

**KEROSENİN REFORMLAMA REAKSİYONU İLE HİDROJEN  
ÜRETİMİ**

**Arife Derya DENİZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2012  
ANKARA**

Arife Derya DENİZ tarafından hazırlanan, “KEROSENİN REFORMLAMA REAKSIYONU İLE HİDROJEN ÜRETİMİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof.Dr. Nail YAŞYERLİ

.....

Tez danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Serpil TAKAÇ

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, A.Ü.

Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. İrfan AR

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Tarih: 08.06.2012

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Arife Derya DENİZ

**KEROSENİN REFORMLAMA REAKSİYONU İLE HİDROJEN ÜRETİMİ**  
(Yüksek Lisans Tezi)

**Arife Derya DENİZ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**Haziran 2012**

**ÖZET**

Yüksek enerji yoğunluğu, güvenliği ve lojistik olmasından dolayı araçlarda genellikle kerosen tipli yakıtlar tercih edilmektedir. Bu araçlara yardımcı güç kaynağı geliştirilirken kullanılabilecek olan yakıt pili sistemlerine gereken hidrojenin sağlanması için kerosen yakıtının buhar reform reaksiyonunun gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada hidrojen zengin gaz karışımı elde etmek amacıyla su buharı ve kerosenin katalitik reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada alümina destekli Rutenyum ve Nikel bazlı katalizörler sentezlenmiştir. Katalizörler, %1 Ru, %15 Ni, %1 Ru-%5 Ni, %1 Ru-%10 Ni ve %1 Ru-%15 Ni içerecek şekilde farklı Ru/Ni oranlarında emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Üretilen katalizörlerin kristal yapıları XRD, karbon birikimi analizleri TGA, mikro yapı incelemeleri SEM-EDS ve yüzey alanları ve gözenek çapları hesaplamaları BET yöntemiyle karakterize edilmiştir. Katalizörlerin XRD analizlerinde  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{NiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  elementlerine ait dört tane karakteristik pik incelenmiştir. BET analizleri ile belirlenen katalizörlerin yüzey alanları 122 ve 103  $\text{m}^2/\text{g}$  arasındadır. Bunun yanı sıra hazırlanan katalizörlerin Nikel içeriği arttıkça alümina piklerinin şiddetinin arttığı, yüzey alanlarının ise küçüldüğü gözlenmiştir.

Hazırlanan katalizörlerin katalitik deneyleri yapılmıştır. Deneylerde reaksiyon sıcaklığı 800 °C’da sabit tutulmuştur. Katalitik deneylerde 5,84, 4,88, 3,89 olmak üzere farklı H<sub>2</sub>O/C oranları kullanılmıştır. Katalitik deneyler sonucu elde edilen gaz karışımları gaz kromatografisinde analiz edilerek hacimsel gaz oranları ölçülmüştür. Üretilen gazın metan, karbon oksitler ve yüksek miktarda hidrojen içerdiği görülmüştür. Gaz kromatografisi sonuçları kullanılarak katalizörlerin % CO<sub>2</sub> verimleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda %1Ru-%15Ni bazlı katalizörün veriminin %99,63 olduğu ve bu değerin diğer katalizörlerin verimlerinden yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca katalitik deneylerde H<sub>2</sub>O/C oranının düşürülmesi ile üretilen gazın bileşimindeki hacimsel % CH<sub>4</sub> miktarının arttığı ve katalizörlerin verimlerinin ortalama% 96 civarına düştüğü görülmüştür.

**Bilim Kodu: 912.1.080**

**Anahtar Kelimeler: Reforlama, kerosen, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**Sayfa Adedi: 121**

**Tez Yöneticisi: Prof.Dr. Nail YAŞYERLİ**

# **REFORMING REACTION OF KEROSENE FOR HYDROGEN PRODUCTION**

**(M.Sc. Thesis)**

**A. Derya DENİZ**

**GAZI UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

**June 2012**

## **ABSTRACT**

Because of its high energy density, safety and logistic ability kerosene is the mostly used fuel in vehicles. While designing an auxillary power unit for these vehicles, to supply the needed hydrogen for the fuel cell systems, steam reforming of kerosene fuel is chose. In this study, a steam reforming system has been designed and kerosene has been catalytically reacted with steam to obtain a hydrogen rich gas mixture.

In this work alumina supported ruthenium and nickel based catalysts have been synthesized. Catalysts were synthesized by using impregnation methods with different Ru/Ni ratios as %1 Ru, %15 Ni, %1 Ru-%5 Ni, %1 Ru-%10 Ni ve %1 Ru-%15 Ni. The produced catalysts were characterized by XRD to examine crystal structures, TGA for carbon deposition analysis, SEM-EDS for microstructural investigation, BET for specific surface area and pore diameter analysis. Four characteristic peaks for RuO<sub>2</sub>, NiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peaks were examined in the XRD patterns of catalysts. The surface areas of these samples, determined by BET analysis, changes between 122 and 103 m<sup>2</sup>/g. Also, when the amount of nickel in catalyst is increased, an increase in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peak intensity and a decrease in surface area values were observed.

In the last part of the study, kerosene reforming experiments were carried out using a tubular reactor at 800 °C. Catalytic tests have done different steam/carbon (H<sub>2</sub>O/C) ratios as 5.84, 4.88, 3.89 Produced gas mixture has been analyzed by gas cromotography and gas compositions have been identified. It has been observed that the produced gas mixture contains methane and carbon oxides in addition to high ratio of hydrogen. Using gas chromatography results, CO<sub>2</sub> % yields of the catalysts have been calculated. These calculations show that using %1Ru-%15Ni base catalyst has higher yield than other catalysts as 99.63 %. Also, when the amount of H<sub>2</sub>O/C ratio decreased in catalytic tests, an increase of CH<sub>4</sub> % in the product gas composition and a decrease of catalysts CO<sub>2</sub> % yield to around average of 96 %.

**Science Code: 912.1.080**

**Key Words: Reforming, kerosene, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**Page Number: 121**

**Adviser: Prof.Dr. Nail YAŞYERLİ**

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışması olarak bu konuyu çalışmamı destekleyen, deneyimleri ve yardımlarıyla çalışmama ışık tutan ve bana her zaman destek olan değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ'ye,

Teorik ve deneysel çalışmalarım boyunca değerli bilgilerini, deneyimlerini ve yoğun çalışma ortamında kıymetli zamanını hiçbir zaman esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Timur DOĞU'ya,

Yüksek lisans tezi olarak bu konuyu çalışmamda büyük yardımı ve desteği olan, değerli bilgilerini ve içten gülümsemesini esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Gülşen DOĞU'ya teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Desteği ve bilgileriyle her zaman yanımda olan, Sayın Hocam Prof Dr. Beycan İBRAHİMOĞLU'na,

Tez çalışmam boyunca, yoğun iş tempomuza rağmen özverisini ve desteğini esirgemeyen “VESTEL Savunma Sanayi A.Ş. Genel Müdür Yardımcısı” Sayın İbrahim PAMUK'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları için XRD, BET, SEM, EDS, TGA analizlerini gerçekleştiren ODTÜ Merkez Laboratuvarı çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda büyük yardımları ve destekleri olan, başta Dr. Doruk DOĞU, Burak GENÇKAN, Sıla AKSONGUR ve Yalçın SEVEN olmak üzere “VESTEL Savunma Sanayi A.Ş”deki tüm çalışma arkadaşlarıma en içten sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, hayatım boyunca her zaman maddi ve manevi destekte bulunan, benimle üzüldüğüm benimle mutlu olan, sıkıntılı ve zor günlerimde hep arkamda olduklarını bilerek güçlendiğim, annem Semiye DENİZ, babam Ömer DENİZ, ağabeyim Serdar DENİZ ve ablam Yasemin Gürkan DENİZ'e teşekkür ederim. Siz olmasaydınız bunları başaramazdım. Sizleri çok seviyorum. Hep yanımda olmanız dileğiyle.

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                                                            |       |
|----------------------------------------------------------------------------|-------|
| ÖZET.....                                                                  | iv    |
| ABSTRACT.....                                                              | vi    |
| TEŞEKKÜR.....                                                              | viii  |
| İÇİNDEKİLER.....                                                           | ix    |
| ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....                                                  | xii   |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....                                                    | xiii  |
| RESİMLERİN LİSTESİ.....                                                    | xvii  |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                                               | xviii |
| 1. GİRİŞ.....                                                              | 1     |
| 2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI.....                                              | 5     |
| 2.1. Reformlama Sistemleri.....                                            | 5     |
| 2.1.1. Buhar reformlama sistemi (Steam Reforming, SR).....                 | 6     |
| 2.1.2. Kısmi oksidasyon reaksiyonu (Partial oxidation reformers, POX)..... | 8     |
| 2.1.3. Ototermik reformlama (Autothermal reformers, ATR).....              | 8     |
| 2.2. Katalizörler ve Kullanılan Sistemler.....                             | 9     |
| 3. DENEYSEL YÖNTEM.....                                                    | 19    |
| 3.1. Katalizör Yapımında Kullanılan Malzemeler.....                        | 19    |
| 3.2. Katalizörlerin Hazırlanması.....                                      | 21    |
| 3.3. Karakterizasyon Çalışmaları.....                                      | 22    |
| 3.3.1. XRD (X-ışını Kırınım Difraktometresi).....                          | 23    |

## Sayfa

|                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.3.2. BET (Brunauer, Emmett and Teller) yüzey alanı.....                              | 23  |
| 3.3.3. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi.....                                 | 23  |
| 3.3.4. EDS (Enerji Dispersif X-ışını Spektroskopisi).....                              | 23  |
| 3.3.5. TGA (Termogravimetrik Analiz) .....                                             | 24  |
| 3.4. Kullanılan Deney Sistemi.....                                                     | 24  |
| 4. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME.....                                                         | 27  |
| 4.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Analizleri.....                                    | 27  |
| 4.1.1. XRD analizi .....                                                               | 27  |
| 4.1.2. Çok noktalı BET yüzey alanı ve mikro-mezo gözenek<br>boyut dağılımı ölçümü..... | 31  |
| 4.1.3. SEM analizi.....                                                                | 38  |
| 4.1.4. EDS analizi .....                                                               | 42  |
| 4.1.5. TGA analizleri.....                                                             | 51  |
| 4.2. Katalitik Deneyler ve Sonuçları.....                                              | 53  |
| 4.2.1. Zamana bağlı gaz çıkış bileşimleri.....                                         | 53  |
| 4.2.2. Katalizörlerin % CO <sub>2</sub> ve % H <sub>2</sub> verim hesaplamaları.....   | 72  |
| 5. SONUÇ.....                                                                          | 80  |
| KAYNAKLAR .....                                                                        | 81  |
| EKLER.....                                                                             | 85  |
| EK-1 XRD kütüphane verileri.....                                                       | 86  |
| EK-2 BET analiz sonuçları.....                                                         | 92  |
| EK-3 Katalizörlerin SEM görüntüleri.....                                               | 107 |
| EK-4 TGA analizleri grafikleri.....                                                    | 112 |

**Sayfa**

|                                                                                                            |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| EK-5 Katalizörlerin $H_2O/C:4,88$ oranında zamana bağlı gaz çıkış<br>bileşimlerinin karşılaştırılması..... | 113 |
| ÖZGEÇMİŞ.....                                                                                              | 121 |

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

| Çizelge                                                                                                                                                                                         | Sayfa |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Çizelge 2.1. Reformlama sistemlerinde kullanılan katalizörler .....                                                                                                                             | 9     |
| Çizelge 4.1. Bileşiklerin kristal boyutu.....                                                                                                                                                   | 31    |
| Çizelge 4.2. Destek madde ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) özellikleri.....                                                                                                         | 32    |
| Çizelge 4.3. Yüzey alanı verileri .....                                                                                                                                                         | 32    |
| Çizelge 4.4. Gözenek hacmi verileri.....                                                                                                                                                        | 33    |
| Çizelge 4.5. Gözenek boyutu verileri .....                                                                                                                                                      | 34    |
| Çizelge 4.6. %1Ru-%5Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörünün EDS değerleri.....                                                                                        | 43    |
| Çizelge 4.7. %1Ru-%10Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörünün EDS değerleri.....                                                                                       | 44    |
| Çizelge 4.8. %1Ru-%15Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörünün EDS değerleri.....                                                                                       | 46    |
| Çizelge 4.9. %1Ru/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörünün EDS değerleri.....                                                                                             | 47    |
| Çizelge 4.10. %15Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörünün EDS değerleri.....                                                                                           | 48    |
| Çizelge 4.11. H <sub>2</sub> O/C: 3,89 oranında kullanılmış %1Ru-%15Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>katalizörünün EDS değerleri .....                                    | 50    |
| Çizelge 4.12. H <sub>2</sub> O/C: 5,84 oranında kullanılmış %1Ru-%15Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>katalizörünün EDS değerleri.....                                     | 51    |
| Çizelge 4.13. Farklı H <sub>2</sub> O/C oranlarında, farklı katalizörler ile yapılan<br>deneyler sonucu reaksiyonların ortalama % CO <sub>2</sub> verimleri.....                                | 75    |
| Çizelge 4.14. Farklı H <sub>2</sub> O/C oranlarında, farklı katalizörler ile yapılan<br>deneylerde teorik ve deneysel H <sub>2</sub> verimi farkı ile<br>karbonlaşma miktarının bulunması ..... | 77    |

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| Şekil                                                                                                                                                      | Sayfa |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 2.1. Suziki ve ark.'nın kerosen buhar reformu sisteminin akış şeması [3] .....                                                                       | 14    |
| Şekil 3.1. Deney sistemi şematik gösterimi .....                                                                                                           | 25    |
| Şekil 4.1. %1Ru-%5Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörünün XRD grafiği.....                                                       | 28    |
| Şekil 4.2. %10Ni-%1Ru/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörünün XRD grafiği.....                                                      | 28    |
| Şekil 4.3. %1Ru-%15Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörünün XRD grafiği.....                                                      | 29    |
| Şekil 4.4. %1Ru/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörünün XRD grafiği.....                                                            | 29    |
| Şekil 4.5. %15Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörünün XRD grafiği .....                                                          | 30    |
| Şekil 4.6. %1Ru-%5Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kullanılmamış katalizörün BET izoterm grafiği .....                                  | 35    |
| Şekil 4.7. %1Ru-%10Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kullanılmamış katalizörün BET izoterm grafiği .....                                 | 35    |
| Şekil 4.8. %1Ru-%15Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kullanılmamış katalizörün BET izoterm grafiği .....                                 | 36    |
| Şekil 4.9. %1Ru/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kullanılmamış katalizörün BET izoterm grafiği .....                                       | 36    |
| Şekil 4.10. %15 Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kullanılmamış katalizörün BET izoterm grafiği .....                                    | 37    |
| Şekil 4.11. H <sub>2</sub> O/C: 3,99 oranında denenmiş %1Ru-%15Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörünün BET izoterm grafiği ..... | 37    |
| Şekil 4.12. H <sub>2</sub> O/C: 5,84 oranında denenmiş %1Ru-%15Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörünün BET izoterm grafiği ..... | 38    |
| Şekil 4.13. %1Ru-%5Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörünün EDS analizi grafiği .....                                             | 42    |
| Şekil 4.14. %1Ru-%10Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörünün EDS görüntüleri.....                                                 | 44    |
| Şekil 4.15. %1Ru-%15Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörünün EDS görüntüleri.....                                                 | 45    |

| Şekil                                                                                                                                                                                                                                       | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 4.16. %1Ru/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörünün EDS görüntüleri.....                                                                                                                                        | 46    |
| Şekil 4.17. %15Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörünün EDS görüntüleri.....                                                                                                                                       | 48    |
| Şekil 4.18. H <sub>2</sub> O/C: 3,89 oranında kullanılmış %1Ru-%15Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>katalizörünün EDS görüntüleri.....                                                                                 | 49    |
| Şekil 4.19. H <sub>2</sub> O/C: 5,84 oranında kullanılmış %1Ru-%15Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>katalizörünün EDS görüntüleri.....                                                                                 | 50    |
| Şekil 4.20. H <sub>2</sub> O/C: 3,89 oranında kullanılmış %1Ru/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>katalizörünün TGA grafiği.....                                                                                           | 52    |
| Şekil 4.21. H <sub>2</sub> O/C: 3,89 oranında kullanılmış %15Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>katalizörünün TGA grafiği.....                                                                                          | 53    |
| Şekil 4.22. %1Ru-%5Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H <sub>2</sub> O/C<br>oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % H <sub>2</sub><br>değerlerinin zamana bağlı değişimi .....   | 54    |
| Şekil 4.23. %1Ru-%5Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H <sub>2</sub> O/C<br>oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % CH <sub>4</sub><br>değerlerinin zamana bağlı değişimi .....  | 55    |
| Şekil 4.24. %1Ru-%5Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H <sub>2</sub> O/C<br>oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % CO<br>değerlerinin zamana bağlı değişimi .....               | 55    |
| Şekil 4.25. %1Ru-%5Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H <sub>2</sub> O/C<br>oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % CO <sub>2</sub><br>değerlerinin zamana bağlı değişimi .....  | 56    |
| Şekil 4.26. %1Ru-%10Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H <sub>2</sub> O/C<br>oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % H <sub>2</sub><br>değerlerinin zamana bağlı değişimi .....  | 57    |
| Şekil 4.27. %1Ru-%10Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H <sub>2</sub> O/C<br>oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % CH <sub>4</sub><br>değerlerinin zamana bağlı değişimi ..... | 57    |
| Şekil 4.28. %1Ru-%10Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H <sub>2</sub> O/C<br>oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % CO<br>değerlerinin zamana bağlı değişimi .....              | 58    |

| Şekil                                                                                                                                                                                                                                 | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 4.29. %1Ru-%10Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H <sub>2</sub> O/C oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % CO <sub>2</sub> değerlerinin zamana bağlı değişimi ..... | 58    |
| Şekil 4.30. %1Ru-%15Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H <sub>2</sub> O/C oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % H <sub>2</sub> değerlerinin zamana bağlı değişimi .....  | 59    |
| Şekil 4.31. %1Ru-%15Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H <sub>2</sub> O/C oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % CH <sub>4</sub> değerlerinin zamana bağlı değişimi ..... | 60    |
| Şekil 4.32. %1Ru-%15Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H <sub>2</sub> O/C oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % CO değerlerinin zamana bağlı değişimi .....              | 60    |
| Şekil 4.33. %1Ru-%15Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H <sub>2</sub> O/C oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % CO <sub>2</sub> değerlerinin zamana bağlı değişimi ..... | 61    |
| Şekil 4.34. %1Ru/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H <sub>2</sub> O/C oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % H <sub>2</sub> değerlerinin zamana bağlı değişimi .....        | 62    |
| Şekil 4.35. %1Ru/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H <sub>2</sub> O/C oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % CH <sub>4</sub> değerlerinin zamana bağlı değişimi .....       | 62    |
| Şekil 4.36. %1Ru/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H <sub>2</sub> O/C oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % CO değerlerinin zamana bağlı değişimi .....                    | 63    |
| Şekil 4.37. %1Ru/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H <sub>2</sub> O/C oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % CO <sub>2</sub> değerlerinin zamana bağlı değişimi .....       | 63    |
| Şekil 4.38. %15Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H <sub>2</sub> O/C oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % H <sub>2</sub> değerlerinin zamana bağlı değişimi .....       | 64    |
| Şekil 4.39. %15Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H <sub>2</sub> O/C oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % CH <sub>4</sub> değerlerinin zamana bağlı değişimi .....      | 65    |

| Şekil                                                                                                                                                                                                                            | Sayfa |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 4.40. %15Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H <sub>2</sub> O/C oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % CO değerlerinin zamana bağlı değişimi .....              | 65    |
| Şekil 4.41. %15Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H <sub>2</sub> O/C oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % CO <sub>2</sub> değerlerinin zamana bağlı değişimi ..... | 66    |
| Şekil 4.42. H <sub>2</sub> O/C:5,84 Oranında çalışan farklı katalizörlerin zamana bağlı % H <sub>2</sub> çıkış derişimleri .....                                                                                                 | 69    |
| Şekil 4.43. H <sub>2</sub> O/C: 4,88 Oranında çalışan farklı katalizörlerin zamana bağlı % H <sub>2</sub> çıkış derişimleri .....                                                                                                | 69    |
| Şekil 4.44. H <sub>2</sub> O/C: 3,89 Oranında çalışan farklı katalizörlerin zamana bağlı % H <sub>2</sub> çıkış derişimleri .....                                                                                                | 70    |
| Şekil 4.45. H <sub>2</sub> O/C:5,84 Oranında çalışan farklı katalizörlerin zamana bağlı % CH <sub>4</sub> çıkış derişimleri .....                                                                                                | 71    |
| Şekil 4.46. H <sub>2</sub> O/C: 4,88 Oranında çalışan farklı katalizörlerin zamana bağlı % CH <sub>4</sub> çıkış derişimleri .....                                                                                               | 71    |
| Şekil 4.47. H <sub>2</sub> O/C: 3,89 Oranında çalışan farklı katalizörlerin zamana bağlı % CH <sub>4</sub> çıkış derişimleri .....                                                                                               | 72    |
| Şekil 4.48. Farklı H <sub>2</sub> O/C oranlarında, farklı katalizörlerin yüzde olarak CO <sub>2</sub> veriminin karşılaştırılması.....                                                                                           | 76    |
| Şekil 4.49. H <sub>2</sub> O/C:5,84 oranında farklı katalizörlerin % CO <sub>2</sub> verimlerinin karşılaştırılması.....                                                                                                         | 78    |
| Şekil 4.50. H <sub>2</sub> O/C:4,88 oranında farklı katalizörlerin % CO <sub>2</sub> verimlerinin karşılaştırılması.....                                                                                                         | 79    |
| Şekil 4.51. H <sub>2</sub> O/C:3,89 oranında farklı katalizörlerin % CO <sub>2</sub> verimlerinin karşılaştırılması.....                                                                                                         | 79    |

## RESİMLERİN LİSTESİ

| Resim                                                                                                                    | Sayfa |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Resim 4.1. %1Ru/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörünün 300 nm boyutundaki SEM görüntüleri .....  | 39    |
| Resim 4.2. %1Ru/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörünün 1 µm boyutundaki SEM görüntüleri .....    | 39    |
| Resim 4.3. %1Ru/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörünün 4 µm boyutundaki SEM görüntüleri .....    | 40    |
| Resim 4.4. %15Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörünün 300 nm boyutundaki SEM görüntüleri ..... | 40    |
| Resim 4.5. %15Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörünün 1 µm boyutundaki SEM görüntüleri .....   | 41    |
| Resim 4.6. %15Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörünün 4 µm boyutundaki SEM görüntüleri .....   | 41    |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

| <b>Simgeler</b> | <b>Açıklama</b>                               |
|-----------------|-----------------------------------------------|
| <b>m</b>        | Hidrojen mol sayısı                           |
| <b>n</b>        | Karbon mol sayısı                             |
| <b>y</b>        | Hacimsel gaz çıkış yüzdesi                    |
| <b>Y</b>        | Verim                                         |
| <b>D</b>        | Partikül boyutu (Å)                           |
| $\lambda$       | X-ışını dalga boyu (1,54056 Å)                |
| $\beta$         | Kullanılan pike ait maksimum açı değeri       |
| $\theta$        | Kullanılan pikin yarı yükseklikteki genişliği |

| <b>Kısaltmalar</b> | <b>Açıklama</b>                               |
|--------------------|-----------------------------------------------|
| <b>ATR</b>         | Ototermal reform (Autothermal Reforming)      |
| <b>BET</b>         | Brunauer, Emmett, and Teller                  |
| <b>EDS</b>         | Enerji Dispersif X-ışını Spektroskopisi       |
| <b>POX</b>         | Kısmi oksidasyon (Partial Oxidation Reaction) |
| <b>SEM</b>         | Taramalı Elektron Mikroskobu                  |
| <b>SR</b>          | Buhar reformu (Steam Reforming)               |
| <b>TGA</b>         | Termal Ağırlık Analizi                        |
| <b>XRD</b>         | X-ışını Kırınım Difraktometre                 |

## 1. GİRİŞ

Her geçen gün tükenen enerji kaynakları, araştırmacıları yeni ve temiz enerji kaynaklarına yönlendirmiştir. Bu yöntemlerden biri olan yakıt pilleri günümüzde her geçen gün daha fazla araştırılan ve geliştirilen bir konudur. Bilindiği gibi yakıt pillerinde kullanılan başlıca yakıt türü hidrojendir. Ergimiş karbonatlı yakıt pilleri, katı oksit yakıt pilleri v.b. hidrojeni yakıt olarak kullanmaktadır.

Yakıt pillerinde, yakıt olarak kullanılan hidrojenin başlıca özelliği anotta çok kolay elektro oksidasyona uğrayabilmesidir. Oksitlenme sürecinde elektrot polarizasyonu değerinin çok düşük olması diğer yakıtlara göre çok daha avantajlı durumda olmasını sağlar. Fakat hidrojen doğada bulunabilen bir yakıt değil bir enerji taşıyıcıdır bu nedenle hidrojenin bir yakıt olarak kullanılması durumunda önemli problemler oluşmaktadır. Hidrojenin doğada saf halde bulunmaması nedeniyle başka bir doğal yakıtın dönüştürülmesiyle elde edilmesi gerekir. Hidrojenin üretimi, taşınması ve saklanması önemli problemler içermektedir. Bu problemlerin çözümü için doğal yakıtların hidrojen ve karbonmonokside dönüşümünü sağlayan etkin çözümlerin bulunması gerekmektedir. Yakıt pilleri kombinasyonunda kurulmuş bir güç sistemine uygun olabilecek hidrojen üretiminin gerçekleştirilebilmesi ve üretilen  $H_2$  ve  $CO$ 'ın saflaştırılması gibi sorunların çözülmesi ile hidrojenin yakıt olarak kullanılmasında ortaya çıkan sorunlar azaltılabilecektir.

Doğal yakıtların, yakıt pillerinde kullanımının en doğru yolu onların ön kimyasal (katalitik) işleminden geçirilerek zengin hidrojen içeren gaz karışımına dönüştürülmesidir. Yakıt pili sistemleri için reformlama teknolojisiyle hidrojen üretiminde çeşitli yakıtlar kullanılmaktadır. Metan, propan, LPG, bütan gibi gaz hidrokarbonlar (HC), alkoller, benzin, dizel ve kerosen tipli jet yakıtlar gibi sıvı hidrokarbonlar hidrojen üretimi için uygun yakıtlardır. Belli bir uygulama için hidrojen kaynağı (yakıt) seçimi teknik, ekonomik ve politik faktörlere bağlıdır [1]. Yakıt pili sistemi için yakıt farklı uygulamalar ile değişir. Ulaşımında metanol, benzin veya dizel, hareketsiz sistemlerde doğal gaz ya da propan kullanımı uygun

olabilmektedir. Bazı durumlarda yakıt olarak etanol, bütan ya da biokütle malzemelerden elde edilmiş yakıtlar da kullanılabilir [2].

Hidrojen kaynağı olarak doğal gaz ya da nafta kullanılırken hidrojen üretim tesisinin boru hattı yakınlarına (doğal gaz) ya da ham petrol rafinerilerinin yakınlarına kurulması gerekir. Bu durumda hidrojen tesisinin yeri hidrokarbon kaynaklarının seçimiyle kısıtlanmış olur. Bu durumun tersine buhar reformu için eğer kerosen gibi kolay ve güvenli taşınabilen bir kaynak seçilebilirse, hidrojen üretimi taşınabilir hale getirilebilmektedir. Böylece sessiz bir elektrik üretim sistemi yakıt pilleri kullanılarak evler, hastaneler, araçlar gibi çeşitli yerlerde kurulabilir [3]. Portatif yakıt pili için lojistik yakıt olarak jet yakıt ve dizel yakıt gibi sıvı yakıtların seçilmesi önemli bir faktördür, çünkü yaygın olarak kullanılmalarının yanı sıra düşük hacim ve yüksek enerji yoğunluğuna sahiptirler [4].

Enerji üretimi ve askeri donanım sağlamak için Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP) teknolojisinde kerosen tipli yakıtlar enerji yoğunluğu, güvenli ve lojistik olmasından dolayı tercih edilmektedir. Askeri alanda kullanılan Jet yakıtlar, kerosen içermekte olup hidrokarbonların karışımıdır. Bu karışımın kaynama sıcaklığı 145–300 °C aralığında değişmektedir [5]. Jet yakıtlarda bulunan kerosen kolay ve güvenli taşınabilen orta distilasyon bir hidrojen kaynağıdır. Ancak kerosen uzun karbon zinciri ve aromatik hidrokarbonlar içerir bu nedenle dönüşüm reaksiyonları sırasında kolayca karbonlaşmaktadır.

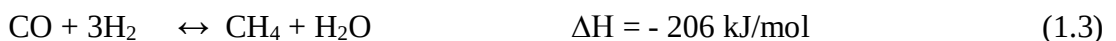
Sıvı hidrokarbonların buhar reformu ile hidrojen zengin gaz karışımına dönüştürülmesi ile ilgili çalışmalar 1960’lardan beri devam etmektedir [6]. Literatürde, Nikel (Ni), Platin (Pt), Rutenyum (Ru), Rodyum (Rd) ve Paladyum (Pd) gibi VIII B metallerini içeren katalizörlerin kerosenin reform reaksiyonu için iyi aktivite gösterdiği belirtilmektedir. Yapılan ilk çalışmalarda Nikel, ucuz ve kolay bulunabilir olmasından dolayı tercih edilmiştir. Ancak karbon birikimine karşı direncinin düşük olması ve sülfür zehirlenmesine yatkın olması çalışmaların, Rutenyum (Ru) ve Rodyum (Rd) gibi soy metaller içeren katalizörlere yönelmesini gerektirmiştir [7]. Kerosen dönüşüm reaksiyonlarında koklaşmayı engellemek

amacıyla pahalı olmasına rağmen % 1-5 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi alümina destekli soy metal katalizörler tercih edilmektedir [3, 8].

Kerosenin reformlama reaksiyonu sonucu üretilen gaz karışımı karbon monoksit ve yüksek oranda hidrojen karışımı içermekte olup, çeşitli yakıt pillerinde kullanılması gereken yakıt özelliklerini karşılamaktadır. Fakat bu gaz karışımı yakıt pilleri için zehirli olabilecek karbon dioksit, kükürlü bileşikler v.b. gazlar içerebilir. Özellikle düşük fiyatı ve üstün altyapısından dolayı tercih edilen ve yakıt pilleri için çok cazip olan kerosenin göreceli olarak yüksek kükürt içeriği ve yüksek karbon atom sayısı reformlama aktivitesinde bir dezavantaj oluşturmaktadır. Bunun gibi bir teknik dezavantajın üstesinden gelmek için hem desülfürizasyon absorban katalizörleri hem de reformlama katalizörleri geliştirilmektedir [9].

Yakıt işleyicilerin (reformlama üniteleri) uzun ömürlü çalışabilmesi için desülfürizasyon basamağı çok önemlidir. Hidrokarbonlar her zaman sülfür ya da sülfür bileşenleri içerirler ve bunların mutlaka uzaklaştırılması gerekmektedir. Sülfür, yakıt pillerinin tümünde elektrotları deaktive eder ve bu yüzden yakıt içinde bulunan sülfür bileşiklerinin reformlama aşamasından ya da yakıt pilinden geçmeden önce uzaklaştırılması gerekmektedir. Desülfürizasyon, sadece yakıt pillerinde değil; pek çok durumda gerekli ve bilinen bir teknolojidir. Sıvı yakıt içerisindeki sülfür bileşikleri miktarının maksimum seviyesinin 10 ppm olması gerekmektedir [10]. Ancak yakıtlarda sülfür bileşikleri seviyeleri 0,2 ppm den düşük olmaz ise buhar reform katalizörlerinin bir kısmı deaktivasyona uğrayabilir [11]. Bu nedenle desülfürizasyon basamağı hem reformlama ünitesi hem de yakıt pili için oldukça önemlidir.

Yüksek hidrokarbonlar buhar reformlama reaksiyonu ile genellikle ara ürünler olmadan direk olarak metan, hidrojen ve karbon oksitlere dönüştürülebilmektedir [3]:



Eş-1.1’de verilen reaksiyon denklemi, reformlama şartları altında tüm yüksek hidrokarbonlar için tersinmez kabul edilebilir. Eş-1.1’de verilen buhar reformlama reaksiyonunu, Eş-1.2’de verilen ekzotermik gaz değişim reaksiyon dengesinin kurulması ve Eş-1.3’te ki metan üretimi reaksiyonu izlemektedir.

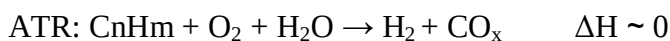
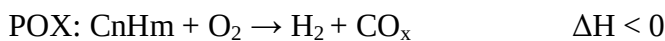
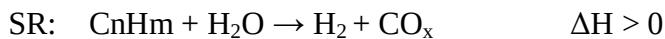
## 2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Literatür çalışmaları iki bölümde incelenecektir. İlk kısımda hidrokarbonlardan hidrojen elde edebilmek için kullanılan reformlama yöntemleri, ikinci kısımda ise reformlama için kullanılan katalizörler ve reformlama sistemleri verilecektir.

### 2.1. Reformlama Sistemleri

Hidrojen üretimi için çeşitli yaklaşımlarla araştırmalar yapılmaktadır. Buhar reformu, ototermal reformlama ya da elektrokimyasal, fotokimyasal, biyolojik ve termokimyasal yöntemler örnek olarak sayılabilecek hidrojen elde etme yöntemlerinden bazılarıdır. Bu yöntemler arasında buhar reformu şu anda en ucuz hidrojen üretim yöntemlerinden birisi olmasının yanında kısmi oksidasyon ve ototermal reformlama sistemleri sıvı hidrokarbonlardan hidrojen üretmek için çok sayıda araştırmaya konu olmuş reformlama yöntemleridir [3, 12]

Buhar reformu hidrojen üretimi için yüksek verime sahiptir. Ancak buhar reformu (SR) endotermik bir reaksiyondur ve bu yüzden dışardan bir ısı kaynağına ihtiyaç vardır. Katalitik kısmi oksidasyon (ekzotermik, POX) ve karbondioksit reformu (endotermik, kuru reform, DR) da aynı zaman da araştırılmaya devam edilmektedir. Ototermal reformla (ATR) hidrojen üretimi, buhar reformu (SR) ve kısmi oksidasyon (POX) reaksiyonlarının birleşimidir [1]. Bahsedilen bu üç reformlama yönteminin kimyasal formülleri aşağıda verilmektedir [13].



### 2.1.1. Buhar reformlama sistemi (Steam Reforming, SR)

Bu prosesde buhar, yakıt (kerosen, dizel v.b.) ile bir katalizör varlığında reaksiyona girer ve ürün olarak hidrojen ( $H_2$ ), karbon monoksit (CO), karbon dioksit ( $CO_2$ ) ve metan ( $CH_4$ ) elde edilir. Buhar reform reaksiyonu, günümüzde hidrojen üretiminde en yaygın kullanılan, en ekonomik ve en verimli sistemdir. Buhar reformu üründe yüksek konsantrasyonlu hidrojen üretmesiyle bilinmektedir. Özellikle endüstriyel uygulamalarda tercih edilen bir reformlama yöntemidir [14].

Buhar reformunun dayandığı prensip şudur;  $H_2$  içeren yakıtlar, bir katalizör ve su buharının varlığında ayrışarak  $H_2$ , CO,  $CO_2$  ve  $CH_4$  karışımı meydana getirirler. Buhar reformu işleminin toplam reaksiyonu güçlü endotermiktir. Bu nedenle dışardan bir ısı kaynağına ihtiyaç vardır [1]. Reaktör tasarımı tipik olarak kinetik reaksiyonlarla değil ısı transferi ile sınırlandırılmıştır ve reaktörler ısı değişimini yükseltmek üzere tasarlanır. Buhar reformunun yürümesi için genel olarak 750 - 925 °C sıcaklığa ihtiyaç vardır [15].

Atık ısı olarak serbest bırakılan enerji, sistemde tekrar kullanılmak üzere kazanılabilir. Yüksek verim değeri, buhar reformu prosesinin en önemli özelliğidir. Sıcaklık ve basıncın yanında, su/yakıt oranı da önemlidir. Öyle ki bu oran, istenmeyen reaksiyonları sindirirken, üretilen hidrojen miktarının da artmasında önemli bir rol oynar.

Buhar reformu kimyasal üretim endüstrisinde hidrojen üretimi için en yaygın metot olarak bilinmektedir. Reaksiyon Eş-2.1’de verildiği gibidir [2].

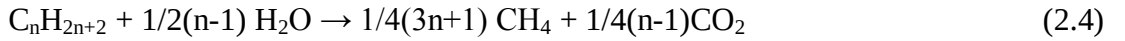


Kerosen tipli yakıtlar temel olarak  $C_nH_m$  formülü ile gösterilmektedir. Bu formül kullanılarak, Eş-2.2’de verilen denklem yazılabilir [16]:



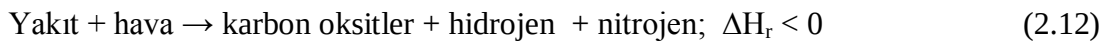
Bu denklem buhar reformu süreci için, benzin, dizel yakıtı ve uçak jet yakıtları için tepkimenin stokiometrik yazımıdır. Reaksiyonun uygulamalarında  $H_2O/C$  oranı değişik oranlarda seçilebilmektedir, literatürde genellikle 3-3.5 civarında seçilmektedir. Genelde buharın miktarı stokiometrik olarak gereken miktardan 3 kat fazla olmaktadır. Bu ise karbon çökeltisi oluşmasını engellemektedir. Genelde bazı yayınlarda sürecin 3 atm basınçta ve 1100 K'de tam olarak gerçekleştirilmesinin mümkün olduğu belirtilmektedir.

Buhar reformu reaksiyonu sırasında gerçekleşen buhar reformu reaksiyonu, su gaz dönüşüm reaksiyonu ve metanlaşma reaksiyonunun yanı sıra istenmeyen reaksiyonlarda meydana gelebilmektedir. Aşağıda verilen eşitliklerde karbon oluşumuna neden olan reaksiyonların istenmeyen ve katalizörün koklaşmasına sebep olan reaksiyonlardır. Buhar reformlama prosesi sırasında oluşabilecek tüm reaksiyonlar aşağıda verilmektedir [7].

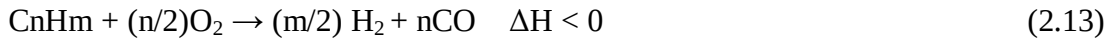


### 2.1.2. Kısmi oksidasyon reaksiyonu (Partial oxidation reformers, POX)

Kısmi oksidasyon reaksiyonunda yakıt ve stokiometrik miktardaki oksijen reaksiyona girer. İlk oksidasyon reaksiyonu ısı oluşumu ve yüksek sıcaklıklar ile sonuçlanır. Oksidasyon reaksiyonundan oluşan ısı gaz sıcaklığını 1000 °C'ın üzerine yükseltir. Oksidasyon adımı katalizörlü ya da katalizörsüz yürütülebilir [2].

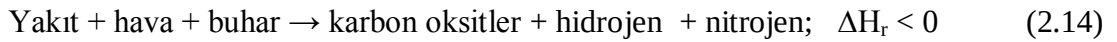


Kısmi oksidasyon reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyondur ve dışarıdan bir ısı kaynağına ihtiyaç yoktur. Bu nedenle SR sistemine göre daha kolay uygulanabilir bir sistemdir, reaksiyon hızı daha yüksektir, ancak verimi SR reaksiyonundan daha düşüktür. Oksijen kaynağı olara genellikle hava kullanılır ancak hava içinde bulunan ve oksijen miktarını seyrelten inert nitrojen reformlama verimini düşürmektedir. Reaksiyonun formülü aşağıda ki gibi yazılabilmektedir [17]:



### 2.1.3. Ototermik reformlama (Autothermal reformers, ATR)

Ototermik reformlama (ATR), yakıt, su ve havanın reaktöre birlikte beslenmesiyle, POX ve SR reaksiyonlarının ısı etkilerinin birleştirilmesidir.



Bu proses, reaksiyonun seyrini kontrol eden bir katalizörün varlığında yürütülür ve böylece buhar reformu ve oksidasyon reaksiyonlarının ilgili büyüklüğü belirlenir. Oksidasyon reaksiyonundan oluşan ısının bir bölümü buhar reformu reaksiyonu sırasında absorplanır ve reaktör içindeki maksimum sıcaklık sınırlanır [2]. ATR reaksiyonu hava yakıt oranına bağlı olarak 700 °C ve 1000 °C sıcaklık aralığında çalışılır.

## 2.2. Katalizörler ve Kullanılan Sistemler

Kullanılan katalizörler yakıt türüne ve kullanılan reformlama sistemine göre değişiklik gösterebildiği gibi birçok yakıt için benzer ya da aynı katalizörlerde kullanılabilir. Genel olarak kullanılan katalizörler listesi Çizelge 2.1.'de özetlendiği gibidir. Çizelge 2.1.'de de görülebildiği gibi metan ya da başka bir yakıt için buhar reformu ile ilgili yapılan bazı çalışmalar kerosen v.b. yakıtlar için de geçerli olabilmektedir [1].

Çizelge 2.1. Reformlama sistemlerinde kullanılan katalizörler

| 1. metal           | 2. metal       | Taşıyıcı (support/ carrier/ substrate)                                                                                                            | Düzenleyici (promoter)                     | Reform reaksiyonu  | H <sub>2</sub> kaynağı                             |
|--------------------|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------|----------------------------------------------------|
| Co, Ru, Pt, Pd, Rh | -              | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                    | Nadir toprak oksitleri, ZnO, IIA oksitleri | Dry, SR, OSR       | Gaz hidrokarbonlar C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub> |
| Ni, Pt, Ru, Pd, Rh | Co, Mo, Re     | CeO <sub>2</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> ,<br>Ce yüklenmiş ZSM5,<br>Ce/Zr/La yüklenmiş Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Gd, Sm                                     | Bütün reaksiyonlar | C <sub>8</sub> – C <sub>18</sub>                   |
| Cu                 | Co             | CeO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                              | ZnO, ZrO <sub>2</sub>                      | SR,                | Metanol                                            |
| Pt, Pd, Ni         | Ru, Cr, Cu, Fe | TiO <sub>2</sub> , ZnO, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO                                                                                      | Li, Na, K                                  | SR, OSR            | Etanol                                             |

Kullanılan katalizörler ve reformlama yöntemleri ile ilgili yapılan literatür çalışmaları aşağıda verilmiştir.

Yapılan daha önceki araştırmalar genellikle geleneksel buhar reformu katalizörü olarak, çok yüksek seviyede Ni içeren katalizörler ve destek madde olarak alfa-alümina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) yerine MgO ya da Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gibi daha temel oksitler seçilmekteydi. Her ne kadar düşük fiyatlarından dolayı Nikel içeren katalizörler ilgi uyandırdıysa da Zheng ve ark.'nın, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> destekli ticari Ni metal içeren katalizör kullanarak model jet yakıtların reformu üzerine yaptıkları çalışmalar göstermiştir ki başlangıç dönüşümü düşük ve katalizörün karbon oluşumuna bağlı deaktivasyonu çok hızlıdır [4]. Bu ve benzeri çalışmalar sonucunda soy metallerin buhar reformu boyunca daha aktif ve kok oluşumuna karşı daha dayanıklı oldukları görülmüş ve bu bilgi ışığında son zamanlarda çeşitli hidrokarbonların reformu için destekli, soy metal katalizörlerle yapılan çalışmaların sayısı artmıştır. Ancak soy metal katalizörler (Rh, Ru, Ir, Pt ve Pd) katalitik performanslarının daha yüksek olması ve karbonlaşmaya karşı daha dayanıklı olmaları nedeniyle tercih edilseler de yüksek fiyatlarından dolayı büyük boyutlu prosesler için kullanımları sınırlı olmaktadır. Bu nedenle Ni içeren katalizörler endüstriyel uygulamalar için tercih edilmektedir [18].

Metan buhar reformu ile ilgili yapılan bazı çalışmalarda Rh ya da Ru gibi soy metal içeren katalizörlerin yüksek aktiviteye ve kararlılığa sahip olduğundan bahsedilmektedir. Ancak bu soy metallerin yüksek fiyatları ve elde edilebilirliği zor olduğu için bu katalizörlerin ticari kullanımları sınırlı olmaktadır. Bu nedenle literatürde bulunan birçok çalışmada soy metal içeren katalizörlere alternatif olarak daha kolay elde edilebilen ve ucuz olan Ni içeren katalizörler kullanılmaktadır. Ancak konu ile ilgili bazı makalelerde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> destekli Ni katalizörlerin olumsuz yönlerinden de bahsedilmektedir. Ni içeren katalizörde metalik Ni'in buhar ile oksitlenmesi ile oluşan NiO ile destek madde olarak kullanılan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün reaksiyona girerek, aktif olmayan Nikel alüminat oluşturması bunlardan bir tanesidir. Ayrıca Nikel sinterlenmesi, karbon birikimi ve katalizör desteğinin termal bozunması gibi diğer olumsuz özelliklerden de bahsedilmektedir [19 -22].

Bunun yanı sıra Nikel bazlı katalizöre az miktarda soy metal (Ru, Pd, Rh, Pt) yüklenmenin oluşabilecek Nikel oksidasyonunu engellediği söylenmektedir. Ayrıca soy metal yüklenmiş Ni içeren katalizörlerin aktivitelerinin metanın hidrojene dönüşümü reaksiyonu boyunca korunabildiği görülmüştür. Soy metaller 700 - 800 °C'da hızlıca indirgenebilmekte ve metanı hidrojen atomu formuna dönüştürebildiği söylenmektedir. Bu sebeplerden dolayı araştırmalarda, Nikel katalizörlere, yüksek fiyatına karşın % 0,5'in üzerinde soy metal yüklemenin yararlı olduğu söylenmektedir [23 -27].

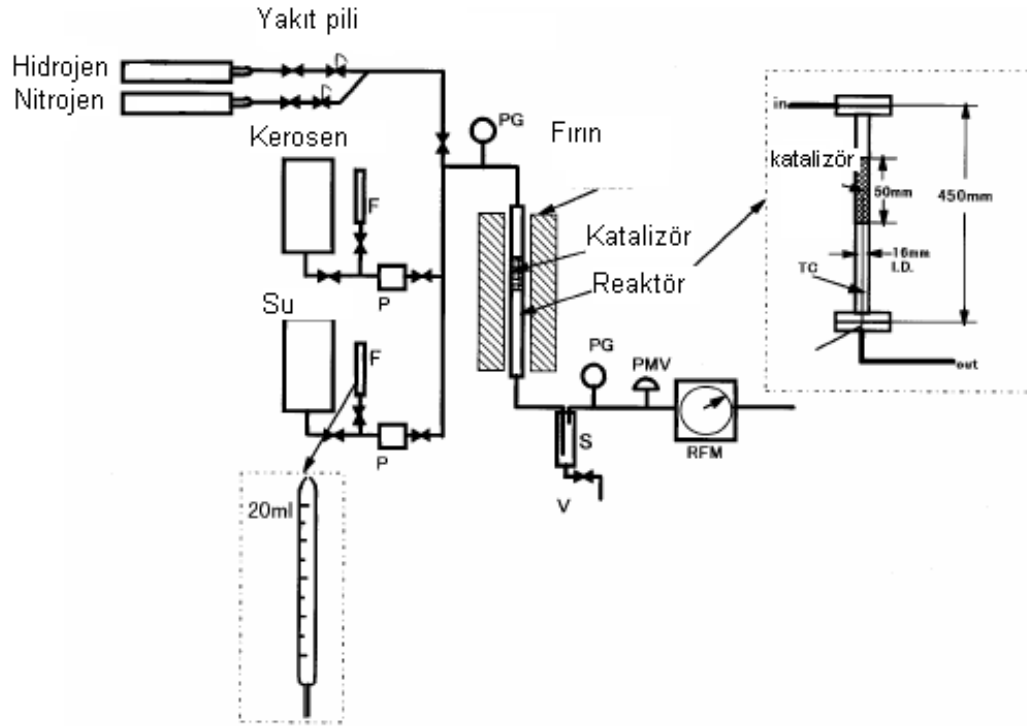
Guo ve ark., yukarıda bahsedilen çalışmalarda olduğu gibi soy metal (Ru ve Pt) yüklenmiş Ni katalizör kullanarak metan, etanol ve kerosen buhar reformu reaksiyonu çalışmaları yapmışlardır. Kerosen ile yaptıkları buhar reformu çalışmalarında soy metal ve Ni yüklenmiş katalizörlerin sadece Ni yüklenmiş katalizörlere göre aktivitesinin, kararlılığının ve kerosen dönüşüm yüzdesinin daha fazla olduğunu görmüşlerdir [28].

