan element yüzdeleri, ağırlıkça ve atomik olarak her katalizör için ayrı çizelgeler halinde Çizelge 6.4'de verilmiştir.

Yapılan analizlerde K010 ve K012, K001 ve K006, K002 ve K008 kodlu katalizörlerde yaklaşık aynı atomik değerlerin elde edildiği görülmüştür. Bu katalizörlerde amaçlanan metal yüzdelere ulaşılmıştır. Teorik olarak amaçlanan ve elde edilen A, A', B ve B' atomlarının oranları Çizelge 6.5'de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü üzere, hazırlanmak istenen bileşimlere ulaşılmıştır.

Çizelge 6.4 Hazırlanan katalizörlerin elementel analizi

Katalizör Kodu	Element	Ağırlıkça %	Atomik %
K010	La	71.03	50.90
	Ni	28.97	49.10
K012	La	69.23	48.75
	Ni	30.77	51.25
K001	La	71.66	51.76
	Co	28.34	48.24
K006	La	70.33	50.14
	Co	29.67	49.86
K002	La	72.22	52.40
	Co	13.86	23.71
	Ni	13.92	23.89
K008	La	69.90	49.58
	Co	15.13	25.30
	Ni	14.97	25.12
K005	La	54.79	37.37
	Ag	14.04	12.33
	Ni	31.17	50.30
K004	La	58.38	38.52
	Ag	4.91	4.17
	Ni	36.71	57.31
K007	La	70.53	50.99
	Co	26.20	44.65
	Ni	1.09	1.86
	Sr	2.19	2.51
K011	La	69.61	49.28
	Co	29.32	48.92
	Ni	1.08	1.80

Çizelge 6.5 Katalizörlerin teorik ve gerçek atomik oranlarının karşılaştırılması

Örnek No	K010	K012	K001	K006	K002	K008	K005	K004	K007	K011
Teorik atomik oran (La/Ni)	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-
EDS atomik oran (La/Ni)	1.03	0.95	-	-	-	-	-	-	-	-
Teorik atomik oran (La/Co)	-	-	1	1	-	-	-	-	-	-
EDS atomik oran (La/Co)	-	-	1.07	1.01	-	-	-	-	-	-
Teorik atomik oran [La/(Co+Ni)]	-	-	-	-	1	1	-	-	-	-
EDS atomik oran [La/(Co+Ni)]	-	-	-	-	1.10	0.98	-	-	-	-
Teorik atomik oran [(La+Ag)/Ni]	-	-	-	-	-	-	1	1	-	-
EDS atomik oran [(La+Ag)/Ni]	-	-	-	-	-	-	0.99	0.74	-	-
Teorik atomik oran [(La+Sr)/(Co+Ni)]	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1
EDS atomik oran [(La+Sr)/(Co+Ni)]	-	-	-	-	-	-	-	-	1.15	0.97

Yapılan B.E.T. analizi sonucu en yüksek yüzey alanına sahip katalizörler birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmış olsa da, SEM analizinden tabaka halinde oldukları ve istenen şekilde gözenekli yapıda olmadıkları ve XRD analizinden de hedeflendiği gibi tek bir temel fazlı olmadıkları tespit edilmiştir. Bu açıdan, $\text{LaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ temel fazlı, gözenekli yapıda ve $5.66 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip sol-jel sitrat yöntemi ile hazırlanmış $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörünün hidrokarbon yakıtlardan hidrojen üretimi için en ümit vaat edici olduğu kanısına varılmıştır.

KAYNAKLAR

Adhikari, S. ve Fernando S., (2006), “Hydrogen Membrane Separation Techniques”, *Ind.Eng. Chem. Res.*, 45: 875-881.

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

Alifanti, M., Florea, M. ve Parvulescu, V.I., (2007) , “Ceria-Based Oxides as Supports For LaCoO₃ Perovskite; Catalysts For Total Oxidation of VOC”, *Applied Catalysis B: Environmental* 70: 400–405.

Alifanti, M., Kirchnerova J., Delmon B. ve Klvana D., (2004), “Methane and Propane Combustion Over Lanthanum Transition-Metal Perovskites: Role of Oxygen Mobility”, *Applied Catalysis A: General*, 262: 167-176.

Armor, J.N., (1999), “The Multiple Roles For Catalysis in the Production of H₂”, *Applied Catalysis A: General*, 176: 159-176.

Aslan, G., (2005), Metal Oksitler İle İyileştirilmiş Alkan Dehidrojenasyon İkili Katalizörlerinin Hazırlanması Ve Tanımlanması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Avcı, A.K., Trimm, D. L. ve Önsan, Z.İ., (2001) “Heterogeneous Reactor Modeling For Simulation of Catalytic Oxidation and Steam Reforming of Methane” *Chemical Engineering Science* 56: 641-649.

Balıkçı, F., (2007), Gümüş Kobalt Seryum Karışık Oksit Katalizörlerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Düşük Sıcaklıkta Seçici Karbon Monoksit Oksidasyonunun Reaksiyon Mekanizmasının İncelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Barbir, F., (2003), Review of Hydrogen Conversion Technologies [online] www.senternovem.nl/mmfiles/34657_tcm24-124263.pdf (Ziyaret tarihi: 21.11.2010)

Baykara, S.Z. ve Veziroğlu, T.N., (2006), “Hydrogen and Hydrogen Sources”, *Renewable Energies*, Turkish Water Foundation, p 35-58, İstanbul.

Baykara, S.Z., (2002), “Sudan Hidrojen Üretimi ve Enerji Sektöründe Hidrojen”, 1. Ulusal Hidrojen Hidrojen Kongresi, 16 Temmuz 2020, Ankara.

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.

Baykara, S.Z., (2005), “Hydrogen as Fuel: a Critical Technology?”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30: 545 – 553.

Beşergil, B., 2010, Hidrojen [online], www.bayar.edu.tr/besergil/hidrojen.pdf (Ziyaret tarihi: 05.08.2010)

Białobok, B., Trawczynski, J., Mista, W. ve Zawadzki, M., (2007) , “Ethanol Combustion Over Strontium- and Cerium-Doped LaCoO_3 Catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 72: 395–403.

Bockris, J.O’M., Veziroğlu, T.N. ve Smith, D., (1991), *Solar Hydrogen Energy*, MacDonald Optima, 62, 63, London.

Brown, L., (1996), “A Survey of Processes for Producing Hydrogen Fuel From Different Sources for Automotive-Propulsion Fuel Cells”, Los Alamos National Laboratory, La-13112-Ms Uc-000.

Campagnoli, E., Tavares ,A., Fabbrini, L., Rossetti, I., Dubitsky, Y..A., Zaopo, A. ve Forni, L., (2005), “Effect of Preparation Method On Activity and Stability of LaMnO_3 and LaCoO_3 Catalysts for the Flameless Combustion of Methane”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 55: 133–139.

Campanati, M., Fornasari, G. ve Vaccari, A., (2003), “Fundamentals In the Preparation of Heterogeneous Catalysts”, *Catalysis Today*, 77: 299–314.

Celepçi, A., (2006), Perovskit-Tipi $\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Co}_{(2-x-y)}\text{O}_{3\pm\delta}$ Katalizörlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Metanın Katalitik Yanmasındaki Aktifliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Cheekatamarla, K.P. ve Finnerty, C.M., (2006), “Reforming Catalysts for Hydrogen Generation In Fuel Cell Applications”, *Journal of Power Sources*, 160: 490–499.

Choi, Y. ve Stenger, H.G., (2003), "Water Gas Shift Reaction Kinetics and Reactor Modeling for Fuel Cell Grade Hydrogen", *Journal of Power Sources* 124: 432–439.