Zheng ve ark.,  $Al_2O_3$  destekli ticari Ni içeren katalizör ile  $Al_2O_3$  destekli Rh içeren katalizörün karşılaştırmalı karbon analizleri üzerine çalışmışlardır. Çalışmalar sonucunda görülmüştür ki, Rh bazlı katalizör daha aktif olmasının yanı sıra karbon oluşumuna bağlı deaktivasyona karşı direnci daha yüksektir. Bilindiği gibi platin grubu elementler (platin, paladyum, Rutenyum, osmiyum ve iridyum) klorür içeren tuzlarla doyurularak hazırlanır. Bunu hava veya oksijen için de kalsinasyon ve hidrojen içinde indirgeme izler. Bilinmektedir ki klorür konveksiyonel oksidatif işlemlerle alümina ya da diğer destek maddelerden tamamıyla uzaklaştırılamamaktadır. İndirgeme işlemleri  $Cl^-$  iyonlarını HCl yapmak konusunda oksidasyondan daha iyidir ancak sınırlı zamanda bütün atık klorür Ru ve Rh gibi soy metallerden uzaklaştırılamamaktadır. Bu nedenle  $Cl^-$ , Ru'dan ziyade destek maddeler ile birleştirilir. İşte bu atık klorürün uzaklaştırılması Rh dağılımının ilerlemesine yardım eder ve daha çok erişilebilir aktif katalitik bölge sağlamasıyla çeşitli model jet yakıtların reformu için reaktifliği artırır. Model jet yakıtların, 10 günlük reformlanmaları boyunca  $Cl^-$  uzaklaştırılmış Rh/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün yüksek

aktivitesini koruduğu görülmüştür.  $\text{Cl}^-$  uzaklaştırılmış  $\text{Rh/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizörü kullanılan reformlamada elde edilen ürünlerinin oldukça sınırlı yüksek hidrokarbonlar içerdiği ancak önemli miktarda  $\text{CH}_4$  içerdiği gözlenmiştir.  $\text{CH}_4$ 'nın ise tekrar reformlama ile hidrojen ve karbonmonoksit'e dönüştürülebildiğini söylemişlerdir. Zheng ve ark., bu çalışmaları boyunca katalizör hazırlanması, modifiye edilmesi ve katalizörün reform aktivitesi ve stabilitesi üzerindeki etkileri detaylı olarak çalışmışlardır. Katalizörler reaktörün (0,54" dış çap x 0,375" iç çap x 24" uzunluk) tam ortasına 1" uzunluk olacak şekilde yerleştirilmiştir. Sisteme yakıt verilmeden önce, 20 ml/dak. hızla 2 saat boyunca  $\text{H}_2$ , katalizör üzerinden geçirilerek katalizör aktifleştirilmiştir. Daha sonra 30 dakika boyunca sisteme sadece su beslenmiş böylece yakıt beslenirken buharın da ona eşlik ettiğinden emin olunmuştur. Yakıtın hacimsel akış hızı 1,38 ml/saat, buharın hacimsel akış hızı 4,02 ml/saat, buhar-karbon oranı (S/C) 3:1 ve gazın bölgesel akış hızı yaklaşık olarak  $3500 \text{ h}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Jet yakıtın  $514^\circ\text{C}$ 'de modifiye  $\text{Ru/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizörü ile yapılan reform deneyleri sonucunda yakıtın dönüşümü % 97 ve oluşan gaz ürün içindeki oranlar hidrojen için yaklaşık % 60, karbon monoksit için % 5, karbondioksit için % 20 ve metan için % 15 civarında olduğu bulunmuştur [4].

Yapılan araştırmalara göre naftanın buhar reformunda, Ru bazlı katalizörün Ni bazlı katalizöre göre daha yüksek aktivitesi ve kararlılığı olduğu gözlenmiştir. Ancak Ru bazlı katalizörler, kerosenin buhar reformu reaksiyonuna uygulanamamıştır çünkü kerosen daha az aktif olan yüksek molekül ağırlıklı hidrokarbonlar ve aromatik hidrokarbonlar içermektedir. Bu hidrokarbonlar doğal karakterlerinden dolayı buhar reformu boyunca kok oluşturmaya eğilimlidirler. Bu tür zorlukların üstesinden gelmek için Suziki ve ark., sıvılaştırılmış petrol gazlarının ve kerosenin reformunda, naftanın buhar reformu reaksiyonunda kullanılanlardan daha yüksek yüzey alanı ve daha yüksek ısı direnci olan bir taşıyıcıyı geliştirmişlerdir. Bunlar  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  ve  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  destekli Ru katalizörlerdir. Bu katalizör ile yapılan deneylerde (sıcaklık  $730^\circ\text{C}$ , buhar/karbon molar oranı: 3, sülfür < 0,05 ppm), % 100 kerosen dönüşümü ve kararlı çıkış gazı oranlarıyla katalizörün ömrünün 12 000 saat sürdüğü söylenmiştir. Böylece  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$  gibi seryum bazlı desteklerin

işlenmemiş  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'den daha üstün olduğu kanıtlanmıştır. Çünkü bu destek maddeler, karbon oluşumunu düşürebilmiş ve katalizör aktivitesini daha fazla arttırmışlardır. Suziki ve ark., çalışmalarının diğer bölümünde kerosenin buhar reformu sisteminde bilinen alümina destekli Rutenyum katalizör (bilinen  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ve alümina destekli sulu amonyum çözeltili Rutenyum katalizörleri (dağıtılmış  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) geliştirerek deneyler yapmışlardır. Şekil 2.1.'de verilen sistem şemasında görüldüğü gibi sabit yataklı bir reaktörde 10 ml (9,7 – 9,8 g) katalizör ile çalışmışlardır [3]. İlk olarak katalizör reaktör içinde  $\text{H}_2$  indirgenmesiyle aktifleştirilmiştir. Oranları S/C: 3,5 olan kerosen ve buhar, 10 ml/h hız ile reaktöre beslenmiştir. 800 °C'da gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda çıkan gaz ürün dağılımı, gaz kromatograf ile ölçülmüştür. Kullanılan kerosenin tipik formülünün  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  ve sülfür miktarının 0,1 ppm olduğu söylenmiştir. Karbon dönüşümü, çıkan ürünlerdeki karbon miktarlarının toplamının, beslenen kerosen içindeki karbon miktarına bölünmesi ile hesaplanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda hem bilinen  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörü hem de dağıtılmış  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörü ile yapılan deneylerde kerosen dönüşümü % 96 - 99 olarak hesaplanmıştır. Oluşan hidrojenin çıkan gaz ürün dağılımındaki miktarı ise bilinen  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  için % 63,6 - 64,2, dağıtılmış  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  için % 70,1 - 70,2'dir [3].



Şekil 2.1. Suziki ve ark.'nın kerosen buhar reformu sisteminin akış şeması [3]

Wang ve ark., hidrojen üretmek için gazolinin buhar reformunda Ni bazlı katalizörler kullanarak katalizör deaktivasyonunu engellemeye ve aynı zamanda CO yerine CO<sub>2</sub> oluşumu seçiciliğini kontrol etmeye çalışmıştır. Alümina destekli Nikel katalizör ikinci bir metal (Mo, Re) ile modifiye edilmiş ve CO<sub>2</sub> seçiciliği Ni-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzerinde geliştirilmiştir. Çok fonksiyonlu Ni-Re katalizör Ni-Mo katalizör ile karşılaştırıldığında sülfür zehirlenmesine karşı daha fazla dayanıklılık göstermiştir. Bu benzersiz rol sentez boyunca Ni-Re alaşımının oluşmasını sağlamış ve sülfür dayanıklılığı S-Re bağlarının oluşmasından kaynaklanmıştır [6, 29, 30].

Navarro ve ark., tarafından alümina destekli Ni içeren ve Pt içeren farklı katalizörlerin aktivitesi, dayanıklılığı ve hidrojen seçiciliği, lantanyum ve seryum oksit (CeO<sub>2</sub>) gibi termal dengeleyiciler ve aktivite düzenleyicilerle desteklenerek sırasıyla denenmiştir. Reaksiyona lantanyumun katılımı Pt bazlı katalizörün performansını geliştirmiştir. Diğer taraftan seryum ve lantanyum ile modifiye edilmiş

$\text{Al}_2\text{O}_3$  destekli Ni bazlı katalizörde, reaksiyon şartları altında metalik Nikel parçacıklarında düşük karbon birikmesi ve yüksek termal denge gözlenmiştir [31, 32].

Goud ve ark., yaptıkları çalışmada dizel yakıtının buhar reformu boyunca, katalizör deaktivasyonunun hızını araştırmak amacıyla iki önemli nokta olan katalizörün koklaşmaya karşı direnci ve sülfür toleransı üzerine araştırmalar yapmışlardır. Yaptıkları bu çalışmada n-hekzadekanın buhar reformu reaksiyonu için, katalizör performansını, değişik S/C oranlarında, değişik sıcaklıklarda ve değişik sülfür içerikli yakıtlarla, tübüler reaktör kullanarak deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Katalizör olarak metal folyo üzerine kapladıkları Pd-ZrO<sub>2</sub> katalizörünü kullanmışlardır ayrıca n-hekzadekan burada dizel yakıtı yerine kullanılmıştır. Soy metal katalizörlerin aktivitelerinin ve kararlılıklarının yüksek sıcaklıkta, hidrokarbon yakıtların buhar reformu reaksiyonunda geleneksel katalizörlere göre daha iyi olmasına rağmen buhar reform reaksiyonu sonucunda oluşan CO, platin bazlı katalizörlerin çabuk deaktive olmasına neden olduğu için soy metal olarak platin yerine paladyum katalizör seçmişlerdir. Paladyum oksidatif reaksiyonlara ve CO'ye karşı daha dirençlidir ve kararlıdır. Ayrıca hidrojen üretimi için aktivitesi de yüksektir. Destek madde olarak ise Zr seçilmiştir, bunun sebebi ise yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmasıdır. Yaptıkları çalışmada n-hekzadekan ve su, ön ısıtma ile 600 °C'da buharlaştırılmış ve daha sonra tek bir hat üzerinde karıştırılarak reaktör gönderilmiştir. Çalışmada sıcaklık 600-900 °C arasında farklı sıcaklıklarda ve S/C=3-6 aralığında farklı değerlerde test edilmiştir. Çıkan ürün oda sıcaklığında su ile yoğuşturucuda soğutularak sıvı ve gaz birbirinden ayrılmıştır ve gaz analizi GC kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda katalizör deaktivasyonunun sülfür varlığında, düşük S/C oranında ve düşük sıcaklıklarda daha fazla olduğu görülmüştür [33].

Kim ve ark., dizeli meydana getiren başlıca maddelerden biri olan n-hekzadekanın buhar reformunu, soy metal modifiyeli Ni bazlı katalizör geliştirerek çalışmışlardır. Çalışmalarını 700 - 950 °C sıcaklıkta, atmosferik basınçta ve H<sub>2</sub>O/C:3 olacak şekilde

gerçekleştirmişlerdir hazırladıkları katalizörler, birlikte çöktürme metodu ile üretilmiştir. Ürettikleri katalizörlerle yaptıkları çalışmalarda görmüşlerdir ki, soy metal kodifiyeli Ni bazı katalizör, geleneksel metotla hazırlanan Ni bazı katalizöre göre aktif metalin sinterlenmesine karşı daha fazla direnç göstermiştir. Rh modifiyeli Ni bazı katalizörlerin, karbon oluşumuna karşı gösterdikleri direncin Ni bazı katalizörlere göre daha fazla olduğu görülmüştür. ICP-AES ile hazırlanan tüm katalizörlerde Ni içeriğinin neredeyse ağırlıkça % 20 olduğu hesaplanmıştır. BET analiziyle katalizörlerin yüzey alanları ölçülmüştür. Rh ve Ni metallerinin katalizördeki dağılımları hesaplanmıştır. XRD ve TPR analizleri yapılmıştır [34].

Kang ve ark., dizelin ototermal reformlama reaksiyonunda (ATR), katalizörün aktivitesi ve kullanılan malzemelerin etkileri olmak üzere iki faktörü incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmalarda destek madde olarak hazırladıkları, gadolinyum (Gd) eklenmiş  $\text{CeO}_2$ 'in (CGO), alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) gibi seçilen diğer destek maddelere göre daha yüksek hidrojen üretimi sağladığını görmüşlerdir. Destek madde olarak CGO kullanılarak hazırladıkları katalizörlerde, aktif metal olarak kullanılan platin (Pt) bazı katalizör ile yaptıkları çalışmalarda, rodyum (Rh) bazı ve Rutenyum (Ru) bazı katalizörlere göre daha iyi performansa ulaşmışlardır. Ayrıca hazırladıkları diğer bir katalizör olan Ni-Pt iki metalli katalizörde ise hidrojen verimi yüksek olurken katalizör üzerindeki karbon birikiminin Pt aktif metalli katalizöre göre daha şiddetli olduğunu görmüşlerdir. Deneylerin sonuçlarına göre Pt/Gd- $\text{CeO}_2$  katalizörüyle ve  $\text{O}_2/\text{C}= 0,56$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}=1,25$ ,  $800^\circ\text{C}$  şartları altında yakıt dönüşümü % 71 iken, çıkan gazdaki hacimsel hidrojen oranı % 55 olarak ölçülmüştür [35].

Azad ve ark., yaptıkları çalışmada kerosen tipli bir yakıt olan JP-8 lojistik yakıtının buhar reformu için Gadolonyum-seryum (GDC) destekli, üç metalli katalizör geliştirmek üzerine çalışmalar yapmışlardır. Lojistik yakıtların (Jet yakıtı, dizel vb.) dönüşümlerini sağlayabilmek amacıyla sülfür zehirlenmesinden dolayı deaktive olmayacak katalizörler gerekli olduğu için üç soy metal (Ru, Pd ve Rh) içeren katalizörler üzerinde çalışmışlardır. Toplam metal yüklemesini ağırlık olarak % 1-1,33 arasında tutarak bu üç metali farklı oranlarda yükleyerek katalizörler

hazırlamışlardır. Katalizörleri aynı şartlarda denedikleri iki metalli ve tek metalli katalizörler ile karşılaştırmışlardır. Çalışmalar sonucunda görülmüştür ki, üç metalli katalizörler ağırlıkça aynı miktarda metal içeren iki metalli ve tek metalli katalizörlere göre daha iyi verim sağlamış ve deaktivasyonları daha düşük olmuştur. Tek metalli olarak hazırladıkları katalizörlerde ise sülfür toleransı ve dayanıklılığı açısından karşılaştırma yapmışlardır.  $Ru < Rh < Pd$  şeklinde sıralayarak sülfürden en az etkilenen metalin Ru olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmada ayrıca sülfüre dayanıklılık sağladığı için  $CeO_2$  kullandıklarından bahsetmişlerdir [36].

Xie ve ark., yaptıkları çalışmada yakıt dönüşümü ile hidrojen üretiminde, sülfür zehirlenmesinin reform katalizörünü nasıl etkilediğini araştırmışlardır. Çalışmada sıvı hidrokarbonların buhar reformu reaksiyonunu 550 ve 800 °C'da gerçekleştirmiş ve  $CeO_2-Al_2O_3$  destekli tek metalli Ni ve Rh katalizörleri ile iki metalli Ni-Rh katalizörlerini kullanarak sülfürün katalizörler üzerindeki etkilerini karşılaştırmışlardır. 550 °C'da yapılan çalışmalarda tek metalli katalizörlerin her ikisinin de hızlı bir şekilde deaktive olduğu ve sülfür toleransının zayıf olduğu görülmüştür. Sıcaklık 800 °C'a yükseltildiğinde ise Ni içeren katalizörün sülfür toleransının yine zayıf olduğu gözlenirken, Rh içeren katalizörün çarpıcı bir şekilde sülfür toleransını yükselttiği görülmüştür. Rh-Ni içeren iki metalli katalizörler ile 550 °C'da yapılan deneylerde, iki metalli katalizörün tek metalli katalizörlere göre sülfür toleransının daha iyi olduğu görülmüştür. Ancak 800 °C'da sülfür varlığında yapılan deneylerde iki metalli katalizörün katalitik performansı Rh içeren katalizörün performansı ile karşılaştırıldığında daha düşük olduğu görülmüş ve bunun sebebinin iki metalli katalizör üzerindeki şiddetli karbon birikmesi olabileceği söylenmiştir [37].

Xie ve ark., yaptıkları diğer bir çalışmada, sıvı hidrokarbonların  $CeO_2-Al_2O_3$  destekli Ni ve Rh katalizörleri ile 800 °C'da buhar reformu reaksiyonu üzerine çalışmışlar ve sülfürün, karbon birikmesine etkilerini incelemişlerdir. Sülfürlü ve sülfürsüz yapılan deneylerde, kullanılan katalizörler üzerindeki karbon birikmesinin karakteristiğini

incelemek amacıyla TPO, TEM, X-ray, TPH ve SEM analizleri yapılmışlardır.  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  destekli Ni ve Rh katalizörlerinin her ikisiyle de sülfür varlığında yapılan deneylerde, sülfürün katalizörler üzerindeki karbon birikmesini arttırdığını görmüşlerdir. Ancak Ni katalizör üzerinde daha fazla etki görülmüştür. Sülfür varlığı, karbon gazlaşmasına yol açıp katalizör üzerinde grafit karbon birikmesine sebep olarak katalizör metali üzerinde zehirlenme etkisi yaratmaktadır. Rh katalizörünün, karbon gazlaşma aktivitesinin Ni katalizöre göre daha güçlü olduğu görülmüştür [38].

Boon ve ark., düşük sıcaklıkta Ni içeren ve yüksek sıcaklıkta soy metal içeren ticari katalizörler kullanarak dizel buhar reformu üzerine çalışmalar yapmışlardır. Kullandıkları katalizörlerin performansını değerlendirirken gaz analiz sonuçlarını, sıvı örnek değerlendirmesini (reaksiyon sonrasında yoğunlaştırılarak elde edilen dönüştürülemeyen hidrokarbonların, görsel olarak ve organiklerin koku karakteristiğini yorumlayarak yaptıkları değerlendirme) ve sıcaklık profillerini baz alarak yapmışlardır. Katalizörlerin deneylerinde farklı yakıt su oranları kullanmışlardır ve su debisi düşürüldükçe katalizörlerin deaktivasyonlarının hızlandığını görmüşlerdir. Yüksek sıcaklıkta çalıştıkları soy metal bazlı katalizörlerin çalışma süresinin daha yüksek olduğu görülmüştür [39].

### 3. DENEYSEL YÖNTEM

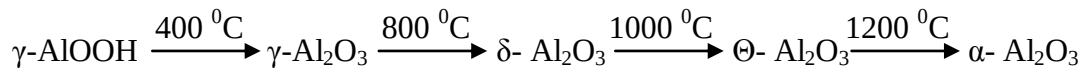
Deneysel Yöntem bölümünde, katalizör hazırlamada kullanılan malzemeler, katalizör hazırlama aşamaları, katalitik deneylerin gerçekleştirildiği deney düzeneği ve yapılan karakterizasyon çalışmaları hakkında bilgi verilmektedir.

#### 3.1. Katalizör Yapımında Kullanılan Malzemeler

##### Gama-Alümina ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Alümina tozu, ileri teknoloji seramikleri arasında en büyük kullanım alanına sahip tozlardan biridir. Mukavemetinin ve erime sıcaklığının yüksek, elektrik iletkenliğinin düşük olmasından dolayı; elektrik yalıtkanlarında, kesici uçlarda, ısı motorları gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Alümina kompakt kristal yapıya, güçlü kimyasal bağlanma ve kararlılığa sahip bir malzemedir [40]. Doğada genellikle boksit adı verilen saf olmayan hidroksitler şeklinde bulunur [41]. Alümina ısıya faz değiştirir. Faz değişimi aşağıda gösterilmiştir [42].



Katalizör hazırlama çalışmaları sırasında ticari  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  peletleri destek maddesi olarak kullanılmıştır. Yüksek sıcaklıklara dayanımı, 200 m<sup>2</sup>/g yüzey alanı, 7 nm gözenek çapı ve 0,6 cm<sup>3</sup>/g gözenek hacmi, kerosenin reformlama reaksiyonu için uygun bir destek madde olduğunu göstermektedir.

##### Rutenyum (III) klorür

Rutenyum, Platin grubu metallerinden bir elementtir. Ru sembolüyle gösterilen Rutenyum, tabiatta Platin yanında bulunur. Rutenyum beyaz renkli sert bir metaldir. Sertliği İridyum'un sertliği derecesindedir. Atom numarası 44, atom tartısı 101,07,

erime noktası 2500 °C, kaynama noktası 4900 °C ve yoğunluğu 12.2 g/cm<sup>3</sup>'tür. Rutenyum korozyona karşı çok dayanıklıdır. Ancak 800 °C'da ısıtıldığında yükseltgenerek RuO<sub>2</sub> ve RuO<sub>4</sub> bileşiklerini verir. En bilinen ve yaygın olan bileşiği Rutenyum klorürdür (RuCl<sub>3</sub>). Soy metal olan Ru kerosenin buhar reformu reaksiyonunda kararlı ve koklaşmaya olan direncinden dolayı tercih edilmiştir. Katalizörlere Ru emdirebilmek amacıyla Rutenyum (III) Klorür Hidrat tuzu kullanılmıştır.

#### Nikel (II) Nitrat

Nikel gümüş-beyaz bir metaldir. Oldukça sert olup, periyodik cetvelde geçiş metalleri arasında yer alır. Nikel'in oksitlenmiş hali genelde +2 değerliklidir ancak 0, +1, +3, +4 değerlikleri de gözlemlenmiştir. Bununla birlikte +6 değerlikli Nikel'in varlığı da mümkün olabilir.

Katalizör hazırlama sırasında Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O tuzu kullanılmıştır. Saf suda çözülerek alümina peletler üzerine emdirilerek Ni bazlı katalizörler hazırlanmıştır. Katalizör hazırlama sırasında Ni tercih edilmesinin en büyük sebebi ucuz ve kolay ulaşabilir olmasının yanında kerosenin dönüşümünde aktifliğinin iyi olmasıdır.

#### Seryum (III) Nitrat

Katalizör hazırlama sırasında alüminaya düzenleyici (promoter) olarak seryum oksit (CeO<sub>2</sub>) yüklemesi yapılmıştır. CeO<sub>2</sub> elde edebilmek amacıyla seryum nitrat (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) tuzu kullanılmıştır. Destek madde olan alüminaya düzenleyici olarak seryum oksidin seçilmesinin sebebi sülfür bileşiklerine karşı olan direncidir [36 – 38].

#### Amonyak (NH<sub>3</sub>)

Katalizör hazırlama sırasında amonyak kullanılmasının sebebi Cl<sup>-</sup> iyonlarının uzaklaştırılmasıdır. Katalizörler, hazırlanıp kalsinasyon süreçleri tamamlandıktan

sonra  $\text{Cl}^-$  iyonlarını uzaklaştırarak metallerin katalizör içindeki dağılımını sağlamak amacıyla amonyak banyosunda bekletilmişlerdir [3, 4].

### 3.2. Katalizörlerin Hazırlanması

Yüklenen metal oranları ve karışımları değiştirilerek beş farklı katalizör hazırlanmıştır. Tek metalli katalizörlerin, kerosenin buhar reformu reaksiyonundaki aktifliğini ve kararlılığını görmek amacıyla Ru ve Ni içeren iki farklı katalizör hazırlanmıştır. Ayrıca iki metalli katalizörleri, tek metalli katalizörler ile karşılaştırmak amaçlanmıştır. İki metalli katalizörlerde Ni miktarının değiştirilmesinin reaksiyona olan etkisini görebilmek amacıyla, %1Ru-%5Ni, %1R-%10Ni ve %1Ru-%15Ni metal içeren üç farklı katalizör hazırlanmıştır. Katalizörler  $\text{CeO}_2$  eklenmiş ticari  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  destek maddesi kullanılarak iki aşamalı emdirmeye yöntemiyle hazırlanmıştır. Katalizörler aynı yapım aşamalarıyla aynı şartlarda üretilmiştir. Aşağıda %1Ru-%5Ni/%5 $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörünün yapım aşamaları örnek olarak verilmektedir.

%1Ru-%5Ni/%5 $\text{CeO}_2$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörü yapım aşamaları:

1. Destek maddenin ağırlıkça % 5'inin  $\text{CeO}_2$  olması için hesaplanan miktarda  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzu tartılır ve saf suda çözülür.
2.  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzunun sulu çözeltisi, 900 °C'da kalsine edilmiş  $\text{Al}_2\text{O}_3$  üzerine dökülür ve iyice karıştırılır.
3. Karışım 18 saat bekletilir.
4. Bekletilen karışım, manyetik karıştırıcılı ocakta 110-150 °C'da kurutulur.
5. Kurutulan karışım 500 °C'da 2 saat kalsine edilir.
6. Ağırlıkça % 1 Ru ve % 5 Ni içeren katalizör hazırlamak üzere hesaplanan miktarlarda tartılan  $\text{RuCl}_3$  tuzu ve  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzu saf suda çözülerek çözelti hazırlanır.

7. Hazırlanan çözeltinin yarısı, ilk emdirme aşaması için kalsinasyondan alınan  $\text{CeO}_2$  emdirilmiş  $\text{Al}_2\text{O}_3$  peletler üzerine dökülür ve iyice karıştırılır.
8. Karışım 18 saat bekletilir.
9. Daha sonra çözelti manyetik karıştırıcılı ocakta 110-150 °C'da kurutulur.
10. İlk emdirmenin kalsinasyonu 650 °C'da yapılır.
11. Daha sonra ikinci emdirme yapılır ve 18 saat bekletilip, 110-150 °C'da kurutulur.
12. İkinci emdirme aşamasının kalsinasyonu 900 °C de yapılır.
13. Kalsinasyondan alınan katalizörler üzerine belirli miktarda amonyak eklenerek yaklaşık 30 °C'da karıştırılarak 2 saat bekletilir.
14. Daha sonra katalizörler saf su ile birkaç kere yıkanır ve 3 saat boyunca 200 °C'da kurutulur.

### 3.3. Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenmiş olan saf buhar reform katalizörlerinin yapı ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla bazı karakterizasyon yöntemleri kullanılmıştır. Gözenek yapısının ve katı yapının belirlenmesi amacıyla XRD (X-ışını kırınım desenleri), yüzey alanının belirlenmesi amacıyla BET (Brunauer, Emmett, and Teller), metalin alümina içindeki dağılımının yani atomik konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla EDS (Enerji Dispersif X-ışını Spektroskopisi), kullanılan katalizörler üzerindeki karbon birikim miktarını görmek amacıyla TGA (Termal Ağırlık Analizi) ve hazırlanan malzemelerin morfolojik yapısının incelenmesi amacıyla SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizleri yapılmıştır.

### **3.3.1. XRD (X-ışını Kırınım Difraktometresi)**

X ışını kırınım desenleri, maddenin yapı tayini için kullanılmaktadır. XRD, gözenek yapısı hakkında direk bilgi veren bir yöntemdir. XRD (X-ışını kırınımı) katı maddelerin tanımlanmasında ve kristal yapılarının belirlenmesinde kullanılan bir analiz yöntemidir. Bu analiz yönteminin temelinde, her kristalin kendine özgü bir kristal yapısının olması ve bu yapının X-ışını kırınım metodunda, X-ışınlarını yansıtmasından ileri gelen öz yapısal bir kırınım dokusu oluşturması yatar. Bu özellik yapısal kırınım dokusunun her bir kristal için parmak izi niteliğinde tanımlayıcı olmasıdır. XRD analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Merkez Laboratuvarı'nda, "Rigaku Ultima-IV X-ışını Kırınım Cihazı" kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### **3.3.2. BET (Brunauer, Emmett and Teller) yüzey alanı**

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi, malzemenin sahip olduğu yüzey alanının belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Kalsine edilmiş katalizörlerin yüzey alanlarının belirlenmesi amacıyla Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Merkez Laboratuvarı'nda, "Quantachrome Corporation, Autosorb-6" cihazı kullanılarak BET yüzey alanı analizleri yapılmıştır.

### **3.3.3. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi**

Hazırlanan katalizörlerin morfolojik yapısının incelenmesi amacıyla yapılan SEM analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Merkez Laboratuvarı'nda, "QUANTA 400F Field Emission SEM" yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

### **3.3.4. EDS (Enerji Dispersif X-ışını Spektroskopisi)**

Metalin  $Al_2O_3$  içindeki dağılımının yani atomik konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla yapılan EDS analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Merkez

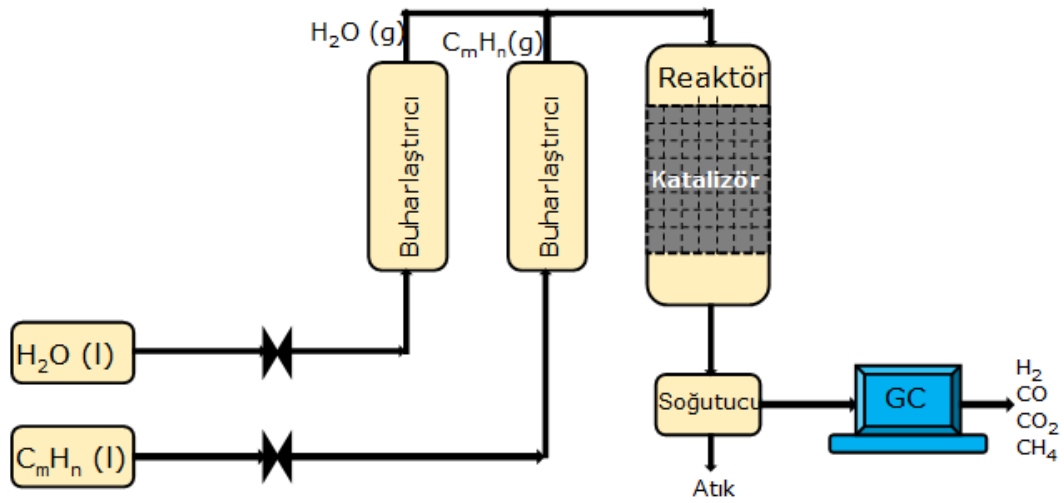
Laboratuvarı'nda "QUANTA 400F Field Emission SEM" yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

### 3.3.5. TGA (Termogravimetrik Analiz)

TGA / DTA eşzamanlı bir tekniktir. Örneğin ağırlık değişimini ve referans ile arasındaki sıcaklık farkını kontrollü bir sıcaklık programı kullanarak ölçer. Artan sıcaklığa veya zamana bağlı olarak organik veya anorganik numunelerin kütle değişimini (TGA) ve referans ve örnek arasındaki sıcaklık farkını (DTA) aynı anda ölçmektedir. TGA/DTA cihazı ile transformasyon, buharlaşma, süblimleşme, dekompozisyon, dekarbonasyon, dehidrosilasyon, dehidrasyon, organik maddelerin, kömür, yağ ve yakıtların yanma ürünleri, metallerin oksidasyonu, redüklenme, sinterizasyon, korozyon, polimerlerin bozunması gibi uygulamalar yapılabilmektedir. TGA analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Merkez Laboratuvarı'nda "Setaram Labsys TGA/DTA" cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

### 3.4. Kullanılan Deney Sistemi

Yapılan deneylerde buhar reform reaksiyonunu gerçekleştirebilmek için Şekil 3.1.'de şematik gösterimi verilen deney düzeneği oluşturulmuştur. Oluşturulan sistem, yakıt ve su pompası (Agilent marka HPLC pompalar), yakıt ve su buharlaştırıcılar, reaksiyonun gerçekleştiği tübüler reaktör ve yoğunlaştırucudan oluşmaktadır. Sistemden alınan gaz ürünler gaz kromatograf (TCD ve FID detektörlü Agilent marka gaz kromatograf) kullanılarak analiz edilmiş ve oluşan gaz karışımı içindeki hacimsel gaz yüzdeleri ölçülmüştür.



Şekil 3.1. Deney sistemi şematik gösterimi

En verimli reformlama reaksiyonlarından biri olan buhar reform reaksiyonu (SR) ile yapılan çalışmada, ticari gama-alümina ( $\gamma-Al_2O_3$ ) destekli sadece Rutenyum (Ru), sadece Nikel (Ni) katalizörleri ve ticari gama-alümina ( $\gamma-Al_2O_3$ )  $Al_2O_3$  desteli Ru miktarı sabit tutulup Ni miktarı değiştirilerek hazırlanan iki metal içeren katalizörler kullanılmıştır. Kütleli olarak %1Ru, %15Ni, %1Ru-%5Ni, %1Ru-%10Ni ve %1Ru-%15Ni metali içeren ve taşıyıcı olarak kullanılan  $Al_2O_3$  üzerine emdirme yöntemiyle hazırlanan beş katalizörün deneyleri yapılmıştır. Deneylerde reaksiyon sıcaklığı 800 °C'da sabit tutulmuştur. Deneyler her katalizör için, molar su/karbon ( $H_2O/C$ ) oranı 5,84, 4,88 ve 3,89 olacak şekilde değiştirilerek tekrarlanmıştır.

Su buharlaştırıcıda, 800 °C'da kızgın buhar haline getirilen su, 300 °C'da buharlaştırılan yakıt (kerosen) ile aynı hatta birleştirilerek katalizör ve inert madde ile doldurulmuş olan 800 °C'daki tübüler reaktöre gönderilmiştir. Reaktörün çapı 2 cm, boyu ise 20 cm'dir ve reaksiyon sırasında 10 g katalizör kullanılmıştır. Yakıt verilmeden yarım saat önce su buharı sisteme verilmiştir. Böylece su buharının yakıta eşlik ettiğinden emin olunmuştur. Reaksiyonun gerçekleşmesinin ardından çıkan ürün, hidrojen zengin gaz karışımını ve kullanılmamış suyu birbirinden ayırmak üzere yoğuşturucuya gönderilerek soğutulmuştur. Ayrılan hidrojen zengin gaz karışımının gaz kromatografi cihazında analizi yapılarak gaz karışımında

bulunan gazların hacimsel yüzdeleri belirlenmiştir. Alınan bu analiz sonuçları doğrultusunda yapılan hesaplamalar ile kullanılan katalizörün ve su/karbon ( $H_2O/C$ ) oranı değişiminin reaksiyonu nasıl etkilediği belirlenmiştir.

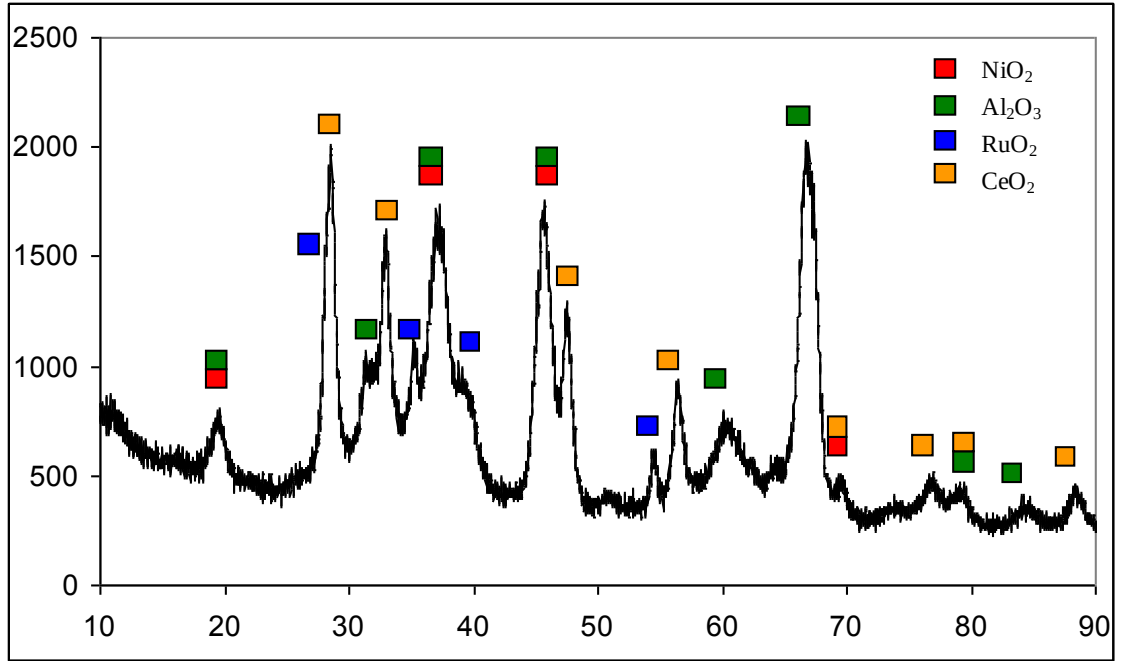
## 4. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Sonuç ve değerlendirme kısmında, katalizörlerin karakterizasyonu için yapılan analizlerin (XRD, SEM, EDS, TGA ve BET) sonuçları verilmektedir. Bu sonuçlar kullanılarak katalizörlerin karakterleri ile ilgili yorumlar yapılmıştır. Katalitik deneyler sonucu gaz kromatografi cihazından elde edilen veriler kullanılarak katalizörler için karbondioksit ve hidrojen verimleri hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamaların sonuçları ile katalizörler karşılaştırılmıştır. Ayrıca  $H_2O/C$  değişiminin karbondioksit ve hidrojen verimlerini nasıl etkilediği incelenmiştir. Yapılan deneylerin sonuçları ve yapılan hesaplamalar literatür ile karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

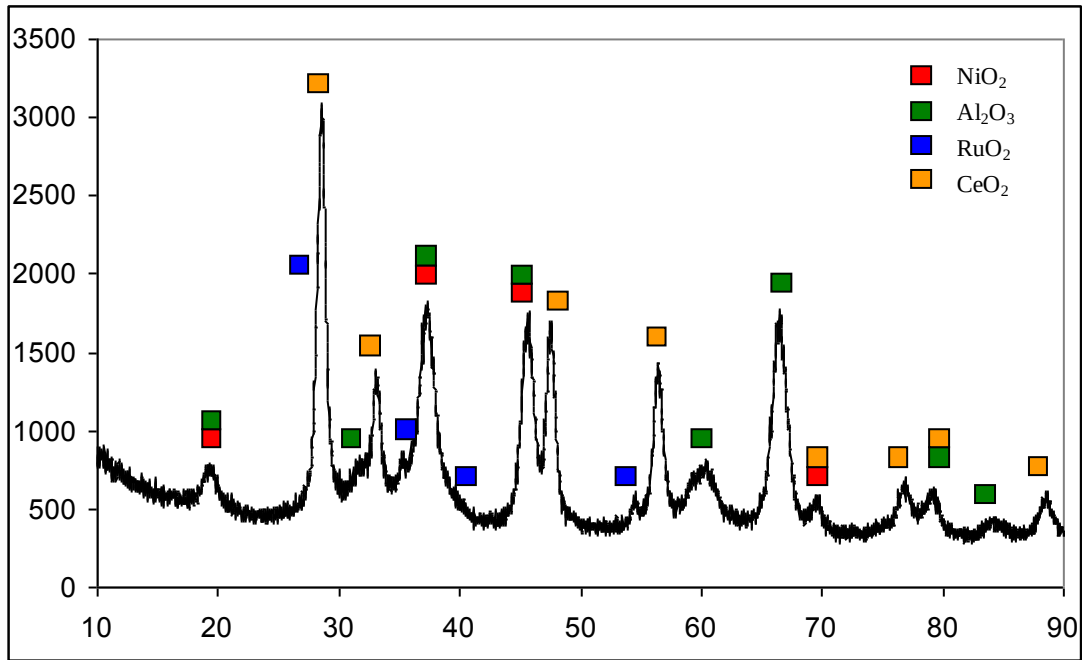
### 4.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Analizleri

#### 4.1.1. XRD analizi

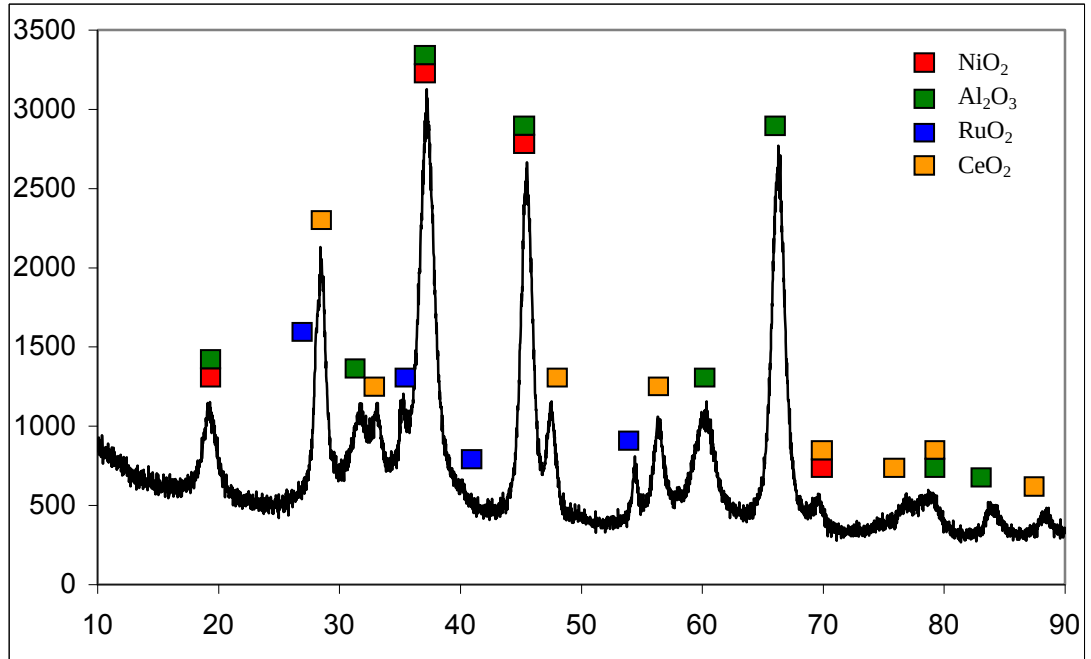
Katalizörlerin XRD grafikleri aşağıda Şekil 4.1. - 4.5.'te verilmektedir. Elde edilen XRD grafiklerinin yorumlanması ve katalizör içinde bulunan bileşiklerin grafiklerdeki yerlerinin belirlenmesi için EK-1'de verilen XRD kütüphane verileri kullanılmıştır. Aşağıda verilen grafiklerde görüldüğü gibi bazı bileşiklerin pikleri çakışmaktadır. Bu nedenle ortalama gözenek boyutu hesaplamaları yapılırken grafiklerdeki tek bileşik gösteren ve baskın olan pikler tercih edilmiştir.



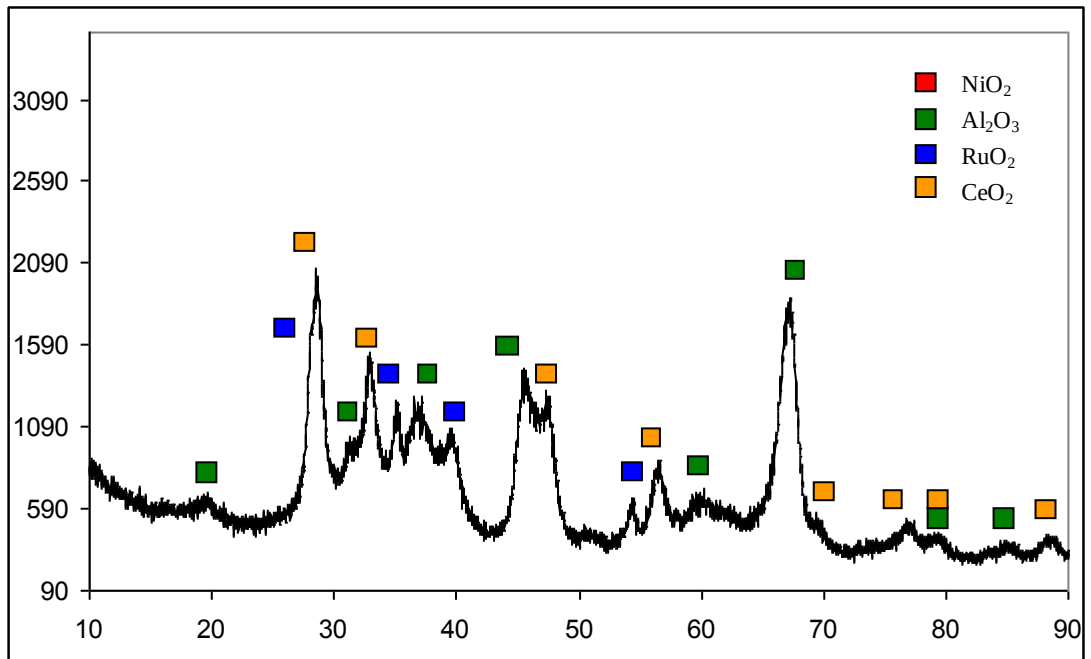
Şekil 4.1. %1Ru-%5Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün XRD grafiği



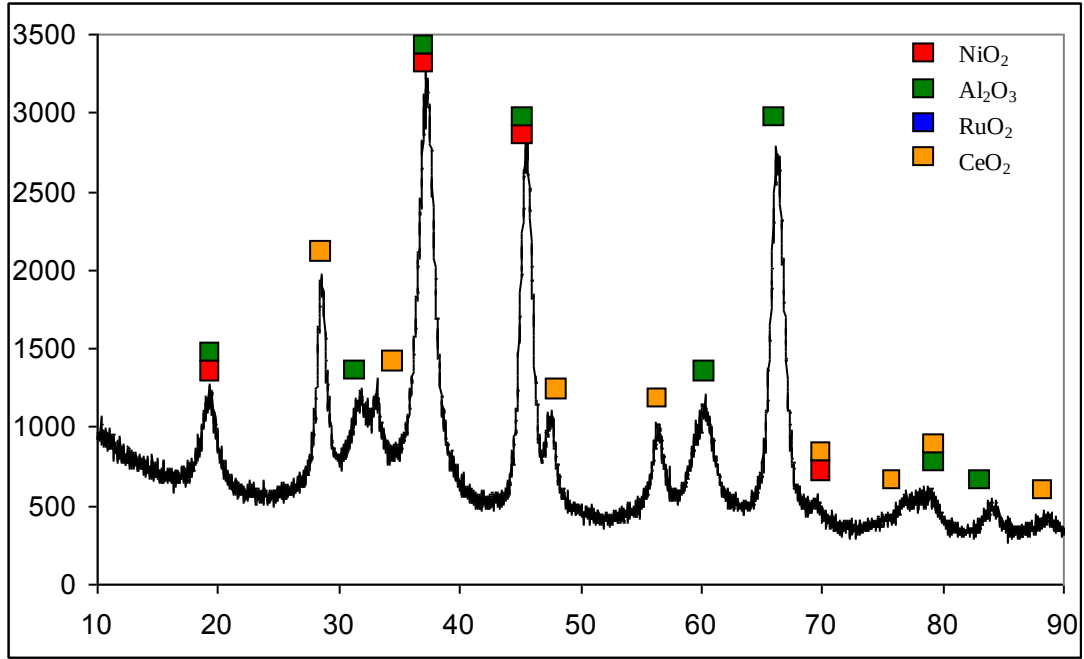
Şekil 4.2. %10Ni-%1Ru/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün XRD grafiği



Şekil 4.3. %1Ru-%15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün XRD grafiği



Şekil 4.4. %1Ru/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün XRD grafiği



Şekil 4.5. %15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün XRD grafiği

Yukarıda verilen grafikler kullanılarak katalizörlerin ortalama kristal boyutları hesaplanmıştır. Ortalama kristal boyutu hesaplamaları yapılırken grafiklerde tek bileşik içeren pikler göz önüne alınmıştır. Grafiklere bakıldığında Nikel'in tek başına pik vermediği görülmektedir bu nedenle alümina ile çakıştığı pikler arasından Nikel'in en baskın olduğu pik seçilmiştir. Ortalama kristal boyutu hesaplamaları için Eş-4.1'de verilen "Scherrer Denklemi" kullanılmıştır.

$$D = \frac{0,9 \times \lambda}{\beta_{2\theta} \times \cos \theta_{\max}} \quad (4.1)$$

$D$  = Partikül boyutu (Å)

$\lambda$  = X-ışını dalga boyu (1.54056 Å)

$\beta$  = Kullanılan pike ait maksimum açı değeri

$\theta$  = Kullanılan pikin yarı yükseklikteki genişliği (FWHM değeri) (Radyan)

Kristal boyutları bütün katalizörler için hesaplanmış ve karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Bileşiklerin kristal boyutu

| Bileşikler                     | Katalizörlerdeki bileşiklerin kristal boyutu (Å) |       |               |                |                |
|--------------------------------|--------------------------------------------------|-------|---------------|----------------|----------------|
|                                | %1Ru                                             | %15Ni | %1Ru-<br>%5Ni | %1Ru-<br>%10Ni | %1Ru-<br>%15Ni |
| CeO <sub>2</sub>               | 90,5                                             | 73    | 100           | 102            | 88             |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 58,2                                             | 75,8  | 64,9          | 67,5           | 76             |
| RuO <sub>2</sub>               | 129,5                                            | -     | 211           | 114            | 193            |
| NiO <sub>2</sub>               | -                                                | 55,1  | 51,4          | 52,2           | 60,4           |

Yukarıda verilen Çizelge 4.1.'e bakıldığında katalizördeki NiO<sub>2</sub> miktarı arttıkça Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristal boyutunun büyümekte olduğu görülmektedir. NiO<sub>2</sub>'nin kristal boyutlarının ise büyük bir değişiklik göstermediği görülmektedir.