Choi, Y. ve Stenger, H.G., (2004), "Kinetics, Simulation and Insights for CO Selective Oxidation In Fuel Cell Applications", *Journal of Power Sources* 129: 246–254.

Choudhary, T.V., Banerjee, S. ve Choudhary, V.R., (2002), "Catalysts for Combustion of Methane and Lower Alkanes", *Applied Catalysis A: General*, 234: 1–23.

De Lima, S.M. ve Assaf, J.M.,(2002), "Synthesis and Characterization of LaNiO_3 , $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ and $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ Perovskite Oxides for Catalysis Application", *Materials Research*, 5(3): 329-335.

Ersöz, A., Olgun, H., Özdoğan, S., Güngör, C., Akgün, F. ve Tırıs, M., (2003), "Autothermal Reforming as a Hydrocarbon Fuel Processing Option for PEM Fuel Cell", *Journal of Power Sources*, 118(1-2): 384-392.

Fakioğlu, E., Yürüm, Y ve Veziroğlu, T.N., (2004), "A Review of Hydrogen Storage Systems Based On Boron and Its Compounds", *International Journal of Hydrogen Energy*, 29: 1371 -1376.

Fernandes, J.D.G., Melo, D.M.A., Pedrosa, A.M.G., Souza, M.J.B., Gomes, D.K.S. ve Araujo, A.S., (2005), "Synthesis and Catalytic Properties of Lanthanum Nickelate Perovskite Materials", *React.Kinet.Catal.Lett.*, 84(1): 3-9.

Ferri, D. ve Forni, L., (1998), "Methane Combustion On Some Perovskit-Like Mixed Oxides", *Applied Catalysis B: Environmental*, 16: 119-126.

Fierro, J.L.G., Pecchi, G., Reyes, P., Zamora, R. ve Cadus, L.E., (2008), "Surface Properties and Performance for VOCs Combustion of $\text{LaFe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ Perovskite Oxides", *Journal of Solid State Chemistry*, 181: 905–912

Fogler, H.S., (2004), *Elements of Chemical Reaction Engineering* 3rd Edition, Prentice-Hall, s. 581-583, New Delphi.

Forni, L. ve Rossetti, I., (2002), "Catalytic Combustion of Hydrocarbons Over Perovskites", *Applied Catalysis B: Environmental*, 38: 29–37.

Gallego, G.S., Batiot-Dupeyrat, C., Barrault, J., Florez E. ve Mondragon, F., (2008), “Dry Reforming of Methane Over $\text{LaNi}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3\pm d}$ (B= Mg, Co) Perovskites Used as Catalyst Precursor”, *Applied Catalysis A: General* 334: 251–258.

Goldwasser, M.R., Rivas, M.E., Pietri, E., Perez-Zurita M.J., Cubeiro, M.L., Grivobal-Constant A. ve Leclercq, G., (2005), “Perovskites as Catalysts Precursors: Synthesis and Characterization”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 228: 325–331.

Gonzalez, O., Lujano, J., Pietri, E. ve Goldwasser, M.R., (2005), “New Co-Ni Catalyst Systems Used for Methane Dry Reforming Based on Supported Catalysts Over an INT-MM1 Mesoporous Material and a Perovskite-Like Oxide Precursor $\text{LaCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_3$ ”, *Catalysis Today* ,107–108: 436–443.

Guhencin, A.F., (2002), “Review of Fuel Processing Catalyst for Hydrogen Production in PEM Fuel Cell Systems”, *Current Opinion in Solid State Mat. Science*, 16 (5): 389-399.

Gupta, R.M., (2009), *Hydrogen Fuel Production, Transport, and Storage*, Taylor&Francis Group Crc Press, 8-9, New York.

Gül, E.K., (2006), *Hidrojenin İçten Yanmalı Motorlarda Yakıt Olarak Kullanılması ve Performansa Etkileri*, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

Hackenberger, M., Stephan, K., Kiebling D., Schmitz W. ve Wendt G., (1997), “Influence of the Preparation Conditions On The Properties of Perovskite-Type Oxide Catalysts”, *Solid State Ionics*, 101-103: 1195-1200.

Holladay, J.D., Hu, J., King, D.L. ve Wang, Y., (2009), “An Overview of Hydrogen Production Technologies”, *Catalysis Today* 139: 244–260.

Hu, Z., Yang, Y. ve Shang, X., (2005), “Preparation and Characterization of Nanometer Perovskite-Type Complex Oxides $\text{LaMnO}_{3.15}$ and Their Application In Catalytic Oxidation”, *Materials Letters*, 59 (11):1373-1377.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), (2001), *Climate Change 2000: The Scientific Bases*, Cambridge University Press, İngiltere.

Jiguang, D., Zhang, L., Dai, H. ve Au, C.T., (2009), “In Situ Hydrothermally Synthesized Mesoporous $\text{LaCoO}_3/\text{SBA-15}$ Catalysts: High Activity for the Complete Oxidation of Toluene and Ethyl Acetate”, *Applied Catalysis A: General*, 352: 43–49.

Karakaya, C., (2008), $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{B}_{(1-y)}\text{B}'_y\text{O}_{3\pm\delta}$ Tipi Perovskit Katalizörlerin Metanın Katalitik Yanmasındaki Aktifliğinin Araştırılması ve Kinetik Verilerin Modellenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kirchnerova, J. ve Klvana, D., (1999), “Synthesis and Characterization of Perovskite Catalysts”, *Solid State Ionics*, 123: 307–317.

Kirk-Othmer, (2001), *Encyclopedia of Chemical Technology 4th Edition*, Wiley-Interscience, 13: 17, Amerika Birleşik Devletleri.

Koku, H., Eroğlu, İ., Gündüz, U., Yücel, M. ve Türker, L., (2002), “Aspects of the Metabolism of Hydrogen Production by *Rhodobacter Sphaeroides*”, *Int.J. Hydrogen Energy*, 27: 1315-1329.

Koku, H., Eroğlu, İ., Gündüz, U., Yücel, M. ve Türker, L., (2003), “Kinetics of Biological Hydrogen Production by the Photosynthetic Bacterium *Rhodobacter Sphaeroides* O.U.001.”, *Int.J. Hydrogen Energy*, 28: 381-388.

Kolb, G., (2008), *Fuel Processing for Fuel Cells*, Wiley-VCH, Almanya.

Kucharczyk, B., Tylus, W., (2004), “Effect of Pd or Ag Additive On The Activity and Stability of Monolithic LaCoO_3 Perovskites for Catalytic Combustion of Methane”, *Catalysis Today*, 90: 121–126.

Li, Y., Yao, S., Wen, W., Xue, L. ve Yan, Y., (2009) , “Sol–Gel Combustion Synthesis and Visible-Light-Driven Photocatalytic Property of Perovskite LaNiO_3 ”, *Journal of Alloys and Compounds*, baskıda.

Machin, N.E., Karakaya, C. ve Celepci, A., (2008), “Catalytic Combustion of Methane on La-, Ce-, and Co-Based Mixed Oxides”, *Energy&Fuels*, 22: 2166-2171.

Mawdsley, J.R. ve Krause, T.R., (2008), “Rare Earth-First-Row Transition Metal Perovskites as Catalysts for the Autothermal Reforming of Hydrocarbon Fuels to Generate Hydrogen”, *Applied Catalysis A: General* 334: 311–320.

Merino, N.A., Barbero, P.B., Grange, P. ve Cadús, L.E., (2005) , “ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ Perovskite-Type Oxides: Preparation, Characterisation, Stability, and Catalytic Potentiality for the Total Oxidation of Propane”, *Journal of Catalysis*, 231: 232–244.