#### 4.1.2. Çok noktalı BET yüzey alanı ve mikro-mezo gözenek boyut dağılımı ölçümü

ODTÜ Merkez Laboratuvarı, Yüzey Gözenek ve Karakterizasyon Bölümü'nde gerçekleştirilen çok noktalı BET alanı ve mikro-mezo gözenek boyut dağılımı ölçümleri bu bölümde verilmektedir.

Ticari destek madde  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'nın bazı fiziksel özellikleri Çizelge 4.2.'de verilmektedir. Hazırlanan katalizörlerin yüzey alanı verileri Çizelge 4.3.'te, gözenek hacmi verileri Çizelge 4.4.'te ve gözenek boyutu verileri Çizelge 4.5.'te verilmiştir. Kullanılan  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mezo gözenekli bir malzemedir. Aşağıda verilen BET analizi sonuçları ile  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> özellikleri karşılaştırıldığında metal yüklemeleri yapıldıktan sonra katalizörlerin mezo gözenek özelliklerinin kaybolmadığı görülmektedir.

Çizelge 4.2. Destek madde ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) özellikleri

| Destek madde                             | Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> ) | Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g) | Gözenek çapı (nm) | Gözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g) |
|------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------|------------------------------------|
| $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 640                           | 200                             | 7                 | 0,6                                |

Çizelge 4.3. Yüzey alanı verileri

| Yüzey Alanı |                                       |                                     |                                                              |
|-------------|---------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Katalizör   | Katalizör durumu                      | Çok noktalı BET (m <sup>2</sup> /g) | BJH Metot toplam desorpsiyon yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g) |
| %1Ru-%5Ni   | Kullanılmamış                         | 112,10                              | 183,80                                                       |
| %1Ru-%10Ni  | Kullanılmamış                         | 126,40                              | 187,20                                                       |
| %1Ru-%15Ni  | Kullanılmamış                         | 89,38                               | 114,50                                                       |
| %1Ru        | Kullanılmamış                         | 122,90                              | 157,40                                                       |
| %5Ni        | Kullanılmamış                         | 103,80                              | 135,40                                                       |
| %1Ru-%15Ni  | Kullanılmış (H <sub>2</sub> O/C:3.89) | 75,55                               | 88,46                                                        |
| %1Ru-%15Ni  | Kullanılmış (H <sub>2</sub> O/C:5.84) | 77,87                               | 101,70                                                       |

Yukarıda verilen Çizelge 4.3.'e bakıldığında metal yüklemeler yapılmasına rağmen katalizörlerin yüzey alanlarının çok fazla etkilenmediği görülmektedir. Kullanılmış katalizörlerde görülen daha düşük yüzey alanı katalizörlerin karbonlaşmasıyla gözeneklerin tıkanmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.4. Gözenek hacmi verileri

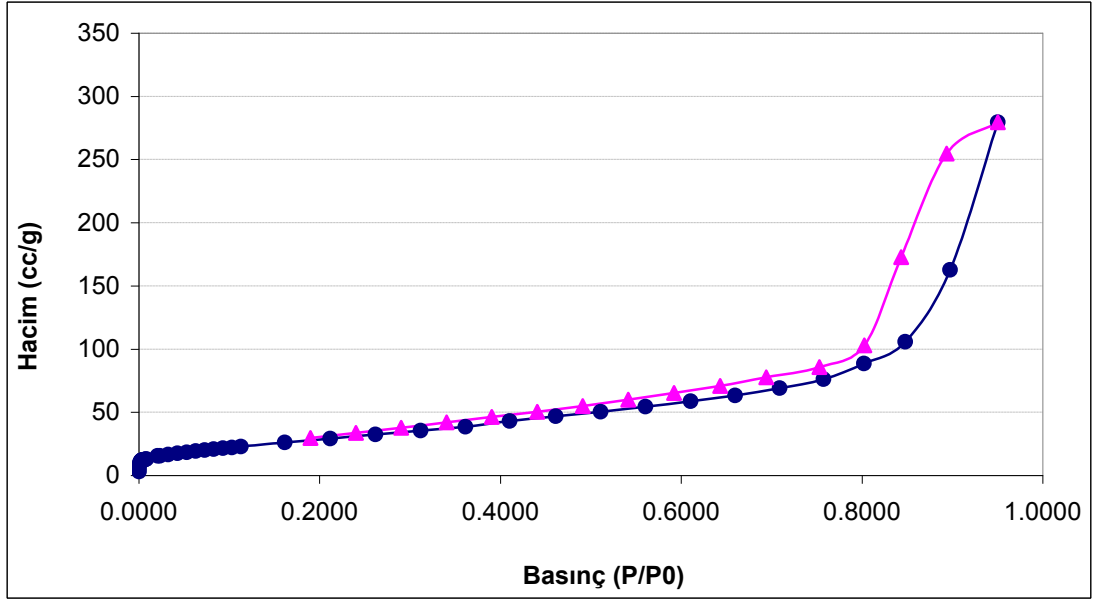
| Gözenek Hacmi |                                          |                                                            |                                                            |
|---------------|------------------------------------------|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Katalizör     | Katalizör durumu                         | BJH Metot toplam<br>adsorpsiyon<br>gözenek hacmi<br>(cc/g) | BJH Metot toplam<br>desorpsiyon<br>gözenek hacmi<br>(cc/g) |
| %1Ru-%5Ni     | Kullanılmamış                            | 0,50                                                       | 0,46                                                       |
| %1Ru-%10Ni    | Kullanılmamış                            | 0,49                                                       | 0,43                                                       |
| %1Ru-%15Ni    | Kullanılmamış                            | 0,42                                                       | 0,36                                                       |
| %1Ru          | Kullanılmamış                            | 0,56                                                       | 0,48                                                       |
| %5Ni          | Kullanılmamış                            | 0,49                                                       | 0,40                                                       |
| %1Ru-%15Ni    | Kullanılmış<br>(H <sub>2</sub> O/C:3.89) | 0,41                                                       | 0,34                                                       |
| %1Ru-%15Ni    | Kullanılmış<br>(H <sub>2</sub> O/C:5.84) | 0,41                                                       | 0,34                                                       |

Çizelge 4.5. Gözenek boyutu verileri

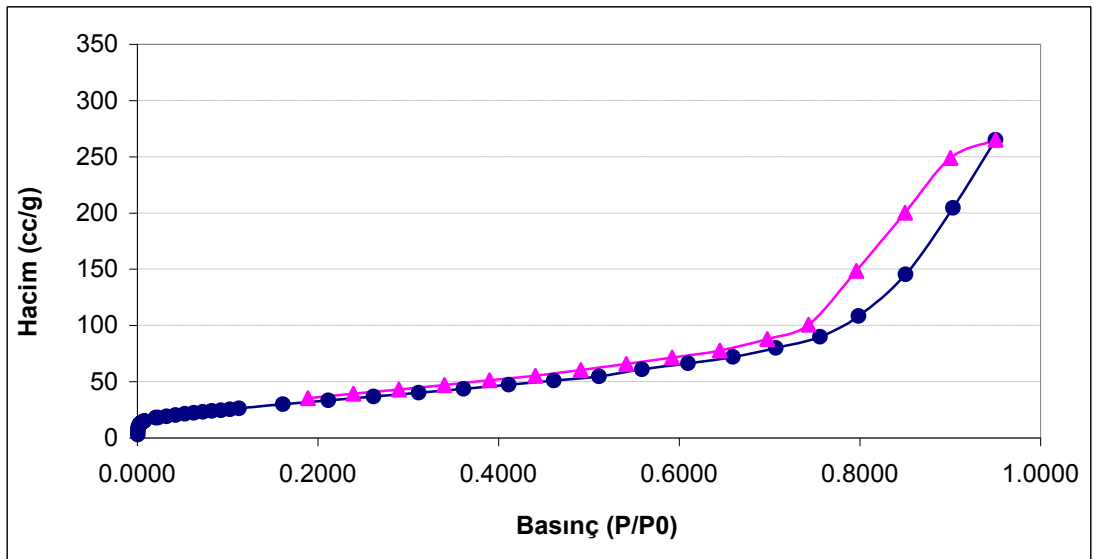
| Gözenek Boyutu |                                          |                                               |                                               |
|----------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Katalizör      | Katalizör durumu                         | BJH Metot toplam adsorpsiyon gözenek çapı (Å) | BJH Metot toplam desorpsiyon gözenek çapı (Å) |
| %1Ru-%5Ni      | Kullanılmamış                            | 6,41                                          | 121,50                                        |
| %1Ru-%10Ni     | Kullanılmamış                            | 6,77                                          | 93,70                                         |
| %1Ru-%15Ni     | Kullanılmamış                            | 6,22                                          | 96,77                                         |
| %1Ru           | Kullanılmamış                            | 6,39                                          | 125,70                                        |
| %5Ni           | Kullanılmamış                            | 6,64                                          | 96,73                                         |
| %1Ru-%15Ni     | Kullanılmış<br>(H <sub>2</sub> O/C:3.89) | 6,59                                          | 125,00                                        |
| %1Ru-%15Ni     | Kullanılmış<br>(H <sub>2</sub> O/C:5.84) | 6,92                                          | 123,60                                        |

Yukarıda verilen Çizelge 4.4. ve Çizelge 4.5.'e bakıldığında katalizörlerin mezo gözenekli oldukları görülmektedir. Kerosenin uzun karbon zincirine sahip bir yakıt olmasından dolayı katalizörlerin mezo gözenekli olması kerosenin buhar reformunda istenen bir parametredir.

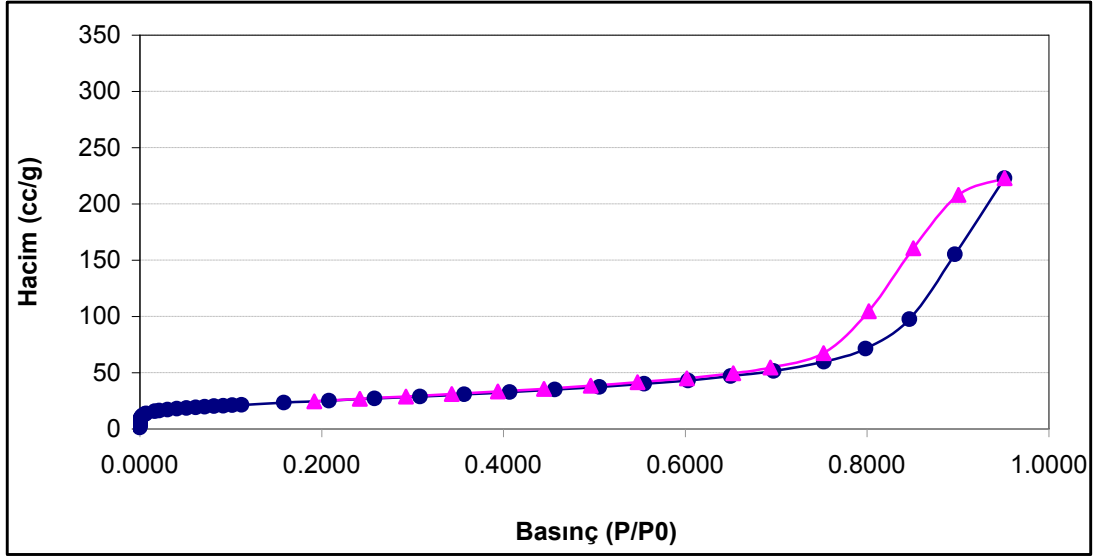
Katalizörlerin BET yüzey alanı ölçümleri, izoterm grafikleri aşağıda verilmektedir. Grafiklerin Tip 4 izoterm grafikleri ile uyum gösterdiği ve katalizörlerin mezo gözenekli oldukları görülmektedir.



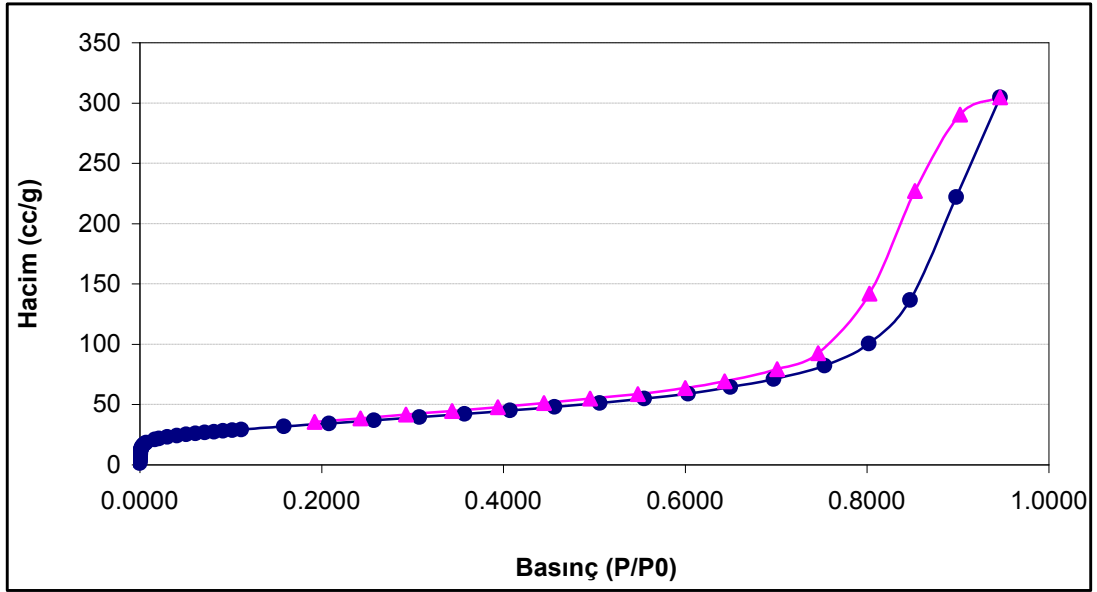
Şekil 4.6. 1Ru-%5Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılmamış katalizörün BET izoterm grafiği



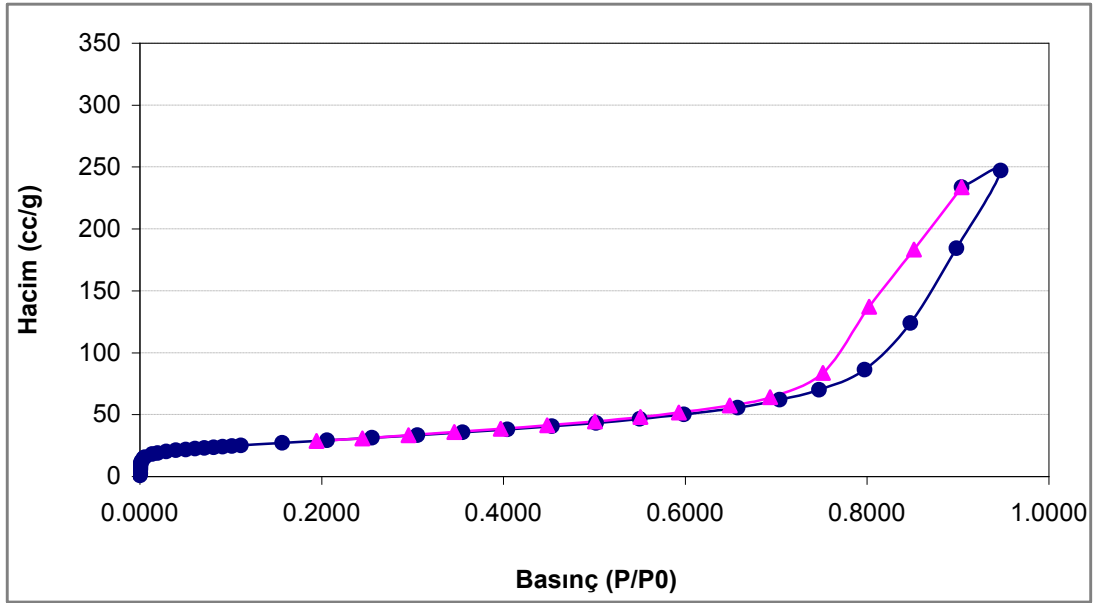
Şekil 4.7. %1Ru-%10Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılmamış katalizörün BET izoterm grafiği



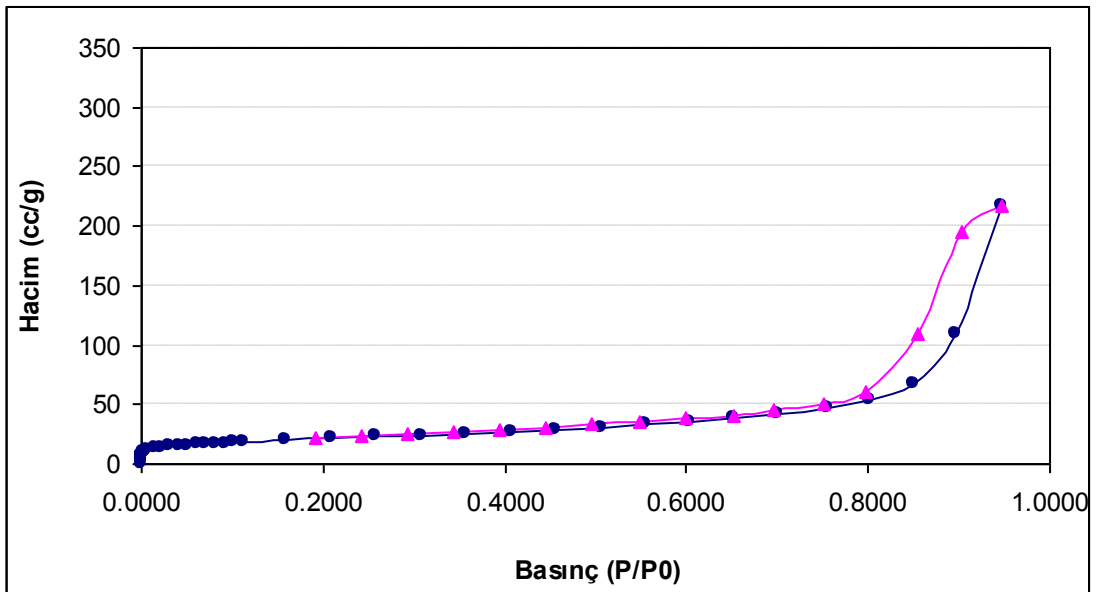
Şekil 4.8. %1Ru-%15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılmamış katalizörün BET izoterm grafiği



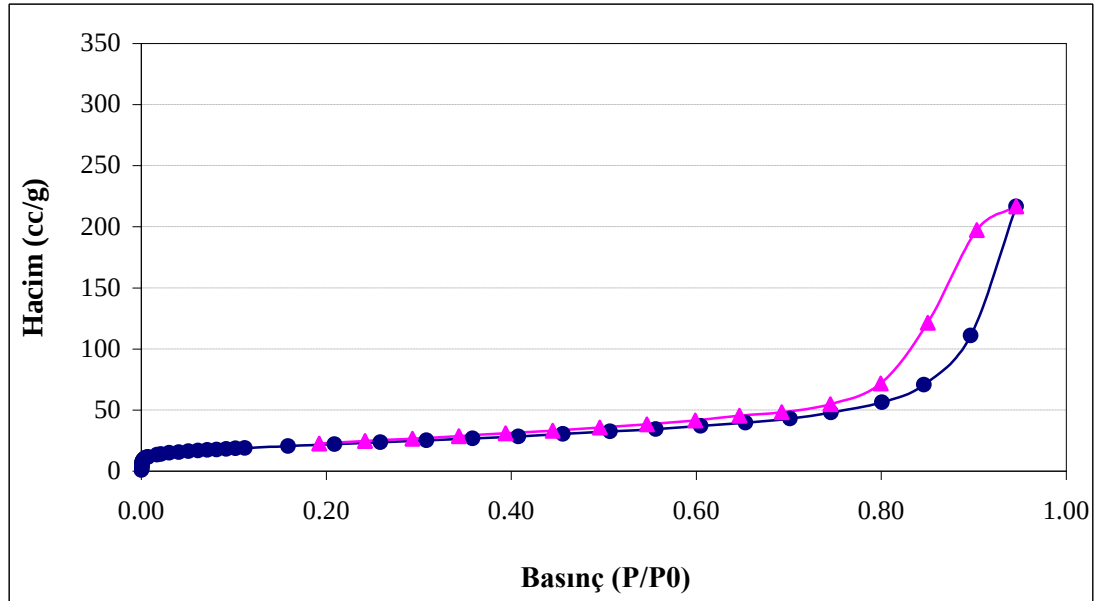
Şekil 4.9. %1Ru/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılmamış katalizörün BET izoterm grafiği



Şekil 4.10. %15 Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılmamış katalizörün BET izoterm grafiği



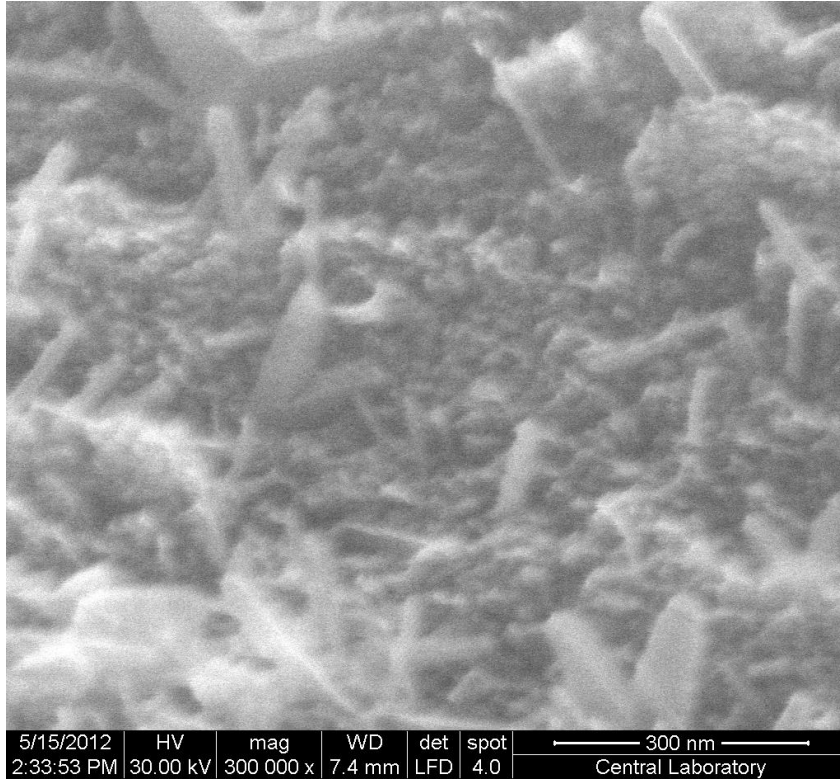
Şekil 4.11. H<sub>2</sub>O/C: 3,99 oranında denenmiş %1Ru-%15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün BET izoterm grafiği



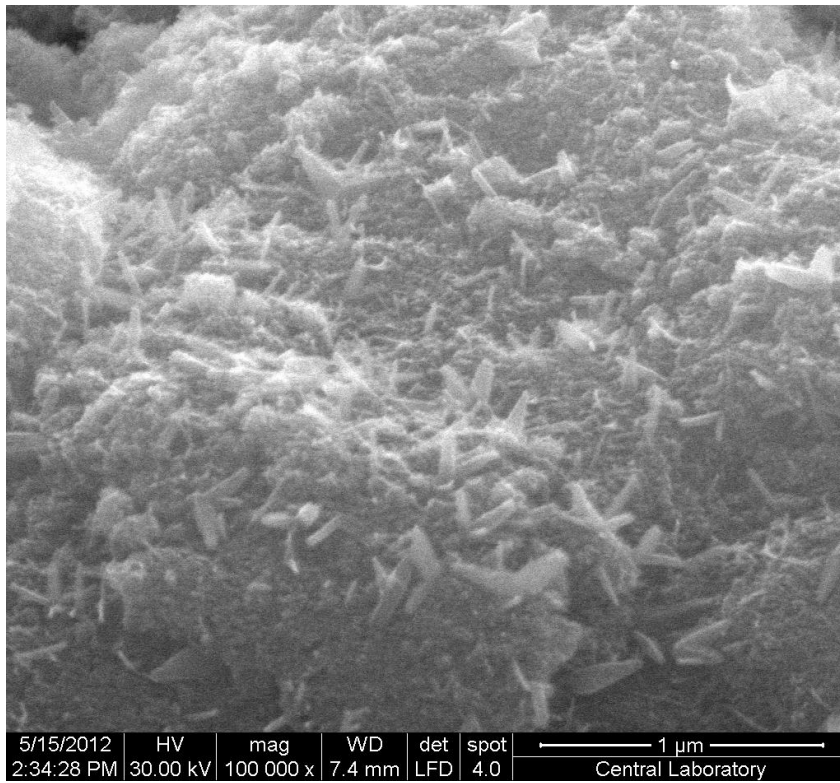
Şekil 4.12.  $H_2O/C$ : 5,84 oranında denenmiş %1Ru-%15Ni/ $CeO_2-Al_2O_3$  katalizörünün BET izoterm grafiği

#### 4.1.3. SEM analizi

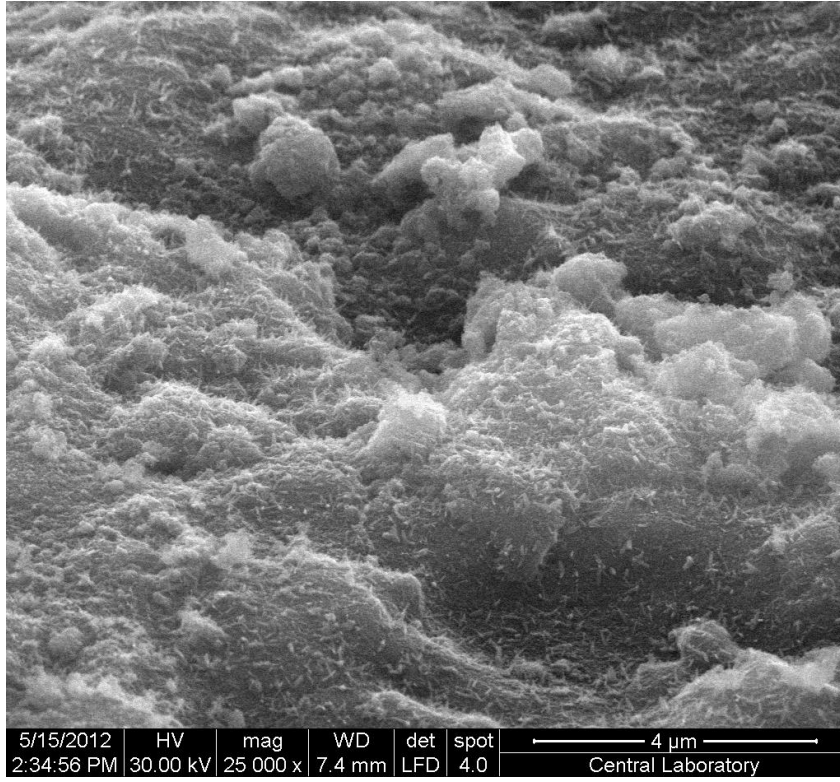
Hazırlanan katalizörlerin morfolojik yapısının incelenmesi amacıyla yapılan SEM analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Merkez Laboratuvarı'nda "QUANTA 400F Field Emission SEM" yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. Aşağıda %1Ru içeren ve %15 Ni içeren tek metalli katalizörlerin 300 nm, 1  $\mu m$  ve 4  $\mu m$  boyutlarında çekilmiş SEM görüntüleri bulunmaktadır. Diğer katalizörlere ait SEM görüntüleri EK-3'te verilmektedir.



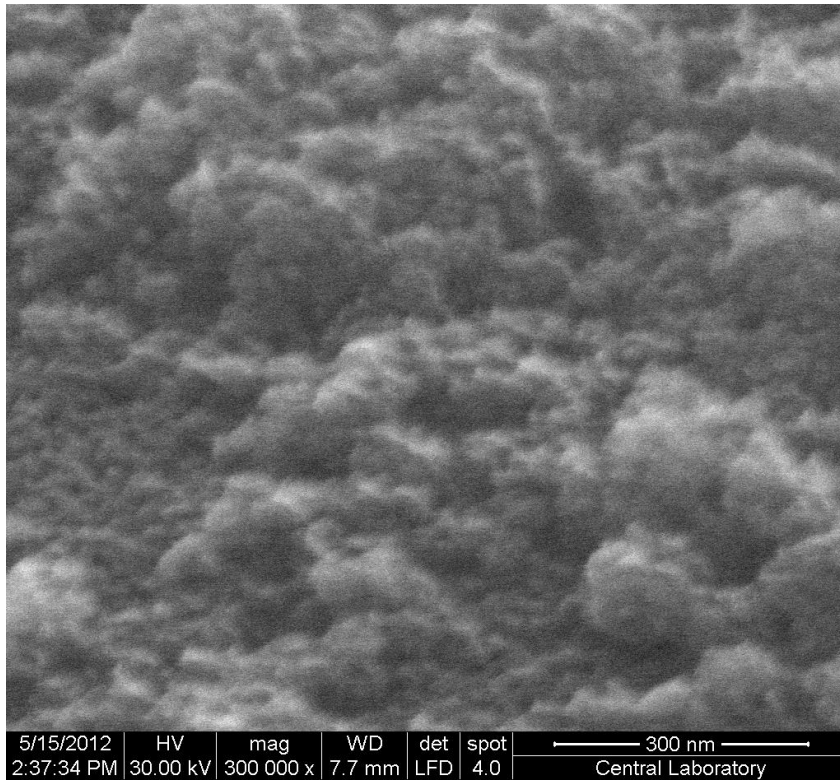
Resim 4.1. %1Ru/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün 300 nm boyutundaki SEM görüntüleri



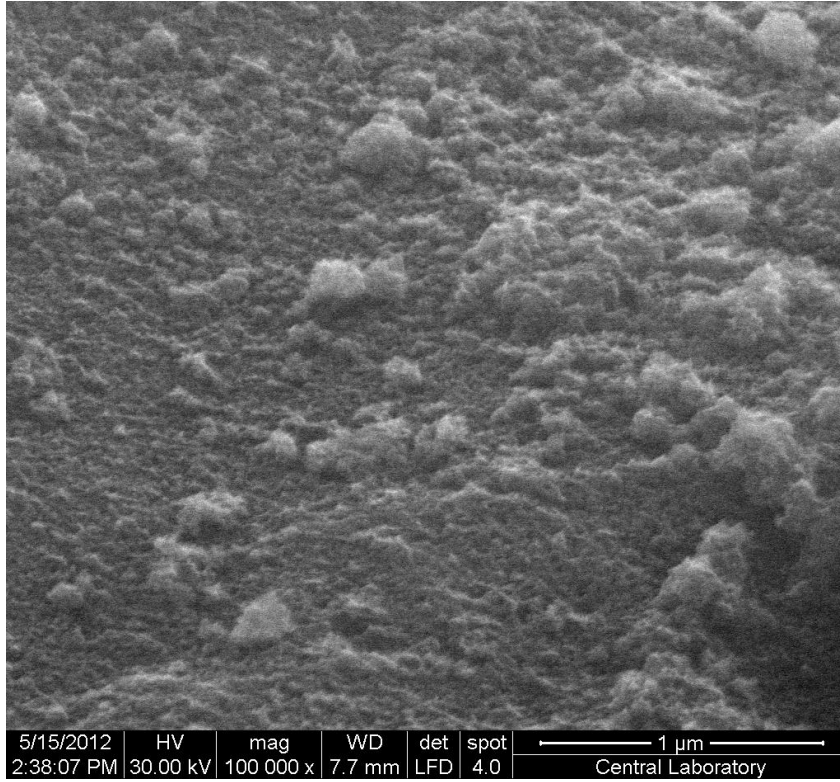
Resim 4.2. %1Ru/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün 1 μm boyutundaki SEM görüntüleri



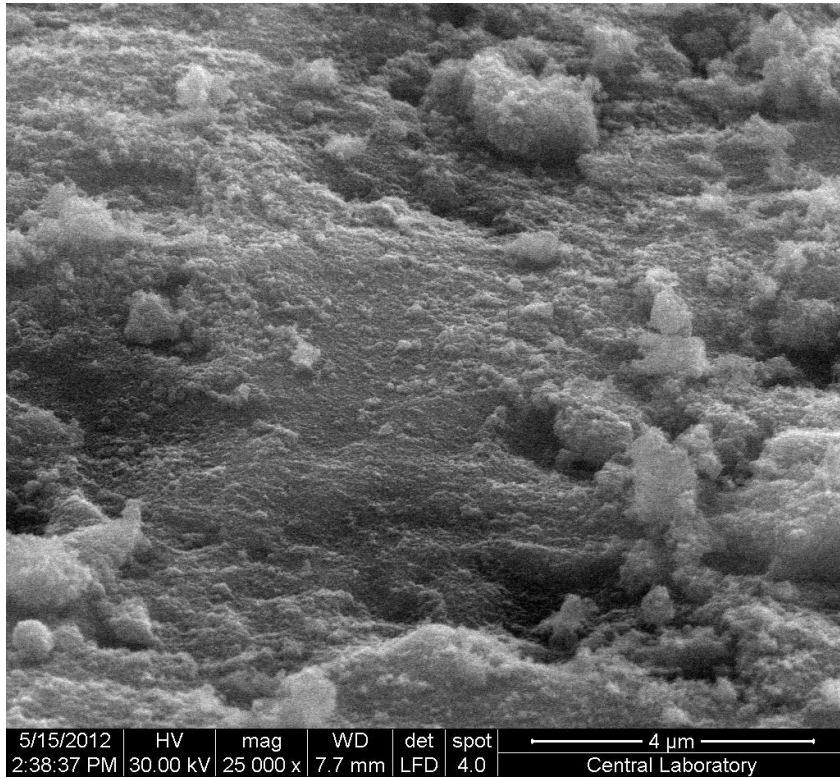
Resim 4.3. %1Ru/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün 4 μm boyutundaki SEM görüntüleri



Resim 4.4. %15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün 300 nm boyutundaki SEM görüntüleri



Resim 4.5. %15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün 1 μm boyutundaki SEM görüntüleri



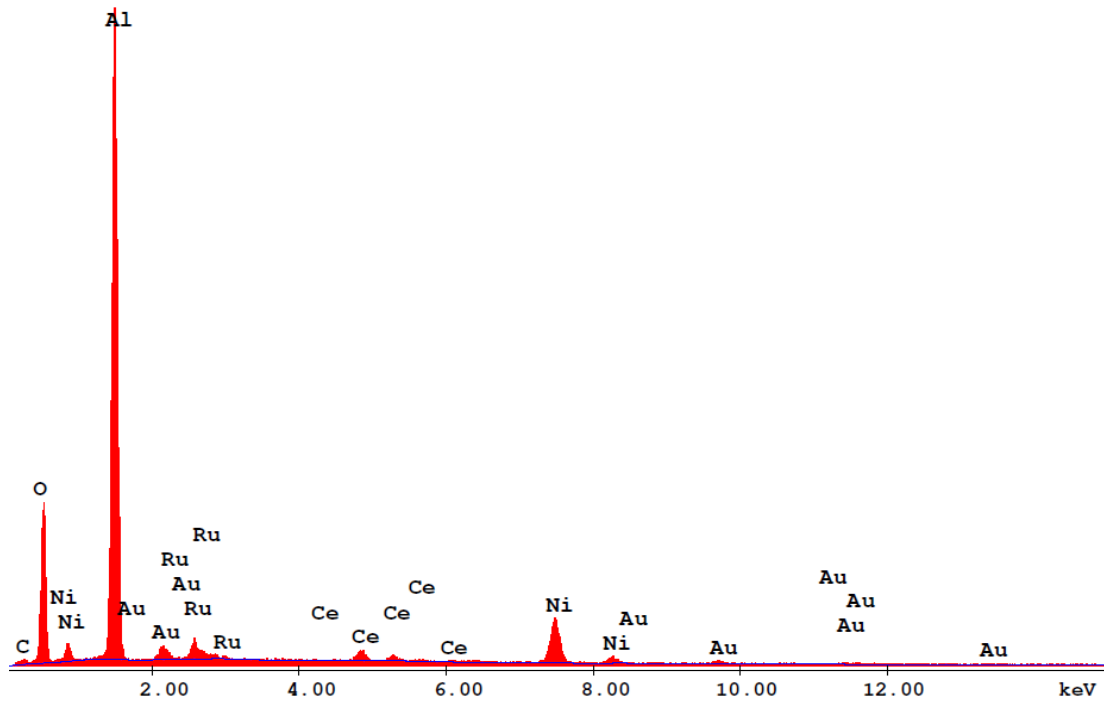
Resim 4.6. %15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün 4 μm boyutundaki SEM görüntüleri

#### 4.1.4. EDS analizi

Metallerin, destek madde içindeki dağılımının yani atomik konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla yapılan EDS analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Merkez Laboratuvarı'nda "QUANTA 400F Field Emission SEM" yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. Aşağıda katalizörler içindeki metallerin, destek madde olan  $\text{CeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  üzerindeki dağılımını gösteren EDS analiz grafikleri verilmektedir. Ayrıca katalizör içindeki metallerin konsantrasyonlarını gösteren EDS analizi sonuçları ile hazırlanan katalizörlerde beklenen konsantrasyonlar karşılaştırılmıştır.

##### %1Ru-%5Ni/ $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü

Şekil 4.13.'te verilen EDS grafiğinde %1Ru-%5Ni/ $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizöründe bulunan elementlerin dağılımları görülebilmektedir.



Şekil 4.13. %1Ru-%5Ni/ $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörünün EDS analizi grafiği

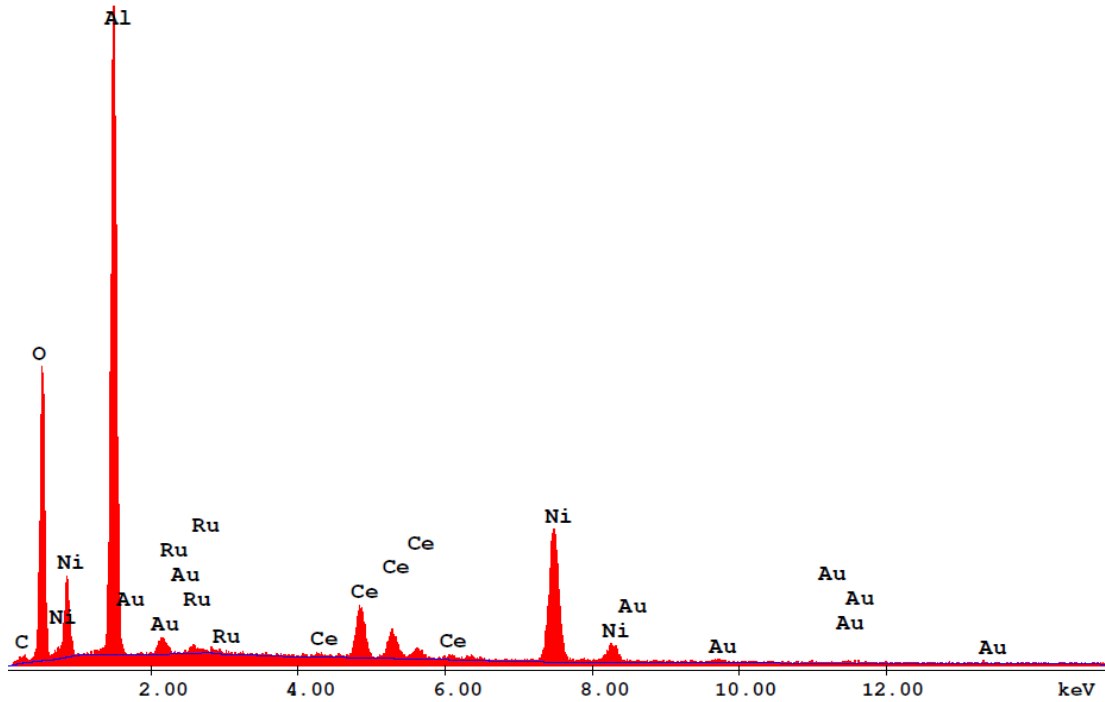
Aşağıda verilen Çizelge 4.6.'da katalizörde olması gereken Ru ve Ni metallerinin konsantrasyonları ile EDS analizi sonucu elde edilen konsantrasyonlar karşılaştırılmaktadır. Katalizör içinde beklenen Ru ve Ni metali içerikleri ile EDS sonucunda elde edilen değerler birbirinden farklıdır. Bu farklılık Nikel elementinin  $\text{NiO}_2$ , Rutenyum'un ise  $\text{RuO}_2$  halinde bulunmasından kaynaklanmaktadır.  $\text{NiO}_2$  ve  $\text{RuO}_2$  katalitik deneylere başlarken hidrojen ile yapılan indirgeme sonucunda Ni ve Ru metali haline dönüşmektedir.

Çizelge 4.6. %1Ru-%5Ni/ $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörünün EDS değerleri

| Element      |           | EDS değerleri<br>(% Ağırlık) | Katalizörde<br>olması gereken<br>miktar |
|--------------|-----------|------------------------------|-----------------------------------------|
| Aktif metal  | Ru        | 0,85                         | 1                                       |
| Aktif metal  | Ni        | 3,55                         | 5                                       |
| Destek madde | Al, O, Ce | 95,60                        | 94                                      |
| Toplam       |           | 100                          | 100                                     |

#### %1Ru-%10Ni/ $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü

Şekil 4.14.'te verilen EDS grafiğinde, %1Ru-%10Ni/ $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizöründe bulunan elementlerin dağılımı görülebilmektedir.



Şekil 4.14. %1Ru-%10Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün EDS görüntüleri

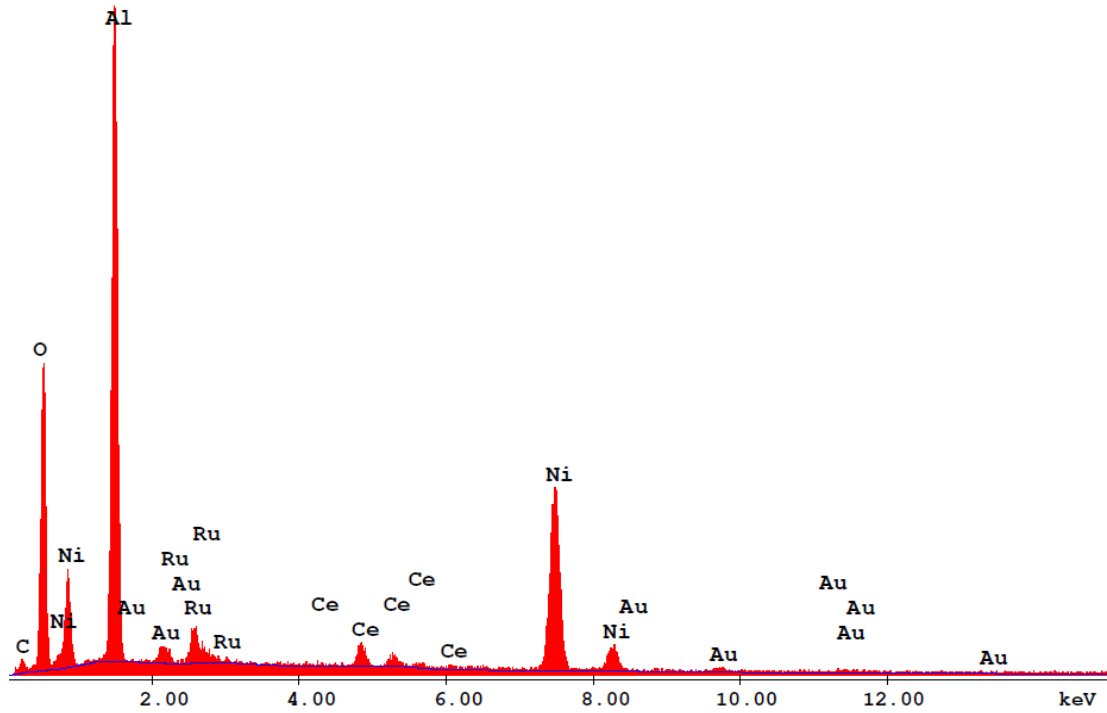
Aşağıda verilen Çizelge 4.7.'de katalizörde olması gereken Ru ve Ni metallerinin konsantrasyonları ile EDS analizi sonucu elde edilen konsantrasyonlar, karşılaştırılmaktadır. Görüldüğü gibi katalizör içinde beklenen Ru ve Ni metali içerikleri ile EDS sonucunda elde edilen değerler birbirinden farklıdır. Bu farklılık Nikel elementinin NiO<sub>2</sub>, Rutenyum'un ise RuO<sub>2</sub> halinde bulunmasından kaynaklanmaktadır. NiO<sub>2</sub> ve RuO<sub>2</sub> katalitik deneylere başlarken hidrojen ile yapılan indirgeme sonucunda Ni ve Ru metali haline dönüşmektedir.