Momirlan, M. ve Veziroğlu T.N., (2002), “Current Status of Hydrogen Energy”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6: 141-179.

Muradov, N., (2000), “Thermocatalytic CO₂-Free Production of Hydrogen From Hydrocarbon Fuels, Proceedings of the 2000 DOE Hydrogen Program Review”, 1, NREL/CP-50- 28890.

Niemantsverdriet, J.W., (2000), *Spectroscopy in Catalysis an Introduction*, Second Completely Revised Edition, Wiley-Vch, Weinheim, 39-60, 138-139, 169-171.

Nudel, J. N., Umansky, B. S., Piagentini, R. O. ve Lombardo, E.A., (1984), “Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene Over LaCoO₃ Perovskite”, *Journal of Catalysis*, 89: 362-370.

Özdemir, E., (2006), CuOx-CeO₂ Kompozit Katalizörlerine CoOx İlavesinin Etkinlik Ve Seçimliliğine Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Pecchi, G., Campos, C., Pena, O. ve Cadus, L.E., (2008) ,“Structural, Magnetic and Catalytic Properties of Perovskite-Type Mixed Oxides LaMn_{1-y}Co_yO₃ (y = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0)”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 282: 158–166.

Pena, M.A. ve Fierro J.L.G., (2001), “Chemical Structures and Performances of Perovskite Oxides”, *Chem. Rev.*, 101:1981-2017.

Pereniguez, R., Hueso, J.L., Holgado, J.P., Gaillard, F. ve Caballero, A., (2009), “Reactivity of LaNi_{1-y}Co_yO_{3-d} Perovskite Systems in the Deep Oxidation of Toluene”, *Catal Lett*.

Petterson, L.J. ve Westerholm, R., (2001), “State of the Art of Multi-Fuel Reformers For Fuel Cell Vehicles: Problem Identification and Research Needs”, *International Journal of Hydrogen Energy* 26: 243-264.

Pierre, A.C., (2002), *Introduction to Sol-Gel Processing*, Kluwer Academic Publishers, USA.

Poplawski, K., Lichtenberger J., Keil F.J., Schnitzlein K. ve Amiridis M.D., (2000), “Catalytic Oxidation of 1,2-Dichlorobenzene over ABO₃-Type Perovskites”, *Catalysis Today*, 62: 329–336.

Rosen, M. A., (1991), "Thermodynamics Investigation of Hydrogen Production by Steam-Methane Reformation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 16 (3): 207-217.

Royer, S., Berube F. ve Kaliaguine S., (2005), "Effect of the Synthesis Conditions On the Redox and Catalytic Properties in Oxidation Reactions Of $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ", *Applied Catalysis A: General* 282: 273–284.

Satterfield, C.N., "Heterogeneous Catalysis in Practice", Second edition, McGraw Hill Companies, 93-108, (1991).

Seyfi, B., Baghalha, M. ve Kazemian, H., (2009), "Modified LaCoO_3 Nano-Perovskite Catalysts for The Environmental Application of Automotive Co Oxidation", *Chemical Engineering Journal*, 148: 306–311.

Sherif, S.A., Barbir F., Veziroğlu T.N., (2005), "Towards a Hydrogen Economy", *The Electricity Journal*, 18(6): 62-76.

Simbeck, DR, (2004), "Hydrogen Costs With CO_2 Capture", 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-7, Vancouver, Canada.

Simonot, L., Garin, F. ve Maire, G., (1997), "A Comparative Study of LaCoO_3 , Co_3O_4 and $\text{LaCoO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$: I. Preparation, Characterisation and Catalytic Properties For the Oxidation of CO", *Applied Catalysis B: Environmental*, 11: 167-179.

Soltani, S., (2008), Preparation And Examination Of Ni/CeO₂ Catalyst For Ethanol Reforming Reaction In Hydrogen Production, Yüksek Lisans Tezi, California State University.