Çizelge 4.6. %1Ru-%10Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün EDS değerleri

| Element      |           | EDS değerleri<br>(% Ağırlık) | Katalizörde<br>olması gereken<br>miktar |
|--------------|-----------|------------------------------|-----------------------------------------|
| Aktif metal  | Ru        | 0,23                         | 1                                       |
| Aktif metal  | Ni        | 7,1                          | 10                                      |
| Destek madde | Al, O, Ce | 92,7                         | 89                                      |
| Toplam       |           | 100                          | 100                                     |

%1Ru-%15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü

Şekil 4.15.'te verilen EDS grafiğinde %1Ru-%15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizöründe bulunan elementlerin dağılımı görülebilmektedir.



Şekil 4.15. %1Ru-%15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün EDS görüntüleri

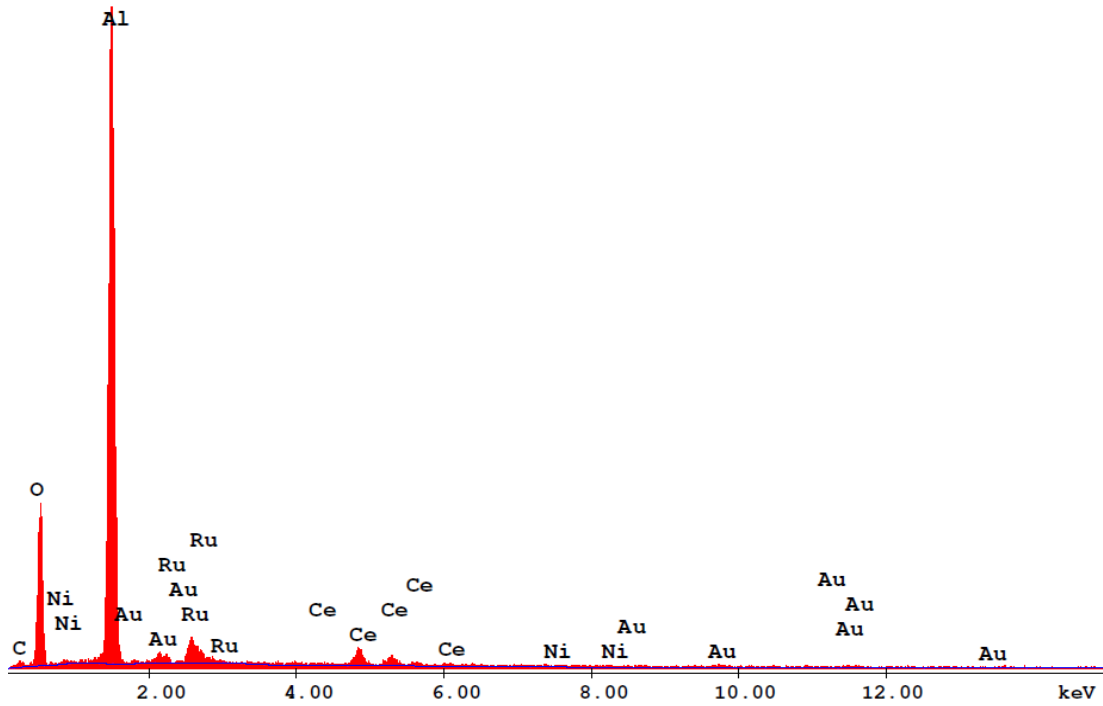
Aşağıda verilen Çizelge 4.7.'de katalizörde olması gereken Ru ve Ni metallerinin konsantrasyonları ile EDS analizi sonucu elde edilen konsantrasyonlar karşılaştırılmaktadır. Çizelge 4.7.'de görüldüğü gibi katalizör içinde beklenen Ni metali içerikleri ile EDS sonucunda elde edilen değerler birbirinden farklıdır. Bu farklılık Nikel elementinin NiO<sub>2</sub> halinde bulunmasından kaynaklanmaktadır. NiO<sub>2</sub> katalitik deneylere başlarken hidrojen ile yapılan indirgeme sonucunda Ni metali haline dönüşmektedir.

Çizelge 4.7. %1Ru-%15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün EDS değerleri

| Element      |           | EDS değerleri<br>(% Ağırlık) | Katalizörde<br>olması gereken<br>miktar |
|--------------|-----------|------------------------------|-----------------------------------------|
| Aktif metal  | Ru        | 0,99                         | 1                                       |
| Aktif metal  | Ni        | 8,80                         | 15                                      |
| Destek madde | Al, O, Ce | 90,20                        | 84                                      |
| Toplam       |           | 100                          | 100                                     |

%1Ru/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü

Şekil 4.16.'da verilen EDS grafiğinde %1Ru/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizöründe bulunan elementlerin dağılımı görülebilmektedir.



Şekil 4.16. %1Ru/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün EDS görüntüleri

Aşağıda verilen Çizelge 4.9.'da katalizörde olması gereken Ru metalinin konsantrasyonu ile EDS analizi sonucu elde edilen değer karşılaştırılmaktadır.

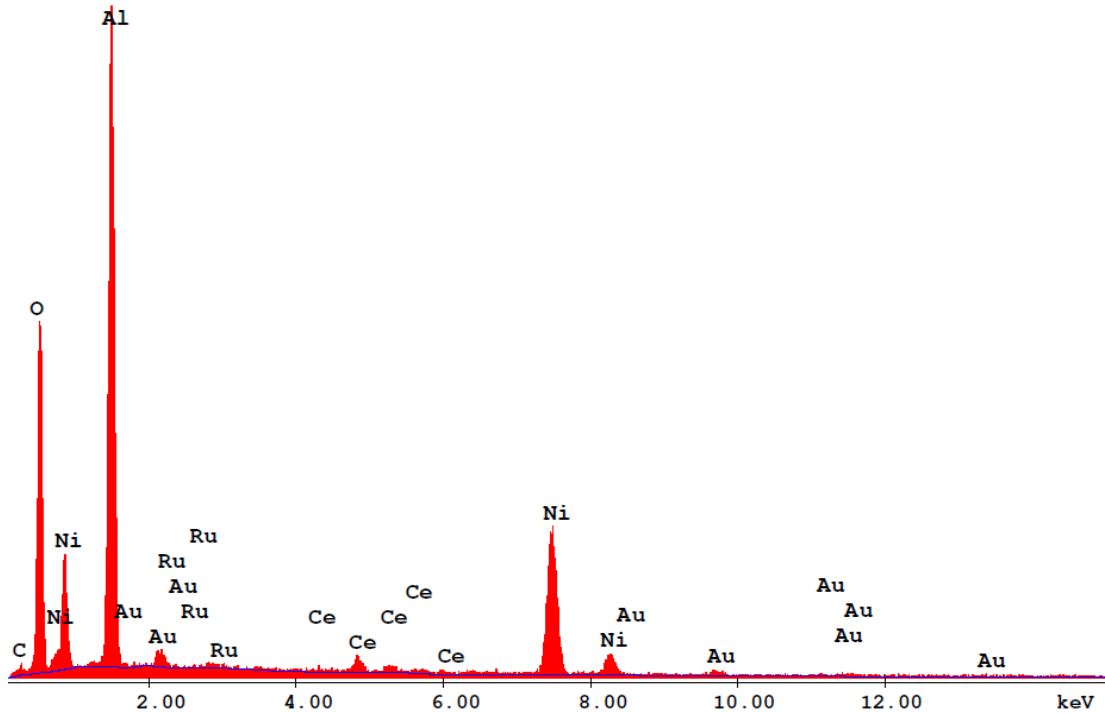
Çizelge 4.9.'a bakıldığında katalizör içinde beklendiği gibi Ni metali bulunmamaktadır. Beklenen Ru metali içeriği ile EDS sonucunda elde edilen değerler birbirinden farklıdır. Bu farklılık Rutenyum elementinin  $\text{RuO}_2$  halinde bulunmasından kaynaklanmaktadır.  $\text{RuO}_2$ , katalitik deneylere başlarken hidrojen ile yapılan indirgeme sonucunda Ru metali haline dönüşmektedir.

Çizelge 4.8. %1Ru/ $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörünün EDS değerleri

| Element      |           | EDS değerleri<br>(% Ağırlık) | Katalizörde<br>olması gereken<br>miktar |
|--------------|-----------|------------------------------|-----------------------------------------|
| Aktif metal  | Ru        | 1,22                         | 1                                       |
| Aktif metal  | Ni        | 0                            | 0                                       |
| Destek madde | Al, O, Ce | 98,78                        | 99                                      |
| Toplam       |           | 100                          | 100                                     |

#### %15Ni/ $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü

Şekil 4.17.'de verilen EDS grafiğinde %15Ni/ $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizöründe bulunan elementlerin dağılımı görülebilmektedir.



Şekil 4.17. %15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün EDS görüntüleri

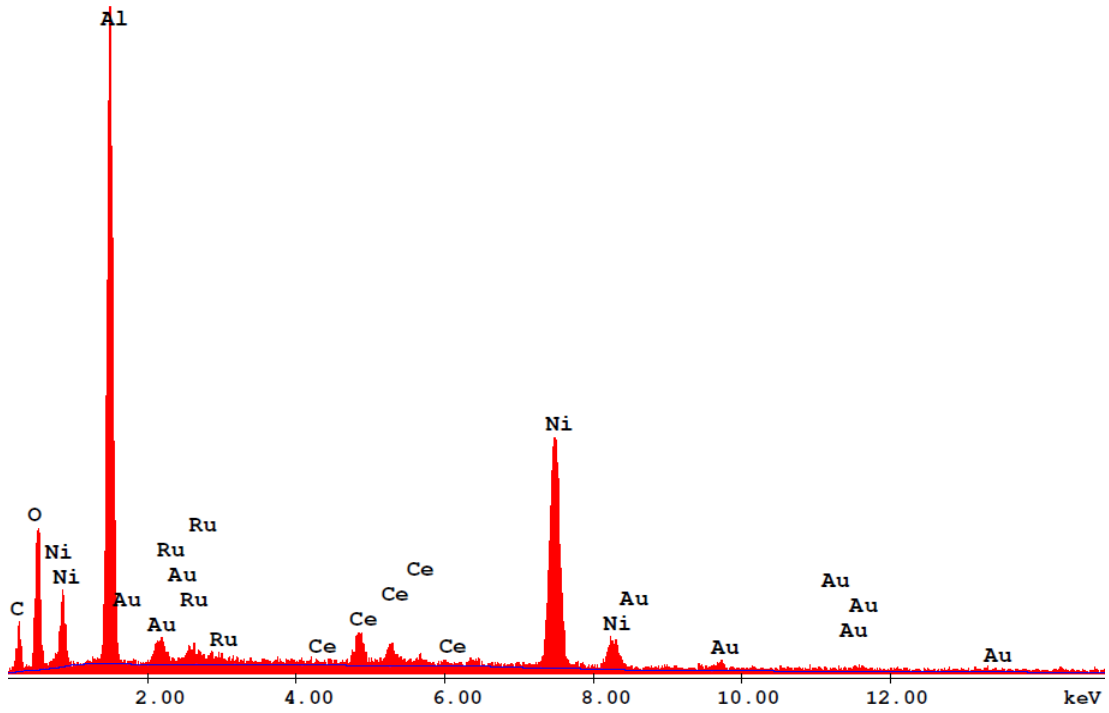
Aşağıda verilen Çizelge 4.10.'da katalizörde olması gereken Ni metalinin konsantrasyonu ile EDS analizi sonucu elde edilen değer karşılaştırılmaktadır. Çizelge 4.10.'a bakıldığında katalizör içinde beklendiği gibi Ru metali bulunmamaktadır. Beklenen Ni metali içeriği ile EDS sonucunda elde edilen değerler birbirinden farklıdır. Bu farklılık Nikel elementinin NiO<sub>2</sub> halinde bulunmasından kaynaklanmaktadır. NiO<sub>2</sub>, katalitik deneylere başlarken hidrojen ile yapılan indirgeme sonucunda Ru metali haline dönüşmektedir.

Çizelge 4.9. %15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün EDS değerleri

| Element      |           | EDS değerleri<br>(% Ağırlık) | Katalizörde<br>olması gereken<br>miktar |
|--------------|-----------|------------------------------|-----------------------------------------|
| Aktif metal  | Ru        | 0                            | 0                                       |
| Aktif metal  | Ni        | 7,06                         | 15                                      |
| Destek madde | Al, O, Ce | 92,93                        | 85                                      |
| Toplam       |           | 100                          | 100                                     |

H<sub>2</sub>O/C: 3,89 oranında kullanılmış %1Ru-%15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü

Şekil 4.18.'de verilen EDS grafiğinde, H<sub>2</sub>O/C: 3,89 oranında katalitik deneyleri yapılmış olan %1Ru-%15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizöründe bulunan elementlerin dağılımı görülebilmektedir.



Şekil 4.18. H<sub>2</sub>O/C: 3,89 oranında kullanılmış %1Ru-%15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün EDS görüntüleri

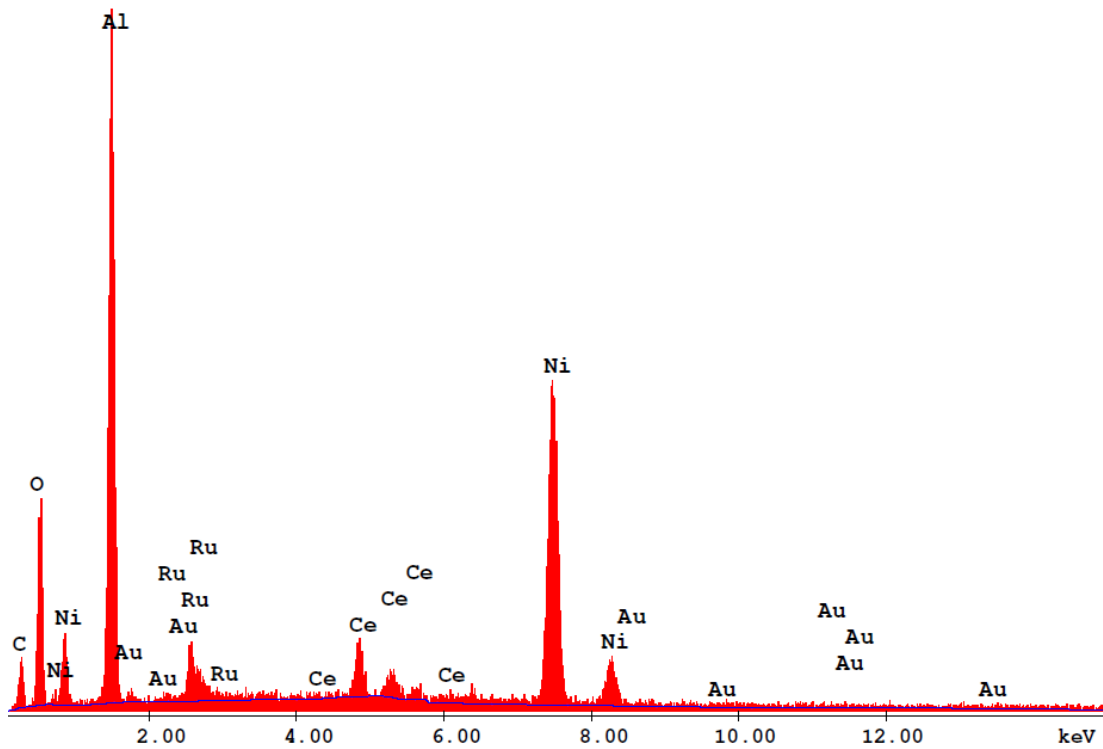
Aşağıda verilen Çizelge 4.11.'de %1Ru-%15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılmış katalizörde olması gereken Ru ve Ni metallerinin konsantrasyonları ile EDS analizi sonucu elde edilen konsantrasyonlar karşılaştırılmaktadır. Bu katalizörün katalitik deneylerinden önce hidrojen ile indirgemesi yapılmıştır böylece NiO<sub>2</sub>, Ni meteline indirgenmiştir. Bu nedenle Çizelge 4.11.'de görüldüğü gibi katalizör içinde olması beklenen Ni metali içeriği ile EDS sonucunda elde edilen değerler birbirine oldukça yakındır.

Çizelge 4.10.  $H_2O/C$ : 3,89 oranında kullanılmış  $\%1Ru-\%15Ni/CeO_2-Al_2O_3$  katalizörünün EDS değerleri

| Element      |           | EDS değerleri<br>(% Ağırlık) | Katalizörde<br>olması gereken<br>miktar |
|--------------|-----------|------------------------------|-----------------------------------------|
| Aktif metal  | Ru        | 0,59                         | 1                                       |
| Aktif metal  | Ni        | 14,17                        | 15                                      |
| Destek madde | Al, O, Ce | 85,23                        | 84                                      |
| Toplam       |           | 100                          | 100                                     |

$H_2O/C$ : 5,84 oranında kullanılmış  $\%1Ru-\%15Ni/CeO_2-Al_2O_3$  katalizörü

Şekil 4.19.'da verilen EDS grafiğinde,  $H_2O/C$ : 5,84 oranında katalitik deneyleri yapılmış olan  $\%1Ru-\%15Ni/CeO_2-Al_2O_3$  katalizöründe bulunan elementlerin dağılımı görülebilmektedir.



Şekil 4.19.  $H_2O/C$ : 5,84 oranında kullanılmış  $\%1Ru-\%15Ni/CeO_2-Al_2O_3$  katalizörünün EDS görüntüleri

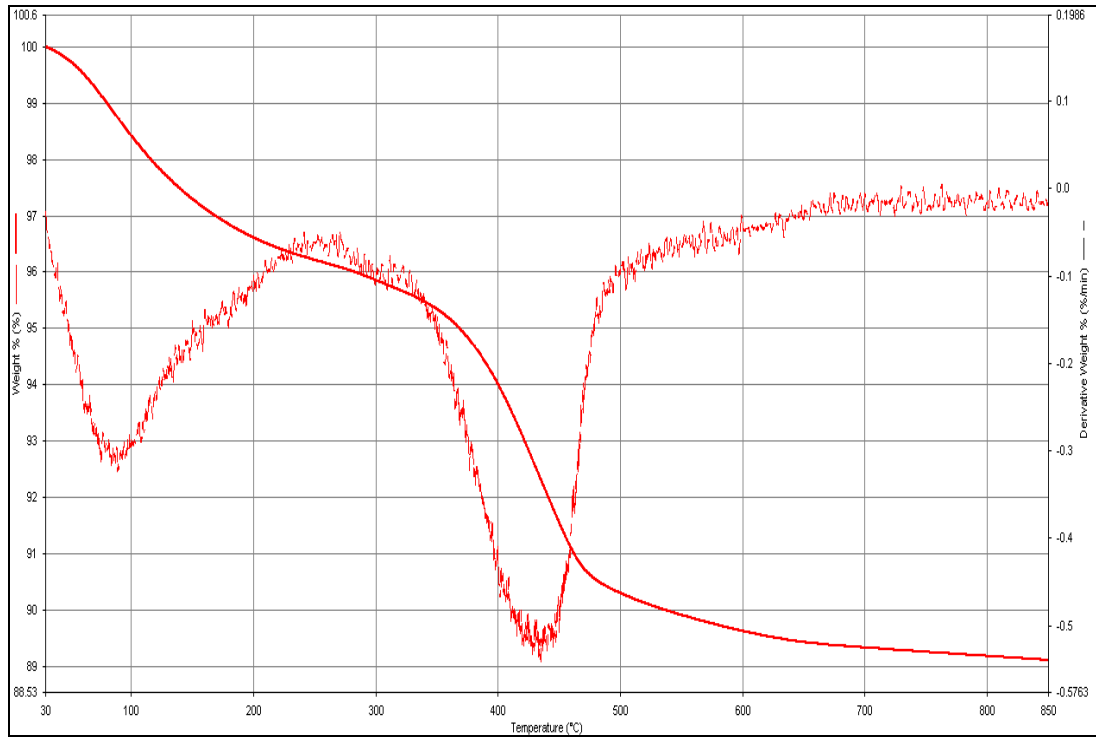
Aşağıda verilen Çizelge 4.11.'de  $H_2O/C$ : 5,84 oranında katalitik deneyleri yapılmış olan %1Ru-%15Ni/ $CeO_2-Al_2O_3$  katalizöründe olması gereken Ru ve Ni metallerinin konsantrasyonları ile EDS analizi sonucu elde edilen konsantrasyonlar karşılaştırılmaktadır. Bu katalizörün katalitik deneylerinden önce hidrojen ile indirgemesi yapılmıştır böylece  $NiO_2$ , Ni metale indirgenmiştir. Bu nedenle Çizelge 4.11.'de görüldüğü gibi katalizör içinde olması beklenen Ni metali içeriği ile EDS sonucunda elde edilen değerler birbirine yakındır.

Çizelge 4.11.  $H_2O/C$ : 5,84 oranında kullanılmış %1Ru-%15Ni/ $CeO_2-Al_2O_3$  katalizörünün EDS değerleri ile karşılaştırılması

| Element      |           | EDS değerleri<br>(% Ağırlık) | Katalizörde<br>olması gereken<br>miktar |
|--------------|-----------|------------------------------|-----------------------------------------|
| Aktif metal  | Ru        | 1,44                         | 1                                       |
| Aktif metal  | Ni        | 15,08                        | 15                                      |
| Destek madde | Al, O, Ce | 83,48                        | 84                                      |
| Toplam       |           | 100                          | 100                                     |

#### 4.1.5. TGA analizleri

ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda TGA cihazı ile yapılan analizler sonucunda reaksiyon sonrası, kullanılmış katalizörler üzerindeki karbonlaşma miktarları belirlenmiştir. Analiz sırasında sıcaklık 30 °C'dan 860 °C'a kadar 10 °C/dak. hız ile arttırılmış ve bu sırada hava verilerek katalizörler üzerindeki karbon yakılmıştır. Katalizörün ağırlığındaki değişim karbonlaşma miktarını göstermektedir.

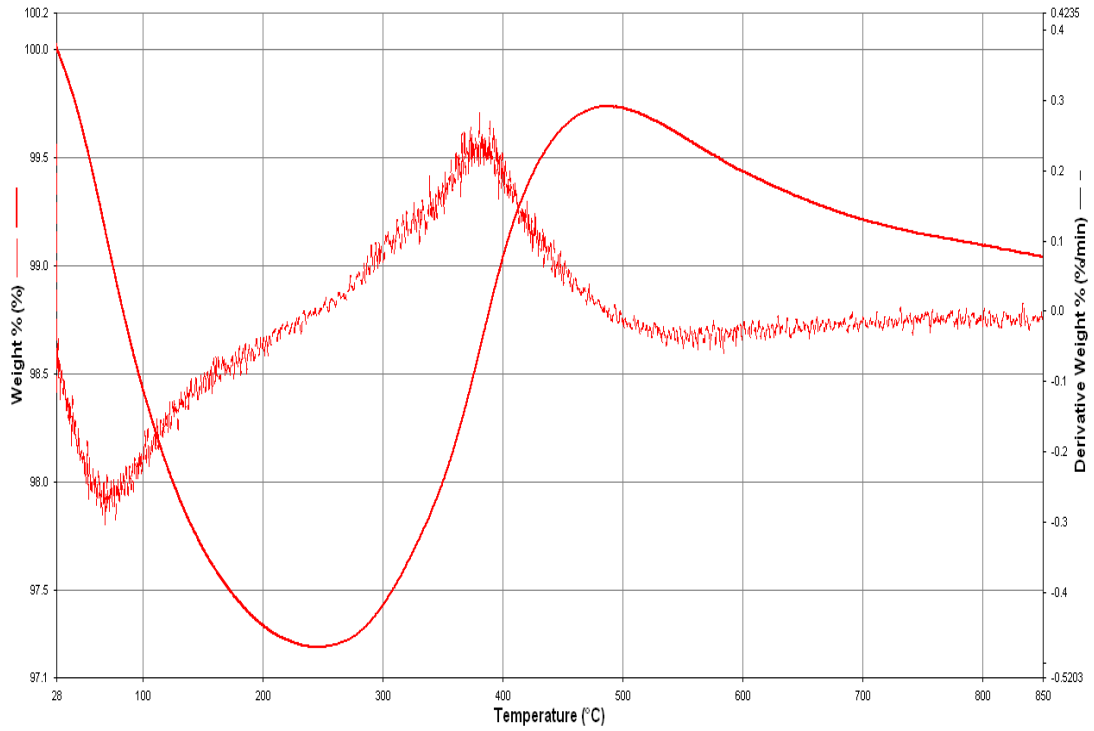


Şekil 4.20.  $H_2O/C$ : 3,89 oranında kullanılmış %1Ru/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün TGA grafiği

Şekil 4.20.'de verilen %1Ru/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün TGA analiz grafiğine bakıldığında 300 °C'a kadar katalizörün nem kaybettiği 300 °C'dan sonra ise katalizör üzerindeki karbonun hava ile yanarak uzaklaştığı gözlenmektedir. Uzaklaşan karbon miktarı hesaplandığında  $H_2O/C$ : 3,89 oranında katalitik deneyleri yapılan %1Ru/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün üzerinde ağırlıkça % 5 karbon birikmesi olduğu sonucu çıkmaktadır. Ancak hava verilerek gerçekleştirilen karbon yakımı sırasında Rutenyum'un oksitlenmesi söz konusu olabileceği için biriken karbon miktarının % 5'ten daha fazla olabileceği ihtimali göz ardı edilmemelidir.

Aşağıda verilen Şekil 4.21.'de,  $H_2O/C$ : 3,89 oranında katalitik deneyleri yapılmış %15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün TGA analizi grafiği verilmektedir. Grafik incelendiğinde 300 °C'a kadar olan nem kaybı gözlenebilmektedir ancak karbonun yanarak uzaklaştığını gösterecek olan düşüş, grafikte görülememektedir. Bunun sebebinin katalizör içerisinde bulunan Nikel'in hava ortamında oksitlenerek

katalizörün ağırlığını arttırmasıdır. Bu artış katalizör üzerinde oluşan karbonlaşma miktarını görmemizi engellemektedir.



Şekil 4.21. H<sub>2</sub>O/C: 3,89 oranında kullanılmış %15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün TGA grafiği

%1Ru-%15/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün H<sub>2</sub>O/C:5,84 ve H<sub>2</sub>O/C:3,89 oranlarında yapılan katalitik deneylerinde kullanılan katalizörlerin TGA sonuçları EK-4'te verilmektedir. Bu katalizörlerin TGA analizleri de aynı şekilde hava ile gerçekleştirilmiştir bu nedenle katalizör içindeki Nikel'in oksitlenmesinden dolayı karbonlaşma miktarı net olarak ölçülememiştir.

## 4.2. Katalitik Deneyler ve Sonuçları

### 4.2.1. Zamana bağlı gaz çıkış bileşimleri

Yapılan deneyler sonucunda elde edilen hidrojen zengin gaz karışımının içeriği gaz kromatografi cihazı ile analiz edilmiştir. Alınan sonuçlar farklı H<sub>2</sub>O/C (5,84,

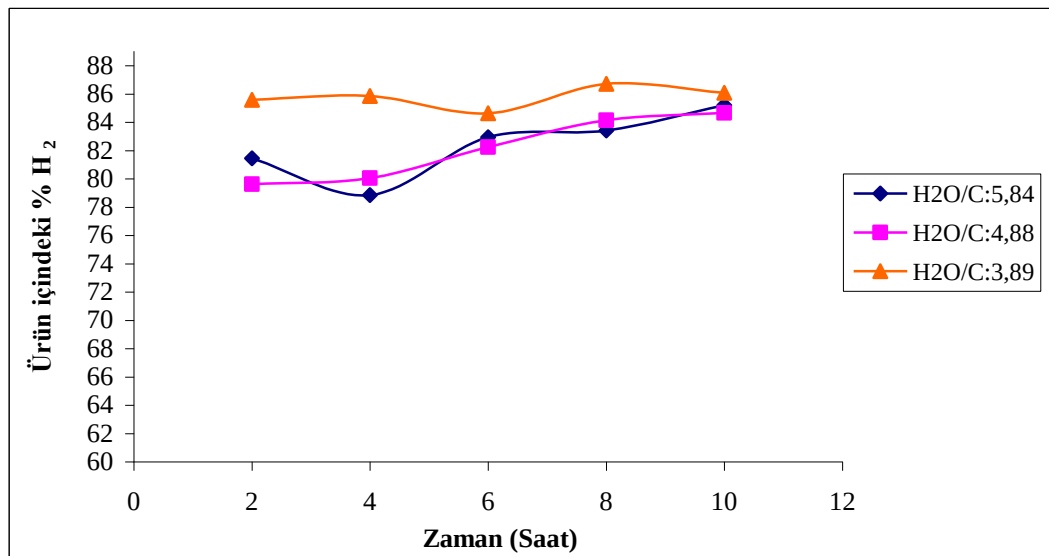
4,88, 3,89 mol/mol) oranlarının etkisini hem de farklı katalizörlerin gaz çıkış oranına etkisini görebilmek amacıyla karşılaştırmalı olarak grafikler haline getirilerek bu bölümde sunulmuştur.

#### Değişen H<sub>2</sub>O/C oranının gaz çıkış oranına etkisi

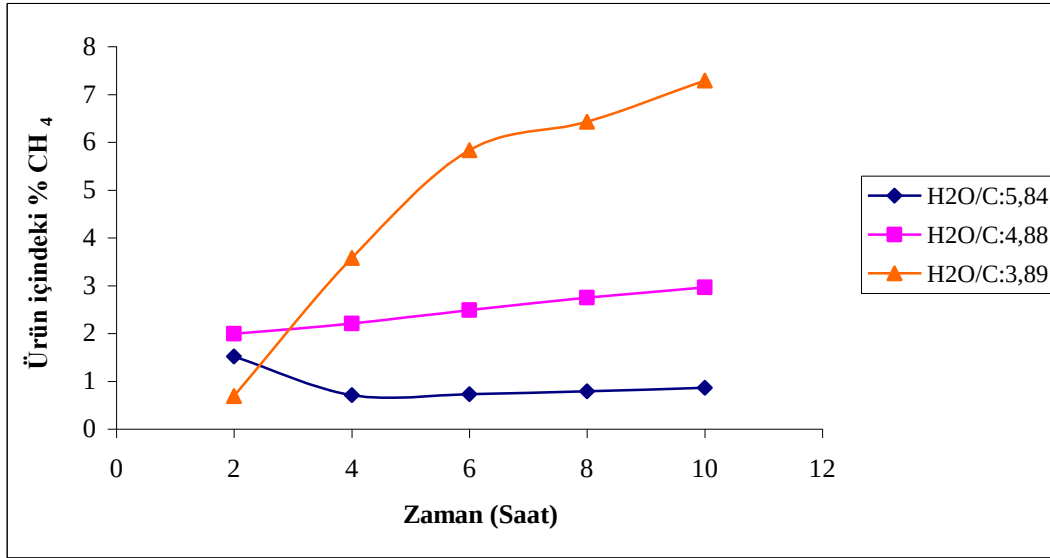
Katalizörlerin her biri H<sub>2</sub>O/C oranı değiştirilerek test edilmiştir. H<sub>2</sub>O/C oranının değiştirilmesinin reaksiyona olan etkisi gözlenmiştir. Reaksiyon için gerekenden fazla su verilmesi katalizör üzerindeki karbonlaşmayı azaltmaktadır. Bu etki çıkan gaz karışımındaki hacimsel H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO ve CO<sub>2</sub> oranları ile yorumlanmıştır.

#### *%1Ru-%5Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalizörü Gaz Çıkış Bileşimleri*

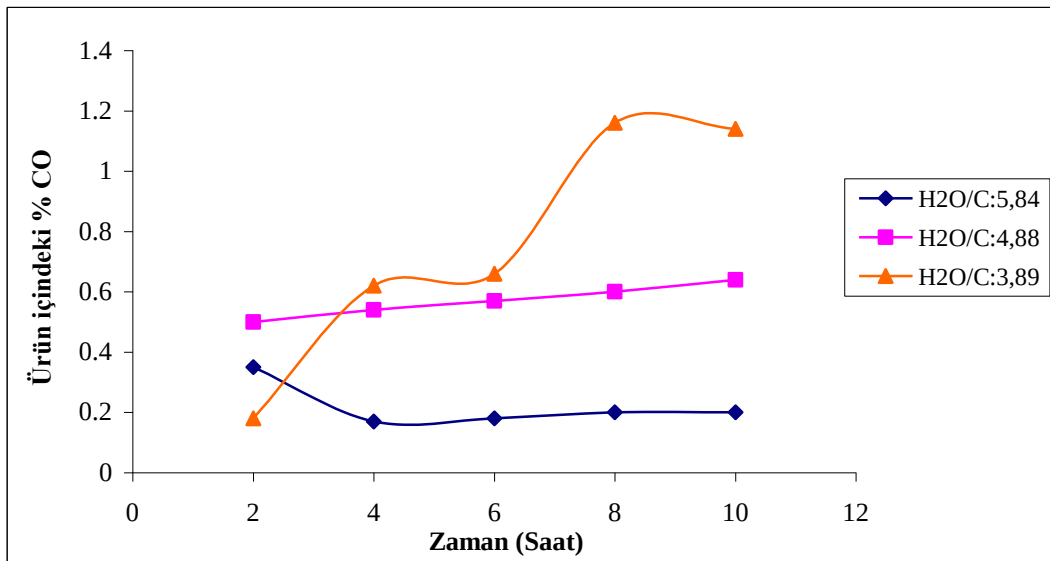
Bu bölümde, %1Ru-%5Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün farklı H<sub>2</sub>O/C oranlarında yapılan deneyleri sonucunda elde edilen çıkış gazındaki hacimsel H<sub>2</sub> derişimi Şekil 4.22., CH<sub>4</sub> derişimi Şekil 4.23., CO derişimi Şekil 4.24. ve CO<sub>2</sub> derişimi Şekil 4.25.'te karşılaştırmalı olarak verilmektedir.



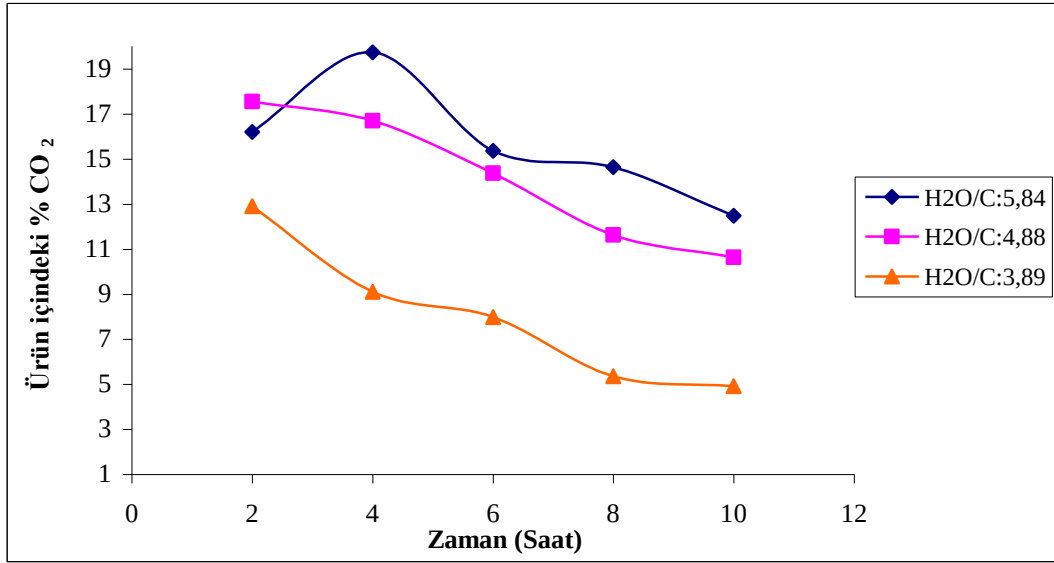
Şekil 4.22. %1Ru-%5Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H<sub>2</sub>O/C oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % H<sub>2</sub> değerlerinin zamana bağlı değişimi



Şekil 4.23. %1Ru-%5Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H<sub>2</sub>O/C oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % CH<sub>4</sub> değerlerinin zamana bağlı değişimi



Şekil 4.24. %1Ru-%5Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H<sub>2</sub>O/C oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % CO değerlerinin zamana bağlı değişimi

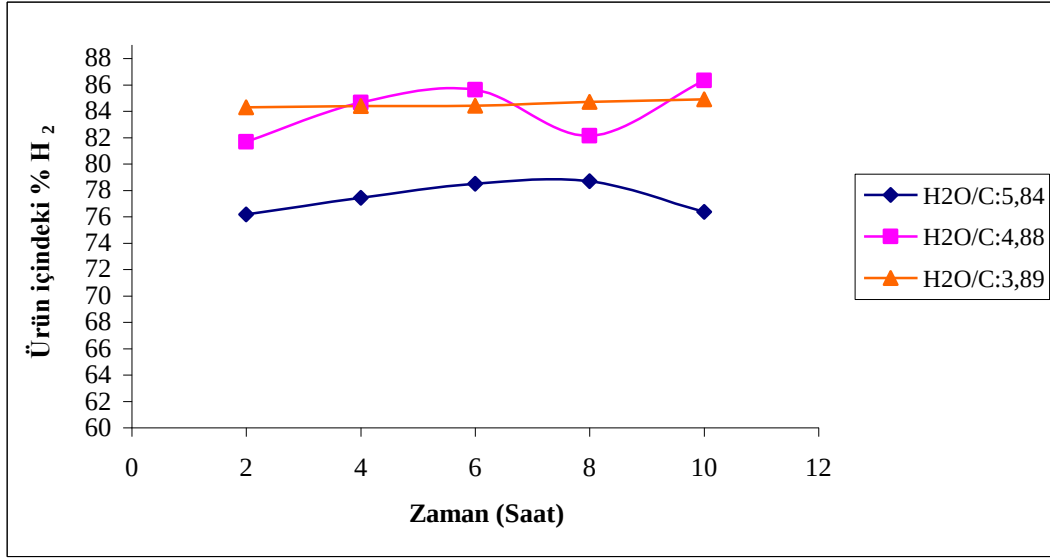


Şekil 4.25. %1Ru-%5Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H<sub>2</sub>O/C oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % CO<sub>2</sub> değerlerinin zamana bağlı değişimi

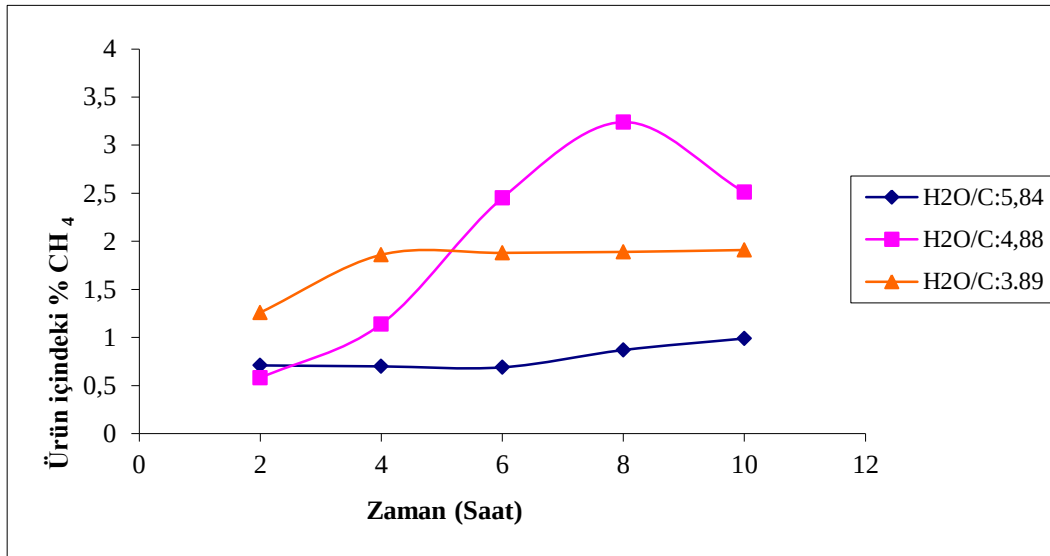
Yukarıda verilen grafiklerde görüldüğü gibi H<sub>2</sub>O/C oranı azaldıkça, % H<sub>2</sub> derişiminin yükselerek % 85'in üzerine, % CH<sub>4</sub> derişiminin ise % 7'nin üzerine çıktığı görülmektedir. Yüksek CH<sub>4</sub> derişimi H<sub>2</sub>O/C oranı azaldıkça katalizörün aktivitesinin düştüğünü göstermektedir. Bunun sebebi yetersiz H<sub>2</sub>O/C oranından dolayı yakıtın karbon (C) ve hidrojene (H<sub>2</sub>) parçalanmasıdır. Bu parçalanmadan dolayı oluşan karbon, katalizör gözeneklerini tıkararak aktivitenin düşmesine sebep olmaktadır. Bunun yanı sıra yakıtın C ve H<sub>2</sub>'ne parçalanması H<sub>2</sub> derişiminde de artışa sebep olmaktadır ancak beklenenin üstünde olan H<sub>2</sub> derişimindeki artış katalizör üzerinde karbonlaşmanın olduğunu göstermektedir.

#### %1Ru-%10Ni /CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalizörü Gaz Çıkış Bileşimleri

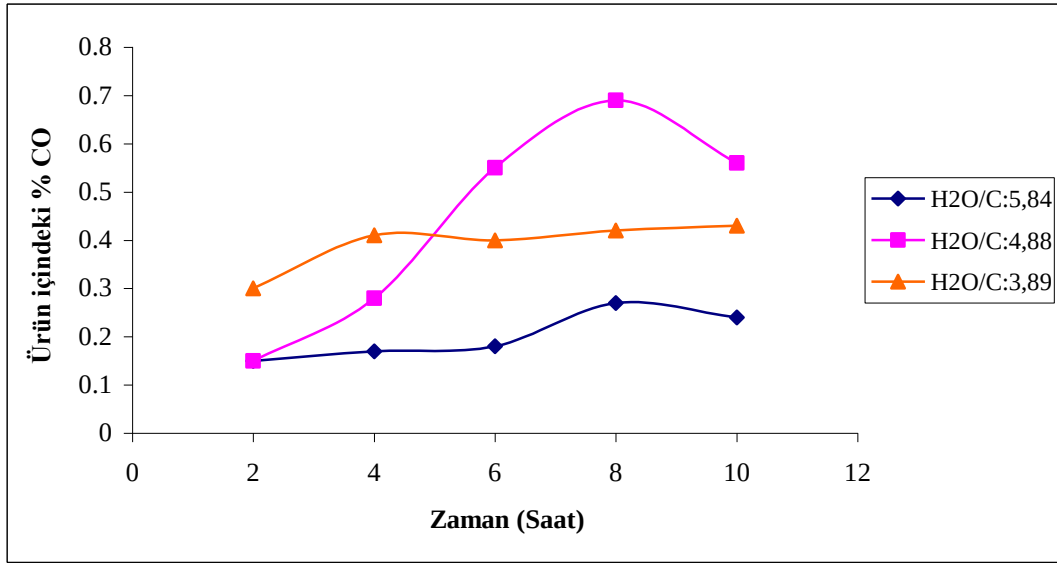
Bu bölümde, %10Ni-%1Ru/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün farklı H<sub>2</sub>O/C oranlarında yapılan deneyleri sonucunda elde edilen çıkış gazındaki H<sub>2</sub> derişimi Şekil 4.26., CH<sub>4</sub> derişimi Şekil 4.27., CO derişimi Şekil 4.28. ve CO<sub>2</sub> derişimi Şekil 4.29.'da karşılaştırmalı olarak verilmektedir.



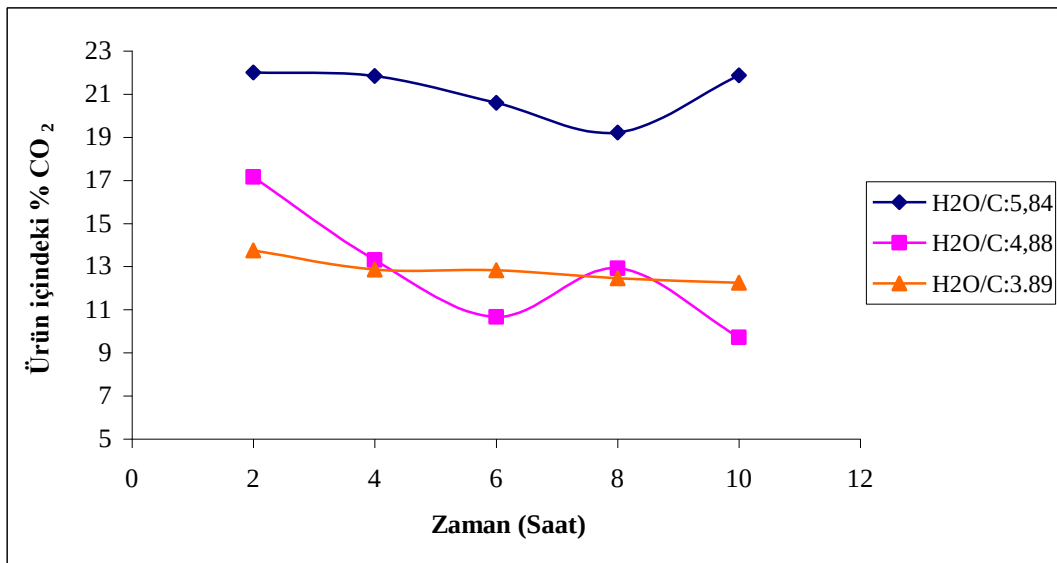
Şekil 4.26. %1Ru-%10Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H<sub>2</sub>O/C oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % H<sub>2</sub> değerlerinin zamana bağlı değişimi



Şekil 4.27. %1Ru-%10Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H<sub>2</sub>O/C oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % CH<sub>4</sub> değerlerinin zamana bağlı değişimi



Şekil 4.28. %1Ru-%10Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H<sub>2</sub>O/C oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % CO değerlerinin zamana bağlı değişimi



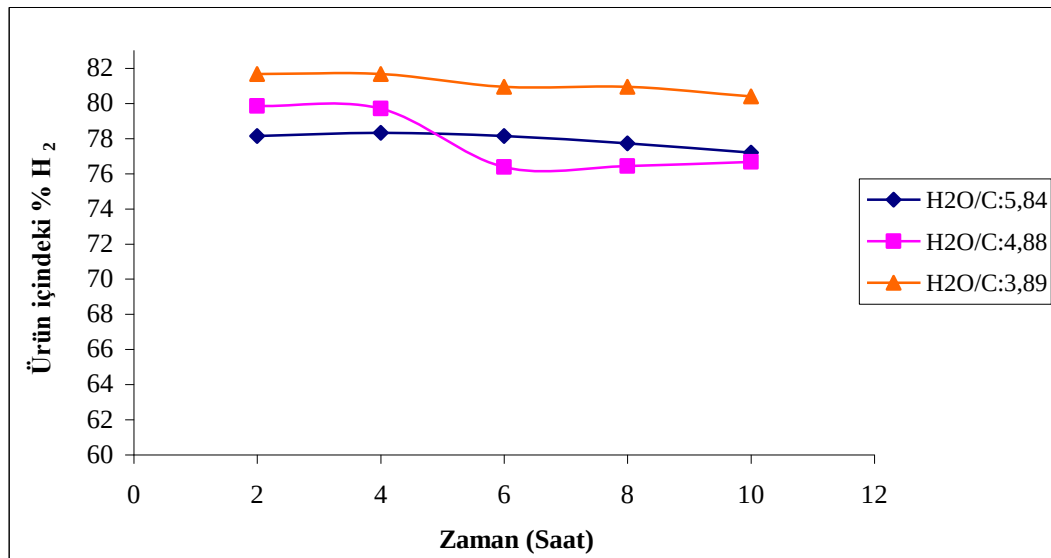
Şekil 4.29. %1Ru-%10Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H<sub>2</sub>O/C oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % CO<sub>2</sub> değerlerinin zamana bağlı değişimi

Yukarıda verilen grafiklerde görüldüğü gibi H<sub>2</sub>O/C oranı azaldıkça, % H<sub>2</sub> derişiminin % 86'nın üzerine, % CH<sub>4</sub> derişiminin ise % 3'ün üzerine çıktığı görülmektedir. Yüksek CH<sub>4</sub> derişimi H<sub>2</sub>O/C oranı azaldıkça katalizörün aktivitesinin

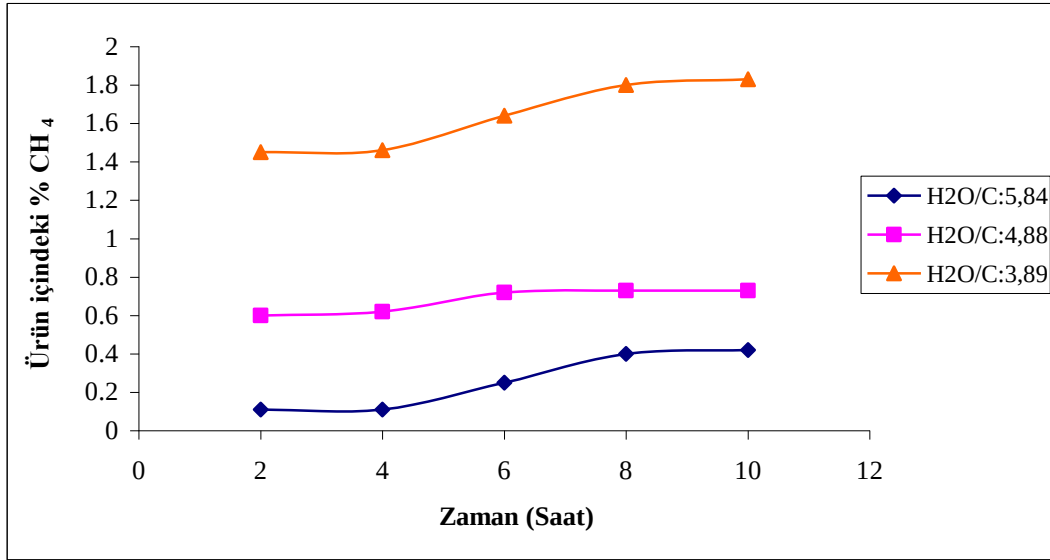
düşüğünü göstermektedir. Bunun sebebi yetersiz  $H_2O/C$  oranından dolayı yakıtın karbon (C) ve hidrojene ( $H_2$ ) parçalanmasıdır. Bu parçalanmadan dolayı oluşan karbon katalizör gözeneklerini tıkayarak aktivitenin düşmesine sebep olmaktadır. Bunun yanı sıra yakıtın C ve  $H_2$ 'ne parçalanması  $H_2$  derişiminde de artışa sebep olmaktadır ancak beklenenin üstünde olan  $H_2$  derişimindeki artış katalizör üzerinde karbonlaşmanın olduğunu göstermektedir.

#### *%1 Ru-%15 Ni /CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalizörü Gaz Çıkış Bileşimleri*

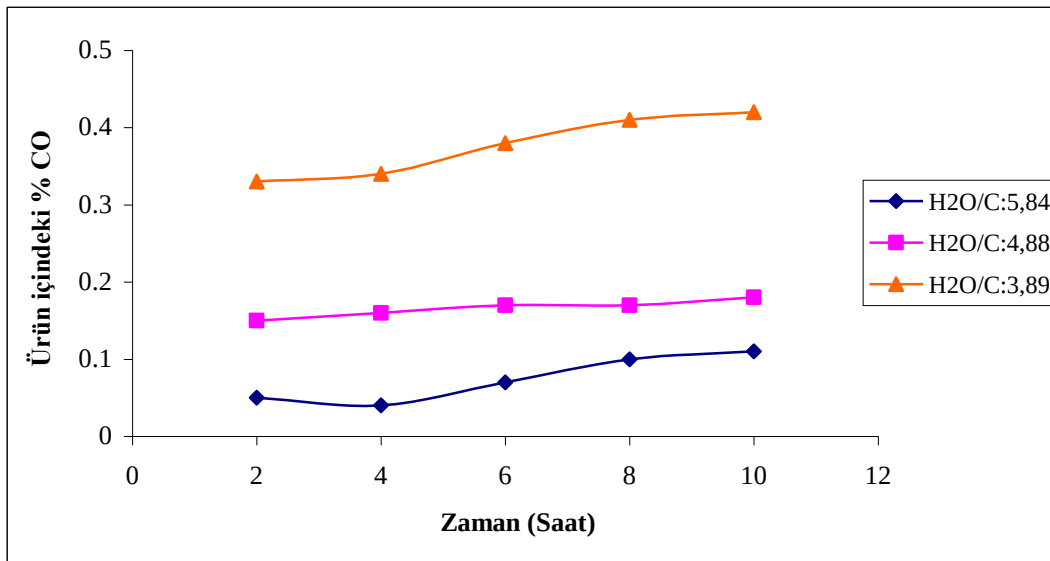
Bu bölümde, %1Ru-%15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün farklı  $H_2O/C$  oranlarında yapılan deneyleri sonucunda elde edilen çıkış gazındaki  $H_2$  derişimi Şekil 4.30., CH<sub>4</sub> derişimi Şekil 4.31., CO derişimi Şekil 4.32. ve CO<sub>2</sub> derişimi Şekil 4.33.'te karşılaştırmalı olarak verilmektedir.



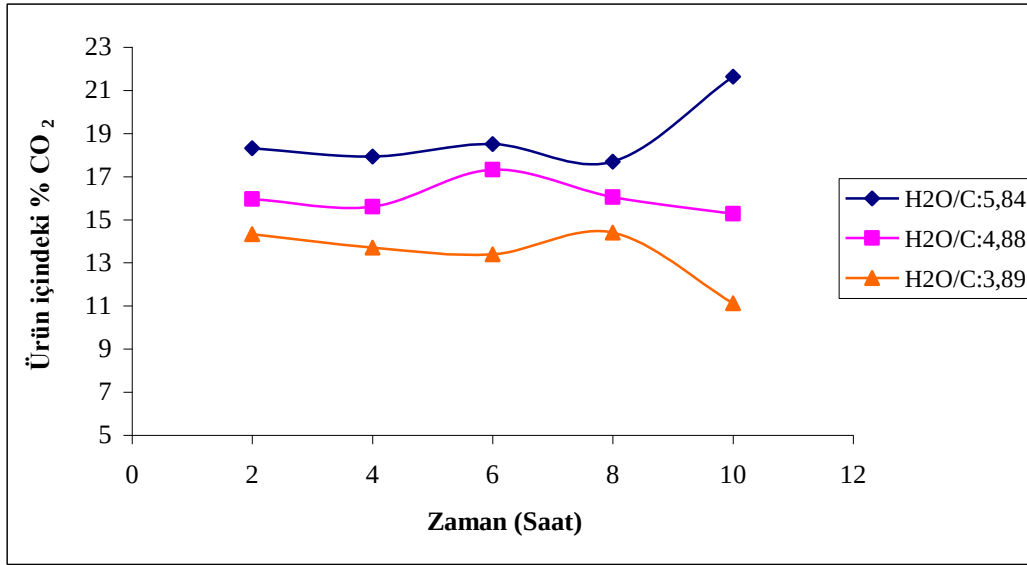
Şekil 4.30. %1Ru-%15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalizörü ile değişen  $H_2O/C$  oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki %  $H_2$  değerlerinin zamana bağlı değişimi



Şekil 4.31. %1Ru-%15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H<sub>2</sub>O/C oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % CH<sub>4</sub> değerlerinin zamana bağlı değişimi



Şekil 4.32. %1Ru-%15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H<sub>2</sub>O/C oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % CO değerlerinin zamana bağlı değişimi

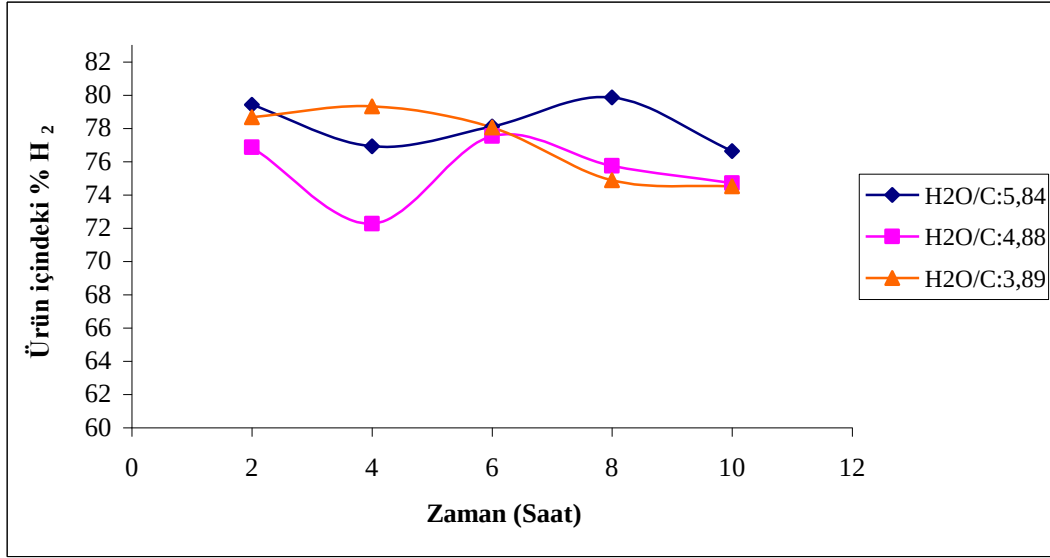


Şekil 4.33. %1Ru-%15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H<sub>2</sub>O/C oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % CO<sub>2</sub> değerlerinin zamana bağlı değişimi

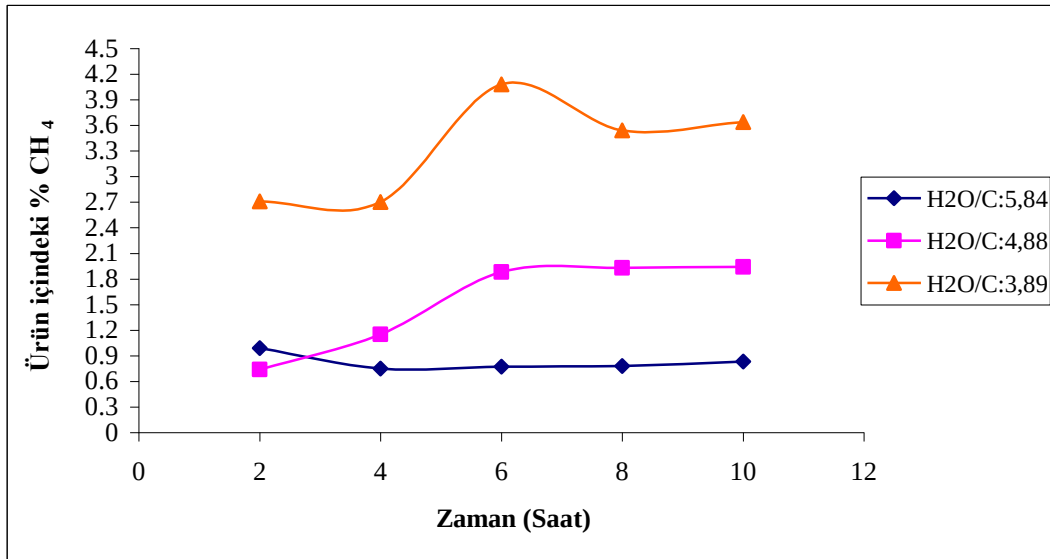
Yukarıda verilen grafiklerde görüldüğü gibi H<sub>2</sub>O/C oranı azaldıkça, % H<sub>2</sub> derişiminin % 82 civarında olduğu, % CH<sub>4</sub> derişiminin ise % 2 civarında olduğu görülmektedir. Yüksek CH<sub>4</sub> derişimi H<sub>2</sub>O/C oranı azaldıkça katalizörün aktivitesinin düştüğünü göstermektedir. Bunun sebebi yetersiz H<sub>2</sub>O/C oranından dolayı yakıtın karbon (C) ve hidrojene (H<sub>2</sub>) parçalanmasıdır. Bu parçalanmadan dolayı oluşan karbon katalizör gözeneklerini tıkararak aktivitenin düşmesine sebep olmaktadır. Bunun yanı sıra yakıtın C ve H<sub>2</sub>'ne parçalanması H<sub>2</sub> derişiminde de artışa sebep olmaktadır ancak beklenenin üstünde olan H<sub>2</sub> derişimindeki artış katalizör üzerinde karbonlaşmanın olduğunu göstermektedir.

#### *%1Ru/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalizörü Gaz Çıkış Bileşimleri*

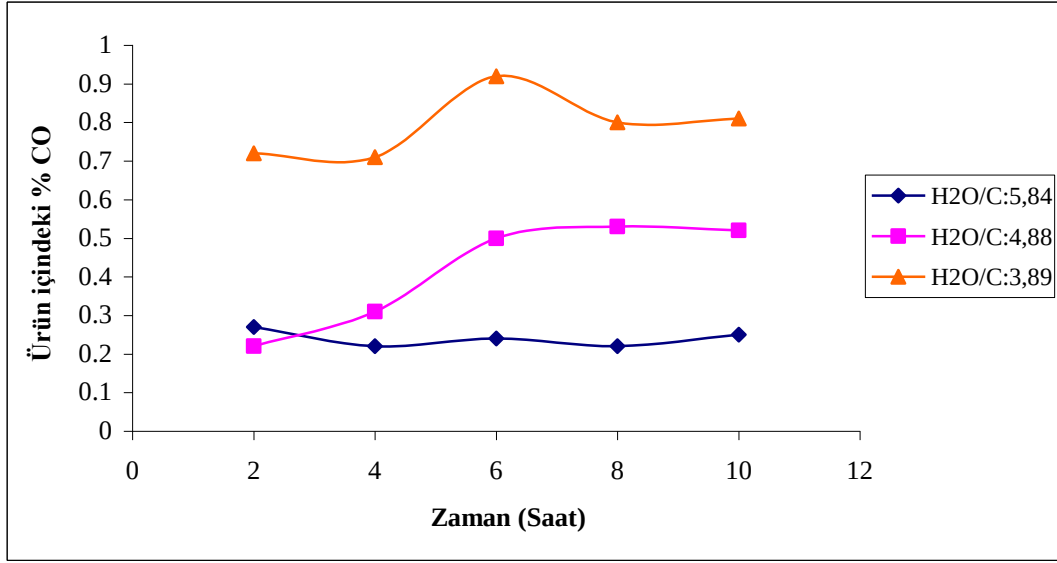
Bu bölümde, %1Ru/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün farklı H<sub>2</sub>O/C oranlarında yapılan deneyleri sonucunda elde edilen çıkış gazındaki H<sub>2</sub> derişimi Şekil 4.34., CH<sub>4</sub> derişimi Şekil 4.35., CO derişimi Şekil 4.36. ve CO<sub>2</sub> derişimi Şekil 4.37.'te karşılaştırmalı olarak verilmektedir.



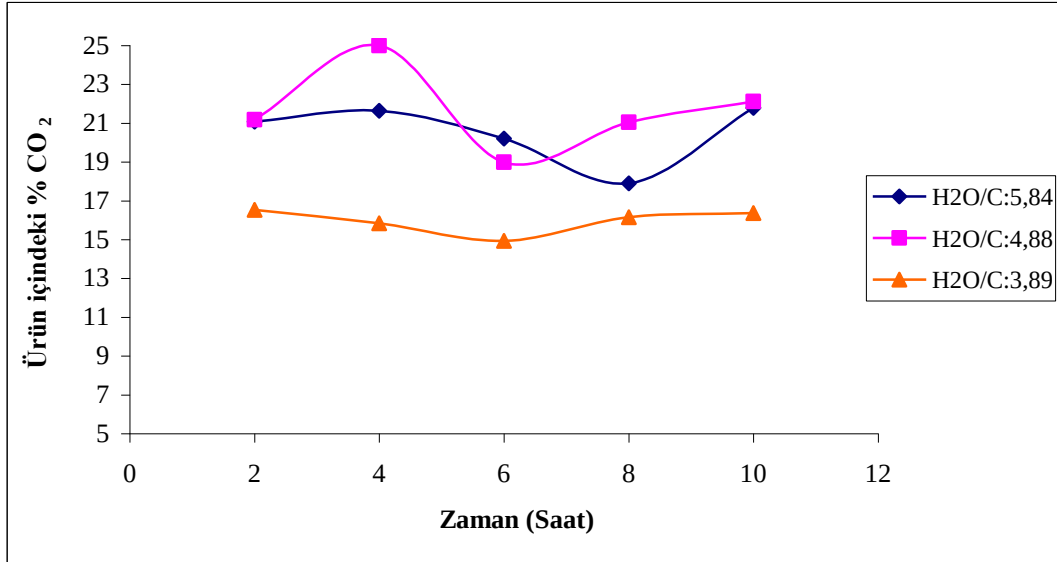
Şekil 4.34. %1Ru/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H<sub>2</sub>O/C oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % H<sub>2</sub> değerlerinin zamana bağlı değişimi



Şekil 4.35. %1Ru/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H<sub>2</sub>O/C oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % CH<sub>4</sub> değerlerinin zamana bağlı değişimi



Şekil 4.36. %1Ru/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H<sub>2</sub>O/C oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % CO değerlerinin zamana bağlı değişimi



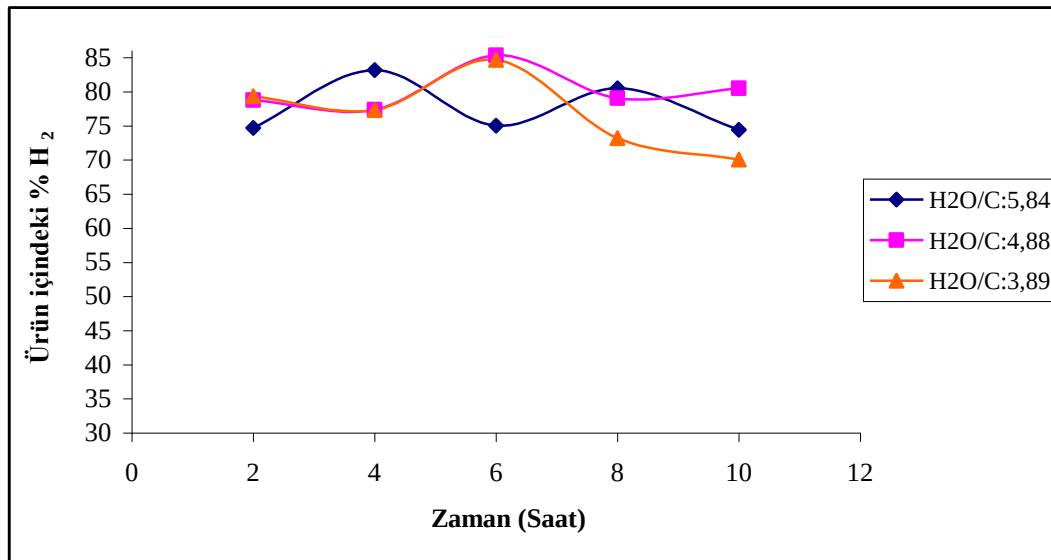
Şekil 4.37. %1Ru/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H<sub>2</sub>O/C oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % CO<sub>2</sub> değerlerinin zamana bağlı değişimi

Yukarıda verilen grafiklerde görüldüğü gibi H<sub>2</sub>O/C oranı azaldıkça, % H<sub>2</sub> derişiminin % 80 civarında olduğu, % CH<sub>4</sub> derişiminin ise % 4'ün üzerinde olduğu

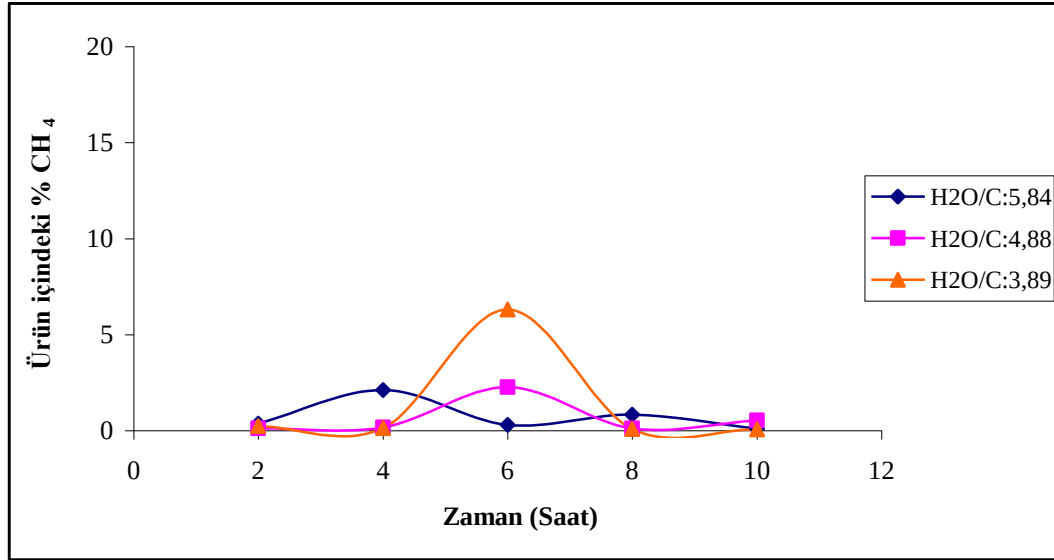
görülmektedir. Bu katalizörde  $H_2O/C$  oranı düştükçe yakıtın parçalanmasıyla oluşan fazla  $H_2$  derişiminin diğer katalizörlere göre daha düşük olduğu görülmektedir ancak  $CH_4$  derişiminde ki artış katalizör dönüşümünün düşük olduğunu göstermektedir.

#### *%15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalizörü Gaz Çıkış Bileşimleri*

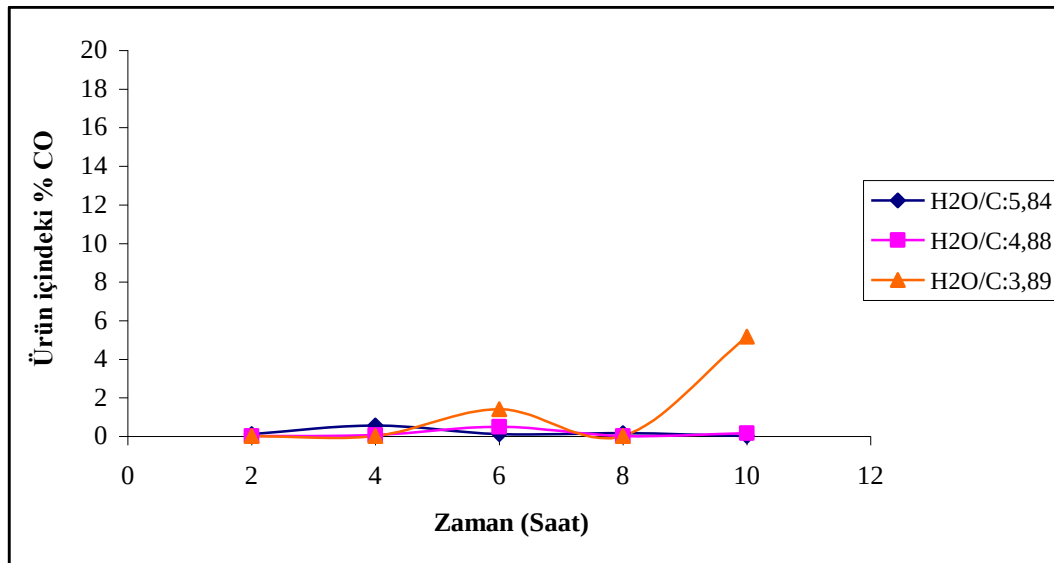
Bu bölümde, %15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün farklı  $H_2O/C$  oranlarında yapılan deneyleri sonucunda elde edilen çıkış gazındaki  $H_2$  derişimi Şekil 4.38.,  $CH_4$  derişimi Şekil 4.39., CO derişimi Şekil 4.40. ve CO<sub>2</sub> derişimi Şekil 4.41.'de karşılaştırmalı olarak verilmektedir.



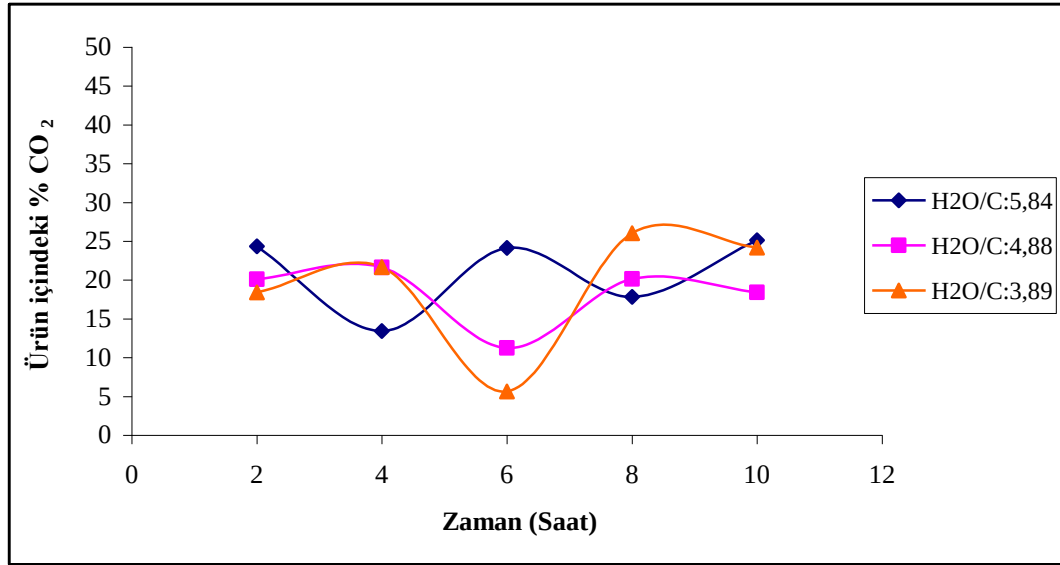
Şekil 4.38. %15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalizörü ile değişen  $H_2O/C$  oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki %  $H_2$  değerlerinin zamana bağlı değişimi



Şekil 4.39. %15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H<sub>2</sub>O/C oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % CH<sub>4</sub> değerlerinin zamana bağlı değişimi



Şekil 4.40. %15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H<sub>2</sub>O/C oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % CO değerlerinin zamana bağlı değişimi



Şekil 4.41. %15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalizörü ile değişen H<sub>2</sub>O/C oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ürün içindeki % CO<sub>2</sub> değerlerinin zamana bağlı değişimi

Yukarıda verilen grafiklerde görüldüğü gibi H<sub>2</sub>O/C oranı azaldıkça, % H<sub>2</sub> derişiminin % 85 civarında olduğu, % CH<sub>4</sub> derişiminin ise % 5'e kadar çıktığı görülmektedir. Diğer katalizörlerde olduğu gibi bu katalizörde de yüksek CH<sub>4</sub> derişimi, H<sub>2</sub>O/C oranı azaldıkça katalizörün aktivitesinin düştüğünü görülmektedir. Bunun sebebi yetersiz H<sub>2</sub>O/C oranından dolayı yakıtın karbon (C) ve hidrojene (H<sub>2</sub>) parçalanmasıdır. Bu parçalanmadan dolayı oluşan karbon katalizör gözeneklerini tıkararak aktivitenin düşmesine sebep olmaktadır. Bunun yanı sıra yakıtın C ve H<sub>2</sub>'ne parçalanması H<sub>2</sub> derişiminde de artışa sebep olmaktadır ancak beklenenin üstünde olan H<sub>2</sub> derişimindeki artış katalizör üzerinde karbonlaşmanın olduğunu göstermektedir. Ayrıca %15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü ile yapılan deneylerde katalizörün kararlılığının iyi olmadığı görülmektedir, bu durum katalizörlerin gaz karomotografisi sonuçlarının karşılaştırmalı olarak verildiği bir sonraki bölümde tartışılacaktır.

Farklı H<sub>2</sub>O/C oranlarında yapılan deneyler sonucunda elde edilen gaz çıkış bileşimleri yukarıda her katalizör için ayrıntılı olarak verilmiştir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında her ne kadar yüksek H<sub>2</sub> derişiminin iyi olduğu düşünülse de

literatür çalışmaları [3, 4] ve Eş-4.2’de verilen reaksiyon denkliği, H<sub>2</sub>’nin % 75 civarında olması gerektiği göstermektedir.



Beklenenden fazla elde edilen H<sub>2</sub> derişimi katalizör üzerinde koklaşmanın olduğunu ve yetersiz H<sub>2</sub>O/C oranından dolayı yakıtın, karbon ve hidrojene parçalanmasıyla yüksek H<sub>2</sub> derişimlerine çıkıldığını göstermektedir. Bu durum aşağıda verilen kerosen ve benzeri yakıtların buhar reformu sırasında olabilecek bazı karbonlaşma reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Özellikle Eş-4.4’te verilen reaksiyon yakıtın parçalanmasıyla oluşan karbon ve hidrojeni göstermektedir.



Bu durum katalizör üzerinde karbonlaşmanın meydana gelerek katalizör gözeneklerinin karbonla kaplanması sonucunda aktivitenin düşmesine sebep olarak yakıt dönüşümünü azaltmaktadır. Karbonlaşmanın katalizör aktivitesinin düşürmesi aynı zamanda katalizör ömrünü de kısaltmaktadır. Katalizörün aktivitesinin düşmesiyle ortaya çıkan yakıt dönüşümünün azalması grafiklerde de görülebildiği gibi CH<sub>4</sub> derişiminin artmasına sebep olmaktadır. Yakıt dönüşümünün yüksek olduğunu anlayabilmemiz için CH<sub>4</sub> derişiminin olabildiğince düşük olması beklenmektedir.

Literatürde farklı H<sub>2</sub>O/C oranlarında, Ni içeren ve soy metal içeren katalizörler ile yapılan çalışmalarda H<sub>2</sub>O/C oranı düşürüldükçe katalizörlerin deaktivasyonlarının hızlandığından bahsedilmektedir [39, 33]. Bahsedilen bu durum su miktarının yetersiz kalmasından dolayı katalizör üzerinde oluşan karbon birikmesinden ileri gelmektedir. Elde ettiğimiz gaz çıkış bileşimleri bu durumu doğrulamaktadır. Ayrıca Sayfa 32’deki Çizelge 4.3. ve Sayfa 33’teki Çizelge 4.4.’de görüldüğü gibi kullanılmış katalizörlerin yüzey alanları ve gözenek hacimleri, Kullanılmamış katalizörlere göre daha düşüktür. H<sub>2</sub>O/C oranı düşürülerek kullanılan katalizörde ise

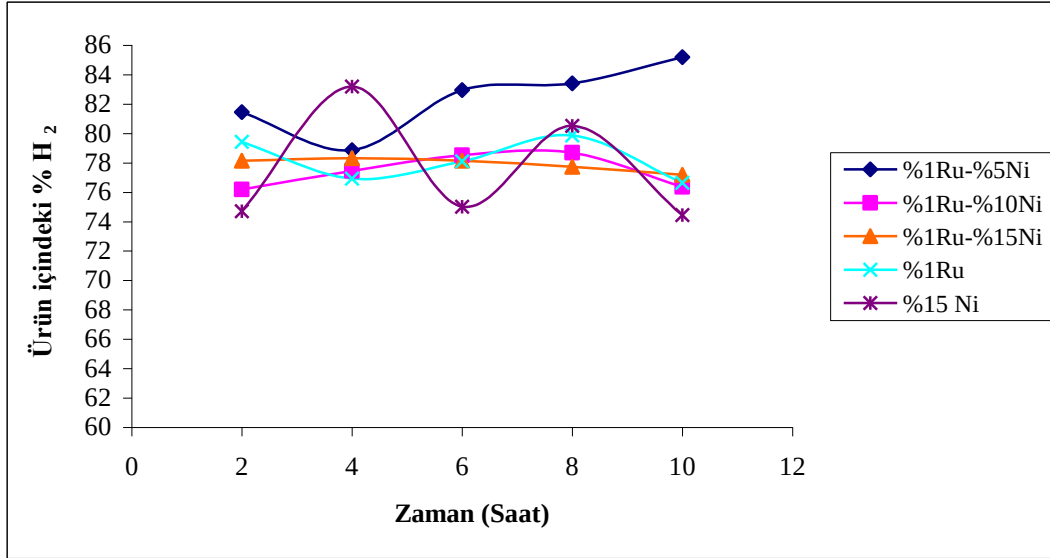
yüzey alanı daha küçüktür ve katalizör üzerinde karbonlaşma meydana gelerek gözeneklerin küçüldüğü görülmektedir.

#### Katalizörlerin aynı $H_2O/C$ oranında zamana bağlı gaz çıkış bileşimlerinin karşılaştırılması

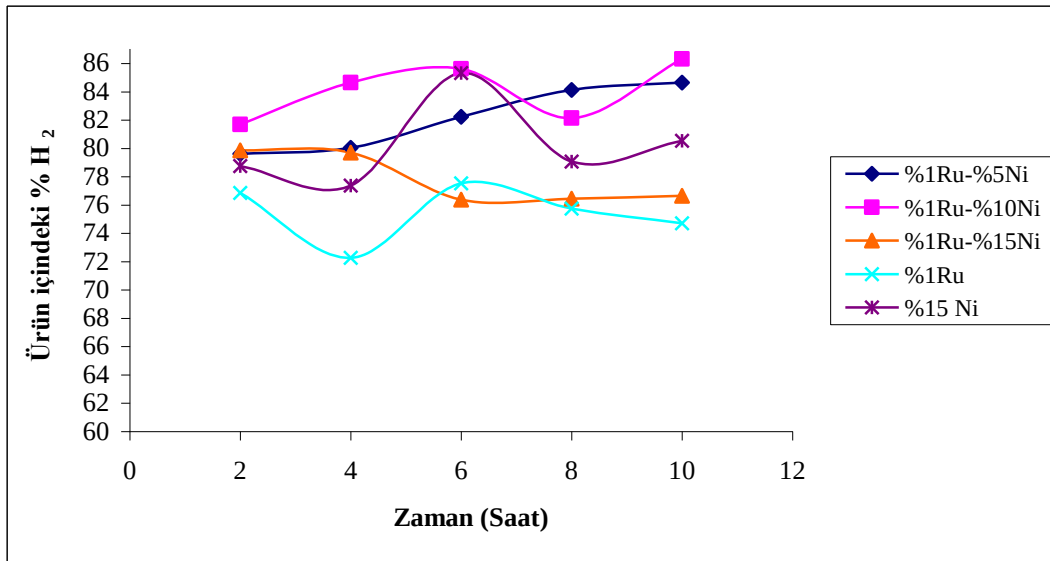
Hazırlanan %1Ru-%5Ni, %1Ru-%10Ni, %1Ru-%15Ni, %1Ru ve %15Ni oranlarında metal içeren alümina destekli katalizörlerin aynı  $H_2O/C$  oranlarında yapılan deneyleri sonucunda çıkan gaz bileşimlerinin karşılaştırmalı grafikleri bu bölümde verilmektedir. Bu bölümde amaç, tek metalli Ru ve Ni içeren katalizörleri iki metalli katalizörler ile karşılaştırmaktır. Ayrıca Ni metal içeriği değiştirilerek hazırlanan alümina destekli Ru-Ni iki metalli katalizörlerde Ni miktarının etkisini görmektir.

Literatürde Ni içeren katalizörler ile yapılan çalışmalarda Ni metalinin reaksiyon üzerindeki olumsuz yönlerinden bahsedilmektedir. Metalik Nikel'in buhar ile oksitlenmesi ile oluşan nikel oksit (NiO) ile destek maddesi olarak kullanılan alüminanın reaksiyona girerek aktif olamayan nikel alüminat oluşturması bunlardan bir tanesidir. Ayrıca Nikel'in sinterlenmesi, karbon birikimi ve katalizör desteğinin termal bozunması gibi diğer olumsuz özelliklerden de bahsedilmektedir [19-22]. Bunun yanı sıra Nikel bazlı katalizöre az miktarda (% 0,5'in üzerinde) soy metal (Ru, Pd, Rh, Pt) yüklenmesinin oluşabilecek Nikel oksidasyonunu engellediği söylenmektedir [23-27]. Soy metal ve Nikel yüklenmiş iki metalli katalizörlerin sadece Nikel yüklenmiş katalizörlere göre aktivitesinin, kararlılığının ve kerosen dönüşüm yüzdesinin daha fazla olduğu belirtilmektedir [28, 34].

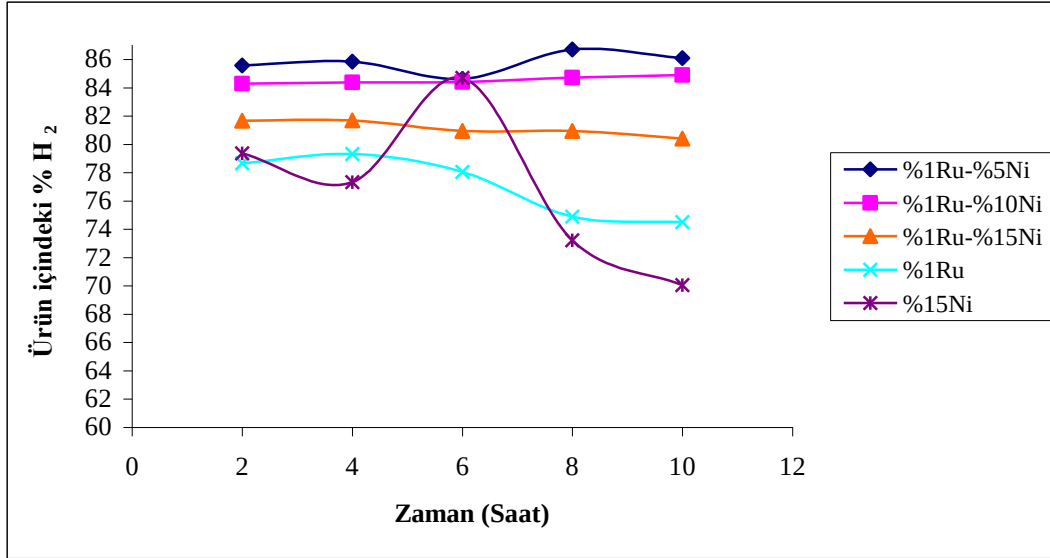
Yapılan deneyler sonucunda, ideal hidrojen çıkış derişimini veren ve kararlılığı yüksek olan katalizörün %1Ru-%15Ni metal içeren katalizör olduğu Şekil 4.42., Şekil 4.43. ve Şekil 4.44.'te verilen grafiklerde görülebilmektedir. Ayrıca Nikel bazlı katalizöre eklenen %1 oranındaki Rutenyum metalinin, reaksiyonun kararlılığını arttırdığı, zamana bağlı hidrojen çıkış derişimi grafiklerinde görülebilmektedir.



Şekil 4.42.  $H_2O/C:5,84$  Oranında çalışan farklı katalizörlerin zamana bağlı %  $H_2$  çıkış derişimleri

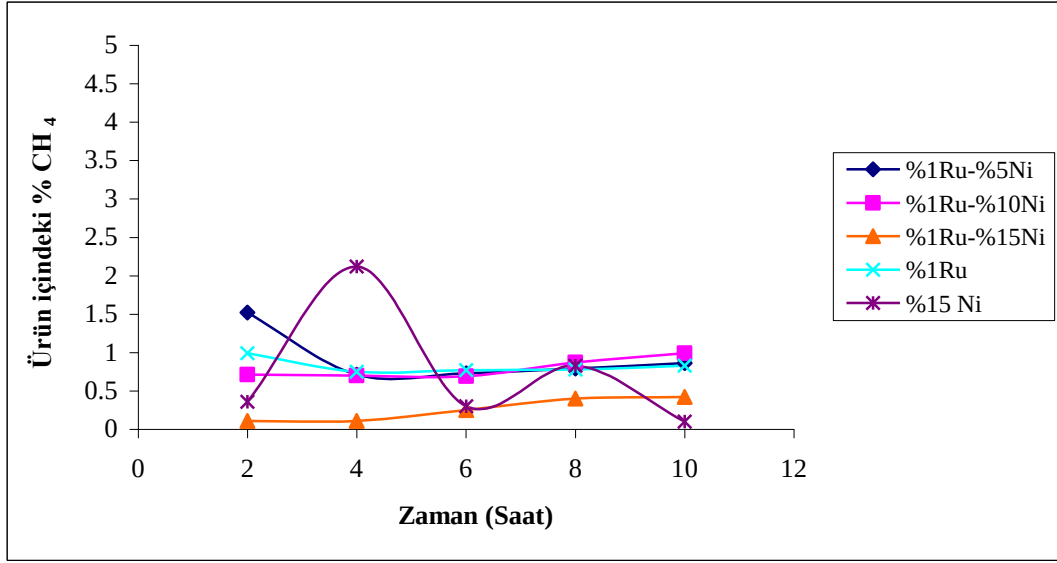


Şekil 4.43.  $H_2O/C: 4,88$  Oranında çalışan farklı katalizörlerin zamana bağlı %  $H_2$  çıkış derişimleri

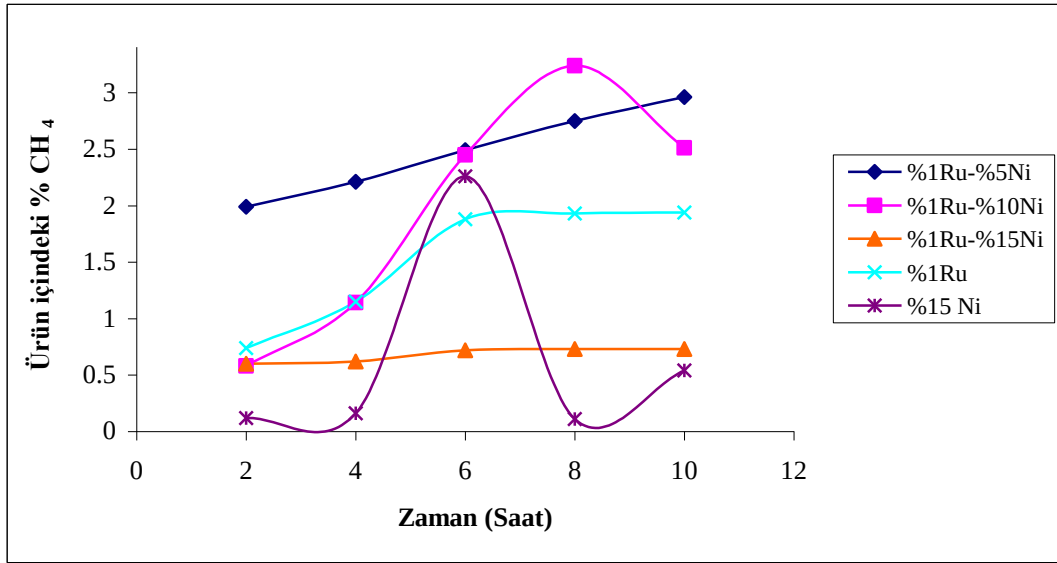


Şekil 4.44.  $H_2O/C$ : 3,89 Oranında çalışan farklı katalizörlerin zamana bağlı %  $H_2$  çıkış derişimleri

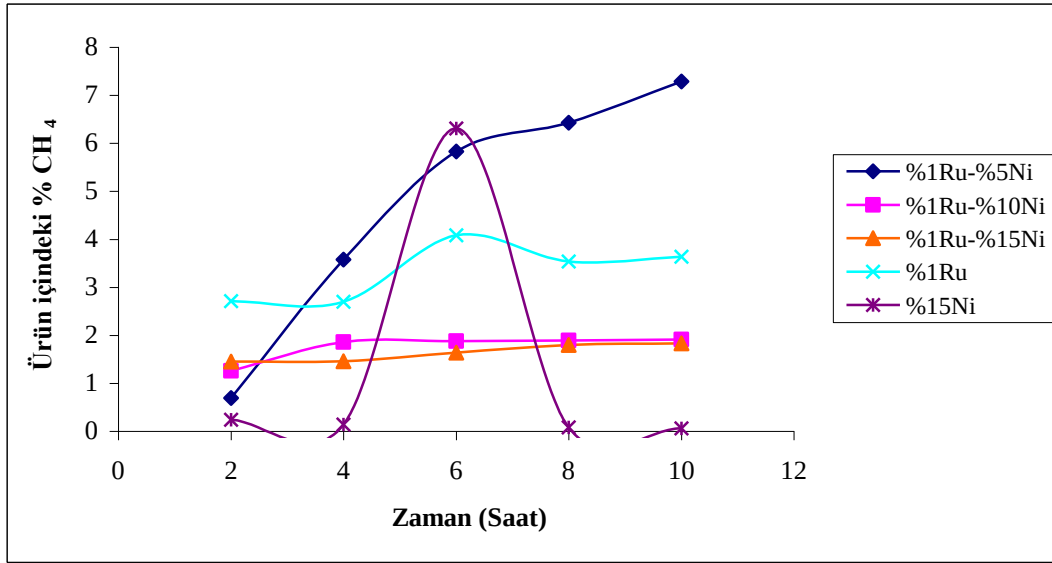
Hazırlanan iki metalli katalizörlerde, Nikel metalinin azaltılması Şekil 4.45., Şekil 4.46. ve Şekil 4.47.'de görüldüğü gibi çıkan üründeki metan oluşumunu arttırmıştır. %15Ni metali içeren katalizör ise kararsız bir yapı sergilemektedir. Sadece %1Ru metali içeren katalizör ile yapılan deneyde elde edilen üründe ise hidrojen üretimi kararlı ancak metan oluşumunun fazla olduğu gözlenmektedir. Bu durum %1 Ru metali içeren katalizör ile gerçekleştirilen reaksiyonda yakıt dönüşümünün iyi olmadığını kanıtlamaktadır. Ayrıca iki metalli, Ru-Ni içeren katalizörlerde Nikel oranının düşürülmesinin yakıt dönüşümünü olumsuz yönde etkilediği görülmektedir.



Şekil 4.45.  $H_2O/C:5,84$  Oranında çalışan farklı katalizörlerin zamana bağlı %  $CH_4$  çıkış derişimleri



Şekil 4.46.  $H_2O/C: 4,88$  Oranında çalışan farklı katalizörlerin zamana bağlı %  $CH_4$  çıkış derişimleri

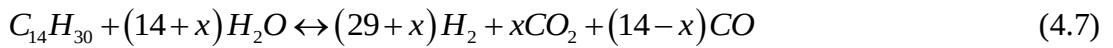


Şekil 4.47.  $H_2O/C$ : 3,89 Oranında çalışan farklı katalizörlerin zamana bağlı %  $CH_4$  çıkış derişimleri

#### 4.2.2. Katalizörlerin % $CO_2$ ve % $H_2$ verim hesaplamaları

Katalizörlerin %  $CO_2$  ve %  $H_2$  verimleri hesaplanırken, keroseni tanımlamak üzere tetradekan ( $C_{14}H_{30}$ ) buhar reformu reaksiyon denklemi kullanılmıştır (Eş-4.5). Eş-4.8’de verilen, kerosenin buhar reformu reaksiyonu denklemi ve alınan gaz çıkış bileşimleri kullanılarak katalizörlerin ortalama %  $CO_2$  verimleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar ile tüm katalizörlerin %  $CO_2$  verimleri  $H_2O/C$  oranına ve zamana bağlı olarak grafikler ile tartışılmıştır. Verim hesapları sırasında toplam karbon denkliği reaksiyon sırasındaki atıklar ile çıkan karbon miktarı bilinmediği için karbon monoksitin, karbon dioksit dönüşümü baz alınarak yapılmıştır. Bu dönüşüm miktarı Eş-4.7’de verilen toplam reaksiyon denkliğinde ‘x’ olarak tanımlanmıştır. Denkleminde verilen ‘x’ değeri gaz kromatografi sonuçlarının, toplam reaksiyon denkliğindeki ‘x’ içeren mol sayılarına oranlanması ile hesaplanmıştır. Reaksiyon denkliğine göre ‘x’ değerinin en fazla ‘14’ olduğu göz önünde bulundurularak yüzdesel olarak  $CO_2$  verimleri bulunmuştur (Eş-4.8). Benzer hesaplamalar ile Eş-4.9’da verilen denklem kullanılarak teorik ve deneysel  $H_2$  verimleri bulunmuştur. Hesaplanan teorik ve deneysel  $H_2$  verimleri arasındaki fark hesaplanmış ve bu fark katalizör üzerindeki karbonlaşma miktarı hakkında bilgi vermiştir. Reaksiyon

denklemleri de göz önünde bulundurularak teorik ve deneysel  $H_2$  verimi arasındaki fark büyüdükçe katalizör üzerindeki karbonlaşmanın daha çok olduğu yorumu yapılmıştır. Karbonlaşma durumları  $H_2O/C$  oranları ve katalizörlerin metal yükleme oranları göz önünde bulundurularak değerlendirilmiştir.



$$\frac{yCO_2}{yCO} = \frac{x}{14 - x} \Rightarrow \% Y CO_2 = \frac{x}{14} \times \%100 \quad (4.8)$$

$$\frac{yH_2}{yCO_2} = \frac{29 + x}{x} \quad (4.9)$$

$yCO_2$  : Çıkan gaz karışımındaki  $CO_2$  derişimi

$yCO$  : Çıkan gaz karışımındaki  $CO$  derişimi

$yH_2$  : Çıkan gaz karışımındaki  $H_2$  derişimi

$Y_{CO_2}$  : Katalizörün %  $CO_2$  verimi

Katalizörlerin farklı  $H_2O/C$  oranlarında yapılan deneyleri sonucu reaksiyonların ortalama %  $CO_2$  verimlerinin hesaplanması

Yukarıda verilen Eş-4.8 ve Eş-4.9 kullanılarak yapılan ortalama %  $CO_2$  ve %  $H_2$  verimlerinin hesaplamaları %1Ru-%5Ni/ $CeO_2-Al_2O_3$  katalizörü için,  $H_2O/C$ :5,84 oranında yapılan deney sonuçlarına göre aşağıda verilmektedir.

*%1Ru-%5Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü için H<sub>2</sub>O/C:5,84 oranında yapılan deney sonucu reaksiyonun ortalama % CO<sub>2</sub> verimi*

Çıkan gaz karışımındaki % CO derişimi (GC verisi):  $y_{CO} = 0,22$

Çıkan gaz karışımındaki % CO<sub>2</sub> derişimi (GC verisi):  $y_{CO_2} = 15,70$

$$Y_{CO_2} (\%CO_2 \text{ verimi}) : \frac{y_{CO_2}}{y_{CO}} = \frac{x}{14-x} = \frac{15,70}{0,22} \Rightarrow x = 13,81$$

$$\Rightarrow \frac{13,81}{14} \times \%100 = \%98,64$$

Yukarıda bulunana ‘x’ değeri teorik H<sub>2</sub> veriminin hesaplanması için kullanılmıştır.

$$\frac{y_{H_2}}{y_{CO_2}} (\text{teorik}) = \frac{29+x}{x} = \frac{29+13,81}{13,81} = 3,10$$

Çıkan gaz karışımındaki % H<sub>2</sub> derişimi (GC verisi):  $y_{H_2} = 82,38$

$$\frac{y_{H_2}}{y_{CO_2}} (\text{deneysel}) = \frac{82,38}{15,70} = 5,25$$

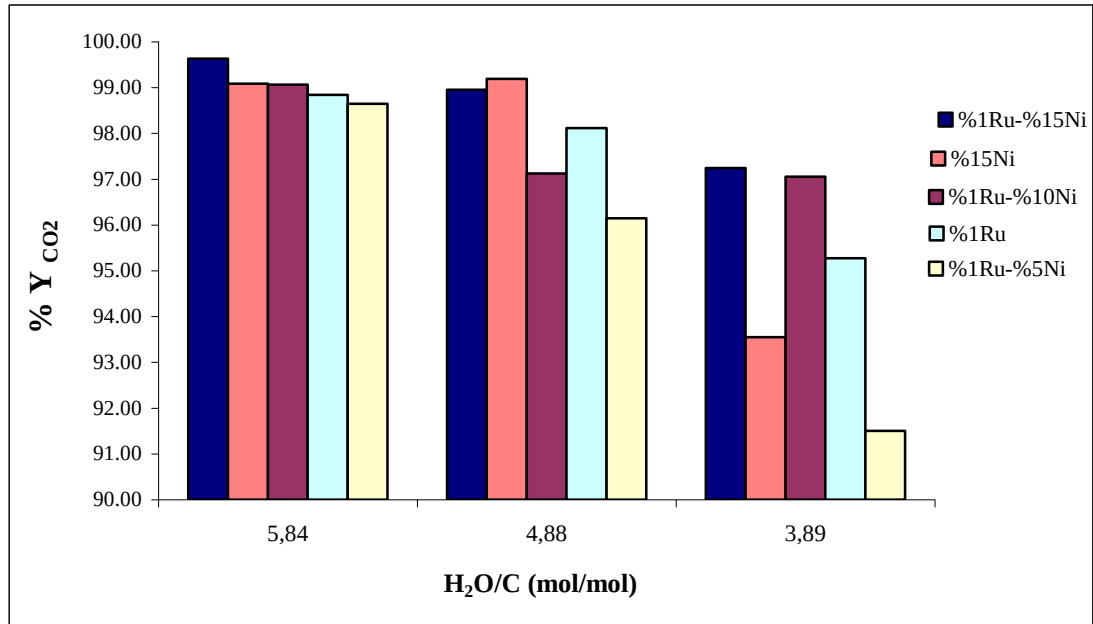
Yapılan diğer deneylerin hesaplamaları EK-5’te sunulmaktadır. Yapılan bu hesaplamaların sonuçları aşağıda Çizelge 4.12.’de toplu olarak verilmektedir.

Çizelge 4.12. Farklı  $H_2O/C$  oranlarında, farklı katalizörler ile yapılan deneyler sonucu reaksiyonların ortalama %  $CO_2$  verimleri

| Katalizör  | Deney<br>sirasındaki<br>$H_2O/C$<br>Oranı | Çıkan gaz<br>karışımındaki<br>ortalama %<br>$CO$ derişimi<br>( $y_{CO}$ ) | Çıkan gaz<br>karışımındaki<br>ortalama %<br>$CO_2$ derişimi<br>( $y_{CO_2}$ ) | % $CO_2$ verimi<br>( $Y_{CO_2}$ ) |
|------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| %1Ru-%5Ni  | 5,84                                      | 0,22                                                                      | 15,70                                                                         | 98,64                             |
|            | 4,88                                      | 0,57                                                                      | 14,18                                                                         | 96,14                             |
|            | 3,89                                      | 0,75                                                                      | 8,06                                                                          | 91,50                             |
| %1Ru-%10Ni | 5,84                                      | 0,20                                                                      | 21,11                                                                         | 99,06                             |
|            | 4,88                                      | 0,40                                                                      | 13,49                                                                         | 97,12                             |
|            | 3,89                                      | 0,39                                                                      | 12,83                                                                         | 97,05                             |
| %1Ru-%15Ni | 5,84                                      | 0,07                                                                      | 18,81                                                                         | 99,63                             |
|            | 4,88                                      | 0,17                                                                      | 16,04                                                                         | 98,95                             |
|            | 3,89                                      | 0,38                                                                      | 13,39                                                                         | 97,24                             |
| %1Ru       | 5,84                                      | 0,24                                                                      | 20,52                                                                         | 98,84                             |
|            | 4,88                                      | 0,42                                                                      | 21,66                                                                         | 98,12                             |
|            | 3,89                                      | 0,79                                                                      | 15,97                                                                         | 95,27                             |
| %15Ni      | 5,84                                      | 0,19                                                                      | 20,97                                                                         | 99,08                             |
|            | 4,88                                      | 0,15                                                                      | 18,30                                                                         | 99,19                             |
|            | 3,89                                      | 1,32                                                                      | 19,19                                                                         | 93,55                             |

Farklı  $H_2O/C$  değerlerinde, ortalama gaz çıkış bileşimleri kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda katalizörlerin %  $CO_2$  verimleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.48.'deki grafikte verilmektedir.  $H_2O/C$  oranının azalmasıyla tüm katalizörler için %  $CO_2$  veriminin düştüğü grafikte görülebilmektedir. Literatür araştırmalarına

bakıldığında Nikel içerikli katalizörün veriminin daha düşük olması beklenmektedir, aşağıdaki grafikte bu durum doğrulanmasına karşın çok büyük farklar gözlenmemektedir.



Şekil 4.48. Farklı H<sub>2</sub>O/C oranlarında, farklı katalizörlerin yüzde olarak CO<sub>2</sub> veriminin karşılaştırılması

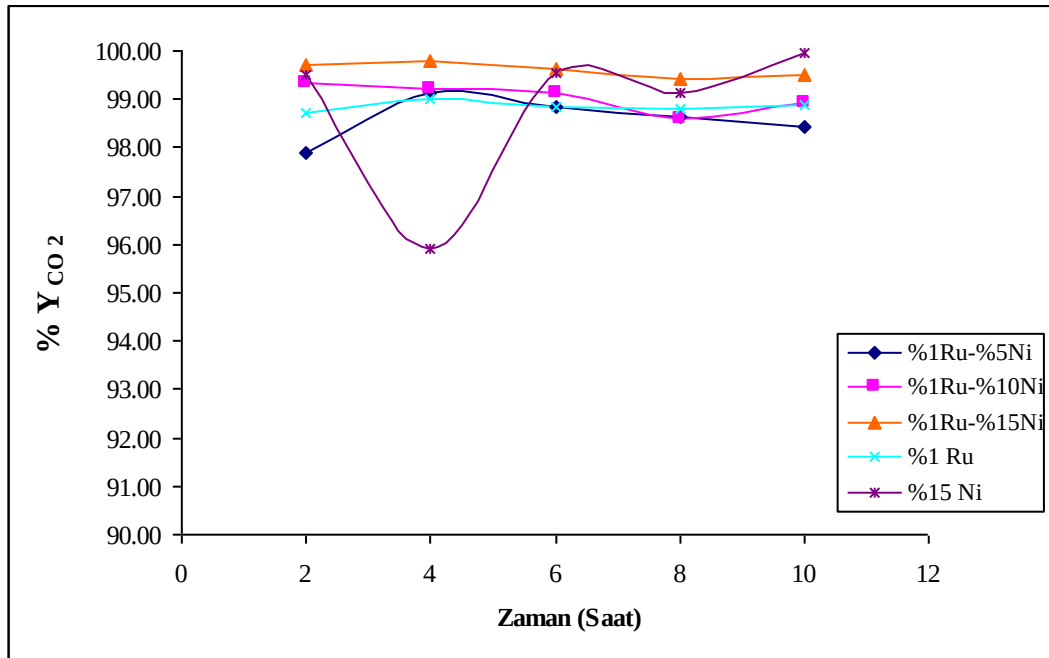
Katalizör üzerindeki koklaşma oranını görebilmek amacıyla hesaplanan teorik ve deneysel H<sub>2</sub> verimleri ve bu verimler arasındaki fark (karbonlaşma miktarı) aşağıdaki Çizelge 4.13.'te verilmiştir. Çizelgeye bakıldığında literatüre göre en çok koklaşma beklenen Ni bazlı katalizörün karbonlaşma miktarının diğer katalizörlere göre daha az olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra H<sub>2</sub>O/C oranının düşürülmesinin katalizörlerin karbonlaşma miktarlarını oldukça fazla arttırdığı Çizelge 4.13.'te izlenebilmektedir. Bu durum aynı zamanda Sayfa 51'de de açıklandığı gibi TGA analizleriyle doğrulanmaya çalışılmıştır ancak TGA analizi sırasında kullanılan hava nedeniyle Ni oksitlenmiş ve katalizörün ağırlığını arttırarak karbonların yakılmasıyla oluşacak ağırlık düşmesi net olarak görülememiştir.

Çizelge 4.13. Farklı  $H_2O/C$  oranlarında, farklı katalizörler ile yapılan deneylerde teorik ve deneysel  $H_2$  verimi farkı ile karbonlaşma miktarının bulunması

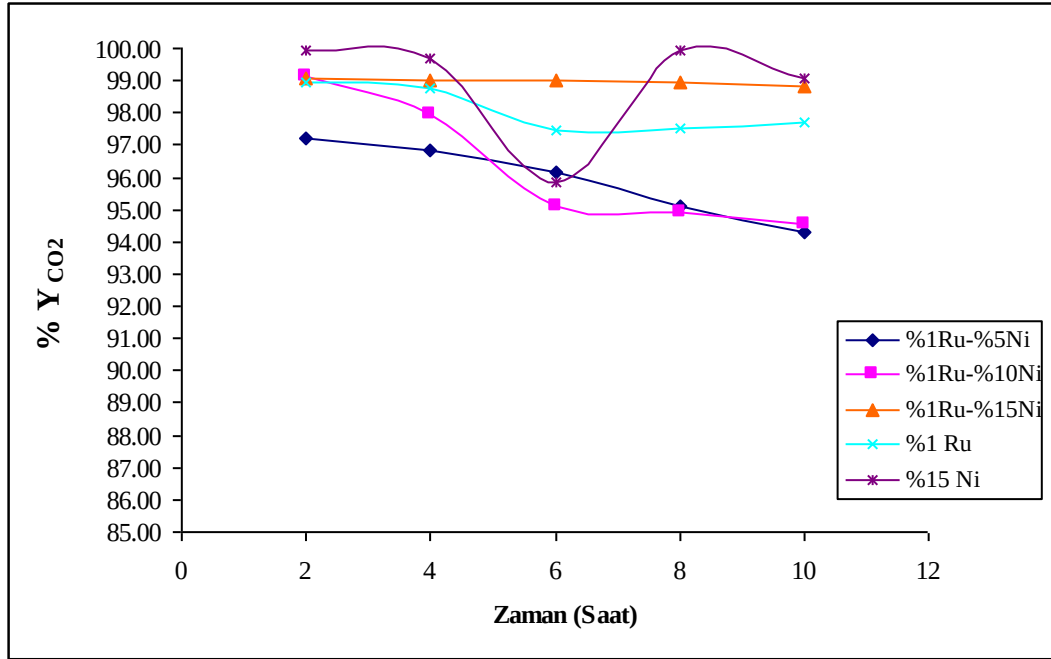
| Katalizör  | Deney<br>sirasındaki<br>$H_2O/C$<br>Oranı | $H_2/CO_2$<br>(Teorik) | $H_2/CO_2$<br>(Deneysel) | Fark<br>(Karbonlaşma) |
|------------|-------------------------------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------|
| %1Ru-%5Ni  | 5,84                                      | 3,10                   | 5,25                     | 2,15                  |
|            | 4,88                                      | 3,15                   | 5,79                     | 2,64                  |
|            | 3,89                                      | 3,26                   | 10,64                    | 7,38                  |
| %1Ru-%10Ni | 5,84                                      | 3,09                   | 3,67                     | 0,58                  |
|            | 4,88                                      | 3,13                   | 6,22                     | 3,09                  |
|            | 3,89                                      | 3,13                   | 6,59                     | 3,45                  |
| %1Ru-%15Ni | 5,84                                      | 3,08                   | 4,14                     | 1,06                  |
|            | 4,88                                      | 3,09                   | 4,85                     | 1,76                  |
|            | 3,89                                      | 3,13                   | 6,06                     | 2,93                  |
| %1Ru       | 5,84                                      | 3,10                   | 3,81                     | 0,71                  |
|            | 4,88                                      | 3,11                   | 3,48                     | 0,37                  |
|            | 3,89                                      | 3,17                   | 4,83                     | 1,65                  |
| %15Ni      | 5,84                                      | 3,09                   | 3,70                     | 0,61                  |
|            | 4,88                                      | 3,09                   | 4,38                     | 1,29                  |
|            | 3,89                                      | 3,21                   | 4,01                     | 0,79                  |

Aynı H<sub>2</sub>O/C oranında çalışan farklı katalizörlerin % CO<sub>2</sub> verimlerinin zamana göre karşılaştırılması

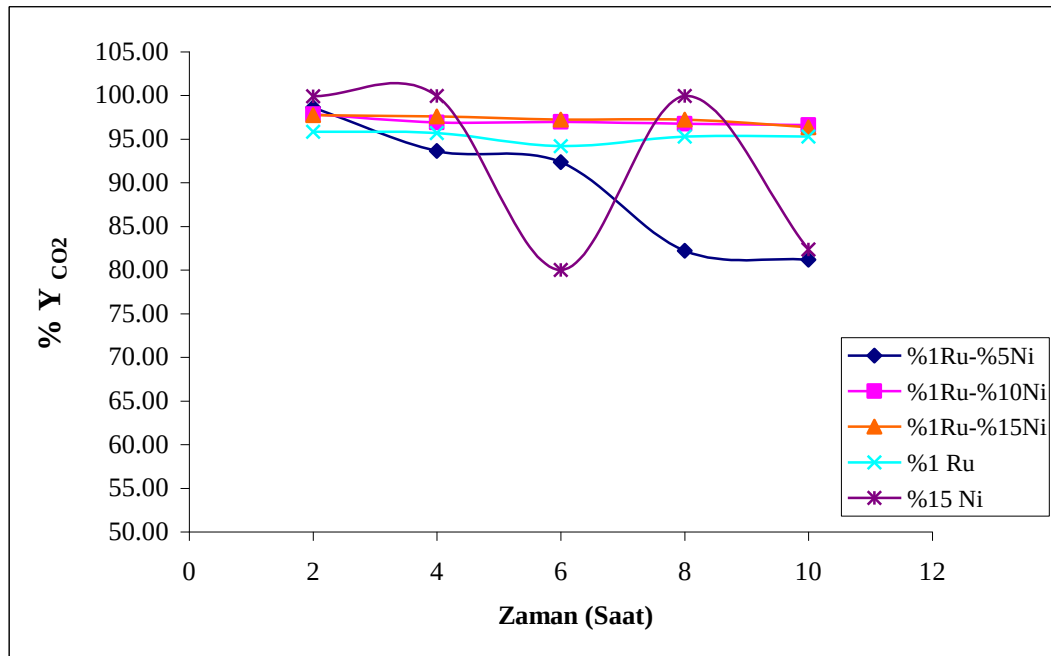
Sayfa 73'te verilen Eş-4.8'deki denklem ile katalizörlerin zamana bağlı % CO<sub>2</sub> verimleri hesaplanmıştır. Katalizörlerin aynı H<sub>2</sub>O/C oranında yapılan deneyleri sonucu elde edilen % CO<sub>2</sub> verimleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.49., Şekil 4.50. ve Şekil 4.51.'de sunulmuştur. Grafiklerde görüldüğü üzere en yüksek % CO<sub>2</sub> verimine sahip olan katalizör %1Ru-%15Ni içeren iki metalli katalizördür. %15Ni içeren tek metalli katalizörün ortalama % CO<sub>2</sub> verimi iki metalli katalizörlerden elde edilen sonuçlara yakın çıkmasına rağmen noktasal olarak zamana bağlı verimlere bakıldığında bu katalizörün kararlılığının iyi olmadığı görülebilmektedir. Literatürde de bahsedildiği gibi Nikel katalizöre az miktarda eklenen soy metal eklemek katalizörün kararlılığını iyi yönde etkilemektedir. Ancak literatürde söylenenin tersine tek metalli Nikel bazlı katalizörün verimi Ru-Ni içeren iki metalli katalizörlerden daha kötü değildir.



Şekil 4.49. H<sub>2</sub>O/C:5,84 oranında farklı katalizörlerin % CO<sub>2</sub> verimlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.50.  $H_2O/C:4,88$  oranında farklı katalizörlerin %  $CO_2$  verimlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.51.  $H_2O/C:3,89$  oranında farklı katalizörlerin %  $CO_2$  verimlerinin karşılaştırılması

## 5. SONUÇ

Bu çalışmada alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) destek maddesi kullanılarak, Ru ve Ni metallerini farklı miktarlarda içeren iki metalli ve tek metalli katalizörler hazırlanmıştır. Alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) destek maddesi kullanılarak kütleli olarak %1 Ru, %15 Ni, %1 Ru-%5 Ni, %1 Ru-%10 Ni ve %1 Ru-%15 Ni içeren bu katalizörler emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin buhar reform reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. 800 °C’da gerçekleştirilen deneylerde,  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$  oranı 5,84, 4,88 ve 3,89 olacak şekilde değiştirilerek tüm katalizörler için tekrarlanmıştır.

Katalitik deneyler sonucu elde edilen gaz karışımları gaz kromatografi cihazı ile analiz edilerek hacimsel gaz oranları ölçülmüştür.  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$  oranı düştükçe çıkan üründeki %  $\text{CH}_4$  derişiminin %1Ru-%15Ni içeren katalizör için % 0,25’den % 1,64’e, % 15Ni içeren katalizör için % 0,74’ten % 1,37’ye çıktığı diğer katalizörler için bu farkın daha fazla olduğu görülmüştür. Bu durum  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$  oranı düştükçe katalizörlerin karbonlaşmadan dolayı aktifliğinin düştüğünü göstermektedir. Bunun yanı sıra gaz kromatografi cihazından elde edilen veriler ile katalizörlerin %  $\text{CO}_2$  verimleri hesaplanarak katalizörlerin aktifliği karşılaştırılmıştır. En yüksek  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$  oranında yapılan deneylerde %1Ru-%15Ni içeren katalizörün % 99,63 ve %15Ni içeren katalizörün ise % 99,08 ortalama %  $\text{CO}_2$  verimine sahip olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara göre Ni içeren tek metalli katalizör ile Ru-Ni içeren iki metalli katalizörlerin %  $\text{CO}_2$  verimleri beklenenin tersine birbirine yakın çıkmıştır. Ancak Nikel bazlı katalizöre % 1 oranında eklenen Rutenyum’un katalizörün kararlılığını arttırdığı sonucuna varılabilmektedir.

Bu çalışma, yakıt pillerine hidrojen sağlamak için kullanılacak olan kerosenin buhar reformu sistemine katalizör geliştirmek amacıyla yapılmıştır. Yapılan katalitik deneyler ve katalizör karakterizasyonları ile bu sistem için en uygun katalizöre karar verilmeye çalışılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda verimlilik, kararlılık, sülfür zehirlenmesi ve karbonlaşmaya karşı direnç gibi özelliklerinin iyi olmasından dolayı %1Ru-%15Ni/ $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörünün, kerosenin buhar reformu reaksiyonuna uygun bir katalizör olduğu görülmüştür.

## KAYNAKLAR

1. Cheekatamarla, P.K., Finnerty, C.M., “Reforming Catalysts for Hydrogen Generation in Fuel Cell Applications”, ***Journal of Power Source***, 160:490-499 (2006).
2. Ahmed, S., Krumpelt, M., “Hydrogen from Hydrocarbon Fuels for Fuel Cells”, ***International Journal of Hydrogen Energy***, 26:291-301 (2001).
3. Suzuki, T., Iwanami, H., Yoshinari, T., “Steam Reforming of Kerosene on Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst to Yield Hydrogen”, ***International Journal of Hydrogen Energy***, 25:119-126 (2000).
4. Zheng, J., Strohm, J.J., Song, C., “Steam Reforming of Liquid Hydrocarbon Fuels for Micro-Fuel Cells. Pre-Reforming of Model Jet Fuels over Supported Metal Catalysts”, ***Fuel Processing Technology***, 89:440-448 (2008).
5. Trimm, D.L., Adesina, A.A., Praharsa, Cant N.W., “The Conversion of Gasoline To Hydrogen For On-Board Vehicle Applications” ***Catalysis Today***, 93-95:17-22 (2004).
6. Wang, L., Murata, K., Inaba, M., “Highly Efficient Conversion of Gasoline into Hydrogen on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Supported Ni-Based Catalysts: Catalyst Stability Enhancement by Modification with W”, ***Applied Catalysis A: General***, 358:264–268 (2009).
7. Trimm, D.L., “Coke Formation and Minimisation During Steam Reforming Reactions”, ***Catalysis Today***, 37:233-238 (1997).
8. Li, H., Guo, Y., Zhou, L., Chen, J., Sakurai, M., Kameyama, H., “Platetype Anodic Alumina Supported Ruthenium Catalysts for Steam Reforming of Kerosene: Influence of Calcination on Catalysts Reactivity”, ***Journal Cheical Engineering of Japon***, 42:937-942 (2009).
9. Fukunaga, T., Katsuno, H., Matsumoto, H., Takahaski, O., Akai, Y., “Development of Kerosene Fuel Processing System for PEFC”, ***Catalysis Today***, 84:197-200 (2003).
10. Lindström, B., Karlsson, J.A.J., Ekdunge, P., De Verdier, L., Haggendal, B., Dawody, J., Nilsson, M., Pettersson, L.J., “Diesel Fuel Reformer for Automotive Fuel Cell Applications”, ***International Journal of Hydrogen Energy***, 34:3367-3381 (2009).
11. Yoon, S., Bae, J., Kim S., Yoo, Y. S., “Self-Sustained Operation of a kWe-Class Kerosene-Reforming Processor for Solid Oxide Fuel Cells”, ***Journal of Power Sources***, 192:360–366 (2009)

12. Ferrandon M., Mawdsley J., Krause T., “Effect of Temperature, Steam-to-Carbon Ratio, and Alkali Metal Additives on Improving The Sulfur Tolerance of A Rh/La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Reforming Gasoline for Fuel Cell Applications”. ***Applied Catalysis A: General***, 342:69–77 (2008).
13. Haynes, D.J., Berry, D.A., Shekhawat, D., Spivey, J.J., “Catalytic Partial Oxidation of n-Tetradecane Using Pyrochlores: Effect of Rh and Sr Substitution”, ***Catalysis Today***, 136: 206–213 (2008).
14. Sylvestre, S., “A Numerical study of an autothermal reformer for the production of hydrogen from iso-octane” MSc Thesis, ***Queen’s University*** (2007).
15. Larminie, J., Dicks, A., “Fuel Cell Systems Explained” ***John Willy & Sons***, Chichester, England (2000)
16. Brown, L.F., “A Comparative Study of Fuels for on-Board Hydrogen Production for Fuel-Cell-Powered Automobiles”, ***International Journal of Hydrogen Energy***, 26:381-397 (2001).
17. Hussain, S., “A Numerical Evaluation of The Design of An Autothermal Reformer for The Onboard Production of Hydrogen from Iso-Octane”, MSc Thesis, ***Queen’s University*** (2009).
18. Jin, R., Chen, Y., Li, W., Cui, W., Ji, Y., Yu, C., Jiang, Y., “Mechanism for Catalytic Partial Oxidation of Methane to Syngas Over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst” ***Applied Catalysis A: General***, 201: 71–80 (2000).
19. Sahli, N., Petit, C., Roger, A.C., Kiennemann, A, Libs, S., Bettahar, M.M., “Ni Catalysts from Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel for CO<sub>2</sub> Reforming of Methane.”, ***Catalysis Today***, 113:187-193 (2006).
20. Ruckenstein, E., Hu, X.D., “The Effect of Steam on Supported Metal Catalysts”, ***Journal of Catalysis***, 100:1-16 (1986).
21. Oh, Y.S., Roh, H.S., Jun, K.W., Baek, Y.S., “A Highly Active Catalyst, Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, for on-Site H<sub>2</sub> Generation by Steam Methane Reforming: Pretreatment Effect”, ***International Journal of Hydrogen Energy***, 28:1387-1392 (2003).
22. Roh, H.S., Jun, K.W., Park, S.E., “Methane-reforming reactions over Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”, ***Applied Catalysis A***, 251:275-283 (2003).
23. Miyata, T., Li, D., Shiraga, M., Shishido, T., Oumi, Y., Sano, T., Takhira, T., “Promoting Effect of Rh, Pd and Pt Noble Metals to the Ni/Mg(Al)O Catalysts for the DSS-Like Operation in CH<sub>4</sub> Steam Reforming”, ***Applied Catalysis A***, 310:97-104 (2006).

24. Li, D., Shishido, T., Oumi, Y., Sano, T., Takehira, K., "Self-Activation and Self-Regenerative Activity of Trace Rh-Doped Ni/Mg(Al)O Catalysts in Steam Reforming of Methane", ***Applied Catalysis A***, 332:98-109 (2007).
25. Li, D., Shiraga, M., Atake, I., Shishido, T., Oumi, Y., Sano, T., Takehira, K., "Partial Oxidation of Propane over Ru Promoted Ni/Mg(Al)O Catalysts Self-Activation and Prominent Effect of Reduction-oxidation Treatment of The Catalyst" ***Applied Catalysis A***, 321:155-164 (2007).
26. Li, D., Atake, I., Shishido, T., Oumi, Y., Sano, T., Takehira, K., "Self Regenerative Activity of Ni/Mg(Al)O Catalysts with Trace Ru During Daily Start-Up and Shut-Down Operation of CH<sub>4</sub> Steam Reforming", ***Journal of Catalysis***, 250:299-312 (2007).
27. Li, D., Nishida, K., Zhan, Y., Shishido, T., Oumi, Y., Sano, T., Takehira, K., "Superior Catalytic Behavior of Trace Pt-Doped Ni/Mg(Al)O in Methane Reforming Under Daily Start-Up and Shut-Down Operation", ***Applied Catalysis A***, 350:225-236 (2008).
28. Guo, Y., Zhou, L., Kameyama, H., "Steam Reforming Reactions over a Metal-Monolithic Anodic Alumina-Supported Ni Catalyst with Trace Amounts of Noble Metal", ***International Journal of Hydrogen Energy***, 36:5321-5333 (2011).
29. Wang, L., Murata, K., Inaba, M., "Control of the Product Ratio of CO<sub>2</sub>/(CO+CO<sub>2</sub>) and Inhibition of Catalyst Deactivation for Steam Reforming of Gasoline to Produce Hydrogen", ***Applied Catalysis B: Environmental***, 48:243-248 (2004).
30. Wang, L., Murata, K., Inaba, M., "Development of Novel Highly Active and Sulphur-Tolerant Catalysts for Steam Reforming of Liquid Hydrocarbons to Produce Hydrogen", ***Applied Catalysis A: General***, 257:43-47 (2004).
31. Navarro, R.M., Alvarez-Galvan, M.C., Rosa, F., Fierro, J.L.G., "Hydrogen Production by Oxidative Reforming of Hexadecane over Ni and Pt Catalysts Supported on Ce/La-Doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", ***Applied Catalysis A: General***, 297:60-72 (2006).
32. Alvarez-Galvan, M.C., Navarro, R.M., Rosa, F., Briceno, Y., Gordillo, A.F., Fierro, J.L.G., "Performance of La,Ce-Modified Alumina-Supported Pt and Ni Catalysts for The Oxidative Reforming of Diesel Hydrocarbons", ***International Journal of Hydrogen Energy***, 33:652 – 663 (2008).
33. Goud, S.K., Whittenberger, W.A., Chattopadhyay, S., Abraham, M.A., "Steam Reforming of *n*-hexadecane Using a Pd/ZrO<sub>2</sub> Catalyst: Kinetics of Catalyst Deactivation", ***International Journal of Hydrogen Energy***, 32:2868-2874 (2007)

34. Kim, D.H., Kang, J. S., Lee, Y.J., Park, N.K., Kim, Y.C., Hong, S.I., Moon, D.J., “Steam Reforming of n-Hexadecane over Noble Metal-Modified Ni-Based Catalysts”, *Catalysis Today*, 136:228–234 (2008).
35. Kang, I., Yoon, S., Bae, G., Kim, J. H., Bae, J., Lee, D., Song, Y, “The Micro-Reactor Testing of Catalysts and Fuel Delivery Apparatuses for Diesel Autothermal Reforming”, *Catalysis Today*, 136:249–257 (2008).
36. Azad, A.M., Sundararajan, D., “A Phenomenological Study on The Synergistic Role of Precious Metals in the Steam Reforming of Logistic Fuels on Trimetal-Supported Catalysts”, *Advances in Materials Science and Engineering*, 325683 (2010).
37. Xie, C., Chen, Y., Li, Y., Wang, X., Song, C., “Sulfur Poisoning of CeO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Supported Mono and Bi-Metallic Ni and Rh Catalysts in Steam Reforming of Liquid Hydrocarbons at Low and High Temperatures”, *Applied Catalysis A: General*, 390:210-218 (2010).
38. Xie, C., Chen, Y., Li, Y., Wang, X., Song, C., “Influence of Sulfur on The Carbon Deposition in Steam Reforming if Liquid Hydrocarbons over CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Supported Ni and Rh Catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, 394: 32-40 (2011).
39. Boon, J., Dijk, E., Munck, S., Brink, R., “Steam Reforming of Commercial Ultra-Low Sulphur Diesel”, *Journal of Power Sources*, 196: 5928–5935 (2011).
40. Otman, M. R., Mustafa, N. N. N., Ahmad, A. L., “ Effect of Termal Treatment on the Microstructure of Sol-gel Derived Porous Alumina Modified Platinum”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 30: 268-275 (2006).
41. Kirk, R. E., Otmer, D. F., Grayson, M., Eckort, D., “Encyclopedia of Chemical Technology”, *John Wiley & Sons*, New York, 1 : 31-35 (1978).
42. Hao, Y., Li J., Yang, X., Wang, X., Lu, L., “ Preparation of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Membranes by Sol-gel Process and Their Characterization”, *Materials Science & Engineering*, A 367: 243-247 (2004).

**EKLER**

## EK-1 XRD kütüphane verileri

Gama-Alümina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

No: 01-074-4629

CSD: 99836(ICSD)

Name: Alumina gamma

Chemical Formula: ( Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> )1.333Formula: Al<sub>2.666</sub> O<sub>3.999</sub>

Z value: 4

Space Group: I41/amd(141)

Cell: 5.6520 5.6520 7.8710 90.000 90.000 90.000

Volume: 251.440

Crystal System: Tetragonal

Quality: S

RIR(I/Ic): 0.65

Subfile: Inorganic, Mineral, Alloy&amp;Metal, ICSD Pattern

----- Experiment

Radiation: CuK $\alpha$ 1 lambda: 1.54060

Reference: Paglia, G., Buckley, C.E., Rohl, A.L., Hunter, B.A., Hart, R.D., Hanna, J.V., Phys. Rev. B: Condens. Matter. Mater.

Phys.68(2003)14411.

----- Physical

Dcalc: 3.590

----- Comment

ANX: A11X16. ICSD Collection Code: Z99836 . Wyckoff Sequence: h d c a (I41/AMDZ). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

----- d-I list (2theta are calculated with wavelength=1.54059)

2theta range: 19.32 - 148.58

| 2theta | d     | I     | (hkl)   |
|--------|-------|-------|---------|
| 19.32  | 4.591 | 18.0  | (1,0,1) |
| 31.64  | 2.826 | 18.9  | (2,0,0) |
| 31.89  | 2.804 | 35.8  | (1,1,2) |
| 37.34  | 2.407 | 35.5  | (2,1,1) |
| 37.77  | 2.380 | 20.8  | (1,0,3) |
| 39.21  | 2.295 | 9.5   | (2,0,2) |
| 45.35  | 1.998 | 100.0 | (2,2,0) |
| 46.09  | 1.968 | 47.3  | (0,0,4) |
| 49.72  | 1.832 | 2.9   | (3,0,1) |
| 50.07  | 1.820 | 4.2   | (2,1,3) |
| 56.50  | 1.627 | 8.7   | (3,1,2) |
| 56.98  | 1.615 | 4.3   | (2,0,4) |
| 60.14  | 1.537 | 9.7   | (3,2,1) |
| 60.44  | 1.530 | 2.3   | (3,0,3) |
| 61.05  | 1.516 | 4.0   | (1,0,5) |
| 66.07  | 1.413 | 40.8  | (4,0,0) |
| 66.65  | 1.402 | 78.0  | (2,2,4) |

## EK-1 (devam) XRD kütüphane verileri

|        |       |      |         |
|--------|-------|------|---------|
| 69.55  | 1.350 | 0.4  | (4,1,1) |
| 69.84  | 1.346 | 0.3  | (3,2,3) |
| 70.40  | 1.336 | 0.6  | (2,1,5) |
| 75.11  | 1.264 | 1.3  | (4,2,0) |
| 75.24  | 1.262 | 1.4  | (3,3,2) |
| 76.34  | 1.246 | 1.2  | (1,1,6) |
| 78.69  | 1.215 | 2.1  | (4,1,3) |
| 79.23  | 1.208 | 0.8  | (3,0,5) |
| 80.69  | 1.190 | 0.1  | (2,0,6) |
| 84.31  | 1.148 | 11.4 | (4,0,4) |
| 87.01  | 1.119 | 0.5  | (4,3,1) |
| 87.81  | 1.111 | 0.1  | (3,2,5) |
| 88.61  | 1.103 | 0.1  | (1,0,7) |
| 92.43  | 1.067 | 1.0  | (5,1,2) |
| 92.83  | 1.063 | 1.1  | (4,2,4) |
| 93.50  | 1.058 | 1.0  | (3,1,6) |
| 95.54  | 1.040 | 0.5  | (5,2,1) |
| 95.80  | 1.038 | 1.3  | (5,0,3) |
| 96.34  | 1.034 | 1.1  | (4,1,5) |
| 97.14  | 1.027 | 0.6  | (2,1,7) |
| 100.88 | 0.999 | 6.2  | (4,4,0) |
| 103.06 | 0.984 | 2.9  | (0,0,8) |
| 104.46 | 0.974 | 0.4  | (5,2,3) |
| 105.84 | 0.966 | 0.2  | (3,0,7) |
| 109.86 | 0.941 | 0.6  | (5,3,2) |
| 110.99 | 0.935 | 0.3  | (3,3,6) |
| 111.99 | 0.929 | 0.3  | (2,0,8) |
| 113.18 | 0.923 | 0.4  | (6,1,1) |
| 114.05 | 0.918 | 0.8  | (5,0,5) |
| 114.45 | 0.916 | 0.4  | (6,0,2) |
| 114.93 | 0.914 | 0.6  | (3,2,7) |
| 115.63 | 0.910 | 0.1  | (4,2,6) |
| 119.07 | 0.894 | 3.4  | (6,2,0) |
| 119.69 | 0.891 | 3.7  | (4,4,4) |
| 121.54 | 0.883 | 3.3  | (2,2,8) |
| 122.84 | 0.877 | 0.1  | (5,4,1) |
| 123.15 | 0.876 | 0.1  | (6,1,3) |
| 123.79 | 0.873 | 0.2  | (5,2,5) |
| 124.23 | 0.871 | 0.1  | (6,2,2) |
| 124.76 | 0.869 | 0.1  | (4,1,7) |
| 126.07 | 0.864 | 0.1  | (1,0,9) |
| 126.69 | 0.862 | 0.1  | (3,1,8) |
| 130.08 | 0.850 | 0.2  | (6,0,4) |
| 130.95 | 0.847 | 0.3  | (5,1,6) |
| 133.70 | 0.838 | 0.5  | (6,3,1) |

## EK-1 (devam) XRD kütüphane verileri

|        |       |      |         |
|--------|-------|------|---------|
| 134.07 | 0.837 | 0.6  | (5,4,3) |
| 137.50 | 0.826 | 0.3  | (2,1,9) |
| 142.41 | 0.814 | 10.9 | (6,2,4) |
| 145.12 | 0.807 | 5.4  | (4,0,8) |
| 147.08 | 0.803 | 0.2  | (7,0,1) |
| 147.57 | 0.802 | 0.1  | (6,3,3) |
| 148.58 | 0.800 | 0.1  | (6,1,5) |

Seryum oksit (CeO<sub>2</sub>)

No: 00-034-0394

Name: Cerianite-(Ce), syn

Chemical Formula: Ce O<sub>2</sub>Formula: Ce O<sub>2</sub>

Z value: 4

Space Group: Fm-3m(225)

Cell: 5.4113 5.4113 5.4113 90.000 90.000 90.000

Volume: 158.458

Crystal System: Cubic

Quality: S

RIR(I/Ic): ---

Subfile: Inorganic, Mineral, Alloy&amp;Metal, Common Phase, Educational Pattern, Forensic, NBS Pattern

----- Experiment

Radiation: CuK $\alpha$ 1 lambda: 1.54060

Reference: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 2520(1984)38.

CAS: 1306-38-3

----- Physical

Dcalc: 7.215

----- Comment

Additional Patterns: See PDF 01-075-0120, 01-075-0151 and 01-075-0390. To replace 00-004-0593. Color: Light gray, yellowish

brown. Sample Preparation: This yttria stabilized phase was prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, by Dragoo, Domingues (1982) from co-precipitation of the oxides. The powder was calcined at 620 C and then formed into a billet without binder, isostatically pressed, and then hot-pressed in an alumina die for 30 minutes at 1350 C with an applied stress of 28 MPa.

Structures: The structure of fluorite was determined by Bragg (1914). Temperature of Data Collection: Pattern taken at 299(1)

K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

----- d-I list (2theta are calculated with wavelength=1.54059)

2theta range: 28.55 - 141.57

| 2theta | d | I | (hkl) |
|--------|---|---|-------|
|--------|---|---|-------|

## EK-1 (devam) XRD kütüphane verileri

|        |       |       |         |
|--------|-------|-------|---------|
| 28.55  | 3.123 | 100.0 | (1,1,1) |
| 33.08  | 2.706 | 30.0  | (2,0,0) |
| 47.48  | 1.913 | 52.0  | (2,2,0) |
| 56.33  | 1.632 | 42.0  | (3,1,1) |
| 59.09  | 1.562 | 8.0   | (2,2,2) |
| 69.40  | 1.353 | 8.0   | (4,0,0) |
| 76.70  | 1.241 | 14.0  | (3,3,1) |
| 79.07  | 1.210 | 8.0   | (4,2,0) |
| 88.41  | 1.105 | 14.0  | (4,2,2) |
| 95.40  | 1.041 | 11.0  | (5,1,1) |
| 107.26 | 0.957 | 4.0   | (4,4,0) |
| 114.73 | 0.915 | 13.0  | (5,3,1) |
| 117.32 | 0.902 | 6.0   | (6,0,0) |
| 128.39 | 0.856 | 9.0   | (6,2,0) |
| 137.97 | 0.825 | 6.0   | (5,3,3) |
| 141.57 | 0.816 | 5.0   | (6,2,2) |

Nikel oksit (NiO<sub>2</sub>)

No: 01-085-1977

CSD: 78698(ICSD)

Name: Nickel Oxide

Chemical Formula: Ni O<sub>2</sub>Formula: Ni O<sub>2</sub>

Z value: 3

Space Group: R-3m(166)

Cell: 2.8353 2.8353 14.3319 90.000 90.000 120.000

Volume: 99.775

Crystal System: Trigonal

Quality: S

RIR(I/I<sub>c</sub>): 6.38

Subfile: Inorganic, Alloy&amp;Metal, Corrosion, ICSD Pattern

----- Experiment

Radiation: CuK $\alpha$ 1 lambda: 1.54060

Reference: Hirano, A., Kanno, R., Kawamoto, Y., Takeda, Y., Yamaura, K., Takano, M., Ohyama, K., Ohashi, M., Yamaguchi, Y.

Solid State Ionics78(1995)123.

----- Physical

Dcalc: 4.528

----- Comment

ANX: AX2. ICSD Collection Code: 78698. Note: Rietveld profile refinement applied. Temperature Factor: ITF. Wyckoff Sequence: c

b (R3-MH). Unit Cell Data Source: Rietveld or profile fit analysis.

----- d-I list (2theta are calculated with wavelength=1.54059)

2theta range: 18.56 - 86.09

## EK-1 (devam) XRD kütüphane verileri

| 2theta | d     | I     | (hkl)    |
|--------|-------|-------|----------|
| 18.56  | 4.777 | 100.0 | (0,0,3)  |
| 37.12  | 2.420 | 26.9  | (1,0,1)  |
| 37.63  | 2.389 | 2.4   | (0,0,6)  |
| 38.73  | 2.323 | 4.7   | (0,1,2)  |
| 44.71  | 2.025 | 36.9  | (1,0,4)  |
| 48.80  | 1.865 | 7.0   | (0,1,5)  |
| 57.86  | 1.592 | 0.9   | (0,0,9)  |
| 58.66  | 1.572 | 9.4   | (1,0,7)  |
| 64.32  | 1.447 | 7.7   | (0,1,8)  |
| 65.83  | 1.418 | 8.1   | (1,1,0)  |
| 69.05  | 1.359 | 7.4   | (1,1,3)  |
| 76.97  | 1.238 | 0.9   | (1,0,10) |
| 78.06  | 1.223 | 1.7   | (0,2,1)  |
| 78.37  | 1.219 | 1.4   | (1,1,6)  |
| 79.07  | 1.210 | 0.5   | (2,0,2)  |
| 80.33  | 1.194 | 0.9   | (0,0,12) |
| 83.09  | 1.161 | 3.0   | (0,2,4)  |
| 84.03  | 1.151 | 2.6   | (0,1,11) |
| 86.09  | 1.129 | 0.8   | (2,0,5)  |

Rutenyum oksit (RuO<sub>2</sub>)

No: 00-040-1290

Name: Ruthenium Oxide

Chemical Formula: Ru O<sub>2</sub>Formula: O<sub>2</sub> Ru

Z value: 2

Space Group: P4<sub>2</sub>/mm(136)

Cell: 4.4994 4.4994 3.1071 90.000 90.000 90.000

Volume: 62.902

Crystal System: Tetragonal

Quality: S

RIR(I/I<sub>c</sub>): ---

Subfile: Inorganic, Alloy&amp;Metal, Corrosion

----- Experiment

Radiation: CuK $\alpha$  lambda: 1.54178

Reference: Welton, J., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA. ICDD Grant-in-Aid(1989).

----- Physical

Dcalc: 7.026

----- Comment

General Comments: Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts =

EK-1 (devam) XRD kütüphane verileri

## EK-1 (devam) XRD kütüphane verileri

2%.  $\alpha$ -1 and  $\alpha$ -2 did not resolve to  $116^\circ$ . Additional Patterns: To replace 00-021-1172. Validated by calculated pattern  
 00-043-1027. Analysis: Certified as 99.9% pure. Sample had low crystallinity.  
 Color: Black. Sample Source or Locality: Sample  
 obtained from Aldrich Chemical Company. Unit Cell Data Source: Single Crystal.  
 ----- d-I list (2theta are calculated with wavelength=1.54059)

2theta range: 28.01 - 115.44

| 2theta | d     | I     | (hkl)   |
|--------|-------|-------|---------|
| 28.01  | 3.183 | 100.0 | (1,1,0) |
| 35.05  | 2.558 | 77.0  | (1,0,1) |
| 40.02  | 2.251 | 12.0  | (2,0,0) |
| 40.55  | 2.223 | 6.0   | (1,1,1) |
| 45.00  | 2.013 | 1.0   | (2,1,0) |
| 54.25  | 1.690 | 39.0  | (2,1,1) |
| 57.93  | 1.591 | 9.0   | (2,2,0) |
| 59.44  | 1.554 | 6.0   | (0,0,2) |
| 65.54  | 1.423 | 5.0   | (3,1,0) |
| 65.91  | 1.416 | 3.0   | (2,2,1) |
| 66.99  | 1.396 | 8.0   | (1,1,2) |
| 69.54  | 1.351 | 7.0   | (3,0,1) |
| 74.13  | 1.278 | 4.0   | (2,0,2) |
| 77.57  | 1.230 | 1.0   | (2,1,2) |
| 83.39  | 1.158 | 5.0   | (3,2,1) |
| 86.43  | 1.125 | 1.0   | (4,0,0) |
| 87.75  | 1.111 | 4.0   | (2,2,2) |
| 93.16  | 1.061 | 2.0   | (3,3,0) |
| 94.49  | 1.049 | 4.0   | (3,1,2) |
| 96.89  | 1.029 | 3.0   | (4,1,1) |
| 99.49  | 1.009 | 3.0   | (1,0,3) |
| 99.93  | 1.006 | 2.0   | (4,2,0) |
| 113.54 | 0.921 | 4.0   | (2,1,3) |
| 115.44 | 0.911 | 1.0   | (4,0,2) |

## EK-2 BET analiz sonuçları

%1Ru-%5Ni /CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü

File name: C:\QCdata\PhysData\DD-1.RAW  
 Sample ID: 1 Description: D. DENİZ  
 Comments:  
 Operator: KB Sample weight: 0.012 g  
 Analysis gas: NITROGEN X sect. area: 16.2 Å<sup>2</sup>/molec Non-ideality: 6.58e-05  
 Adsorbate (DRP): Nitrogen Bath Temp.: 77.40  
 Outgas Temp: 120.0 °C Outgas Time: 4.0 hrs Analysis Time: 458.9 min  
 P/Po tolerance: 3 Equil. time: 2 End of run: 05/07/2012 22:55  
 Station #: 3 PC sw. version: 1.51

## Isotherm

| P/Po       | Volume  | P/Po       | Volume  | P/Po       | Volume   |
|------------|---------|------------|---------|------------|----------|
| [cc/g] STP |         | [cc/g] STP |         | [cc/g] STP |          |
| 2.8353e-04 | 3.0547  | 6.2966e-02 | 19.0957 | 8.0241e-01 | 88.5967  |
| 4.3173e-04 | 5.9372  | 7.2942e-02 | 19.9090 | 8.4808e-01 | 105.7225 |
| 8.0136e-04 | 8.4067  | 8.3051e-02 | 20.6659 | 8.9757e-01 | 162.6383 |
| 1.5174e-03 | 10.0845 | 9.3097e-02 | 21.4011 | 9.5025e-01 | 279.4167 |
| 2.2823e-03 | 11.1146 | 1.0310e-01 | 22.0294 | 8.9354e-01 | 254.6617 |
| 2.9209e-03 | 11.6245 | 1.1314e-01 | 22.6388 | 8.4341e-01 | 172.6842 |
| 3.3346e-03 | 11.8599 | 1.6175e-01 | 25.9855 | 8.0275e-01 | 102.9375 |
| 3.5956e-03 | 11.9412 | 2.1187e-01 | 29.2003 | 7.5317e-01 | 85.6233  |
| 3.7407e-03 | 11.9707 | 2.6182e-01 | 32.3608 | 6.9411e-01 | 77.6228  |
| 3.8802e-03 | 11.9939 | 3.1170e-01 | 35.4437 | 6.4306e-01 | 70.8753  |
| 5.3112e-03 | 12.1515 | 3.6150e-01 | 38.5582 | 5.9210e-01 | 65.1245  |
| 6.3881e-03 | 12.4793 | 4.1041e-01 | 43.0823 | 5.4159e-01 | 59.8272  |
| 7.5026e-03 | 12.7294 | 4.6127e-01 | 46.7089 | 4.9123e-01 | 54.9843  |
| 8.5930e-03 | 12.9573 | 5.1110e-01 | 50.2807 | 4.4091e-01 | 50.3925  |
| 2.0866e-02 | 15.3928 | 5.6064e-01 | 54.3683 | 3.9049e-01 | 46.2327  |
| 2.3237e-02 | 15.4043 | 6.1046e-01 | 58.5615 | 3.4045e-01 | 41.9856  |
| 3.2679e-02 | 16.5191 | 6.5994e-01 | 63.2513 | 2.9035e-01 | 37.8050  |
| 4.2895e-02 | 17.4719 | 7.0891e-01 | 68.9595 | 2.4023e-01 | 33.6527  |
| 5.3001e-02 | 18.2808 | 7.5764e-01 | 76.0459 | 1.9004e-01 | 29.5433  |

## BJH DESORPTION PORE SIZE DISTRIBUTION

| Diameter | Pore Vol  | Pore Surf Area      | Dv(d)     | Ds(d)                 | Dv(log d) | Ds(log d)           |
|----------|-----------|---------------------|-----------|-----------------------|-----------|---------------------|
| Å        | [cc/g]    | [m <sup>2</sup> /g] | [cc/Å/g]  | [m <sup>2</sup> /Å/g] | [cc/g]    | [m <sup>2</sup> /g] |
| 18.90    | 4.081E-03 | 8.638E+00           | 1.657E-03 | 3.507E+00             | 7.199E-02 | 1.524E+02           |
| 21.40    | 8.856E-03 | 1.756E+01           | 1.880E-03 | 3.515E+00             | 9.255E-02 | 1.730E+02           |
| 24.02    | 1.417E-02 | 2.641E+01           | 1.967E-03 | 3.276E+00             | 1.087E-01 | 1.810E+02           |
| 26.84    | 1.957E-02 | 3.447E+01           | 1.836E-03 | 2.736E+00             | 1.133E-01 | 1.689E+02           |

## EK-2 (devam) BET analiz sonuçları

|        |           |           |           |           |           |           |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 29.95  | 2.499E-02 | 4.170E+01 | 1.652E-03 | 2.206E+00 | 1.138E-01 | 1.520E+02 |
| 33.47  | 2.952E-02 | 4.711E+01 | 1.208E-03 | 1.443E+00 | 9.297E-02 | 1.111E+02 |
| 37.52  | 3.496E-02 | 5.291E+01 | 1.252E-03 | 1.335E+00 | 1.080E-01 | 1.152E+02 |
| 42.27  | 4.042E-02 | 5.808E+01 | 1.059E-03 | 1.002E+00 | 1.029E-01 | 9.738E+01 |
| 47.99  | 4.629E-02 | 6.297E+01 | 9.338E-04 | 7.784E-01 | 1.030E-01 | 8.588E+01 |
| 55.10  | 5.216E-02 | 6.724E+01 | 7.396E-04 | 5.369E-01 | 9.367E-02 | 6.800E+01 |
| 64.26  | 5.929E-02 | 7.167E+01 | 6.875E-04 | 4.280E-01 | 1.015E-01 | 6.319E+01 |
| 77.90  | 6.547E-02 | 7.485E+01 | 3.655E-04 | 1.876E-01 | 6.530E-02 | 3.353E+01 |
| 97.11  | 9.447E-02 | 8.679E+01 | 1.348E-03 | 5.554E-01 | 3.003E-01 | 1.237E+02 |
| 121.48 | 2.460E-01 | 1.367E+02 | 5.564E-03 | 1.832E+00 | 1.550E+00 | 5.103E+02 |
| 165.52 | 4.157E-01 | 1.777E+02 | 2.789E-03 | 6.741E-01 | 1.051E+00 | 2.540E+02 |
| 301.19 | 4.616E-01 | 1.838E+02 | 2.184E-04 | 2.901E-02 | 1.451E-01 | 1.927E+01 |

## AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

## SURFACE AREA DATA

|                                                    |                             |
|----------------------------------------------------|-----------------------------|
| Multipoint BET.....                                | 1.121E+02 m <sup>2</sup> /g |
| Langmuir Surface Area.....                         | 9.333E+01 m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... | 4.486E+02 m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Desorption Surface Area..... | 1.838E+02 m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....  | 4.910E+02 m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....  | 1.862E+02 m <sup>2</sup> /g |
| t-Method External Surface Area.....                | 1.121E+02 m <sup>2</sup> /g |
| t-Method Micro Pore Surface Area.....              | 0.000E+00 m <sup>2</sup> /g |
| DR Method Micro Pore Area.....                     | 1.092E+02 m <sup>2</sup> /g |

## PORE VOLUME DATA

|                                                   |                |
|---------------------------------------------------|----------------|
| BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume..... | 5.009E-01 cc/g |
| BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume..... | 4.616E-01 cc/g |
| DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....  | 4.943E-01 cc/g |
| DH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....  | 4.500E-01 cc/g |
| t-Method Micro Pore Volume.....                   | 0.000E+00 cc/g |
| DR Method Micro Pore Volume.....                  | 3.892E-02 cc/g |
| HK Method Cumulative Pore Volume.....             | 3.928E-02 cc/g |
| SF Method Cumulative Pore Volume.....             | 4.084E-02 cc/g |

## PORE SIZE DATA

|                                                 |             |
|-------------------------------------------------|-------------|
| BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... | 6.411E+00 Å |
| BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... | 1.215E+02 Å |
| DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....  | 6.411E+00 Å |
| DH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....  | 1.215E+02 Å |
| DR Method Micro Pore Width .....                | 2.516E+01 Å |
| DA Method Pore Diameter (Mode).....             | 1.700E+01 Å |

## EK-2 (devam) BET analiz sonuçları

HK Method Pore Width (Mode)..... 6.475E+00 Å  
 SF Method Pore Diameter (Mode)..... 1.140E+01 Å

%1Ru-%10Ni /CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü

File name: C:\QCdata\PhysData\DD-2.RAW  
 Sample ID: 2 Description: D. DENİZ  
 Comments:  
 Operator: KB Sample weight: 0.0109 g  
 Analysis gas: NITROGEN X sect. area: 16.2 Å<sup>2</sup>/molec Non-ideality: 6.58e-05  
 Adsorbate (DRP): Nitrogen Bath Temp.: 77.40  
 Outgas Temp: 120.0 °C Outgas Time: 4.0 hrs Analysis Time: 391.0 min  
 P/Po tolerance: 3 Equil. time: 2 End of run: 05/07/2012 21:47  
 Station #: 4 PC sw. version: 1.51

## Isotherm

| P/Po       | Volume     | P/Po       | Volume     | P/Po       | Volume     |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|            | [cc/g] STP |            | [cc/g] STP |            | [cc/g] STP |
| 5.6162e-04 | 2.7389     | 4.2644e-02 | 20.2675    | 7.5602e-01 | 89.9050    |
| 7.3438e-04 | 5.5561     | 5.2716e-02 | 21.2488    | 7.9844e-01 | 108.2147   |
| 1.0460e-03 | 7.9849     | 6.2749e-02 | 22.0904    | 8.5087e-01 | 145.2853   |
| 1.5545e-03 | 9.7958     | 7.2744e-02 | 22.9167    | 9.0306e-01 | 204.3560   |
| 2.1976e-03 | 11.0446    | 8.2755e-02 | 23.7613    | 9.5019e-01 | 264.9431   |
| 2.7284e-03 | 11.7787    | 9.2784e-02 | 24.5363    | 9.0050e-01 | 248.7541   |
| 3.1544e-03 | 12.2228    | 1.0298e-01 | 25.2061    | 8.5000e-01 | 200.0661   |
| 3.4062e-03 | 12.4394    | 1.1272e-01 | 26.0628    | 7.9618e-01 | 148.3027   |
| 3.5842e-03 | 12.6141    | 1.6149e-01 | 29.7498    | 7.4310e-01 | 100.7505   |
| 3.7153e-03 | 12.7683    | 2.1154e-01 | 33.2408    | 6.9752e-01 | 87.9827    |
| 3.8374e-03 | 12.7743    | 2.6169e-01 | 36.6610    | 6.4505e-01 | 77.7216    |
| 3.9104e-03 | 12.8446    | 3.1177e-01 | 39.9768    | 5.9221e-01 | 71.3236    |
| 4.2381e-03 | 12.9761    | 3.6141e-01 | 43.4858    | 5.4146e-01 | 65.7170    |
| 5.0886e-03 | 13.4986    | 4.1119e-01 | 47.2027    | 4.9130e-01 | 60.2633    |
| 6.1045e-03 | 14.0994    | 4.6129e-01 | 50.9987    | 4.4074e-01 | 55.2911    |
| 7.2096e-03 | 14.6168    | 5.1130e-01 | 54.6018    | 3.9007e-01 | 51.2850    |
| 8.3042e-03 | 15.0297    | 5.5870e-01 | 60.8754    | 3.4008e-01 | 47.0277    |
| 2.0684e-02 | 17.8269    | 6.0998e-01 | 66.2109    | 2.8983e-01 | 43.0189    |
| 2.2942e-02 | 17.9873    | 6.5973e-01 | 71.8669    | 2.3951e-01 | 39.2883    |
| 3.2503e-02 | 19.1901    | 7.0725e-01 | 80.0174    | 1.8903e-01 | 35.3273    |

## BJH DESORPTION PORE SIZE DISTRIBUTION

Diameter Pore Vol Pore Surf Area Dv(d) Ds(d) Dv(log d) Ds(log d)  
 Å [cc/g] [m<sup>2</sup>/g] [cc/Å/g] [m<sup>2</sup>/Å/g] [cc/g] [m<sup>2</sup>/g]

## EK-2 (devam) BET analiz sonuçları

|        |           |           |           |           |           |           |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 18.86  | 4.031E-03 | 8.547E+00 | 1.656E-03 | 3.511E+00 | 7.181E-02 | 1.523E+02 |
| 21.36  | 7.562E-03 | 1.516E+01 | 1.384E-03 | 2.592E+00 | 6.796E-02 | 1.273E+02 |
| 23.99  | 1.040E-02 | 1.990E+01 | 1.048E-03 | 1.748E+00 | 5.784E-02 | 9.646E+01 |
| 26.82  | 1.433E-02 | 2.576E+01 | 1.331E-03 | 1.986E+00 | 8.213E-02 | 1.225E+02 |
| 29.93  | 1.899E-02 | 3.199E+01 | 1.425E-03 | 1.905E+00 | 9.810E-02 | 1.311E+02 |
| 33.45  | 2.203E-02 | 3.562E+01 | 8.067E-04 | 9.648E-01 | 6.207E-02 | 7.422E+01 |
| 37.51  | 2.781E-02 | 4.179E+01 | 1.323E-03 | 1.411E+00 | 1.142E-01 | 1.217E+02 |
| 42.27  | 3.443E-02 | 4.805E+01 | 1.290E-03 | 1.221E+00 | 1.254E-01 | 1.187E+02 |
| 47.99  | 4.033E-02 | 5.297E+01 | 9.342E-04 | 7.786E-01 | 1.031E-01 | 8.592E+01 |
| 55.29  | 4.674E-02 | 5.760E+01 | 7.731E-04 | 5.594E-01 | 9.824E-02 | 7.107E+01 |
| 64.84  | 6.248E-02 | 6.732E+01 | 1.455E-03 | 8.977E-01 | 2.167E-01 | 1.337E+02 |
| 76.61  | 8.475E-02 | 7.895E+01 | 1.752E-03 | 9.147E-01 | 3.083E-01 | 1.610E+02 |
| 93.70  | 1.910E-01 | 1.243E+02 | 4.943E-03 | 2.110E+00 | 1.062E+00 | 4.533E+02 |
| 122.65 | 3.023E-01 | 1.606E+02 | 3.057E-03 | 9.971E-01 | 8.570E-01 | 2.795E+02 |
| 174.96 | 4.017E-01 | 1.833E+02 | 1.458E-03 | 3.333E-01 | 5.798E-01 | 1.325E+02 |
| 307.52 | 4.318E-01 | 1.872E+02 | 1.527E-04 | 1.986E-02 | 1.043E-01 | 1.357E+01 |

## AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

## SURFACE AREA DATA

|                                                    |           |                   |
|----------------------------------------------------|-----------|-------------------|
| Multipoint BET.....                                | 1.264E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| Langmuir Surface Area.....                         | 1.080E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... | 5.266E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Desorption Surface Area..... | 1.872E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....  | 5.503E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....  | 1.895E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| t-Method External Surface Area.....                | 1.264E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| t-Method Micro Pore Surface Area.....              | 0.000E+00 | m <sup>2</sup> /g |
| DR Method Micro Pore Area.....                     | 1.624E+02 | m <sup>2</sup> /g |

## PORE VOLUME DATA

|                                                   |           |      |
|---------------------------------------------------|-----------|------|
| BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume..... | 4.935E-01 | cc/g |
| BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume..... | 4.318E-01 | cc/g |
| DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....  | 4.839E-01 | cc/g |
| DH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....  | 4.214E-01 | cc/g |
| t-Method Micro Pore Volume.....                   | 0.000E+00 | cc/g |
| DR Method Micro Pore Volume.....                  | 5.784E-02 | cc/g |
| HK Method Cumulative Pore Volume.....             | 4.516E-02 | cc/g |
| SF Method Cumulative Pore Volume.....             | 4.672E-02 | cc/g |

## PORE SIZE DATA

|                                                 |           |   |
|-------------------------------------------------|-----------|---|
| BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... | 6.769E+00 | Å |
| BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... | 9.370E+01 | Å |
| DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....  | 6.769E+00 | Å |

## EK-2 (devam) BET analiz sonuçları

DH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... 9.370E+01 Å  
 DR Method Micro Pore Width ..... 3.018E+01 Å  
 DA Method Pore Diameter (Mode)..... 1.780E+01 Å  
 HK Method Pore Width (Mode)..... 7.025E+00 Å  
 SF Method Pore Diameter (Mode)..... 1.250E+01 Å

File name: C:\QCdata\PhysData\DD-3.RAW

Sample ID: 3 Description: D. DENİZ

Comments:

Operator: KB Sample weight: 0.037 g

Analysis gas: NITROGEN X sect. area: 16.2 Å<sup>2</sup>/molec Non-ideality: 6.58e-05

Adsbate (DRP): Nitrogen Bath Temp.: 77.40

Outgas Temp: 120.0 °C Outgas Time: 4.0 hrs Analysis Time: 687.6 min

P/Po tolerance: 3 Equil. time: 2 End of run: 05/09/2012 03:35

Station #: 3 PC sw. version: 1.51

## Isotherm

| P/Po       | Volume  | P/Po       | Volume  | P/Po       | Volume   |
|------------|---------|------------|---------|------------|----------|
| [cc/g] STP |         | [cc/g] STP |         | [cc/g] STP |          |
| 1.6386e-04 | 1.0392  | 4.1041e-02 | 17.8771 | 7.5264e-01 | 59.5865  |
| 2.2976e-04 | 2.0368  | 5.1393e-02 | 18.5342 | 7.9835e-01 | 71.1962  |
| 2.5800e-04 | 3.0369  | 6.1519e-02 | 19.0800 | 8.4662e-01 | 97.3862  |
| 2.9008e-04 | 4.0155  | 7.1673e-02 | 19.5966 | 8.9691e-01 | 155.2084 |
| 3.3471e-04 | 4.9613  | 8.1717e-02 | 20.0988 | 9.5124e-01 | 222.8524 |
| 3.8387e-04 | 5.9103  | 9.1807e-02 | 20.5641 | 9.0056e-01 | 208.0300 |
| 4.7208e-04 | 6.7990  | 1.0184e-01 | 21.0007 | 8.5084e-01 | 160.6392 |
| 5.9795e-04 | 7.6503  | 1.1188e-01 | 21.4251 | 8.0196e-01 | 104.6046 |
| 7.9286e-04 | 8.4450  | 1.5858e-01 | 23.2708 | 7.5239e-01 | 67.2440  |
| 1.0387e-03 | 9.1458  | 2.0830e-01 | 25.0900 | 6.9366e-01 | 54.4935  |
| 1.3720e-03 | 9.7571  | 2.5834e-01 | 26.8886 | 6.5289e-01 | 49.5349  |
| 1.7614e-03 | 10.3001 | 3.0821e-01 | 28.6843 | 6.0171e-01 | 44.8662  |
| 2.4096e-03 | 10.9785 | 3.5700e-01 | 30.7341 | 5.4757e-01 | 41.4505  |
| 3.3402e-03 | 11.7192 | 4.0706e-01 | 32.7995 | 4.9602e-01 | 38.3730  |
| 4.4849e-03 | 12.4018 | 4.5653e-01 | 34.9624 | 4.4477e-01 | 35.6265  |
| 5.7537e-03 | 13.0227 | 5.0571e-01 | 37.3492 | 3.9390e-01 | 33.1346  |
| 7.0308e-03 | 13.5352 | 5.5492e-01 | 39.9303 | 3.4314e-01 | 30.8332  |
| 1.6583e-02 | 15.6271 | 6.0334e-01 | 42.9162 | 2.9270e-01 | 28.6184  |
| 2.1353e-02 | 16.1867 | 6.5002e-01 | 46.8805 | 2.4192e-01 | 26.5664  |
| 3.0650e-02 | 17.1000 | 6.9742e-01 | 51.5505 | 1.9206e-01 | 24.5276  |

## BJH DESORPTION PORE SIZE DISTRIBUTION

Diameter Pore Vol Pore Surf Area Dv(d) Ds(d) Dv(log d) Ds(log d)

## EK-2 (devam) BET analiz sonuçları

| Å      | [cc/g]    | [m <sup>2</sup> /g] | [cc/Å/g]  | [m <sup>2</sup> /Å/g] | [cc/g]    | [m <sup>2</sup> /g] |
|--------|-----------|---------------------|-----------|-----------------------|-----------|---------------------|
| 19.00  | 0.000E+00 | 0.000E+00           | 0.000E+00 | 0.000E+00             | 0.000E+00 | 0.000E+00           |
| 21.49  | 0.000E+00 | 0.000E+00           | 0.000E+00 | 0.000E+00             | 0.000E+00 | 0.000E+00           |
| 24.13  | 0.000E+00 | 0.000E+00           | 0.000E+00 | 0.000E+00             | 0.000E+00 | 0.000E+00           |
| 26.99  | 0.000E+00 | 0.000E+00           | 0.000E+00 | 0.000E+00             | 0.000E+00 | 0.000E+00           |
| 30.16  | 0.000E+00 | 0.000E+00           | 0.000E+00 | 0.000E+00             | 0.000E+00 | 0.000E+00           |
| 33.74  | 9.489E-05 | 1.125E-01           | 2.481E-05 | 2.941E-02             | 1.925E-03 | 2.282E+00           |
| 37.90  | 3.768E-04 | 4.100E-01           | 6.280E-05 | 6.629E-02             | 5.474E-03 | 5.778E+00           |
| 42.83  | 9.021E-04 | 9.006E-01           | 9.762E-05 | 9.117E-02             | 9.616E-03 | 8.980E+00           |
| 49.01  | 9.425E-04 | 9.336E-01           | 5.804E-06 | 4.738E-03             | 6.539E-04 | 5.337E-01           |
| 56.67  | 4.021E-03 | 3.107E+00           | 3.680E-04 | 2.598E-01             | 4.793E-02 | 3.383E+01           |
| 65.10  | 8.907E-03 | 6.109E+00           | 5.757E-04 | 3.538E-01             | 8.617E-02 | 5.295E+01           |
| 77.71  | 2.889E-02 | 1.639E+01           | 1.193E-03 | 6.139E-01             | 2.126E-01 | 1.094E+02           |
| 96.77  | 1.100E-01 | 4.993E+01           | 3.800E-03 | 1.571E+00             | 8.433E-01 | 3.486E+02           |
| 124.53 | 2.312E-01 | 8.886E+01           | 3.546E-03 | 1.139E+00             | 1.010E+00 | 3.246E+02           |
| 175.41 | 3.281E-01 | 1.109E+02           | 1.433E-03 | 3.268E-01             | 5.716E-01 | 1.303E+02           |
| 311.80 | 3.555E-01 | 1.145E+02           | 1.338E-04 | 1.717E-02             | 9.249E-02 | 1.187E+01           |

## AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

## SURFACE AREA DATA

|                                                    |           |                   |
|----------------------------------------------------|-----------|-------------------|
| Multipoint BET.....                                | 8.938E+01 | m <sup>2</sup> /g |
| Langmuir Surface Area.....                         | 8.959E+01 | m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... | 5.420E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Desorption Surface Area..... | 1.145E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....  | 5.495E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....  | 1.162E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| t-Method External Surface Area.....                | 8.938E+01 | m <sup>2</sup> /g |
| t-Method Micro Pore Surface Area.....              | 0.000E+00 | m <sup>2</sup> /g |
| DR Method Micro Pore Area.....                     | 1.569E+02 | m <sup>2</sup> /g |

## PORE VOLUME DATA

|                                                   |           |      |
|---------------------------------------------------|-----------|------|
| BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume..... | 4.230E-01 | cc/g |
| BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume..... | 3.555E-01 | cc/g |
| DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....  | 4.120E-01 | cc/g |
| DH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....  | 3.472E-01 | cc/g |
| t-Method Micro Pore Volume.....                   | 0.000E+00 | cc/g |
| DR Method Micro Pore Volume.....                  | 5.590E-02 | cc/g |
| HK Method Cumulative Pore Volume.....             | 3.572E-02 | cc/g |
| SF Method Cumulative Pore Volume.....             | 3.657E-02 | cc/g |

## PORE SIZE DATA

|                                                 |           |   |
|-------------------------------------------------|-----------|---|
| BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... | 6.216E+00 | Å |
|-------------------------------------------------|-----------|---|

## EK-2 (devam) BET analiz sonuçları

BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... 9.677E+01 Å  
 DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... 6.216E+00 Å  
 DH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... 9.677E+01 Å  
 DR Method Micro Pore Width ..... 2.935E+01 Å  
 DA Method Pore Diameter (Mode)..... 1.740E+01 Å  
 HK Method Pore Width (Mode)..... 6.375E+00 Å  
 SF Method Pore Diameter (Mode)..... 1.121E+01 Å

%1Ru/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü

File name: C:\QCdata\PhysData\DD-4.RAW  
 Sample ID: 4 Description: D. DENİZ  
 Comments:  
 Operator: KB Sample weight: 0.0274 g  
 Analysis gas: NITROGEN X sect. area: 16.2 Å<sup>2</sup>/molec Non-ideality: 6.58e-05  
 Adsorbate (DRP): Nitrogen Bath Temp.: 77.40  
 Outgas Temp: 120.0 °C Outgas Time: 4.0 hrs Analysis Time: 700.9 min  
 P/Po tolerance: 3 Equil. time: 2 End of run: 05/09/2012 03:48  
 Station #: 4 PC sw. version: 1.51

## Isotherm

| P/Po       | Volume     | P/Po       | Volume     | P/Po       | Volume     |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|            | [cc/g] STP |            | [cc/g] STP |            | [cc/g] STP |
| 9.7029e-05 | 1.3860     | 4.0789e-02 | 24.2541    | 7.5319e-01 | 82.1613    |
| 1.8235e-04 | 2.7177     | 5.1139e-02 | 25.2165    | 8.0213e-01 | 100.5256   |
| 2.3969e-04 | 4.0107     | 6.1298e-02 | 26.0108    | 8.4727e-01 | 136.6474   |
| 3.1844e-04 | 5.2892     | 7.1453e-02 | 26.7714    | 8.9817e-01 | 221.8522   |
| 3.6300e-04 | 6.5146     | 8.1633e-02 | 27.4357    | 9.4629e-01 | 304.6996   |
| 4.4003e-04 | 7.6849     | 9.1673e-02 | 28.0650    | 9.0244e-01 | 290.4540   |
| 5.4331e-04 | 8.8458     | 1.0173e-01 | 28.6814    | 8.5287e-01 | 226.8920   |
| 6.4658e-04 | 9.9540     | 1.1181e-01 | 29.2638    | 8.0267e-01 | 141.7803   |
| 7.9166e-04 | 11.0109    | 1.5842e-01 | 31.7916    | 7.4643e-01 | 92.5062    |
| 9.9925e-04 | 11.9373    | 2.0823e-01 | 34.3262    | 7.0123e-01 | 79.4011    |
| 1.2721e-03 | 12.7463    | 2.5771e-01 | 36.9456    | 6.4343e-01 | 69.2270    |
| 1.6289e-03 | 13.5869    | 3.0757e-01 | 39.5639    | 5.9993e-01 | 63.6022    |
| 2.2555e-03 | 14.6214    | 3.5739e-01 | 42.2810    | 5.4781e-01 | 58.7117    |
| 3.1805e-03 | 15.7315    | 4.0730e-01 | 44.9956    | 4.9537e-01 | 54.8434    |
| 4.3391e-03 | 16.7477    | 4.5639e-01 | 47.9920    | 4.4485e-01 | 51.1679    |
| 5.6658e-03 | 17.6246    | 5.0589e-01 | 51.2219    | 3.9400e-01 | 47.7358    |
| 7.0219e-03 | 18.3178    | 5.5492e-01 | 54.7624    | 3.4347e-01 | 44.4865    |
| 1.6712e-02 | 21.0735    | 6.0338e-01 | 58.9051    | 2.9268e-01 | 41.5281    |
| 2.1210e-02 | 21.8690    | 6.4970e-01 | 64.4657    | 2.4268e-01 | 38.5686    |

## EK-2 (devam) BET analiz sonuçları

3.0464e-02 23.1631 6.9749e-01 70.9774 1.9241e-01 35.6488

## BJH DESORPTION PORE SIZE DISTRIBUTION

| Diameter<br>Å | Pore Vol<br>[cc/g] | Pore Surf Area<br>[m <sup>2</sup> /g] | Dv(d)<br>[cc/Å/g] | Ds(d)<br>[m <sup>2</sup> /Å/g] | Dv(log d)<br>[cc/g] | Ds(log d)<br>[m <sup>2</sup> /g] |
|---------------|--------------------|---------------------------------------|-------------------|--------------------------------|---------------------|----------------------------------|
| 19.01         | 0.000E+00          | 0.000E+00                             | 0.000E+00         | 0.000E+00                      | 0.000E+00           | 0.000E+00                        |
| 21.52         | 0.000E+00          | 0.000E+00                             | 0.000E+00         | 0.000E+00                      | 0.000E+00           | 0.000E+00                        |
| 24.15         | 0.000E+00          | 0.000E+00                             | 0.000E+00         | 0.000E+00                      | 0.000E+00           | 0.000E+00                        |
| 27.00         | 0.000E+00          | 0.000E+00                             | 0.000E+00         | 0.000E+00                      | 0.000E+00           | 0.000E+00                        |
| 30.17         | 2.588E-04          | 3.431E-01                             | 7.759E-05         | 1.029E-01                      | 5.384E-03           | 7.139E+00                        |
| 33.75         | 4.502E-04          | 5.700E-01                             | 5.003E-05         | 5.930E-02                      | 3.884E-03           | 4.603E+00                        |
| 37.87         | 7.142E-04          | 8.488E-01                             | 5.973E-05         | 6.309E-02                      | 5.203E-03           | 5.495E+00                        |
| 42.82         | 7.142E-04          | 8.488E-01                             | 0.000E+00         | 0.000E+00                      | 0.000E+00           | 0.000E+00                        |
| 48.89         | 1.965E-03          | 1.872E+00                             | 1.873E-04         | 1.532E-01                      | 2.105E-02           | 1.722E+01                        |
| 55.69         | 6.330E-03          | 5.008E+00                             | 6.317E-04         | 4.538E-01                      | 8.090E-02           | 5.811E+01                        |
| 65.15         | 1.752E-02          | 1.188E+01                             | 9.315E-04         | 5.720E-01                      | 1.393E-01           | 8.555E+01                        |
| 77.61         | 3.780E-02          | 2.233E+01                             | 1.571E-03         | 8.098E-01                      | 2.801E-01           | 1.444E+02                        |
| 95.94         | 1.425E-01          | 6.598E+01                             | 4.405E-03         | 1.837E+00                      | 9.682E-01           | 4.036E+02                        |
| 125.67        | 3.268E-01          | 1.246E+02                             | 5.165E-03         | 1.644E+00                      | 1.484E+00           | 4.725E+02                        |
| 178.28        | 4.565E-01          | 1.537E+02                             | 1.865E-03         | 4.184E-01                      | 7.557E-01           | 1.696E+02                        |
| 295.32        | 4.832E-01          | 1.574E+02                             | 1.622E-04         | 2.197E-02                      | 1.074E-01           | 1.455E+01                        |

## AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

## SURFACE AREA DATA

|                                                    |                             |
|----------------------------------------------------|-----------------------------|
| Multipoint BET.....                                | 1.229E+02 m <sup>2</sup> /g |
| Langmuir Surface Area.....                         | 1.222E+02 m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... | 6.371E+02 m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Desorption Surface Area..... | 1.574E+02 m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....  | 6.467E+02 m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....  | 1.597E+02 m <sup>2</sup> /g |
| t-Method External Surface Area.....                | 1.229E+02 m <sup>2</sup> /g |
| t-Method Micro Pore Surface Area.....              | 0.000E+00 m <sup>2</sup> /g |
| DR Method Micro Pore Area.....                     | 2.165E+02 m <sup>2</sup> /g |

## PORE VOLUME DATA

|                                                   |                |
|---------------------------------------------------|----------------|
| BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume..... | 5.633E-01 cc/g |
| BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume..... | 4.832E-01 cc/g |
| DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....  | 5.486E-01 cc/g |
| DH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....  | 4.719E-01 cc/g |
| t-Method Micro Pore Volume.....                   | 0.000E+00 cc/g |
| DR Method Micro Pore Volume.....                  | 7.712E-02 cc/g |

## EK-2 (devam) BET analiz sonuçları

HK Method Cumulative Pore Volume..... 4.881E-02 cc/g  
 SF Method Cumulative Pore Volume..... 4.998E-02 cc/g

## PORE SIZE DATA

BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... 6.393E+00 Å  
 BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... 1.257E+02 Å  
 DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... 6.393E+00 Å  
 DH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... 1.257E+02 Å  
 DR Method Micro Pore Width ..... 2.953E+01 Å  
 DA Method Pore Diameter (Mode)..... 1.720E+01 Å  
 HK Method Pore Width (Mode)..... 6.525E+00 Å  
 SF Method Pore Diameter (Mode)..... 1.149E+01 Å

%15Ni /CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü

File name: C:\QCdata\PhysData\DD-5.RAW  
 Sample ID: 5 Description: D. DENİZ  
 Comments:  
 Operator: KB Sample weight: 0.0473 g  
 Analysis gas: NITROGEN X sect. area: 16.2 Å<sup>2</sup>/molec Non-ideality: 6.58e-05  
 Adsorbate (DRP): Nitrogen Bath Temp.: 77.40  
 Outgas Temp: 120.0 °C Outgas Time: 4.0 hrs Analysis Time: 764.1 min  
 P/Po tolerance: 3 Equil. time: 2 End of run: 05/10/2012 05:15  
 Station #: 3 PC sw. version: 1.51

## Isotherm

| P/Po       | Volume  | P/Po       | Volume  | P/Po       | Volume   |
|------------|---------|------------|---------|------------|----------|
| [cc/g] STP |         | [cc/g] STP |         | [cc/g] STP |          |
| 4.4558e-04 | 0.7199  | 3.9973e-02 | 21.0482 | 7.4737e-01 | 69.8548  |
| 5.0240e-04 | 1.4753  | 5.0572e-02 | 21.7970 | 7.9740e-01 | 86.2203  |
| 5.3185e-04 | 2.2125  | 6.0833e-02 | 22.4537 | 8.4780e-01 | 123.9588 |
| 5.1591e-04 | 2.9698  | 7.1028e-02 | 23.0539 | 8.9840e-01 | 184.2690 |
| 5.1938e-04 | 3.7295  | 8.1244e-02 | 23.6002 | 9.4715e-01 | 246.9176 |
| 5.2076e-04 | 4.4809  | 9.1395e-02 | 24.1201 | 9.0412e-01 | 233.5434 |
| 5.4605e-04 | 5.2201  | 1.0150e-01 | 24.5894 | 8.5168e-01 | 183.1653 |
| 5.8416e-04 | 5.9553  | 1.1148e-01 | 25.0463 | 8.0239e-01 | 136.9947 |
| 6.2955e-04 | 6.6618  | 1.5675e-01 | 27.0222 | 7.5150e-01 | 83.5271  |
| 6.8083e-04 | 7.3728  | 2.0619e-01 | 29.0748 | 6.9337e-01 | 64.0670  |
| 7.3141e-04 | 8.0686  | 2.5543e-01 | 31.2562 | 6.4891e-01 | 57.3118  |
| 8.0590e-04 | 8.8659  | 3.0544e-01 | 33.4241 | 5.9285e-01 | 51.5068  |
| 1.0321e-03 | 9.9279  | 3.5510e-01 | 35.6516 | 5.5066e-01 | 47.9943  |
| 1.5601e-03 | 11.1664 | 4.0445e-01 | 37.9778 | 5.0063e-01 | 44.4137  |

## EK-2 (devam) BET analiz sonuçları

|            |         |            |         |            |         |
|------------|---------|------------|---------|------------|---------|
| 2.2392e-03 | 12.4963 | 4.5357e-01 | 40.4603 | 4.4817e-01 | 41.3778 |
| 4.3744e-03 | 14.5945 | 5.0228e-01 | 43.1977 | 3.9715e-01 | 38.5142 |
| 5.7294e-03 | 15.4469 | 5.4993e-01 | 46.4899 | 3.4612e-01 | 35.8180 |
| 1.3678e-02 | 17.9628 | 5.9861e-01 | 50.0732 | 2.9554e-01 | 33.2814 |
| 1.9619e-02 | 18.9710 | 6.5781e-01 | 55.5628 | 2.4499e-01 | 30.8423 |
| 2.9310e-02 | 20.1205 | 7.0411e-01 | 61.8645 | 1.9456e-01 | 28.6283 |

## BJH DESORPTION PORE SIZE DISTRIBUTION

| Diameter<br>Å | Pore Vol<br>[cc/g] | Pore Surf Area<br>[m <sup>2</sup> /g] | Dv(d)<br>[m <sup>2</sup> /Å/g] | Ds(d)<br>[cc/g] | Dv(log d)<br>[m <sup>2</sup> /g] | Ds(log d)<br>[cc/g] |
|---------------|--------------------|---------------------------------------|--------------------------------|-----------------|----------------------------------|---------------------|
| 19.12         | 0.000E+00          | 0.000E+00                             | 0.000E+00                      | 0.000E+00       | 0.000E+00                        | 0.000E+00           |
| 21.64         | 0.000E+00          | 0.000E+00                             | 0.000E+00                      | 0.000E+00       | 0.000E+00                        | 0.000E+00           |
| 24.29         | 0.000E+00          | 0.000E+00                             | 0.000E+00                      | 0.000E+00       | 0.000E+00                        | 0.000E+00           |
| 27.16         | 0.000E+00          | 0.000E+00                             | 0.000E+00                      | 0.000E+00       | 0.000E+00                        | 0.000E+00           |
| 30.36         | 0.000E+00          | 0.000E+00                             | 0.000E+00                      | 0.000E+00       | 0.000E+00                        | 0.000E+00           |
| 34.00         | 0.000E+00          | 0.000E+00                             | 0.000E+00                      | 0.000E+00       | 0.000E+00                        | 0.000E+00           |
| 38.26         | 0.000E+00          | 0.000E+00                             | 0.000E+00                      | 0.000E+00       | 0.000E+00                        | 0.000E+00           |
| 43.23         | 7.564E-04          | 6.998E-01                             | 1.428E-04                      | 1.321E-01       | 1.420E-02                        | 1.314E+01           |
| 48.56         | 2.100E-03          | 1.807E+00                             | 2.510E-04                      | 2.068E-01       | 2.804E-02                        | 2.310E+01           |
| 55.68         | 5.834E-03          | 4.489E+00                             | 4.202E-04                      | 3.019E-01       | 5.375E-02                        | 3.862E+01           |
| 64.70         | 1.346E-02          | 9.206E+00                             | 8.338E-04                      | 5.155E-01       | 1.240E-01                        | 7.667E+01           |
| 77.53         | 4.961E-02          | 2.786E+01                             | 2.189E-03                      | 1.129E+00       | 3.893E-01                        | 2.009E+02           |
| 96.73         | 1.698E-01          | 7.757E+01                             | 5.492E-03                      | 2.271E+00       | 1.218E+00                        | 5.036E+02           |
| 125.03        | 2.687E-01          | 1.092E+02                             | 2.849E-03                      | 9.115E-01       | 8.149E-01                        | 2.607E+02           |
| 179.51        | 3.711E-01          | 1.320E+02                             | 1.378E-03                      | 3.071E-01       | 5.615E-01                        | 1.251E+02           |
| 300.08        | 3.961E-01          | 1.354E+02                             | 1.499E-04                      | 1.997E-02       | 1.008E-01                        | 1.344E+01           |

## AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

## SURFACE AREA DATA

|                                                    |                             |
|----------------------------------------------------|-----------------------------|
| Multipoint BET.....                                | 1.038E+02 m <sup>2</sup> /g |
| Langmuir Surface Area.....                         | 1.074E+02 m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... | 7.264E+02 m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Desorption Surface Area..... | 1.354E+02 m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....  | 7.393E+02 m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....  | 1.378E+02 m <sup>2</sup> /g |
| t-Method External Surface Area.....                | 1.038E+02 m <sup>2</sup> /g |
| t-Method Micro Pore Surface Area.....              | 0.000E+00 m <sup>2</sup> /g |
| DR Method Micro Pore Area.....                     | 2.176E+02 m <sup>2</sup> /g |

## PORE VOLUME DATA

|                                                   |                |
|---------------------------------------------------|----------------|
| BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume..... | 4.932E-01 cc/g |
|---------------------------------------------------|----------------|

## EK-2 (devam) BET analiz sonuçları

BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume..... 3.961E-01 cc/g  
 DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume..... 4.812E-01 cc/g  
 DH Method Cumulative Desorption Pore Volume..... 3.872E-01 cc/g  
 t-Method Micro Pore Volume..... 0.000E+00 cc/g  
 DR Method Micro Pore Volume..... 7.752E-02 cc/g  
 HK Method Cumulative Pore Volume..... 4.162E-02 cc/g  
 SF Method Cumulative Pore Volume..... 4.256E-02 cc/g

## PORE SIZE DATA

BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... 6.637E+00 Å  
 BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... 9.673E+01 Å  
 DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... 6.637E+00 Å  
 DH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... 9.673E+01 Å  
 DR Method Micro Pore Width ..... 3.352E+01 Å  
 DA Method Pore Diameter (Mode)..... 1.800E+01 Å  
 HK Method Pore Width (Mode)..... 7.175E+00 Å  
 SF Method Pore Diameter (Mode)..... 1.269E+01 Å

H<sub>2</sub>O/C: 3.99 oranında denenmiş %1Ru-%15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü

File name: C:\QCdata\PhysData\DD-6.RAW  
 Sample ID: 6 Description: D. DENİZ  
 Comments:  
 Operator: KB Sample weight: 0.0491 g  
 Analysis gas: NITROGEN X sect. area: 16.2 Å<sup>2</sup>/molec Non-ideality: 6.58e-05  
 Adsorbate (DRP): Nitrogen Bath Temp.: 77.40  
 Outgas Temp: 120.0 °C Outgas Time: 4.0 hrs Analysis Time: 726.3 min  
 P/Po tolerance: 3 Equil. time: 2 End of run: 05/10/2012 04:37  
 Station #: 4 PC sw. version: 1.51

## Isotherm

| P/Po       | Volume     | P/Po       | Volume     | P/Po       | Volume     |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|            | [cc/g] STP |            | [cc/g] STP |            | [cc/g] STP |
| 2.9766e-04 | 0.7227     | 4.0770e-02 | 15.2370    | 7.5657e-01 | 47.1711    |
| 3.9073e-04 | 1.4375     | 5.1179e-02 | 15.8115    | 8.0097e-01 | 54.1941    |
| 4.6643e-04 | 2.1445     | 6.1497e-02 | 16.2942    | 8.4950e-01 | 67.7401    |
| 4.8762e-04 | 2.8478     | 7.1552e-02 | 16.7216    | 8.9694e-01 | 109.0053   |
| 5.3415e-04 | 3.5449     | 8.1677e-02 | 17.1307    | 9.4648e-01 | 216.9817   |
| 5.7548e-04 | 4.2226     | 9.1774e-02 | 17.5219    | 9.0374e-01 | 195.4823   |
| 6.1958e-04 | 4.8833     | 1.0175e-01 | 17.8784    | 8.5413e-01 | 108.9124   |
| 7.0918e-04 | 5.5169     | 1.1192e-01 | 18.2186    | 7.9799e-01 | 60.7658    |
| 8.0537e-04 | 6.1453     | 1.5839e-01 | 19.7573    | 7.5074e-01 | 51.0251    |

## EK-2 (devam) BET analiz sonuçları

|            |         |            |         |            |         |
|------------|---------|------------|---------|------------|---------|
| 9.1997e-04 | 6.7573  | 2.0830e-01 | 21.2711 | 6.9615e-01 | 44.6770 |
| 1.0509e-03 | 7.3327  | 2.5811e-01 | 22.7637 | 6.5117e-01 | 41.1912 |
| 1.3107e-03 | 7.9207  | 3.0791e-01 | 24.3016 | 5.9974e-01 | 37.9466 |
| 1.8399e-03 | 8.6722  | 3.5757e-01 | 25.8703 | 5.4739e-01 | 35.2460 |
| 2.6313e-03 | 9.4860  | 4.0708e-01 | 27.5191 | 4.9487e-01 | 33.0831 |
| 3.8246e-03 | 10.2458 | 4.5663e-01 | 29.2452 | 4.4450e-01 | 31.0261 |
| 5.2519e-03 | 10.9013 | 5.0602e-01 | 31.0984 | 3.9420e-01 | 29.0338 |
| 6.7504e-03 | 11.4142 | 5.5414e-01 | 33.3338 | 3.4352e-01 | 27.1422 |
| 1.6241e-02 | 13.1905 | 6.0344e-01 | 35.7371 | 2.9302e-01 | 25.3373 |
| 2.1176e-02 | 13.7195 | 6.5193e-01 | 38.4495 | 2.4259e-01 | 23.6196 |
| 3.0379e-02 | 14.5271 | 6.9957e-01 | 41.6798 | 1.9226e-01 | 21.8927 |

## BJH DESORPTION PORE SIZE DISTRIBUTION

| Diameter<br>Å | Pore Vol<br>[cc/g] | Pore Surf Area<br>[m <sup>2</sup> /g] | Dv(d)<br>[cc/Å/g] | Ds(d)<br>[cc/g] | Dv(log d)<br>[m <sup>2</sup> /g] | Ds(log d)<br>[m <sup>2</sup> /g] |
|---------------|--------------------|---------------------------------------|-------------------|-----------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 19.01         | 0.000E+00          | 0.000E+00                             | 0.000E+00         | 0.000E+00       | 0.000E+00                        | 0.000E+00                        |
| 21.52         | 1.674E-05          | 3.111E-02                             | 6.557E-06         | 1.219E-02       | 3.244E-04                        | 6.032E-01                        |
| 24.16         | 1.940E-05          | 3.552E-02                             | 9.763E-07         | 1.617E-03       | 5.425E-05                        | 8.983E-02                        |
| 27.01         | 2.329E-04          | 3.516E-01                             | 7.150E-05         | 1.059E-01       | 4.443E-03                        | 6.579E+00                        |
| 30.18         | 4.869E-04          | 6.884E-01                             | 7.593E-05         | 1.006E-01       | 5.270E-03                        | 6.986E+00                        |
| 33.74         | 7.797E-04          | 1.035E+00                             | 7.740E-05         | 9.175E-02       | 6.007E-03                        | 7.121E+00                        |
| 37.83         | 7.907E-04          | 1.047E+00                             | 2.493E-06         | 2.636E-03       | 2.170E-04                        | 2.294E-01                        |
| 42.77         | 7.907E-04          | 1.047E+00                             | 0.000E+00         | 0.000E+00       | 0.000E+00                        | 0.000E+00                        |
| 48.85         | 1.115E-03          | 1.313E+00                             | 4.843E-05         | 3.965E-02       | 5.440E-03                        | 4.454E+00                        |
| 56.37         | 2.192E-03          | 2.077E+00                             | 1.293E-04         | 9.173E-02       | 1.675E-02                        | 1.188E+01                        |
| 65.23         | 3.947E-03          | 3.153E+00                             | 1.869E-04         | 1.146E-01       | 2.802E-02                        | 1.718E+01                        |
| 77.72         | 1.012E-02          | 6.328E+00                             | 3.956E-04         | 2.036E-01       | 7.056E-02                        | 3.631E+01                        |
| 95.44         | 2.424E-02          | 1.225E+01                             | 7.117E-04         | 2.983E-01       | 1.558E-01                        | 6.531E+01                        |
| 125.03        | 1.234E-01          | 4.397E+01                             | 2.521E-03         | 8.065E-01       | 7.198E-01                        | 2.303E+02                        |
| 180.25        | 2.995E-01          | 8.305E+01                             | 2.477E-03         | 5.496E-01       | 1.014E+00                        | 2.251E+02                        |
| 297.33        | 3.398E-01          | 8.846E+01                             | 2.470E-04         | 3.322E-02       | 1.647E-01                        | 2.216E+01                        |

## AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

## SURFACE AREA DATA

|                                                    |                             |
|----------------------------------------------------|-----------------------------|
| Multipoint BET.....                                | 7.555E+01 m <sup>2</sup> /g |
| Langmuir Surface Area.....                         | 7.711E+01 m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... | 4.698E+02 m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Desorption Surface Area..... | 8.846E+01 m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....  | 4.751E+02 m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....  | 8.967E+01 m <sup>2</sup> /g |
| t-Method External Surface Area.....                | 7.376E+01 m <sup>2</sup> /g |
| t-Method Micro Pore Surface Area.....              | 1.789E+00 m <sup>2</sup> /g |
| DR Method Micro Pore Area.....                     | 1.733E+02 m <sup>2</sup> /g |

## EK-2 (devam) BET analiz sonuçları

## PORE VOLUME DATA

BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume..... 4.062E-01 cc/g  
 BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume..... 3.398E-01 cc/g  
 DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume..... 3.952E-01 cc/g  
 DH Method Cumulative Desorption Pore Volume..... 3.317E-01 cc/g  
 t-Method Micro Pore Volume..... 3.817E-04 cc/g  
 DR Method Micro Pore Volume..... 6.175E-02 cc/g  
 HK Method Cumulative Pore Volume..... 3.033E-02 cc/g  
 SF Method Cumulative Pore Volume..... 3.106E-02 cc/g

## PORE SIZE DATA

BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... 6.585E+00 Å  
 BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... 1.250E+02 Å  
 DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... 6.585E+00 Å  
 DH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... 1.250E+02 Å  
 DR Method Micro Pore Width ..... 3.332E+01 Å  
 DA Method Pore Diameter (Mode)..... 1.800E+01 Å  
 HK Method Pore Width (Mode)..... 6.775E+00 Å  
 SF Method Pore Diameter (Mode)..... 1.195E+01 Å

H<sub>2</sub>O/C: 5,84 oranında denenmiş %1Ru-%15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü

File name: C:\QCdata\PhysData\DD-7.RAW

Sample ID: 7 Description: D. DENİZ

Comments:

Operator: KB Sample weight: 0.0472 g

Analysis gas: NITROGEN X sect. area: 16.2 Å<sup>2</sup>/molec Non-ideality: 6.58e-05

Adsorbate (DRP): Nitrogen Bath Temp.: 77.40

Outgas Temp: 120.0 °C Outgas Time: 4.0 hrs Analysis Time: 639.8 min

P/Po tolerance: 3 Equil. time: 2 End of run: 05/11/2012 02:33

Station #: 3 PC sw. version: 1.51

## Isotherm

| P/Po       | Volume     | P/Po       | Volume     | P/Po       | Volume     |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|            | [cc/g] STP |            | [cc/g] STP |            | [cc/g] STP |
| 4.3807e-04 | 0.8043     | 4.0960e-02 | 15.5567    | 7.4594e-01 | 47.8451    |
| 5.8021e-04 | 1.6404     | 5.1363e-02 | 16.1732    | 8.0086e-01 | 56.1752    |
| 6.8125e-04 | 2.4690     | 6.1667e-02 | 16.7044    | 8.4629e-01 | 70.6439    |
| 7.7613e-04 | 3.2788     | 7.1806e-02 | 17.1754    | 8.9697e-01 | 111.0225   |
| 8.5388e-04 | 4.0623     | 8.1844e-02 | 17.6273    | 9.4599e-01 | 216.5487   |
| 9.4498e-04 | 4.8162     | 9.1949e-02 | 18.0719    | 9.0342e-01 | 197.1131   |
| 1.0323e-03 | 5.5573     | 1.0211e-01 | 18.4454    | 8.5025e-01 | 121.4269   |

## EK-2 (devam) BET analiz sonuçları

|            |         |            |         |            |         |
|------------|---------|------------|---------|------------|---------|
| 1.1426e-03 | 6.2862  | 1.1204e-01 | 18.8131 | 7.9938e-01 | 71.7233 |
| 1.2721e-03 | 6.9739  | 1.5906e-01 | 20.3878 | 7.4506e-01 | 54.6076 |
| 1.4344e-03 | 7.6106  | 2.0899e-01 | 21.9212 | 6.9255e-01 | 48.1379 |
| 1.6708e-03 | 8.1843  | 2.5878e-01 | 23.4532 | 6.4669e-01 | 45.1661 |
| 2.0092e-03 | 8.7103  | 3.0849e-01 | 25.0227 | 5.9904e-01 | 41.4506 |
| 2.6997e-03 | 9.3866  | 3.5838e-01 | 26.6072 | 5.4683e-01 | 38.3089 |
| 3.6669e-03 | 10.0898 | 4.0805e-01 | 28.2441 | 4.9573e-01 | 35.5538 |
| 4.9373e-03 | 10.7037 | 4.5610e-01 | 30.3794 | 4.4479e-01 | 33.0731 |
| 6.2902e-03 | 11.2193 | 5.0684e-01 | 32.3146 | 3.9390e-01 | 30.8070 |
| 7.6082e-03 | 11.6168 | 5.5639e-01 | 34.3653 | 3.4365e-01 | 28.5816 |
| 1.7190e-02 | 13.4074 | 6.0492e-01 | 36.7936 | 2.9324e-01 | 26.4595 |
| 2.1532e-02 | 13.9129 | 6.5348e-01 | 39.6169 | 2.4206e-01 | 24.5972 |
| 3.0638e-02 | 14.8052 | 7.0148e-01 | 42.9744 | 1.9254e-01 | 22.5422 |

## BJH DESORPTION PORE SIZE DISTRIBUTION

| Diameter<br>Å | Pore Vol<br>[cc/g] | Pore Surf Area<br>[m <sup>2</sup> /g] | Dv(d)<br>[m <sup>2</sup> /Å/g] | Ds(d)<br>[cc/g] | Dv(log d)<br>[m <sup>2</sup> /g] | Ds(log d) |
|---------------|--------------------|---------------------------------------|--------------------------------|-----------------|----------------------------------|-----------|
| 19.03         | 7.840E-04          | 1.648E+00                             | 3.192E-04                      | 6.710E-01       | 1.396E-02                        | 2.936E+01 |
| 21.51         | 1.633E-03          | 3.226E+00                             | 3.380E-04                      | 6.286E-01       | 1.672E-02                        | 3.110E+01 |
| 24.15         | 1.633E-03          | 3.226E+00                             | 0.000E+00                      | 0.000E+00       | 0.000E+00                        | 0.000E+00 |
| 27.02         | 2.496E-03          | 4.505E+00                             | 2.897E-04                      | 4.289E-01       | 1.801E-02                        | 2.666E+01 |
| 30.17         | 3.519E-03          | 5.860E+00                             | 3.082E-04                      | 4.086E-01       | 2.139E-02                        | 2.835E+01 |
| 33.74         | 4.195E-03          | 6.663E+00                             | 1.768E-04                      | 2.096E-01       | 1.372E-02                        | 1.627E+01 |
| 37.89         | 5.086E-03          | 7.603E+00                             | 1.999E-04                      | 2.110E-01       | 1.741E-02                        | 1.839E+01 |
| 42.78         | 6.202E-03          | 8.646E+00                             | 2.095E-04                      | 1.959E-01       | 2.060E-02                        | 1.927E+01 |
| 48.77         | 7.521E-03          | 9.729E+00                             | 1.981E-04                      | 1.624E-01       | 2.221E-02                        | 1.821E+01 |
| 55.91         | 1.035E-02          | 1.175E+01                             | 3.710E-04                      | 2.654E-01       | 4.769E-02                        | 3.412E+01 |
| 64.40         | 1.035E-02          | 1.175E+01                             | 0.000E+00                      | 0.000E+00       | 0.000E+00                        | 0.000E+00 |
| 76.34         | 1.701E-02          | 1.524E+01                             | 4.589E-04                      | 2.404E-01       | 8.042E-02                        | 4.214E+01 |
| 94.85         | 4.793E-02          | 2.828E+01                             | 1.375E-03                      | 5.799E-01       | 2.989E-01                        | 1.261E+02 |
| 123.58        | 1.527E-01          | 6.221E+01                             | 2.996E-03                      | 9.696E-01       | 8.467E-01                        | 2.741E+02 |
| 178.11        | 3.067E-01          | 9.679E+01                             | 2.079E-03                      | 4.669E-01       | 8.402E-01                        | 1.887E+02 |
| 295.35        | 3.432E-01          | 1.017E+02                             | 2.272E-04                      | 3.077E-02       | 1.506E-01                        | 2.040E+01 |

## AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

## SURFACE AREA DATA

|                                                    |           |                   |
|----------------------------------------------------|-----------|-------------------|
| Multipoint BET.....                                | 7.787E+01 | m <sup>2</sup> /g |
| Langmuir Surface Area.....                         | 8.024E+01 | m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... | 4.594E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Desorption Surface Area..... | 1.017E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....  | 4.644E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....  | 1.028E+02 | m <sup>2</sup> /g |

## EK-2 (devam) BET analiz sonuçları

t-Method External Surface Area..... 7.602E+01 m<sup>2</sup>/g  
 t-Method Micro Pore Surface Area..... 1.848E+00 m<sup>2</sup>/g  
 DR Method Micro Pore Area..... 1.929E+02 m<sup>2</sup>/g

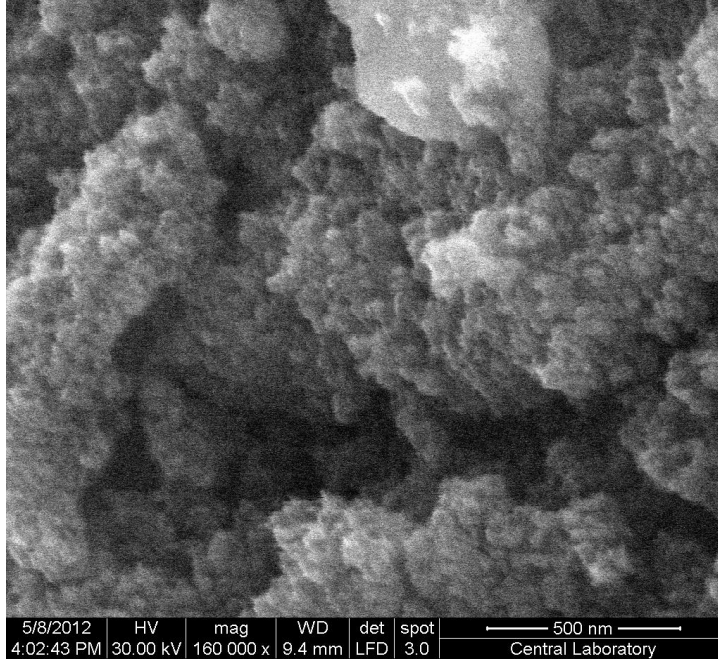
### PORE VOLUME DATA

BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume..... 4.061E-01 cc/g  
 BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume..... 3.432E-01 cc/g  
 DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume..... 3.950E-01 cc/g  
 DH Method Cumulative Desorption Pore Volume..... 3.349E-01 cc/g  
 t-Method Micro Pore Volume..... 3.934E-04 cc/g  
 DR Method Micro Pore Volume..... 6.873E-02 cc/g  
 HK Method Cumulative Pore Volume..... 3.129E-02 cc/g  
 SF Method Cumulative Pore Volume..... 3.200E-02 cc/g

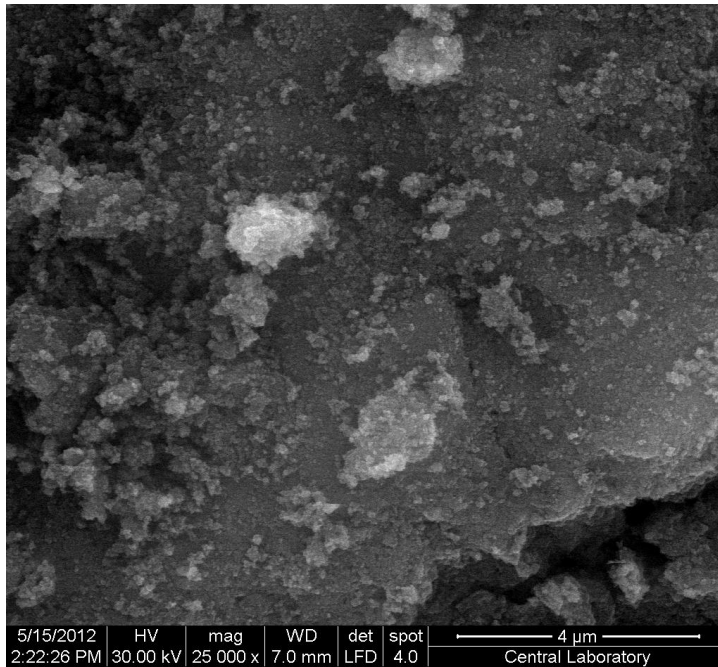
### PORE SIZE DATA

BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... 6.922E+00 Å  
 BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... 1.236E+02 Å  
 DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... 6.922E+00 Å  
 DH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... 1.236E+02 Å  
 DR Method Micro Pore Width ..... 3.541E+01 Å  
 DA Method Pore Diameter (Mode)..... 1.820E+01 Å  
 HK Method Pore Width (Mode)..... 6.925E+00 Å  
 SF Method Pore Diameter (Mode)..... 1.223E+01 Å

### EK-3 Katalizörlerin SEM görüntüleri

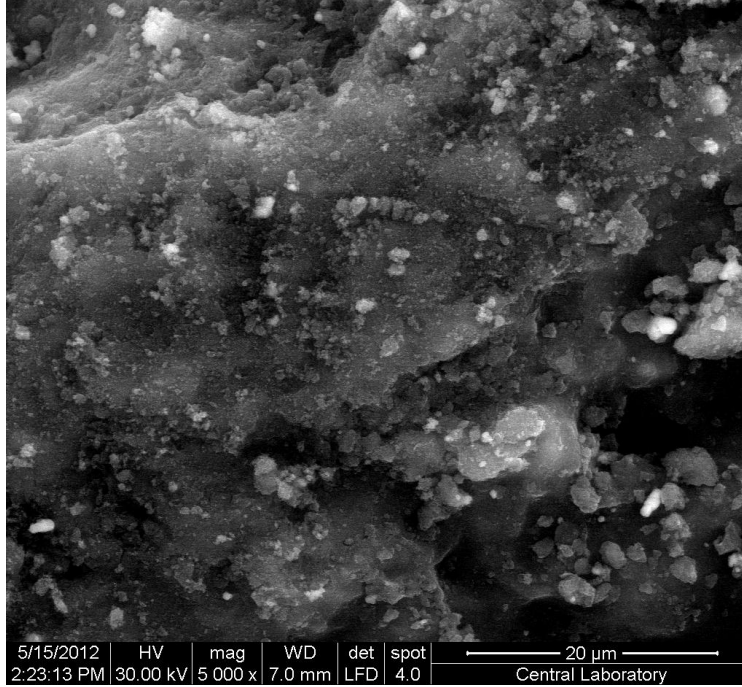
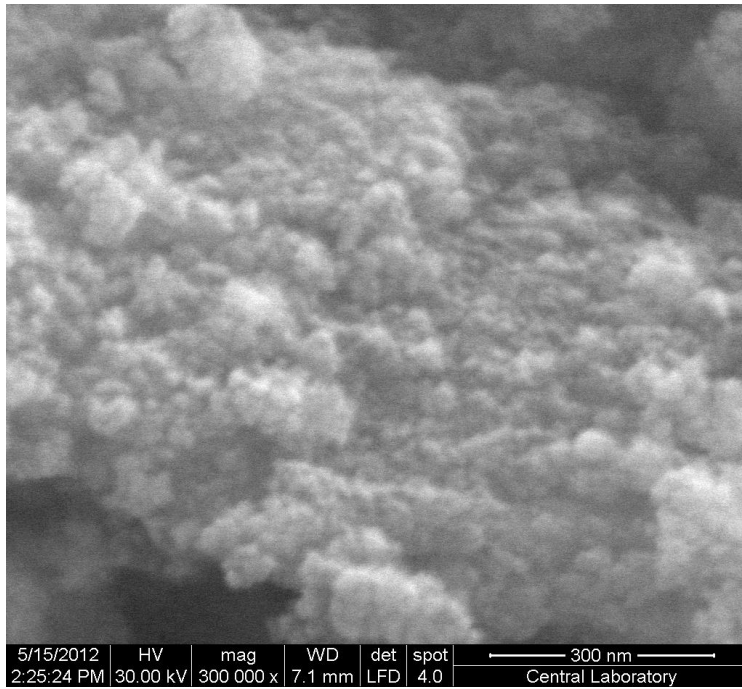


Resim 3.1. %1Ru-%5Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün SEM görüntüleri; 500 nm

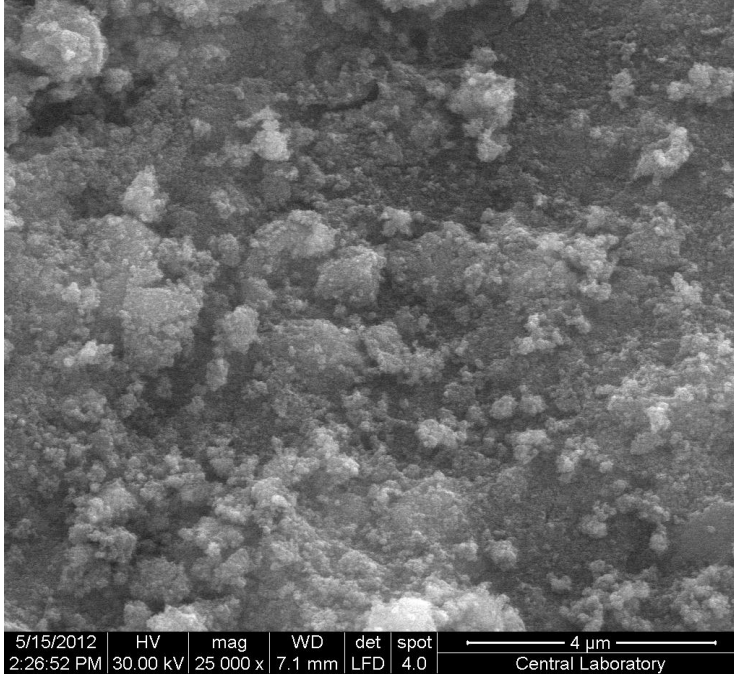


Resim 3.2. %1Ru-%5Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün SEM görüntüleri; 4 μm

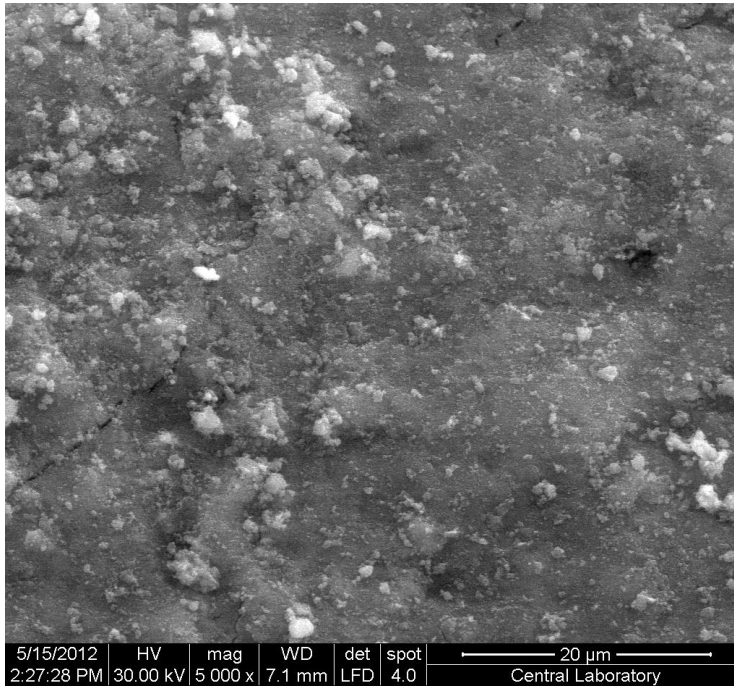
## EK-3 (devam) Katalizörlerin SEM görüntüleri

Resim 3.3 %1Ru-%5Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün SEM görüntüleri; 20 μmResim 3.4. %1Ru-%10Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün SEM görüntüleri; 300 nm

### EK-3 (devam) Katalizörlerin SEM görüntüleri

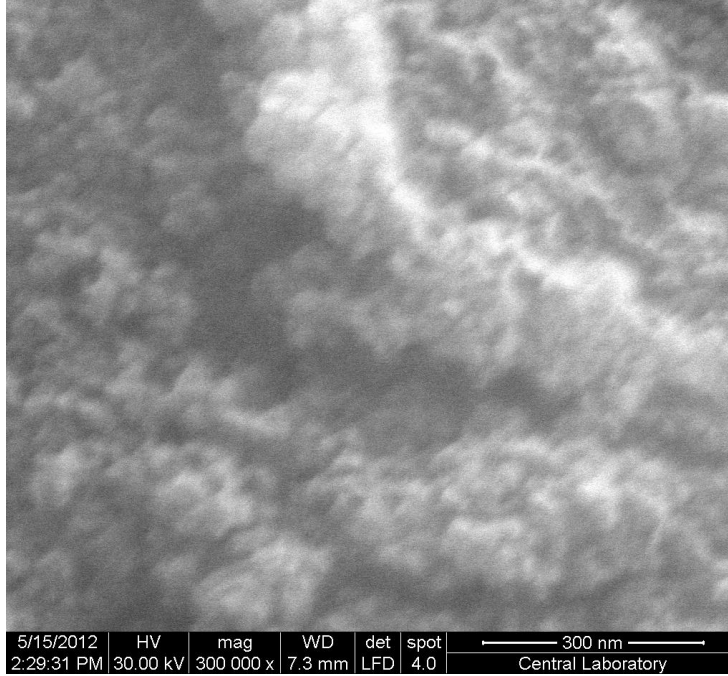


Resim 3.5. %1Ru-%10Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün SEM görüntüleri; 4 μm

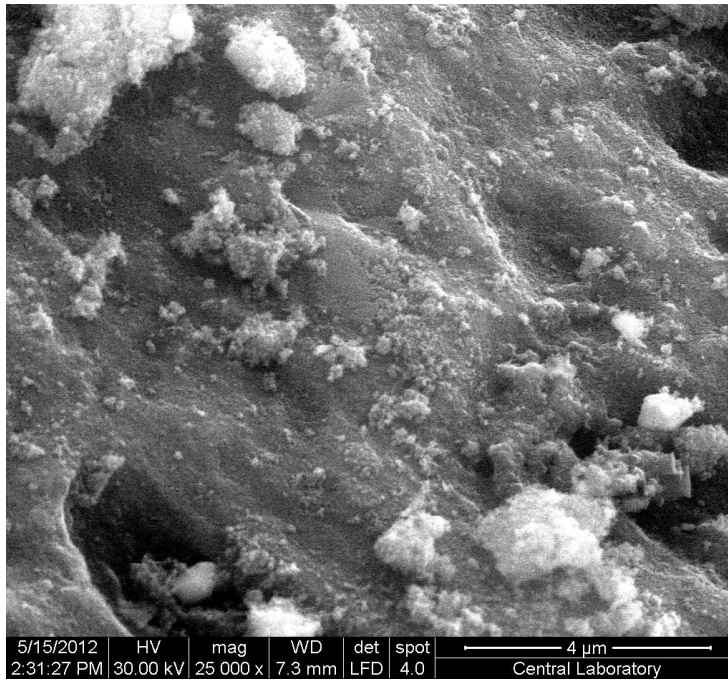


Resim 3.6. %1Ru-%10Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün SEM görüntüleri; 20 μm

### EK-3 (devam) Katalizörlerin SEM görüntüleri

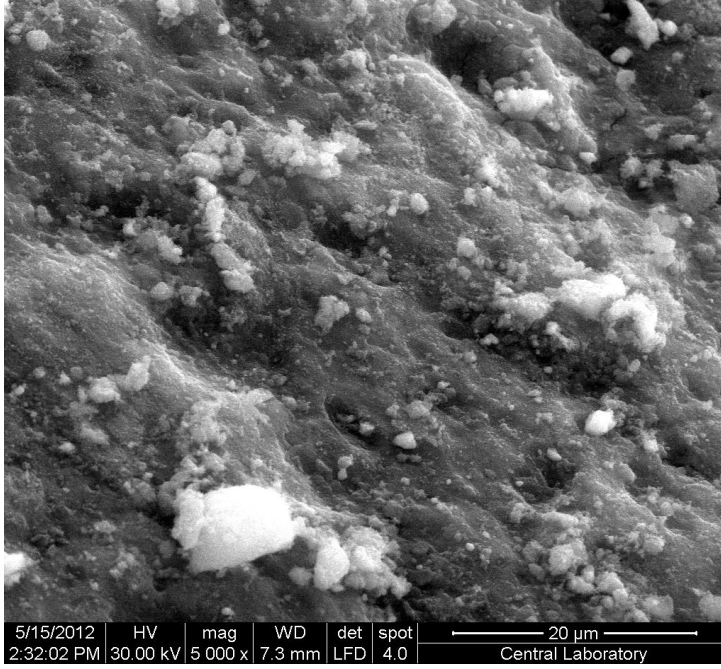


Resim 3.7. %1Ru-%15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün SEM görüntüleri; 300 nm



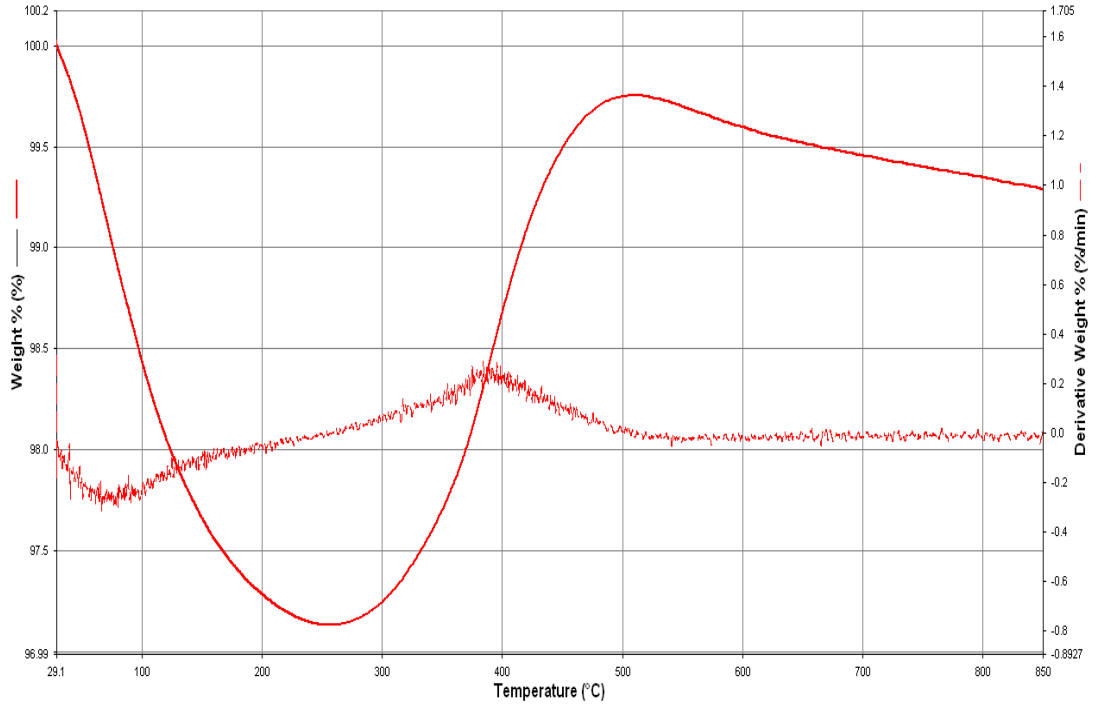
Resim 3.8. %1Ru-%15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün SEM görüntüleri; 4 μm

EK-3 (devam) Katalizörlerin SEM görüntüleri

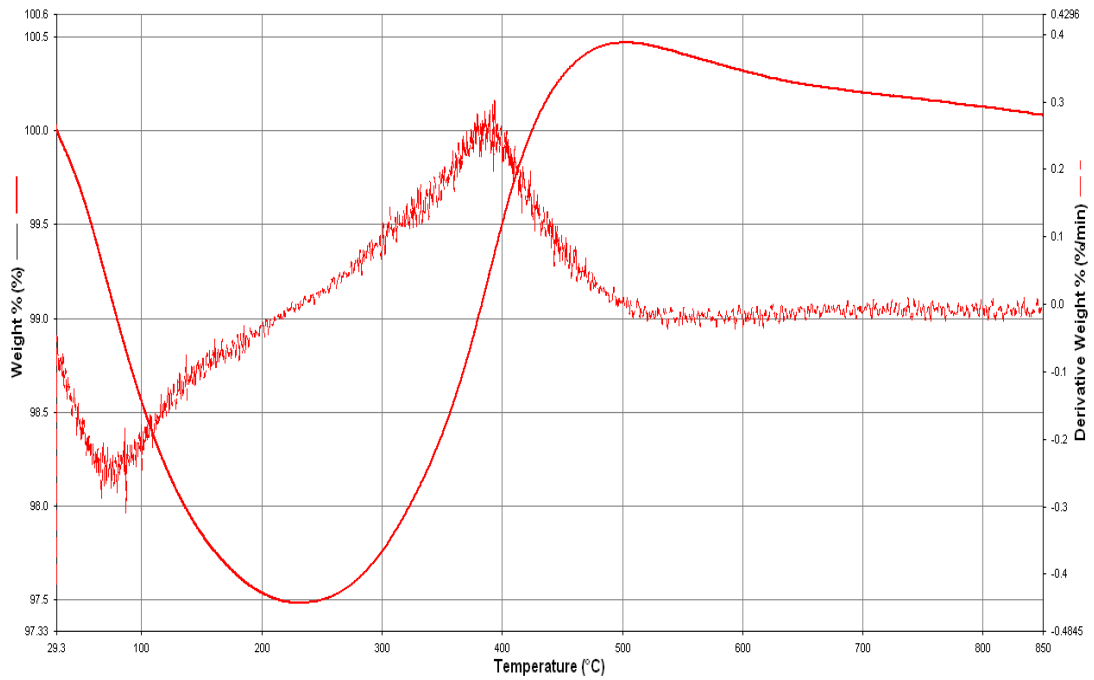


Resim 3.9. %1Ru-%15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün SEM görüntüleri; 20 μm

#### EK-4 TGA analizleri grafikleri



Şekil 4.1.  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ : 3,89 oranında katalitik deneyleri yapılan %1Ru-%15Ni/ $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörünün TGA analizi grafiği



Şekil 4.2.  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ : 5,84 oranında katalitik deneyleri yapılan %1Ru-%15Ni/ $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörünün TGA analizi grafiği

EK-5 Katalizörlerin farklı  $H_2O/C$  oranlarında yapılan deneyleri sonucu reaksiyonların ortalama %  $CO_2$  verimlerinin hesaplanması

*%1Ru -%5Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü için  $H_2O/C$ : 4,88 oranında yapılan deney sonucu reaksiyonun ortalama %  $CO_2$  verimi ve*

Çıkan gaz karışımındaki % CO derişimi:  $y_{CO} = 0,57$

Çıkan gaz karışımındaki %  $CO_2$  derişimi:  $y_{CO_2} = 14,18$

$$\frac{y_{CO_2}}{y_{CO}} = \frac{x}{14-x} = \frac{14,18}{0,57} \Rightarrow x \cong 13,46$$

$$\frac{y_{H_2}}{y_{CO_2}}(\text{teorik}) = \frac{29+x}{x} = \frac{29+13,46}{13,46} = 3,15$$

Çıkan gaz karışımındaki %  $H_2$  derişimi:  $y_{H_2} = 82,14$

$$\frac{y_{H_2}}{y_{CO_2}}(\text{deneysel}) = \frac{82,14}{14,18} = 5,79$$

*%1Ru-%5Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü için  $H_2O/C$ : 3,89 oranında yapılan deney sonucu reaksiyonun ortalama %  $CO_2$  verimi*

Çıkan gaz karışımındaki % CO derişimi:  $y_{CO} = 0,75$

Çıkan gaz karışımındaki %  $CO_2$  derişimi:  $y_{CO_2} = 8,06$

$$\frac{y_{CO_2}}{y_{CO}} = \frac{x}{14-x} = \frac{8,06}{0,75} \Rightarrow x \cong 12,81$$

$$\frac{y_{H_2}}{y_{CO_2}}(\text{teorik}) = \frac{29+x}{x} = \frac{29+12,81}{12,81} = 3,26$$

Çıkan gaz karışımındaki %  $H_2$  derişimi:  $y_{H_2} = 85,77$

EK-5 (devam) Katalizörlerin farklı  $H_2O/C$  oranlarında yapılan deneyleri sonucu reaksiyonların ortalama %  $CO_2$  verimlerinin hesaplanması

$$\frac{y_{H_2}}{y_{CO_2}}(\text{deneysel}) = \frac{85,77}{8,06} = 10,64$$

*%1Ru-%10Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü için  $H_2O/C$ : 5,84 oranında yapılan deney sonucu reaksiyonun ortalama %  $CO_2$  verimi*

Çıkan gaz karışımındaki % CO derişimi:  $y_{CO} = 0,20$

Çıkan gaz karışımındaki %  $CO_2$  derişimi:  $y_{CO_2} = 21,11$

$$\frac{y_{CO_2}}{y_{CO}} = \frac{x}{14-x} = \frac{21,11}{0,20} \Rightarrow x \cong 13,87$$

$$\frac{y_{H_2}}{y_{CO_2}}(\text{teorik}) = \frac{29+x}{x} = \frac{29+13,87}{13,87} = 3,09$$

Çıkan gaz karışımındaki %  $H_2$  derişimi:  $y_{H_2} = 77,44$

$$\frac{y_{H_2}}{y_{CO_2}}(\text{deneysel}) = \frac{77,44}{21,11} = 3,67$$

*%1Ru-%10Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü için  $H_2O/C$ : 4,88 oranında yapılan deney sonucu reaksiyonun ortalama %  $CO_2$  verimi*

Çıkan gaz karışımındaki % CO derişimi:  $y_{CO} = 0,40$

Çıkan gaz karışımındaki %  $CO_2$  derişimi:  $y_{CO_2} = 13,49$

$$\frac{y_{CO_2}}{y_{CO}} = \frac{x}{14-x} = \frac{13,49}{0,40} \Rightarrow x \cong 13,60$$

EK-5 (devam) Katalizörlerin farklı  $H_2O/C$  oranlarında yapılan deneyleri sonucu reaksiyonların ortalama %  $CO_2$  verimlerinin hesaplanması

$$\frac{y_{H_2}}{y_{CO_2}}(\text{teorik}) = \frac{29 + x}{x} = \frac{29 + 13,60}{13,60} = 3,13$$

Çıkan gaz karışımındaki %  $H_2$  derişimi:  $y_{H_2} = 83,95$

$$\frac{y_{H_2}}{y_{CO_2}}(\text{deneysel}) = \frac{83,95}{13,49} = 6,22$$

*%1Ru-%10Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü için  $H_2O/C$ : 3,89 oranında yapılan deney sonucu reaksiyonun ortalama %  $CO_2$  verimi*

Çıkan gaz karışımındaki % CO derişimi:  $y_{CO} = 0,39$

Çıkan gaz karışımındaki %  $CO_2$  derişimi:  $y_{CO_2} = 12,83$

$$\frac{y_{CO_2}}{y_{CO}} = \frac{x}{14 - x} = \frac{12,83}{0,39} \Rightarrow x \cong 13,59$$

$$\frac{y_{H_2}}{y_{CO_2}}(\text{teorik}) = \frac{29 + x}{x} = \frac{29 + 13,59}{13,59} = 3,13$$

Çıkan gaz karışımındaki %  $H_2$  derişimi:  $y_{H_2} = 84,55$

$$\frac{y_{H_2}}{y_{CO_2}}(\text{deneysel}) = \frac{84,55}{12,83} = 6,59$$

*%1Ru-%15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü için  $H_2O/C$ : 5,84 oranında yapılan deney sonucu reaksiyonun ortalama %  $CO_2$  verimi*

Çıkan gaz karışımındaki % CO derişimi:  $y_{CO} = 0,07$

EK-5 (devam) Katalizörlerin farklı H<sub>2</sub>O/C oranlarında yapılan deneyleri sonucu reaksiyonların ortalama % CO<sub>2</sub> verimlerinin hesaplanması

Çıkan gaz karışımındaki % CO<sub>2</sub> derişimi:  $y_{CO_2} = 18,81$

$$\frac{y_{CO_2}}{y_{CO}} = \frac{x}{14-x} = \frac{18,81}{0,07} \Rightarrow x \cong 13,95$$

$$\frac{y_{H_2}}{y_{CO_2}}(\text{teorik}) = \frac{29+x}{x} = \frac{29+13,95}{13,95} = 3,08$$

Çıkan gaz karışımındaki % H<sub>2</sub> derişimi:  $y_{H_2} = 77,91$

$$\frac{y_{H_2}}{y_{CO_2}}(\text{deneysel}) = \frac{77,91}{18,81} = 4,14$$

*%1Ru-%15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü için H<sub>2</sub>O/C: 4,88 oranında yapılan deney sonucu reaksiyonun ortalama % CO<sub>2</sub> verimi*

Çıkan gaz karışımındaki % CO derişimi:  $y_{CO} = 0,17$

Çıkan gaz karışımındaki % CO<sub>2</sub> derişimi:  $y_{CO_2} = 16,04$

$$\frac{y_{CO_2}}{y_{CO}} = \frac{x}{14-x} = \frac{16,04}{0,17} \Rightarrow x \cong 13,85$$

$$\frac{y_{H_2}}{y_{CO_2}}(\text{teorik}) = \frac{29+x}{x} = \frac{29+13,85}{13,85} = 3,09$$

Çıkan gaz karışımındaki % H<sub>2</sub> derişimi:  $y_{H_2} = 77,81$

$$\frac{y_{H_2}}{y_{CO_2}}(\text{deneysel}) = \frac{77,81}{16,04} = 4,85$$

EK-5 (devam) Katalizörlerin farklı  $H_2O/C$  oranlarında yapılan deneyleri sonucu reaksiyonların ortalama %  $CO_2$  verimlerinin hesaplanması

*%1Ru-%15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü için  $H_2O/C$ : 3,89 oranında yapılan deney sonucu reaksiyonun ortalama %  $CO_2$  verimi*

Çıkan gaz karışımındaki % CO derişimi:  $y_{CO} = 0,38$

Çıkan gaz karışımındaki %  $CO_2$  derişimi:  $y_{CO_2} = 13,39$

$$\frac{y_{CO_2}}{y_{CO}} = \frac{x}{14-x} = \frac{13,39}{0,38} \Rightarrow x \cong 13,61$$

$$\frac{y_{H_2}}{y_{CO_2}}(\text{teorik}) = \frac{29+x}{x} = \frac{29+13,61}{13,61} = 3,13$$

Çıkan gaz karışımındaki %  $H_2$  derişimi:  $y_{H_2} = 77,81$

$$\frac{y_{H_2}}{y_{CO_2}}(\text{deneysel}) = \frac{81,17}{13,39} = 6,06$$

*%1Ru/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü için  $H_2O/C$ : 5,84 oranında yapılan deney sonucu reaksiyonun ortalama %  $CO_2$  verimi*

Çıkan gaz karışımındaki % CO derişimi:  $y_{CO} = 0,24$

Çıkan gaz karışımındaki %  $CO_2$  derişimi:  $y_{CO_2} = 20,52$

$$\frac{y_{CO_2}}{y_{CO}} = \frac{x}{14-x} = \frac{20,52}{0,24} \Rightarrow x \cong 13,84$$

$$\frac{y_{H_2}}{y_{CO_2}}(\text{teorik}) = \frac{29+x}{x} = \frac{29+13,84}{13,84} = 3,10$$

Çıkan gaz karışımındaki %  $H_2$  derişimi:  $y_{H_2} = 78,19$

EK-5 (devam) Katalizörlerin farklı  $H_2O/C$  oranlarında yapılan deneyleri sonucu reaksiyonların ortalama %  $CO_2$  verimlerinin hesaplanması

$$\frac{y_{H_2}}{y_{CO_2}}(\text{deneysel}) = \frac{78,19}{20,52} = 3,81$$

*%1Ru/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü için  $H_2O/C$ : 4,88 oranında yapılan deney sonucu reaksiyonun ortalama %  $CO_2$  verimi*

Çıkan gaz karışımındaki % CO derişimi:  $y_{CO} = 0,42$

Çıkan gaz karışımındaki %  $CO_2$  derişimi:  $y_{CO_2} = 21,66$

$$\frac{y_{CO_2}}{y_{CO}} = \frac{x}{14-x} = \frac{21,66}{0,42} \Rightarrow x \cong 13,74$$

$$\frac{y_{H_2}}{y_{CO_2}}(\text{teorik}) = \frac{29+x}{x} = \frac{29+13,74}{13,74} = 3,11$$

Çıkan gaz karışımındaki %  $H_2$  derişimi:  $y_{H_2} = 75,42$

$$\frac{y_{H_2}}{y_{CO_2}}(\text{deneysel}) = \frac{75,42}{21,66} = 3,48$$

*%1Ru/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü için  $H_2O/C$ : 3,89 oranında yapılan deney sonucu reaksiyonun ortalama %  $CO_2$  verimi*

Çıkan gaz karışımındaki % CO derişimi:  $y_{CO} = 0,79$

Çıkan gaz karışımındaki %  $CO_2$  derişimi:  $y_{CO_2} = 15,97$

$$\frac{y_{CO_2}}{y_{CO}} = \frac{x}{14-x} = \frac{15,97}{0,79} \Rightarrow x \cong 13,34$$

$$\frac{y_{H_2}}{y_{CO_2}}(\text{teorik}) = \frac{29+x}{x} = \frac{29+13,34}{13,34} = 3,17$$

EK-5 (devam) Katalizörlerin farklı  $H_2O/C$  oranlarında yapılan deneyleri sonucu reaksiyonların ortalama %  $CO_2$  verimlerinin hesaplanması

Çıkan gaz karışımındaki %  $H_2$  derişimi:  $y_{H_2} = 77,09$

$$\frac{y_{H_2}}{y_{CO_2}}(\text{deneysel}) = \frac{77,09}{15,97} = 4,83$$

*%15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü için  $H_2O/C$ : 5.84 oranında yapılan deney sonucu reaksiyonun ortalama %  $CO_2$  verimi*

Çıkan gaz karışımındaki % CO derişimi:  $y_{CO} = 0,19$

Çıkan gaz karışımındaki %  $CO_2$  derişimi:  $y_{CO_2} = 20,97$

$$\frac{y_{CO_2}}{y_{CO}} = \frac{x}{14-x} = \frac{20,17}{0,19} \Rightarrow x \cong 13,87$$

$$\frac{y_{H_2}}{y_{CO_2}}(\text{teorik}) = \frac{29+x}{x} = \frac{29+13,87}{13,87} = 3,09$$

Çıkan gaz karışımındaki %  $H_2$  derişimi:  $y_{H_2} = 77,58$

$$\frac{y_{H_2}}{y_{CO_2}}(\text{deneysel}) = \frac{77,58}{20,97} = 3,70$$

*%15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü için  $H_2O/C$ : 4.88 oranında yapılan deney sonucu reaksiyonun ortalama %  $CO_2$  verimi*

Çıkan gaz karışımındaki % CO derişimi :  $y_{CO} = 0,15$

Çıkan gaz karışımındaki %  $CO_2$  derişimi:  $y_{CO_2} = 18,30$

$$\frac{y_{CO_2}}{y_{CO}} = \frac{x}{14-x} = \frac{18,30}{0,15} \Rightarrow x \cong 13,89$$

EK-5 (devam) Katalizörlerin farklı  $H_2O/C$  oranlarında yapılan deneyleri sonucu reaksiyonların ortalama %  $CO_2$  verimlerinin hesaplanması

$$\frac{y_{H_2}}{y_{CO_2}}(\text{teorik}) = \frac{29 + x}{x} = \frac{29 + 13,89}{13,89} = 3,09$$

Çıkan gaz karışımındaki %  $H_2$  derişimi:  $y_{H_2} = 80,22$

$$\frac{y_{H_2}}{y_{CO_2}}(\text{deneysel}) = \frac{80,22}{18,30} = 4,38$$

*%15Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü için  $H_2O/C$ : 3.89 oranında yapılan deney sonucu reaksiyonun ortalama %  $CO_2$  verimi*

Çıkan gaz karışımındaki % CO derişimi:  $y_{CO} = 1,32$

Çıkan gaz karışımındaki %  $CO_2$  derişimi:  $y_{CO_2} = 19,19$

$$\frac{y_{CO_2}}{y_{CO}} = \frac{x}{14 - x} = \frac{19,19}{1,32} \Rightarrow x \cong 13,10$$

$$\frac{y_{H_2}}{y_{CO_2}}(\text{teorik}) = \frac{29 + x}{x} = \frac{29 + 13,10}{13,10} = 3,21$$

Çıkan gaz karışımındaki %  $H_2$  derişimi:  $y_{H_2} = 76,93$

$$\frac{y_{H_2}}{y_{CO_2}}(\text{deneysel}) = \frac{76,93}{19,19} = 4,01$$

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı :DENİZ, Arife Derya  
 Uyruğu :T.C.  
 Doğum tarihi ve yeri : 03.02.1985 Ankara  
 Medeni hali : Bekar  
 Telefon : 0 (312) 223 99 87  
 e-mail : deryadnz@yahoo.com

### Eğitim

| Derece        | Eğitim Birimi                      | Mezuniyet tarihi |
|---------------|------------------------------------|------------------|
| Yüksek lisans | Gazi Üniversitesi /Kimya Müh. Böl. | -                |
| Lisans        | Gazi Üniversitesi /Kimya Müh. Böl. | 2008             |
| Lise          | Ankara Atatürk Lisesi              | 2003             |

### İş Deneyimi

| Yıl  | Yer                        | Görev           |
|------|----------------------------|-----------------|
| 2009 | Vestel Savunma Sanayi A.Ş. | Ar-Ge Mühendisi |

### Yabancı Dil

İngilizce

### Hobiler

Latin dansları, fotoğraf, kayak