Song, K.-S., Cui, H. X., Kim, S. D. ve Kang, S.-K., (1999), "Catalytic Combustion of CH_4 and CO on $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ Perovskites", *Catalysis Today*, 47: 155-160.

Spinicci, R., Delmastro, A., Ronchetti, S. ve Tofanari, A., (2002), "Catalytic Behaviour of Stoichiometric and Non-Stoichiometric LaMnO_3 Perovskite Towards Methane Combustion", *Materials Chemistry and Physics*, 78: 393–399.

Sugunan, S. ve Meera, V., (1997), "Acid-Base Properties and Catalytic Activity of ABO_3 (Perovskite-Type) Oxides Consisting of Rare Earth and 3d Transition Metals", *React.Kinet.Catal.Lett.*, 62(2): 327-332

Tan, Ö., (2007), Numerical Investigation of Hydrogen Production From Methane For Small Scale Stationary PEM Fuel Cell Applications, Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi.

Tanaka, H. ve Misono, M., (2001), “Advances in Designing Perovskite Catalysts”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5: 381–387.

Tejuca, L.G., Fierro, J.S. ve Tascon, J.M.D., (1989), “Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides”, *Advances in Catalysis*, 36: 237-328.

Trimm, D. L. ve Önsan, Z. İ., (2001), “Onboard Fuel Conversion For Hydrogen-Fuel cell-Driven Vehicles”, *Catalysis Reviews*, 43:1, 31 — 84.

Twigg, M.V., (1996), *Catalyst Handbook 2nd Edition*, Manson Publishing, England.

Valderrama, G., Goldwasser, M.R., de Navarro, C. U., Tatibouet, J. M., Barrault, J., Batiot-Dupeyrat, C. ve Martinez, F., (2005), “Dry Reforming of Methane over Ni Perovskite Type Oxides”, *Catalysis Today*, 107–108:785–791.

Valderrama, G., Kiennemann, A. ve Goldwasser, M.R., (2008), “Dry Reforming of CH₄ Over Solid Solutions of LaNi_{1-x}Co_xO₃”, *Catalysis Today* 133–135: 142–148.

Vaz, T. ve Salker, A.V.,(2007), “Preparation, Characterization and Catalytic CO Oxidation Studies on LaNi_{1-x}Co_xO₃ System” *Materials Science and Engineering B*, 143: 81–84.

Veziroğlu, T.N., (2000), “Quarter Century of Hydrogen Movement 1974-2000”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 25(12):1143-1150.

Veziroğlu, T.N., ve Barbir, F., (1998), *Hydrogen Energy Technologies*, UNIDO, Vienna.

Voorhoeve, R.J.H., Remeika, J.P., Freeland, P.E. ve Matthias, B.T., (1972), “Rare-Earth Oxides of Manganese and Cobalt Rival Platinum for the Treatment of Carbon Monoxide in Auto Exhaust”, *Science*, 177: 353-354.

Winter, C-J., (2009), “Hydrogen Energy-Abundant, Efficient, Clean: a Debate Over the Energy-System-of-Change”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 1 – 52.

Wu-Laitao Luo, Y. ve Liu, W., (2007), "Combustion Synthesis and Characterization of Porous Perovskite Catalysts", J. Chem. Sci., 119 (3): 237–241.

Yarbay, R.Z., Kemalođlu, Ő. ve Sevimli, K., (2007), LaMnO₃ Tipi Perovskit Katalizörün Hazırlanması ve Metanın Yanmasındaki Aktifliğinin Araştırılması, Lisans Tezi, Kocaeli.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	08.10.1984	
Doğum Yeri	Tekirdağ	
Lise	1996-2003	Tekirdağ Anadolu Lisesi
Lisans	2003-2007	Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2008-2010	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı Kimya Müh. Programı

Çalıştığı Kurumlar

2008-2009	Artkim Fuarcılık Tic. Ltd. Şti.
2010-Devam ediyor	Bilecik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi