

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SICAK YAPAY GAZDAN KATALİTİK AMONYAK GİDERİMİ

DOKTORA TEZİ

Yeliz DURAK ÇETİN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

OCAK 2017

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SICAK YAPAY GAZDAN KATALİTİK AMONYAK GİDERİMİ

DOKTORA TEZİ

**Yeliz DURAK ÇETİN
(506072006)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hasancan OKUTAN
Tez Eş Danışmanı: Doç. Dr. Alper SARIOĞLAN**

OCAK 2017

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506072006 numaralı Doktora Öğrencisi Yeliz DURAK ÇETİN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “SICAK YAPAY GAZDAN KATALİTİK AMONYAK GİDERİMİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Hasancan OKUTAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Tez Eş Danışmanı : **Doç. Dr. Alper SARIOĞLAN**
TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Hüsnü ATAKÜL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet Tuncer ERCİYES
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet SİRKECİOĞLU
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Sema BAYKARA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet Erhan AKSOYLU
Boğaziçi Üniversitesi

Teslim Tarihi : 29 Aralık 2016
Savunma Tarihi : 26 Ocak 2017

Canım oğlum Umut ve eşime,

ÖNSÖZ

Sunulan doktora tez çalışmasında, sıcak yapay gazdan (sentez gazı) katalitik amonyak giderimi amacıyla katalizör ve proses geliştirme çalışmaları gerçekleştirilmiş; doğal mineraller, zeolit destekli nikel ve demir katalizörlerin amonyanın katalitik parçalanma ve seçici oksidasyon reaksiyonları üzerindeki aktivitesi detaylı olarak incelenmiştir.

Doktora çalışmalarım kapsamında bana kendisi ile çalışma fırsatı vererek önümde yeni ufuklar açan, manevi desteğini, bilgi ve tecrübelerini eksik etmeyen değerli hocam Prof. Dr. Hasancan OKUTAN'a,

Hem iş hayatımda, hem de tezimde hocam olarak çalışmalarımın yürütülmesi ve yönlendirilmesindeki büyük katkısını, bilgi birikimini, tecrübelerini ve dostane desteğini yakından hissettiğim Doç. Dr. Alper SARIOĞLAN'a,

Tez konumun belirlenmesinde katkısı olan, çalışmalarım boyunca da tecrübesini ve manevi desteğini esirgemeyen Doç. Dr. Fehmi AKGÜN'e,

Engin bilgi birikimi ve tecrübesi ile katalizör karakterizasyon çalışmalarında ve karakterizasyonların değerlendirilmesinde desteğini esirgemeyen, kendisinden çok şey öğrendiğim, ince, zarif ve kıymetli insan Dr. Şerife SARIOĞLAN'a,

Tez izleme komitemde yer alan, olumlu eleştirileri ve yorumları ile tezimin ilerlemesine büyük destek veren değerli hocalarım Prof. Dr. Hüsnü ATAÖL, Prof. Dr. Sema Z. BAYKARA ve Prof. Dr. Tuncer ERCİYES'e,

Katalizör karakterizasyonları ve deney sisteminin hazırlanmasında emek ve yardımlarını esirgemeyen Kim. Yük. Müh. Özlem ATAÇ, Mevlüt ORANLI, Özgür DEMİREL ve Hüseyin ÇAMKERTEN'e,

“Sıcak Yapay Gazdan Kirleticilerin Giderilmesi” (BAP 36930) projesine verdiği destekten ötürü İstanbul Teknik Üniversitesi'ne, “Biyokütle ve Kömür Karışımlarından Sıvı Yakıt Üretimi” (TÜBİTAK 1007-108G043) projesine katkısından dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Kurumu'na, “Gaz Teknolojileri Mükemmeliyet Merkezi” (2011K120040) projesine katkısından dolayı Devlet Planlama Teşkilatı'na,

İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü çalışanlarına, TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü'ndeki tüm çalışma arkadaşlarıma,

Verdiği sevgi ve moralle bana her zaman destek olan eşim Dr. Metin Çetin ve ailesine,

Tüm hayatım boyunca beni her konuda destekleyen, sevgi ve yardımlarını esirgemeyen, başarılarımı borçlu olduğum sevgili aileme,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

OCAK 2017

Yeliz DURAK ÇETİN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xv
ÖZET	xix
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1 Tezin Kapsamı	2
2. LİTERATÜR TARAMASI	5
2.1 Gazlaştırma Prosesi ile Sentez Gazı Eldesi ve Oluşan Kirleticiler.....	5
2.2 Sentez Gazı Temizleme Teknolojileri	6
2.3 Sentez Gazında Amonyak Oluşumu	8
2.4 Sentez Gazından Amonyak Giderimi	12
2.4.1 Soğuk Yapay Gazdan Amonyak Giderimi	13
2.4.2 Sıcak Yapay Gazdan Amonyak Giderimi.....	13
2.4.3 Heterojen katalizörler	17
2.4.4 Katalizör destek malzemesi olarak zeolitler	21
2.5 Zeolit Y'nin hidrotermal dealüminasyonu.....	23
3. MALZEME VE YÖNTEM	27
3.1 Zeolit Destekli Katalizörler	27
3.2 Zeolit Y'nin Hidrotermal Yöntem ile Dealüminasyonu	29
3.3 Çalışmalarda Denenen Ticari Katalizörler	30
3.4 Çalışmalarda Test Edilen Doğal Mineraller	31
3.5 Nikel Katalizör Kalsinasyon Prosedürünün Belirlenmesine Yönelik Termal Gravimetrik Ölçümler.....	33
3.6 Katalizör Kalsinasyon ve İndirgeme Prosedürleri.....	34
3.7 Katalizör Karakterizasyonları	35
3.7.1 Kimyasal analizler	35
3.7.2 X-ışını kırınım (XRD) ölçümleri	35
3.7.3 Taramalı elektron mikroskop (SEM) ölçümleri.....	35
3.7.4 N ₂ adsorpsiyon izotermi	36
3.7.5 H ₂ ile sıcaklık programlı indirgeme.....	36
3.8 NH ₃ Ölçümü.....	36
3.8.1 Termal iletkenlik dedektörlü gaz kromatografi (GC-TCD)	37
3.8.2 Azot kemilüminesans dedektörlü (NCD) analizör.....	37
3.8.3 Gaz ölçüm tüpleri.....	42
3.8.4 Ultraviyole görünür dedektörlü (UV-VIS) analiz cihazı	42
3.9 Katalitik Reaksiyonlar için Test Sistemi	44
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	47

4.1 Amonyak Bozunma Reaksiyonunda Kullanılan Doğal Mineraller	49
Dolomit	49
Limonit.....	50
Kuartz.....	50
Doğal mineraller ile elde edilen sonuçlar ve tartışma.....	50
4.2. Zeolit Destekli Nikel ve Demir Katalizörlerin Amonyak Bozunma Reaksiyonuna Etkisi	53
4.2.1 Aktif metal içermeyen zeolitlerin karşılaştırılması.....	54
4.2.2 Zeolit destekli demir katalizörlerin karşılaştırılması	55
4.2.3 Zeolit destekli nikel katalizörlerin karşılaştırılması.....	70
4.2.4 Zeolit destekli demir ve nikel katalizörlerin karşılaştırılması.....	74
<i>Zeolit Y, Ni/ZY ve Fe/ZY katalizörlerinin karşılaştırılması</i>	<i>74</i>
<i>Zeolit β, Ni/Zβ ve Fe/Zβ katalizörlerinin karşılaştırılması.....</i>	<i>75</i>
<i>ZSM-5, Ni/ZSM-5 ve Fe/ZSM-5 katalizörlerinin karşılaştırılması</i>	<i>77</i>
4.2.5 Zeolit β Destekli Fe ve Ni Katalizörlerinin Aktivitelerinin Ticari Değerli Metal ve En İyi Aktivite Gösteren Doğal Mineral ile Karşılaştırılması	79
4.3 Zeolit Y'nin Hidrotermal Dealuminasyonu	82
4.4 Fe/Zβ'nın Aktivitesine Sentez Gazı Bileşenlerinin Etkisi.....	97
4.4.1 N ₂ atmosferinde NH ₃ giderimi.....	97
4.4.2 H ₂ etkisi.....	97
4.4.3 CO etkisi	99
4.4.4 (CO+H ₂) etkisi	100
4.4.5 (CO+H ₂ +CO ₂) etkisi	105
4.4.6 (CO+H ₂ +CO ₂ +CH ₄) etkisi.....	108
4.4.7 H ₂ S etkisi	110
4.4.8 H ₂ O etkisi.....	113
4.4.9 Ksilen etkisi	115
4.5 Fe/Zβ Üzerinde NH ₃ Seçici Katalitik Oksidasyon (SCO) Reaksiyonu ...	119
Amonyakın seçici oksidasyonu (SCO) üzerinde sıcaklık ve O ₂ etkisi	120
Amonyakın seçici oksidasyonu (SCO) üzerinde H ₂ etkisi	125
4.6 Fe/Zβ Üzerinde SCO ile Bozunma Reaksiyonlarının Karşılaştırılması ...	127
5. SONUÇLAR.....	129
KAYNAKLAR.....	135
ÖZGEÇMİŞ.....	145

KISALTMALAR

BET	: Brunauer, Emmett, and Teller tarafından geliştirilmiş yüzey alanı belirleme yaklaşımı
IGCC	: Integrated Gasification Combined Cycle
ppb, ppbv	: Part per billion
ppm, ppmv	: Part per million
SEM	: Scanning Electron Microscopy
EDX	: Energy Dispersive X-Ray
TGA	: Thermogravimetric Analysis
XRD	: X-rays diffraction
PEM	: Proton Exchanged Membrane
SCO	: Selective Catalytic Oxidation
GC-TCD	: Gas Chromatography-Thermal Conductivity Dedector
FT	: Fischer Tropsch
NCD	: Nitrogen Chemiluminesans Detector
TPR	: Temperature Programmed Reduction
CEM	: Controlled Evaporator and Mixer
WGS	: Water Gas Shift

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Son uygulamalara göre gaz temizleme koşulları.....	8
Çizelge 2.2: Bazı Zeolit Y destekli geçiş metali katalizörlerin amonyak oksidasyonundaki aktivitesi.....	16
Çizelge 3.1: Zeolit destek malzemelerinin özellikleri	28
Çizelge 3.2: J&M değerli metal içerikli katalizörün bileşimi.....	30
Çizelge 3.3: Limonit örneklerinin içerik analizleri (kuru temelde, kütlece %).	31
Çizelge 3.4: Dalaman olivininin içerik analizi (kütlece, %).	32
Çizelge 3.5 : Eskişehir dolomitinin içerik analizi (kütlece, %).	33
Çizelge 4.1: Zeolit destek malzemeleri ve indirgenmiş katalizörlerin yapısal özellikleri	57
Çizelge 4.2: Fe/ZSM-5, Fe/Z β ve Fe/ZY katalizörlerinin EDX verileri.	59
Çizelge 4.3: Kullanılan katalizörlerin α -demir fazı kristal düzlemlerinin XRD ölçümlerinden hesaplanan şiddetleri.....	64
Çizelge 4.4: Zeolit Y ve Zeolit Y destekli indirgenmiş demir katalizörlerin yapısal özellikleri	84
Çizelge 4.5: Fe/Z β katalizörünün simüle sentez gazı ve inert gaz atmosferlerinde 700 °C ve 1 atm'de NH ₃ (800 ppmv) ve H ₂ S (15-30-90 ppmv) giderim performansı.	111
Çizelge 4.6: %10 H ₂ , 4000 ppm O ₂ varlığında SCO reaksiyonu üzerinde sıcaklığın etkisi.....	126

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Gazlaştırma sırasında gerçekleşen reaksiyonlar	6
Şekil 2.2 : Gazlaştırma esnasında yakıtın azot içeriğinin gaz ve katı faza geçişi.....	9
Şekil 2.3 : Limonit üzerinde gerçekleşen NH ₃ bozunma mekanizması.....	20
Şekil 2.4 : Kristal yapılı zeolit moleküllerinin görünümü	22
Şekil 2.5 : Hidrotermal dealüminasyon mekanizması	25
Şekil 3.1 : Fe/Z β katalizörünün ıslak emdirme yöntemi ile hazırlanması	27
Şekil 3.2 : ZSM-5, Zeolit Y ve Zeolit β destekli demir ve nikel katalizörler.....	28
Şekil 3.3 : Ni içerikli ticari katalizör: (a) Pelet halinde (b) Öğütülmüş (< 500 μ m) ..	30
Şekil 3.4 : Fe içerikli ticari katalizör	30
Şekil 3.5 : J&M değerli metal katalizör.....	30
Şekil 3.6 : Malatya ve Sivas limonitleri	31
Şekil 3.7 : Dalaman olivini	32
Şekil 3.8 : Eskişehir dolomiti	33
Şekil 3.9 : Ni/Al ₂ O ₃ katalizörüne ait termogram.....	34
Şekil 3.10 : Ni/ZSM-5 katalizörüne ait termogram	34
Şekil 3.11 : Agilent marka TCD dedektörlü gaz kromatografi cihazları.....	37
Şekil 3.12 : Analytic Jena multi EA® 5000 toplam S, N, Cl ölçüm cihazı.....	38
Şekil 3.13 : Düşük konsantrasyon (0,1-10 mg N/l) kalibrasyon grafiği.....	39
Şekil 3.14 : Orta konsantrasyon (10-100 mg N/l) kalibrasyon grafiği	39
Şekil 3.15 : Yüksek konsantrasyon (100-500 mg N/l) kalibrasyon grafiği	40
Şekil 3.16 : Farklı konsantrasyonlardaki NH ₃ -balans N ₂ gazlarının NCD ile ölçüm sonuçları.....	40
Şekil 3.17 : Düşük konsantrasyon NH ₃ - balans N ₂ gazlarının doğrusal kalibrasyon grafiği.....	41
Şekil 3.18 : Kitegawa gaz ölçüm seti (ölçüm tüpü ve manuel pompa)	42
Şekil 3.19 : Test sistemine bütünleşmiş AMETEK NH ₃ -H ₂ S ölçüm cihazı	43
Şekil 3.20 : Amonyakın UV absorbansı-dalga boyu grafiği	43
Şekil 3.21 : Gaz temizleme test düzeneği, kütle spektrometre (MS) ve UV-VIS NH ₃ -H ₂ S ölçüm cihazı.....	44
Şekil 3.22 : Reaksiyon test sistemi akış şeması.....	45
Şekil 4.1 : Yakıtı bağlı azotun sentez gazında NH ₃ oluşumuna etkisi (a) Geniş aralıkta azot içeren yakıtlarla sentez gazında NH ₃ oluşumu (b) Dar aralıkta azot içeren yakıtlarla sentez gazında NH ₃ oluşumu.....	48
Şekil 4.2 : Amonyak bozunma reaksiyonu üzerinde 400-700 °C aralığında sıcaklık etkisi.....	49
Şekil 4.3 : Limonit 1 (%45,9 Fe içerikli Malatya limoniti), Limonit 2 (%10 Fe içerikli Sivas limoniti), olivin, dolomit, kuartz, silisyuk karbür, demiroksit peleti ve boş reaktör üzerinde 700 °C'da değişen H ₂ konsantrasyonlarında elde edilen NH ₃ dönüşümleri.....	51

Şekil 4.4 : Limonit 1 (%45.9 Fe içerikli Malatya limoniti), limonit 2 (%10 Fe içerikli Sivas limoniti), olivin, dolomit, kuartz, silisyuk karbür, demiroksit peleti ve boş reaktör üzerinde 800 °C’da değişen H ₂ konsantrasyonlarında elde edilen NH ₃ dönüşümleri.....	52
Şekil 4.5 : SiC üzerinde 700°C ve 800 °C’da H ₂ etkisi	53
Şekil 4.6 : 700 °C’da değişen H ₂ konsantrasyonlarında zeolit destek malzemeleri ile elde edilen NH ₃ dönüşümleri	54
Şekil 4.7 : 800 °C’da değişen H ₂ konsantrasyonlarında zeolit destek malzemeleri ile elde edilen NH ₃ dönüşümleri	55
Şekil 4.8 : Zeolit ve katalizörlerin azot adsorpsiyon izotermi.....	56
Şekil 4.9 : Fe/ZSM-5 katalizörünün SEM-EDX fotoğrafı.....	58
Şekil 4.10 : Fe/Z β katalizörünün SEM-EDX fotoğrafı.....	58
Şekil 4.11 : Fe/ZY katalizörünün SEM-EDX fotoğrafı.....	58
Şekil 4.12 : Zeolitler, taze, indirgenmiş ve kullanılmış (700 ve 800 °C’da %0-30 H ₂ atmosferinde NH ₃ bozunma testlerinde) katalizörlerin XRD desenleri	61
Şekil 4.13 : Fe/ZY katalizörünün TPR eğrisi	62
Şekil 4.14 : Fe/Z β katalizörünün TPR eğrisi	64
Şekil 4.15 : Fe/ZSM-5 katalizörünün TPR eğrisi	65
Şekil 4.16 : 700 °C’da değişen H ₂ konsantrasyonlarında demir katalizörler ve boş reaktör ile elde edilen NH ₃ dönüşümleri ve termodinamik denge çizgisi.....	67
Şekil 4.17 : 800 °C’da değişen H ₂ konsantrasyonlarında katalizörler ve boş reaktör ile elde edilen NH ₃ dönüşümleri ve termodinamik denge çizgisi	68
Şekil 4.18 : Zeolit Y, Ni/ZY katalizörünün sentezlenmiş hali, indirgenmiş ve kullanılmış (700 ve 800 °C’da %0-30 H ₂ atmosferinde NH ₃ bozunma testlerinde) hallerinin XRD desenleri	71
Şekil 4.19 : Zeolit β , Ni/Z β katalizörünün sentezlendiği hali, indirgenmiş ve kullanılmış (700 ve 800 °C’da %0-30 H ₂ atmosferinde NH ₃ bozunma testlerinde) hallerinin XRD desenleri	71
Şekil 4.20 : ZSM-5, Ni/ZSM-5 katalizörünün sentezlenmiş hali, indirgenmiş ve kullanılmış (700 ve 800 °C’da %0-30 H ₂ atmosferinde NH ₃ bozunma testlerinde) hallerinin XRD desenleri	72
Şekil 4.21 : 700 °C’da değişen H ₂ konsantrasyonlarında, nikel katalizörler ve boş reaktör ile elde edilen NH ₃ dönüşümleri.....	73
Şekil 4.22 : 800 °C’da değişen H ₂ konsantrasyonlarında, nikel katalizörler ve boş reaktör ile elde edilen NH ₃ dönüşümleri.....	73
Şekil 4.23 : 700 °C’da değişen H ₂ konsantrasyonlarında Zeolit Y, Ni/ZY ve Fe/ZY ile elde edilen NH ₃ dönüşümleri	75
Şekil 4.24 : 800 °C’da değişen H ₂ konsantrasyonlarında Zeolit Y, Ni/ZY ve Fe/ZY ile elde edilen NH ₃ dönüşümleri	75
Şekil 4.25 : 700 °C’da değişen H ₂ konsantrasyonlarında Zeolit β , Ni/Z β ve Fe/Z β ile elde edilen NH ₃ dönüşümleri	76
Şekil 4.26 : 800 °C’da değişen H ₂ konsantrasyonlarında Zeolit β , Ni/Z β ve Fe/Z β ile elde edilen NH ₃ dönüşümleri	77
Şekil 4.27 : 700 °C’da değişen H ₂ konsantrasyonlarında ZSM-5, Ni/ZSM-5 ve Fe/ZSM-5 ile elde edilen NH ₃ dönüşümleri.....	78
Şekil 4.28 : 800 °C’da değişen H ₂ konsantrasyonlarında ZSM-5, Ni/ZSM-5 ve Fe/ZSM-5 ile elde edilen NH ₃ dönüşümleri.....	79
Şekil 4.29 : 700°C ve değişen H ₂ konsantrasyonlarında elde edilen NH ₃ dönüşümleri	80

Şekil 4.30 : 700°C ve değişen H ₂ konsantrasyonlarında elde edilen NH ₃ dönüşümleri	81
Şekil 4.31 : Zeolit Y ve dealümine Zeolit Y örneklerinin azot adsorpsiyon izotermi.....	83
Şekil 4.32 : Zeolit Y ve Dealümine Zeolit Y destekli demir katalizörlerin azot adsorpsiyon izotermi	86
Şekil 4.33 : Zeolit Y ve 350°C’da Dealümine Zeolit Y destekli demir katalizörlerin azot adsorpsiyon izotermi.....	87
Şekil 4.34 : Zeolit Y ve 750°C’da Dealümine Zeolit Y destekli demir katalizörlerin azot adsorpsiyon izotermi.....	87
Şekil 4.35 : Zeolit Y ve Dealümine Zeolit Y örneklerinin XRD desenleri	89
Şekil 4.36 : Zeolit Y ve Dealümine Zeolit Y destekli demir katalizörlerin reaksiyondan sonraki (700 ve 800 °C’da %0-30 H ₂ atmosferinde NH ₃ bozunma testlerinde) hallerinin XRD desenleri	89
Şekil 4.37 : a) Zeolit Y (5,2) ve b) Fe/ZY(5,2) katalizörünün SEM fotoğrafları	90
Şekil 4.38 : a) Zeolit DZY-350 ve b) Fe/DZY-350 katalizörünün SEM fotoğrafları	90
Şekil 4.39 : a) Zeolit DZY-750 ve b) Fe/DZY-750 katalizörünün SEM fotoğrafları	90
Şekil 4.40 : a) Zeolit USY ve b) Fe/USY katalizörünün SEM fotoğrafları.....	90
Şekil 4.41 : Fe/ZY (5,2) katalizörünün TPR eğrisi.....	91
Şekil 4.42 : Fe/DZY-350 (12,4) katalizörünün TPR eğrisi	92
Şekil 4.43 : Fe/DZY-750 (25,5) katalizörünün TPR eğrisi	92
Şekil 4.44 : Fe/USY (80) katalizörünün TPR eğrisi	93
Şekil 4.45 : Zeolit Y ve Dealümine Zeolit Y destekli demir katalizörlerin indirgenme davranışlarının karşılaştırılması.....	93
Şekil 4.46 : 700 °C’da değişen H ₂ konsantrasyonlarında Zeolit Y destekli katalizörler ile elde edilen NH ₃ dönüşümleri.....	96
Şekil 4.47 : 800 °C’da değişen H ₂ konsantrasyonlarında Zeolit Y destekli demir katalizörler ile elde edilen NH ₃ dönüşümleri.....	96
Şekil 4.48 : 700°C’da giriş H ₂ konsantrasyonuna göre değişen NH ₃ dönüşümleri.	98
Şekil 4.49 : CO balans N ₂ atmosferinin 700°C ve 1 atm’de NH ₃ dönüşümüne etkisi	100
Şekil 4.50 : CO+H ₂ balans N ₂ atmosferinin 700°C’da NH ₃ dönüşümüne etkisi... ..	102
Şekil 4.51 : CO+H ₂ ile 700°C ve 1 atm’de (%20 CO, %30 H ₂ ve %50 N ₂ ile 800 ppmv NH ₃) yapılan deney ardından reaktör içinde oluşan kok	104
Şekil 4.52 : Fe/Zβ katalizörünün XRD ölçümleri (a) N ₂ içinde 800 ppmv NH ₃ , %20 CO, %30 H ₂ 700 °C ve 1 atm (b) İndirgenmiş taze katalizör	105
Şekil 4.53 : H ₂ +CO+ CO ₂ balans N ₂ atmosferinin 700°C’da NH ₃ dönüşümüne etkisi.....	106
Şekil 4.54 : Fe/Zβ katalizörünün XRD ölçümleri (a) N ₂ içinde 800 ppmv NH ₃ , %20 CO ₂ , %20 CO, %30 H ₂ (b) İndirgenmiş taze katalizör	107
Şekil 4.55 : H ₂ +CO+CO ₂ +CH ₄ balans N ₂ atmosferinin 700°C ve 1 atm’de NH ₃ dönüşümüne etkisi	108
Şekil 4.56 : 700 °C’da kullanılmış Fe/Zβ katalizörlerinin XRD ölçümleri (a) N ₂ içinde 800 ppmv NH ₃ , %20 CO, %30 H ₂ (b) N ₂ içinde 800 ppmv NH ₃ , %20 CO ₂ , %20 CO, %30 H ₂ (c) N ₂ içinde 800 ppmv NH ₃ , %5 CH ₄ , %20 CO ₂ , %20 CO, %30 H ₂	110
Şekil 4.57 : 700 °C’da kullanılmış Fe/Zβ katalizörünün XRD analizi (a) 30 ppmv H ₂ S ve 90 ppmv H ₂ S, 800 ppm NH ₃ balans N ₂ (b) %20 CO, %20 CO ₂ , %30 H ₂ , %5 CH ₄ , 15 ppmv H ₂ S ve 30 ppmv H ₂ S, 800 ppm NH ₃ balans N ₂	112
Şekil 4.58 : MS probu üzerinde sarı partiküllerin (elementel kükürt) görüntüsü....	113

Şekil 4.59 : H ₂ +CO+CO ₂ +CH ₄ +H ₂ O balans N ₂ atmosferinin 700°C ve 1 atm’de NH ₃ dönüşümüne etkisi	114
Şekil 4.60 : 700 °C’da H ₂ O etkisi incelenen Fe/Zβ katalizörünün XRD analizi	115
Şekil 4.61 : H ₂ +CO+CO ₂ +CH ₄ +Ksilen balans N ₂ atmosferinin 700°C ve 1 atm’de NH ₃ dönüşümüne etkisi	116
Şekil 4.62 : MS ile ksilen ve benzen takibi	118
Şekil 4.63 : 700 °C’da Ksilen etkisi incelenen Fe/Zβ katalizörünün XRD analizi..	118
Şekil 4.64: Fe/Zβ katalizörü üzerinde SCO reaksiyonunda elde edilen NH ₃ dönüşümünün sıcaklık ile değişimi	121
Şekil 4.65 : Amonyagın seçici oksidasyonuna sıcaklık ve O ₂ miktarının etkisi: MS ile reaktör çıkışındaki H ₂ O ve NO _x takibi	122
Şekil 4.66 : Fe/Zβ katalizörü üzerinde SCO reaksiyonunda elde edilen NH ₃ dönüşümünün O ₂ konsantrasyonu ile değişimi	123
Şekil 4.67 : Fe/Zβ katalizörü üzerinde SCO reaksiyonunda elde edilen NH ₃ dönüşümünün O ₂ konsantrasyonu ile değişimi	124
Şekil 4.68 : Fe/Zβ katalizörünün SCO öncesi ve sonrası genel görünüşü	124
Şekil 4.69 : Amonyagın seçici oksidasyonunda O ₂ miktarının reaktör çıkışındaki NO _x konsantrasyonuna etkisi (500 °C)	125
Şekil 4.70 : Amonyagın seçici oksidasyonuna %10 H ₂ ve 4000 ppm O ₂ varlığında sıcaklık etkisi	126
Şekil 4.71 : Amonyagın seçici oksidasyonuna farklı sıcaklıkta ve 4000 ppm O ₂ varlığında H ₂ ’in etkisi	127
Şekil 4.72 : 800 ppm NH ₃ ’ün %10 H ₂ balans N ₂ atmosferinde dönüşüm değerlerinin sıcaklıkla değişimi • Fe/Zβ üzerinde SCO Δ Fe/Zβ üzerinde katalitik bozunma □Oksijensiz boş reaktör testi	128

SICAK YAPAY GAZDAN KATALİTİK AMONYAK GİDERİMİ

ÖZET

Kömür, biyokütle veya karışımlarının gazlaştırılması ile elde edilen yapay gazda (sentez gazı) H_2 , CH_4 , CO , CO_2 gibi temel gaz bileşenlerin yanında, hammaddelerin yapısında bulunan kükürtlü, florlu, klorlu, azotlu, alkali bileşiklerin neden olduğu kirleticiler (H_2S , HCN , NH_3 , HCl , katran) bulunmaktadır. Gazın kullanılacağı son uygulamaya bağlı olarak bu kirleticilerin giderilmesi gerekmektedir. Katı yakıtların elementel azot içeriği %0,03-6,5 aralığında değişmektedir [1]. Gazlaştırma prosesi sonucunda elde edilen sentez gazında, yakıtların yapısında bulunan azotun yaklaşık %60-90'ı amonyak bileşiğine (NH_3) dönüşmektedir [2]. Örneğin linyit kömürlerinin gazlaştırılması ile elde edilen sentez gazında NH_3 konsantrasyonu 2000–3000 ppm civarında iken [3], biyokütle gazlaştırıldığında NH_3 konsantrasyonu 6000 ppm'e [4] kadar çıkabilmektedir. NH_3 , Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrim (IGCC) sistemlerinde yapay gazın yakılması sonucunda NO_x emisyonlarına dönüşerek ciddi çevresel problemlere yol açmaktadır. Fischer-Tropsch (FT) gibi katalitik proseslerde ise NH_3 , katalizörün aktivite kaybına sebep olan bir kirleticidir ve yapay gazın içerdiği NH_3 miktarının 1 ppmv'nin altında olması istenmektedir [2]. NH_3 giderim teknolojileri, işlem sıcaklığına göre ikiye ayrılmaktadır. Amonyakın açık sprej tipi bir kolonda yıkanarak uzaklaştırılması bir düşük sıcaklık işlemi olup, kendini kanıtlanmış bir teknolojidir [5]. Yapay gaz soğutulmadan amonyakın giderilmesi ancak katalitik reaksiyonlar ile mümkündür. Seçici katalitik oksidasyon (SCO) ve katalitik bozunma reaksiyonları iki önemli reaksiyon olup, henüz ticari uygulamaları bulunmamaktadır.

Gerçekleştirilen doktora tez çalışmasında, sıcak yapay gazdan katalitik NH_3 giderimi incelenmiştir. İlk olarak yapay gazda NH_3 ölçümü için en uygun gaz analiz tekniğinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Daha sonra kalsiyum ve demir içerikli bazı doğal mineraller (limonit, dolomit ve olivin) ve ticari katalizörlerin katalitik etkinlikleri belirlenmiştir. Çalışmanın üçüncü aşamasında ıslak emdirme yöntemi ile sentezlenen zeolit destekli demir ve nikel katalizörlerin aktiviteleri incelenmiştir. Bu kapsamda farklı silika/alümina oranlarına ve kristal yapıları sahip üç farklı zeolit destek malzemesi ile çalışılmıştır (SiO_2/Al_2O_3 oranları sırasıyla; 5,2, 38 ve 280 olan ZY, Z β ve ZSM-5). Test edilen tüm katalizörlerin katalitik etkinlikleri aynı koşullarda karşılaştırılmış ve en iyi aktiviteyi gösteren Z β destekli demir katalizör (Fe/Z β) üzerinde farklı sentez gazı bileşimlerinde (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2O) ve farklı kirletici (H_2S , ksilen) yüklerinde parametrik çalışmalar yürütülmüştür. Zeolitin alümina içeriğinin katalitik aktivite üzerindeki rolünü aydınlatmak amacıyla Fe/Z β katalizöründen daha düşük bir aktivite gösteren Fe/ZY üzerinde çalışmalar yapılmıştır. ZY'nin ($SiO_2/Al_2O_3=5,2$) dealuminasyonu için iki farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen (350 ve 750 °C) hidrotermal yöntem tercih edilmiştir. Karşılaştırma amacıyla ticari ultrastabil formdaki ZY ($SiO_2/Al_2O_3=80$) de çalışmalarda kullanılmıştır. Tüm ZY örnekleri ile ZY destekli demir katalizörler hazırlanmış, karakterize edilmiş ve test edilmiştir. Çalışmaların son bölümünde ise Fe/Z β üzerinde SCO reaksiyonu, 300-550°C sıcaklık aralığında, farklı O_2 konsantrasyonlarında (2000-6000 ppmv) ve %10 H_2 varlığında gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmaları sırasında elde edilen ana bulgular aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- NH_3 ölçümü için dört farklı ölçüm tekniği uygulanmıştır. Bunlar: termal iletkenlik dedektörlü gaz kromatografi (GC-TCD), azot kemilüminesans dedektörlü analizör (NCD), gaz ölçüm tüpü ve ultraviyole görünür dedektörlü (UV-VIS) analiz cihazıdır. Poropak-Q kolonlu GC-TCD ile N_2 , Ar, H_2 taşıyıcı gazları kullanılarak 4000 ppmv ve 8000 ppmv NH_3 (balans N_2) kalibrasyon gazları için ölçüm çalışmaları yapılmış ancak sağlıklı bir şekilde değerlendirilebilecek NH_3 piki elde edilememiştir. NCD ile kalibrasyon çalışmaları 800 ppmv NH_3 üst limiti için farklı konsantrasyon aralıklarında tamamlanmıştır. Peşi sıra deneysel çalışmalardan örneklenen gazların ölçümüne geçilmiştir. Oksijen zengin atmosferde NH_3 gazı ile birlikte H_2 de okside olmakta ve yüksek konsantrasyonda su buharı oluşmaktadır. Oluşan su buharının NCD dedektörde girişim yaptığı ve ölçüm doğruluğunu olumsuz yönde etkilediği görülmüş, bu nedenle NCD'nin gazlaştırma atmosferinde NH_3 ölçümü için uygun bir seçim olmadığı değerlendirilmiştir. Hızlı ölçüm sağlayan ve kalibrasyon gerektirmeyen gaz ölçüm tüplerinin uygulanabilirliği, kalibrasyon gazları ile yapılan ölçümlerde renk değişim skalasından okunan NH_3 konsantrasyonları ile doğrulanmıştır. Ancak bu teknik, hat üstünde sürekli ölçüm almaya imkan vermemektedir. Bunun için endüstriyel bir analiz cihazı olan UV-VIS ölçüm cihazında çalışmalar gerçekleştirilmiş ve hem N_2 hem de H_2 atmosferinde hat üstünde her 5 saniyede bir sağlıklı ölçümler alınmıştır.
- Sentez gazından NH_3 giderimi amacıyla bir katalizör geliştirmek için öncelikle mevcut durumun değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle doğal minerallerin (limonit, olivin, dolomit) ve bazı ticari katalizörlerin (nikel oksit, demir oksit ve değerli metal) NH_3 bozunma reaksiyonundaki aktiviteleri incelenmiştir. 700 °C'da kütlece yaklaşık %46 Fe içeren Limonit 1'in, diğer minerallere ve FeO pelete göre çok daha yüksek bir aktivite gösterdiği görülmüştür. Hacimce %30 H_2 içeren atmosferde 700 °C'da ~%65 amonyak dönüşümü elde edilmiştir. Ticari FeO katalizörü ağırlıkça %75 oranında demir içerirken bu oran Limonit 1'de %46'dır. Limonit 1'de birim demir atomu başına elde edilen yüksek reaksiyon hızının demirin indirgenabilirliği ile ilişkili olduğu değerlendirilmiştir. Değerli metal katalizörü ile yapılan çalışmada, % 0-10 H_2 konsantrasyonunda Fe/Z β ile yakın bir aktivite elde edilmesine karşın, H_2 konsantrasyonu arttırıldığında aktivitesini daha hızlı kaybettiği görülmüştür.
- Zeolit destekli katalizör sentezi çalışmalarında farklı gözenek açıklıklarına ve asiditelere sahip Zeolit Y, Zeolit β ve ZSM-5 örnekleri tercih edilmiştir. Zeolit üzerinde aktif metal olarak demir ve alternatif olarak da, nikel kullanılmıştır. Tüm zeolit örnekleri üzerine %10 demir yüklenmiştir. Elde edilen zeolit destekli katalizörler kimyasal ve spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir. En yüksek aktivite, Fe/Z β katalizörü ile elde edilmiştir. Bunun sebebinin Zeolit β 'nın Zeolit Y ile karşılaştırıldığında alümina içeriklerine göre daha iyi hidrotermal stabilite göstermesinden kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Zeolitin rolünün N-H bağ kırılmasından ziyade aktif demir öbeklerinin destek malzemesi üzerinde iyi dağılmasını sağlamak olduğu görülmüştür. Bu nedenle aktif demir bileşenleri için en iyi koordinasyon ortamının ve gelişmiş demir öbeklerinin etkileşiminin Zeolit β üzerinde sağlandığı düşünülmektedir.
- Aktif metal olarak nikelin katalitik etkinliğini belirlemek üzere zeolit destekli nikel katalizörler hazırlanmış, karakterize edilmiş ve aktiviteleri belirlenmiştir. 700 °C'da ve %30 H_2 atmosferinde her üç zeolit katalizör için NH_3 dönüşümü %20-30 arasında değişmiştir. En düşük aktivite silikası en yüksek olan Ni/ZSM-5 katalizörü üzerinde görülmüştür. Karakterizasyon çalışmaları, nikel katalizörlerde amonyak bozunma reaksiyonu için aktif fazın metalik nikel yerine NiO olabileceğini düşündürmektedir. Bu çalışma asidik zeolitler üzerine demir yüklü katalizörlerin, nikel yüklü katalizörlere oranla hem 700°C hem de 800 °C'da hidrojen atmosferinde daha aktif olduğunu

göstermiştir. Bu durum, söz konusu zeolit destekleri üzerinde demirin N-N bağı kırma aktivitesinin nikel göre daha iyi olduğunu göstermektedir.

- Tez kapsamında ayrıca uygulanacak bir modifikasyon işlemi ile Y tipi bir zeolit aktivitesinin artırılabilme olanağı araştırılmıştır. Bu sayede aynı tip zeolit farklı $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarının NH_3 bozunma reaksiyonu üzerine etkisi tartışılmıştır. Y tipi zeolit alümina içeriği, hidrotermal dealuminasyon tekniği ile 350 ve 750 °C’da değiştirilmiştir. 700°C’da denenen katalizörlerin aktiviteleri şu şekilde değişmiştir: $\text{Fe/DZY-350} > \text{Fe/DZY-750} \sim \text{Fe/USY} > \text{Fe/ZY}$. Bu çalışma, zeolit hidrotermal işlem ile alümina içeriğinin optimize edilebileceğini ve optimum demir-alümina etkileşimine sahip zeolit destekli demir katalizörlerin hazırlanabileceğini göstermiştir.
- Sentez gazı bileşenlerinin katalitik aktivite üzerindeki etkisi NH_3 bozunma reaksiyonunda en iyi aktiviteyi gösteren $\text{Fe/Z}\beta$ üzerinde 700 °C ve 1 atm’de incelenmiştir. N_2 atmosferinde $\text{Fe/Z}\beta$ üzerinde %97,3 NH_3 dönüşümü elde edilirken sentez gazı bileşenlerinin reaksiyon ortamına eklenmesiyle NH_3 dönüşümünün ciddi bir şekilde düşüş gösterdiği görülmüştür. H_2 varlığında görülen dönüşüm azalmasının nedeni, kinetik olarak yarışmalı adımlar olan N-H bağ kırılması ile atomik azot birleşmesi reaksiyonları ışığında açıklanmıştır. CO’nun inhibisyon etkisinin, aynı aktif merkezler üzerinde yarışan C-O ve N-H bağ kırılması reaksiyonlardan kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır. CO ve H_2 ’nin reaksiyon ortamında birlikte bulunduğu durumda ise, %12,5’a kadar düşen ciddi dönüşüm kaybı ve koklaşma problemi ortaya çıkmıştır. CO- H_2 -CO₂ karışımına CH₄ eklenmesi, sentez gazı içinde NH_3 konsantrasyonunun azalmasına sebep olmuştur. Buna; CH₄ ile NH_3 arasında HCN oluşumu ile sonuçlanan reaksiyonun sebep olduğu reaktör çıkışında CN⁻ iyonu ölçümü ile kanıtlanmıştır (1,8 mg/L CN⁻). Son olarak sentez gazı içindeki H_2S ’in katalizörün aktif merkezlerini zehirlemediği ancak H_2S ’in N_2 ve H_2 ’ye parçalanması sonucunda elementel kükürt oluştuğu görülmüştür. Bu çalışma ayrıca, su buharı ve örnek bir katran bileşiği olarak ksilenin katalitik aktiviteyi olumsuz yönde etkilediğini göstermiştir.
- Sentez gazı ortamında su buharı ve su buharı oluşturabilecek CO₂ ve H_2 gazlarını içerdiğinden, NH_3 bozunma reaksiyonuna alternatif teşkil eden bir reaksiyonun, SCO, denemesi ve sonuçların karşılaştırılması gerektiği değerlendirilmiştir. Tez çalışmaları kapsamında $\text{Fe/Z}\beta$ katalizörü hem SCO hem de bozunma üzerindeki aktivitesi bakımından detaylı olarak incelenmiştir. Katalizörün SCO aktivitesinin sıcaklık ve O₂ miktarına bağlı olarak değiştiği görülmüştür. SCO ile N_2 atmosferinde nispeten yüksek NH_3 dönüşümleri elde edilmesine rağmen H_2 gibi yanıcı bir gazın ortamda bulunması amonyağın oksidasyonunu engellemekte ve düşük dönüşümlere sebep olmaktadır. SCO aktivitesinin H_2 varlığında azalmasının sebebinin katalizör üzerinde H_2 ve NH_3 oksidasyon reaksiyonlarının yarışmasından kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir. Diğer yandan, katalitik bozunma reaksiyonunun (700-800°C) SCO’dan (300-550°C) daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duymasına rağmen ortamdaki H_2 konsantrasyonuna karşı daha az hassas olduğu görülmüştür.
- Sentez gazından amonyağın giderilmesi amacıyla geliştirilecek katalizörün sentez gazı bileşenlerinden etkilenmemesi/minimum derecede etkilenmesi gerekmektedir. NH_3 bozunma reaksiyonunda su buharı varlığında zeolit destekli demir katalizörlerin aktivitesi azalırken, seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda ise ortamda hidrojenin bulunması aktivite kaybına yol açmaktadır.

CATALYTIC AMMONIA REMOVAL FROM HOT SYNGAS

SUMMARY

Syngas obtained from gasification of coal, biomass and their blends contains contaminants (H_2S , HCN , NH_3 , HCl , tar) beside the main gas components (hydrogen, methane, carbon monoxide and carbon dioxide) which come from sulphur, fluorine, chlorine, nitrogen, alkaline content of feedstocks. These contaminants should be removed according to needs of last application of syngas.

Elemental nitrogen content of solid fuels change between 0.03-6.5% [1]. Approximately 60-90% of nitrogen content of fuels converts into ammonia (NH_3) in syngas produced by gasification process [2]. For example; ammonia concentration in syngas produced from gasification of lignite is about 2000–3000 ppm [3], when biomass is gasified ammonia concentration might be as high as 6000 ppm [4]. Ammonia causes severe environmental problems because of converting into NO_x emissions when the syngas is burned in Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) systems. Ammonia is a contaminant cause activity loss of catalyst in case of catalytic processes like Fischer-Tropsch (FT) and NH_3 content of syngas is expected to be less than 1 ppmv [2].

Ammonia removal technologies branch of two according to process temperature. Ammonia scrubbing is a low temperature process which is a proven technology [5]. Water or diluted sulfuric acid solution is used as washing agent. When the syngas is cooled sensible heat of the gas can not be used and the total thermal efficiency of the process decreases. Thermal efficiency loss of the process must be prevented by not cooling the syngas during ammonia removal. This could only be achieved via catalytic reactions. Selective Catalytic Oxidation (SCO) and decomposition of ammonia are two important catalytic routes. But they don't have commercial applications yet. The selective catalytic oxidation reactions take place in partial oxygen environment and between 300-550°C operation temperatures. In this process, hydrogen might oxidize together with ammonia according to process conditions and catalyst used. The hydrogen loss unfavourably effects the syngas composition and it is not desired for following catalytic reactions. On the other hand only nitrogen and hydrogen are produced with catalytic decomposition of ammonia reaction. In contrast of SCO; H_2/CO ratio of the syngas increases due to the hydrogen production. This is an advantage for the processes which need high H_2/CO ratio like Fischer-Tropsch (FT) and methanol production.

In the scope of conducted PhD thesis, catalytic ammonia removal from hot syngas was studied. In the first stage of the thesis, the most convenient gas analysis technique of ammonia measurement in syngas was investigated. Ammonia is a very reactive gas and it can easily interact with inner surfaces of the pipelines. It can overlap with other gas components in the gas detectors. Four different measurement techniques were used to find the most convenient ammonia measurement technique

and conduct the calibrations; thermal conductivity detector, nitrogen chemiluminescence detector, ultraviolet-visible detector and gas measurement tube with the principle of colour change by chemical interaction. After the decision of ammonia measurement technique, catalytic activities of some natural minerals with iron, calcium content and commercial catalysts were investigated. The tested natural minerals, limonite, dolomite and olivine, were provided from different regions of Turkey. Silicon carbide and silica were the other two minerals that were investigated. Three different commercial catalysts were used for the reactions. The first commercial catalyst is nickel oxide which is used for hydrogen production from natural gas. The other one is iron oxide pellet and the last one is alumina supported noble metal catalyst used for hydrogen production from heavy paraffinic hydrocarbons. All commercial catalysts were provided in pellet form and grinded to powder form before tests and characterizations.

In the third stage of studies, zeolite supported iron and nickel catalysts were synthesized by wet impregnation method, characterized and tested for the ammonia removal activities. In this scope three different zeolite supports with different silica/alumina ratios and crystal structures were studied ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios; 5.2, 38 and 280 ZY, Z β and ZSM-5, respectively). Catalytic activities of all tested catalysts were compared on the same conditions. The zeolite supported catalyst which showed the best activity was chosen. It was Z β supported iron catalyst (Fe/Z β). Effects of different syngas components (H_2 , CO, CO_2 , CH_4 , H_2O) and different contaminants (H_2S , xylene) on the activity of Fe/Z β were investigated parametrically. Thus, side reactions like Boudouard and water gas shift reactions which cause the loss of catalyst activity were investigated.

The conducted studies showed that catalytic ammonia decomposition reaction starts after 400°C in the presence of simulated syngas and reaches the acceptable conversion values at around 700-800°C.

To lighten the effect of alumina content of zeolite on catalytic activity, dealumination studies were conducted on ZY supported iron catalyst which was showed lower activity than Z β supported iron catalyst. Hydrothermal dealumination method was preferred for the dealumination of ZY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.2$) and the extraframework Al_2O_3 species were removed from the structure by acid wash. Two different hydrothermal process temperatures (350 and 750 °C) were tried. For the purpose of comparison, commercially dealuminated ultrastable ZY (USY; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$) was also used. Thus, ZY supports which have four different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios but the same crystalline structures were obtained. ZY supported iron catalysts were prepared with all ZY supports, characterized and tested.

In the last stage of studies, selective catalytic oxidation reaction of ammonia on Fe/Z β catalyst were investigated at 300-550°C temperature interval, different oxygen concentrations (2000-6000 ppmv) and in the presence of 10% hydrogen. Activities of Fe/Z β catalyst both for two reactions (SCO and decomposition) were compared.

The main findings obtained during the studies of the thesis were summarized below:

- Four different measurement techniques were applied for ammonia measurement. They are; gas chromatography with thermal conductivity detector (GC-TCD), analyser with nitrogen chemiluminescence detector (NCD), gas measurement tubes and gas analyser with ultraviolet-visible detector (UV-VIS). Measurements were conducted for 4000 ppmv and 8000 ppmv NH_3 (balance N_2) calibration gases with GC-TCD equipped with

Poropak-Q column under different carrier gases (N_2 , Ar, H_2). Resulted NH_3 peaks were not proper to evaluate the measurements. Although there are some NH_3 measurement studies with GC-TCD reported in literature, it is proved with this study that ammonia measurement on the order of ppm level is not suitable with GC-TCD. Pressurized or non-pressurized gas samples could be analysed with NCD analyser. The measurement principle of the instrument is combustion of nitrogenous organic compounds to convert into NO_2 and measurement of resulted NO_2 . Ammonia measurement trials with NCD were started with the standard configuration of the instrument but were continued with Pt catalyst placed into combustion zone of the instrument. Calibration studies for different concentration levels with the Pt catalyst were completed for the highest limit of 800 ppmv ammonia measurement of the instrument. Following the calibration studies, measurements of tested gas samples were done. It was seen that hydrogen also oxidizes together with ammonia gas in oxygen rich atmosphere and high concentration of water vapor occurs. Produced water vapor overlaps and inversely affects the measurement results of NCD. For this reason it is concluded that NCD is not a convenient technique for ammonia measurement in gasification atmosphere. In the scope of studies, application of gas measurement tubes which satisfies fast measurement and no calibration needed were investigated. Gas measurement tube results were confirmed with ammonia calibration gases and it is evaluated that gas measurement tubes might be used for ammonia measurements. But this technique can not be used for continuous measurement on pipelines. For continuous ammonia measurement on pipelines an industrial analysis instrument; UV-VIS process spectrophotometer was used. The ammonia gas diluted in reaction test system to different concentrations was fed to the instrument both in inert and hydrogen atmospheres and measurements were recorded at each 5 seconds. It was seen that changing ammonia concentrations were measured correctly. For this reason, UV-VIS process spectrophotometer was used in the scope of all tests.

- Before developing an ammonia removal catalyst from syngas it is necessary to evaluate the current situation. For this reason, natural minerals (limonite, olivine, dolomite, silica) and some commercial catalysts (nickel oxide, iron oxide and noble metal) were investigated for their ammonia removal activities. It was seen that Limonite 1 including approximately 46% iron by weight was showed a very high activity than other minerals and FeO pellets at 700 °C. ~%65 ammonia conversion was observed at 700 °C and 30% H_2 atmosphere. The commercial FeO catalyst includes 75% iron by weight on the other hand this ratio is 46% for Limonite 1. High reaction rate observed on unit iron atom of Limonite 1 was related to reducibility of iron in Limonite. Although noble metal catalyst showed closed activity to Fe/Z β at 0-10% H_2 concentrations, it lost its activity faster than Fe/Z β when H_2 concentration was increased.
- The Zeolite Y ($SiO_2/Al_2O_3=5.2$), Zeolite β ($SiO_2/Al_2O_3=38$) and ZSM-5 ($SiO_2/Al_2O_3=280$) zeolites having different pore diameters and acidities were preferred for the synthesis of zeolite supported ammonia removal catalysts. Iron and alternatively nickel as active metals were used on the zeolite supports. The nickel is known as effective on tar removal. For the investigation of catalytic activities of zeolites without active metals, tests

were conducted at 700 and 800 °C in different hydrogen concentrations. Zeolite Y was seen to have a higher activity than other zeolites. Its reason was interpreted as Zeolite Y has more acid sites ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.2$) than others. Then 10% iron was impregnated on all zeolite samples via wet-impregnation method. Synthesized zeolite supported catalysts were characterized by using chemical and spectroscopic methods. The highest ammonia decomposition activity was observed on Fe/Z β catalyst. The highest activity over Fe/HZ β catalyst might be due to the better hydrothermal stability of Zeolite β compared to Zeolite Y regarding their aluminum contents. The role of the zeolite was probably to maintain well dispersion of active iron clusters without considering support effect on N-H bond breaking. Therefore the best coordination environment for active iron species and improved iron cluster interactions can be ensured over zeolite H β framework.

- Investigation of catalytic activity of nickel as active metal was also realized. Zeolite supported nickel catalysts were prepared via wet-impregnation method, characterized and tested. The ammonia conversion values changed around 20-30% at 700 °C and 30% H₂ atmosphere for all three catalysts. The worst activity was observed on Ni/ZSM-5 catalyst which has highest silica content. Characterization studies showed that active phase for ammonia decomposition reaction on nickel catalyst might be NiO rather than Ni. This study showed that iron catalysts supported on acidic zeolites are more active than nickel loaded catalysts at both 700 and 800 °C and in hydrogen atmosphere. This shows that N-N bond breaking capability of iron on these zeolites is better than nickel.
- In the scope of conducted studies, the possibility of increasing the activity of Y type zeolite by a modification application was also investigated. Thus, the effect of different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios of the same type of zeolites on ammonia decomposition reaction was discussed. The alumina content of Zeolite Y ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.2$) was changed by hydrothermal dealumination technique. Hydrothermal dealumination process was performed at 350 and 750 °C. The highest activity was observed on the Fe/DZY-350 catalyst (dealuminated at 350 °C) at 700 °C for all H₂ concentrations. The activities of all catalysts supported on Y type zeolites were changed with the order of: Fe/DZY-350 > Fe/DZY-750 ~ Fe/USY > Fe/ZY. The results showed that the optimization of alumina content of zeolites might be provided by hydrothermal process. Thus, the catalysts which have optimum iron-alumina interaction can be prepared.
- Fe/Z β catalyst showed the highest activity on ammonia decomposition reaction at 700 °C. Therefore the effect of syngas components on catalytic activity was investigated on this catalyst. Although 97.3% NH₃ conversion was obtained on Fe/Z β catalyst in N₂ atmosphere, when the syngas components were added to the reaction media ammonia conversion was seriously decreased. The decrease of catalyst activation in the presence of hydrogen was explained in the light of kinetically competing reactions; N-H bond breaking and N-N bond association. Inhibition effect of CO was interpreted as competing reactions of C-O and N-H bond breakings on the same active sites. When the CO and H₂ were together in the reaction atmosphere, severe conversion loss (until 12.5%) and coking problem were observed. CH₄ addition to the CO-H₂-CO₂ mixture caused to decrease the

NH₃ concentration. The possible reaction between CH₄ and NH₃ (produces HCN) might be the reason of this decrease. It was proved by measurement of CN⁻ ion concentration in the exit gas stream collected in deionized water (1,8 mg/L CN⁻). Finally, H₂S in simulated syngas did not poison the active sites of the catalyst but produced elemental sulfur because of the decomposition of H₂S into N₂ and H₂. This study also showed that the water vapor inversely effects the catalytic activity.

- The syngas contains water vapor and CO₂ and H₂ in syngas might produce water vapor. So that SCO reaction was tried alternatively to NH₃ decomposition reaction and results were compared. In the scope of thesis, Fe/Zβ catalyst activity on both catalytic decomposition and selective catalytic oxidation of ammonia were investigated in detail. It was seen that SCO activity of the catalyst changes with respect to temperature and O₂ amount. Although comparatively high ammonia conversions were obtained on SCO reactions in N₂ atmosphere, ammonia conversion decreased when there was hydrogen in the reaction media. Because combustible hydrogen gas inhibited the oxidation of ammonia. Its reason was thought as H₂ and NH₃ oxidation reactions were competed on active sites of the Fe/Zβ catalyst. On the other hand, despite the higher temperatures needed for decomposition reaction of ammonia, it is not as sensitive as to hydrogen concentration.
- The catalyst developed for ammonia removal from syngas should not be effected from syngas components or should be effected minimally. The ammonia decomposition activity of Fe/Zβ catalyst decreases in the presence of water vapor. In the case of selective catalytic oxidation of ammonia, the hydrogen gas causes the decrease of the activity of Fe/Zβ catalyst.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Sürdürülebilir gelişim için enerjinin üç temel bileşeni, yeterli enerji kaynağı, teknolojilerin teknik ve ekonomik uygulanabilirliği ile çevre dostu olmasıdır. Bu kapsamda dünyada, gerek çevre kirliliği kaygıları ve gerekse petrole dayalı enerji kaynaklarının giderek azalmaya yüz tutması ve fiyatlarının artması nedeniyle enerji teknolojileri alanında hissedilebilir bir değişim ve gelişim süreci yaşanmaktadır. Son yıllarda, kömür ve biyokütle kaynaklarından ileri dönüşüm teknolojileri kullanılarak sıvı yakıt ve çeşitli kimyasallar elde etmek ve bunların temiz ve verimli bir şekilde enerji üretimi, ulaşım ve diğer sektörlerde kullanımına yönelik yoğun Ar-Ge ve teknoloji uygulama çalışmaları dünya çapında devam etmektedir. Türkiye, enerji üretiminde hem enerji kaynağı olarak ve hem de kullanılan enerji teknolojileri açısından büyük ölçüde dışa bağımlı olan bir ülkedir. Dolayısıyla giderek yaygınlaşarak ticarileşme süreci içerisine gireceği ve hızlanarak devam edeceği ön görülen kömür ve biyokütlenin gazlaştırması, elde edilen sentez gazının etkin bir şekilde temizlenerek sentez gazından sıvı yakıt üretimi, bu yakıtların enerji üretim ve ulaşım sektöründe kullanımına yönelik teknolojiler konusunda bilgi sahibi olunması ve uygulanması ülkemiz için büyük bir katma değer sağlayacaktır [6].

İleri dönüşüm teknolojilerinden biri olan gazlaştırma, katı yakıtlardan enerji ve kimyasal üretiminin sağlanabildiği umut vaat eden bir teknolojidir. Kömür veya biyokütle gibi katı yakıtlardan, sıvı yakıt üretim amaçlı olarak yapılan gazlaştırma işleminde, üretilen sentez gazının ısı değeri mümkün olduğu kadar yüksek, kirlenici gaz içeriğinin (katran, NH_3 , H_2S) ise mümkün olduğu kadar düşük olması istenmektedir [7].

Kömür, biyokütle veya kömür/biyokütle karışımlarının gazlaştırılması ile elde edilen sentez gazında hidrojen (H_2), metan (CH_4), karbon monoksit (CO), karbondioksit (CO_2) ve su buharı (H_2O) gibi temel bileşenlerin yanında, gazlaştırılacak yakıtın yapısında bulunan azotlu, kükürtlü, klorlu, florlu, alkali bileşiklerin neden olduğu kirleniciler (NH_3 , HCN , H_2S , HCl , katran vb.) de bulunmaktadır. Bu kirlenicilerin, gazın kullanılacağı son uygulamaya göre gazdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Gaz

temizleme teknolojileri, kirleticilerin düşük ve yüksek sıcaklıkta giderilmesine yönelik teknolojiler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Soğuk gaz temizleme teknolojileri olgun teknolojiler olmasına karşın, uygulanacak prosesin ısı verimini arttıran katalitik sıcak gaz temizleme teknolojileri Ar-Ge aşamasındadır.

Katı yakıtların yapısında bulunan elementel azot içeriği %0,03-6,5 aralığında değişmektedir [1]. Gazlaştırma prosesi sonucunda elde edilen sentez gazında, yakıtların yapısında bulunan azotun yaklaşık %60'ı NH_3 'e dönüşmektedir [2]. Linyit kömürlerinin gazlaştırılması ile elde edilen sentez gazında 2000–3000 ppm [3] civarında bulunan amonyak oranı, kullanılan hammadde biyokütle olduğunda 6000 ppm'e [4] kadar çıkabilmektedir. Oluşan amonyak bileşiği, Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrim (IGCC) sistemlerinde elde edilen gazın gaz türbinlerinde yakılması sonucunda NO_x emisyonlarına dönüşerek ciddi çevresel problemlere yol açmaktadır. Sentez gazının, Fischer-Tropsch (FT) gibi katalitik proseslerde kullanılacağı durumlarda ise amonyak, katalizörün aktivite kaybına sebep olan bir kirleticidir ve gazın içerdiği NH_3 miktarının 1 ppmv'nin altında olması istenir [2].

Tez kapsamında amonyağın hidrojen ve azota bozunması reaksiyonunda yüksek aktivite gösterecek ve sentez gazında bulunan diğer kirleticiler ile sentez gazı bileşiminden minimum derecede etkilenecek bir katalizör geliştirilmesi amaçlanmıştır.

1.1 Tezin Kapsamı

Tezin konusu, sıcak yapay gazdan katalitik amonyak giderimi olup, bu kapsamda hem amonyağın katalitik bozunma hem de seçici katalitik oksidasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Sentez gazından amonyak giderimine yönelik bir katalizör geliştirmek için önce mevcut durumun değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle doğal minerallerin amonyak bozunma reaksiyonundaki aktiviteleri incelenmiştir. Bu amaçla ülkemizin farklı bölgelerinden temin edilen dolomit, limonit ve olivin örnekleri ile çalışılmıştır. Karşılaştırma amacıyla kuartz ve silisyum karbür ile de aynı şartlar altında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

Peşi sıra geliştirilmesi planlanan zeolit destekli metal katalizörler ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla farklı kristal yapılara ve gözenek açıklıklarına sahip zeolitler ile çalışmalar yapılmıştır. Çalışmada farklı gözenek açıklıklarına ve

asiditelere sahip Zeolit Y ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5,2$), Zeolit β ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=38$) ve ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=280$) örnekleri tercih edilmiştir. Zeolit taşıyıcı destek üzerine aktif metal olarak demir ve nikel yüklenmiş ve reaksiyondaki katalitik etkinlikleri araştırılmıştır. Amonyak bozunma reaksiyonu üzerinde Fe/ZSM-5, Fe/ZY ve Fe/Z β katalizörlerinin aktivitesi; gözenek yapıları, Si/Al oranları ve morfolojileri gibi fizikokimyasal özellikleri açısından incelenmiştir. En iyi aktivite Fe/Z β katalizörü ile elde edilmiştir.

Tezin ikinci bölümünde ise, uygulanacak bir modifikasyon işlemi ile Y tipi bir zeolitin amonyağın katalitik bozunma aktivitesini arttırılabilme olanağı üzerinde durulmuştur. Bu kapsamda Y tipi zeolitin iskelet yapı alumina içeriği, hidrotermal bir işlem olan yüksek sıcaklıkta su buharı ile dealuminasyon tekniği ile değiştirilmiştir. Dealuminasyon iki farklı sıcaklıkta gerçekleştirilerek, dealümine zeolitler ile demir katalizörler sentezlenmiş, dealüminasyon sıcaklığının katalizörlerin aktivitesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Sentez gazı kompozisyonunun katalizörün aktivitesi üzerinde belirleyici bir etkiye sahip olduğu düşünüldüğünden, her bir sentez gazı bileşeninin etkisi önce tek tek, sonra diğer bileşiklerle karışım halinde Fe/Z β katalizörü üzerinde incelenmiştir. Çünkü zeolit beta destekli demir katalizör sadece H_2 ortamında yapılan ilk çalışmalarda katalizörler arasında en yüksek aktiviteyi göstermiştir. Hidrojen, karbon monoksit, karbon dioksit, metan, katran bileşiğini temsilen ksilen, kükürtlü bileşikler temsilen hidrojen sülfür ve su buharının katalitik aktivite üzerindeki etkisi parametrik olarak araştırılmıştır.

Tezin son bölümünde ise sentez gazı, katalizörün aktivite kaybına yol açan su buharı ve su buharı oluşturabilecek CO_2 ve H_2 gazları içerdiğinden, NH_3 bozunma reaksiyonuna alternatif teşkil eden bir reaksiyonun, seçici katalitik oksidasyonun, denenmesine karar verilmiştir. Seçici katalitik oksidasyon aynı zamanda katalitik bozunma reaksiyonunun tersine egzotermiktir ve daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Seçici katalitik oksidasyon reaksiyonu üzerine deneysel çalışmalar karşılaştırma yapabilmek için Fe/Z β üzerinde gerçekleştirilmiştir. Seçici katalitik oksidasyon reaksiyonu farklı sıcaklık ve oksijen konsantrasyonlarında parametrik olarak incelenmiştir. Tüm sonuçlar bir bütün olarak değerlendirilerek yorumlanmıştır.

2. LİTERATÜR TARAMASI

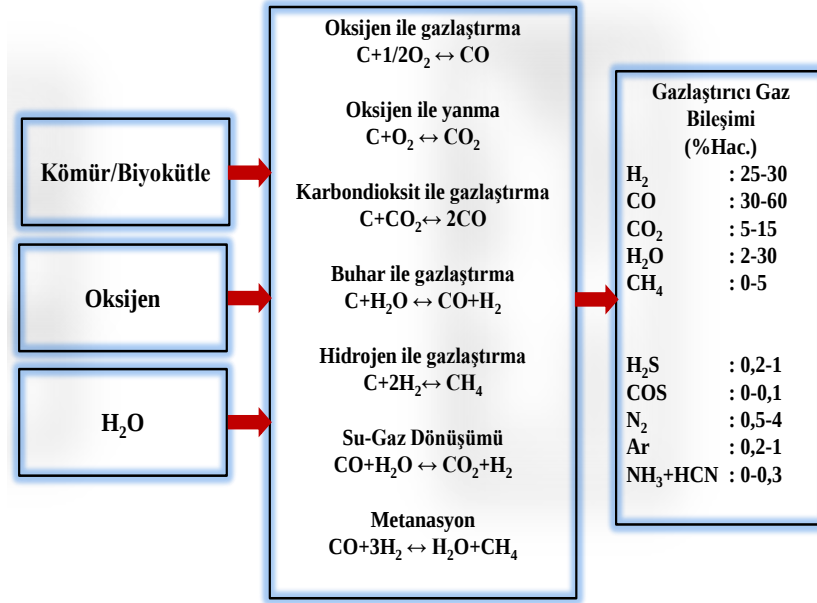
2.1 Gazlaştırma Prosesi ile Sentez Gazı Eldesi ve Oluşan Kirleticiler

Gazlaştırma, tam yanma için gerekli stokiyometrinin altında oksijen, hava, hava-su buharı karışımı veya zenginleştirilmiş oksijen kullanarak katı yakıtlardan (kömür, biyokütle) sentez gazının (CO , H_2 , CO_2) elde edildiği termokimyasal bir süreçtir.

Gazlaştırma reaksiyonlarının gerçekleşmesi için yeterli miktarda ısıнын sisteme sağlanması gerekmektedir. Gazlaştırmada meydana gelen reaksiyonlar Şekil 2.1’de verilmektedir. Gazlaşma süreci, oksijensiz bölgede uçucuların yakıttan uzaklaştırılması ve yakıtın 400–600 °C’da pirolizi ile başlamaktadır. Piroliz sonucu sabit karbon ile külden oluşan katı madde, çar olarak adlandırılmaktadır. Pirolizden çıkan çarın, sisteme verilen oksitleyiciler (hava, su buharı, oksijen, karbondioksit) ile reaksiyonu sonucunda sentez gazı oluşmaktadır. Oksijen ile gerçekleşen kısmi yanma reaksiyonları ekzotermik olduğundan gazlaştırıcı yatak sıcaklığı artmaktadır. Kısmi yanma ve piroliz için gerekli C/O oranı ayarlanarak gazlaştırıcı ototermal koşullarda ve dışarıdan ilave bir ısı gereksinimi olmadan işletilebilmektedir. Kısmi yanma ve piroliz reaksiyonlarının haricinde gazlaştırma reaktöründe, su gaz dönüşüm, su buharı ile reformlama, karbondioksit ile reformlama, Boudouard, metanasyon gibi reaksiyonlar da gerçekleşmekte olup, oluşan sentez gazının (yapay gazın) kompozisyonunu ve ısıl değerini belirlemektedir [8].

Kömür ve biyokütlenin içeriğinden gelen kükürtlü, florlu, klorlu, azotlu, alkali bileşikler, kısmi yanma koşullarında oluşabilecek uçucu poliaromatik hidrokarbonlar (PAH), ortam sıcaklıklarında yoğuşabilen organik bileşikler ($>\text{C}_6\text{H}_6$) ve is olarak bilinen grafitik karbon zerrecikleri sentez gazında kirletici olarak bulunmaktadır. Bu kirleticilerin sentez gazında bulunması, peşi sıra gelen katalitik üniteleri olumsuz yönde etkilemektedir. Örneğin gaz şartlandırma, sıvı yakıt üretimi ve benzeri katalitik süreçlerde kullanılan demir, nikel, bakır, kobalt, rutenyum ve benzeri metalik katalizörler, kükürtlü, azotlu ve klorlu bileşikler ile zehirlenmekte ve

aktivitelerini kaybetmektedirler. Katran, NH_3 , karbon zerrecikleri ve korozif asit gazlar (H_2S gibi) hem gaz türbinleri hem de gaz motorları için istenmeyen kirleticilerdir.



Şekil 2.1 : Gazlaştırma sırasında gerçekleşen reaksiyonlar [9].

Sentez gazı endüstriyel uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahiptir. Direkt olarak gaz türbinlerinde, gaz motorlarında, entegre gazlaştırma kombine çevrim (IGCC) sistemlerinde, yüksek sıcaklık yakıt pillerinde değerlendirilebileceği gibi; uygun temizleme ve şartlandırma işlemlerinin uygulanmasının ardından hidrojen, metanol, amonyak, dimetil eter, sentetik dizel, sentetik metan gibi bir çok kimyasalın üretiminde hammadde olarak ve düşük sıcaklık yakıt pillerinde yakıt olarak kullanılabilir. Sentez gazının gazlaştırma prosesi ile üretimi sırasında, NH_3 , HCN , H_2S , COS , katran ve halojenler gibi kirleticiler de yakıtın yapısına bağlı olarak açığa çıkmaktadır ve sentez gazı bileşiminden uygun teknolojilerin kullanımı ile giderilmesi gerekmektedir [10-22].

2.2 Sentez Gazı Temizleme Teknolojileri

Gaz temizleme teknolojileri, kirleticilerin düşük ve yüksek sıcaklıkta giderilmesine yönelik teknolojiler olmak üzere iki farklı sınıfta değerlendirilebilmektedir. Bu iki sınıf, sırasıyla soğuk gaz temizleme ve sıcak gaz temizleme olarak adlandırılmaktadır. Ağırlıklı olarak venturi tip gaz yıkama kulesi ve seçici amin bazlı absorpsiyon teknolojilerinin kullanıldığı soğuk gaz temizleme, IGCC'de uygulama

alanı bulmuş ticari bir süreçtir. Temizlenen gaz, gaz temizleme sistemini ortam sıcaklığında terk ettiği için soğuk gaz temizleme olarak adlandırılmaktadır. Soğuk gaz temizleme sürecinde yer alan yıkama kulelerinde, suyun soğutulması ve arıtılması için önemli bir enerji sarfıyatı bulunmaktadır. Çevresel açıdan değerlendirildiğinde de önemli miktarda su sarfıyatına yol açması bir sakınca olarak değerlendirilmektedir [23-24]. Sıcak gaz temizleme sisteminde ise kirleticilerinden arındırılan sentez gazının süreci 300°C'ın üzerindeki sıcaklıklarda terk etmesi, etkin bir ısı entegrasyonu ile tüm sistem verimliliğinin artırılmasına imkân vermektedir. Ancak sıcak gaz temizleme süreci, daha maliyetli ve ticari olgunluğa erişmemiş teknolojiler (katalitik süreçler) içermektedir [25]. Sıcak gaz temizleme teknolojileri üzerinde Dünya çapında Ar&Ge çalışmaları halen devam etmektedir. Ekonomik ve ticari olarak uygulanabilir bir sıcak gaz temizleme teknoloji paketinin halen geliştirilememiş olması, kömür/biyokütle gazlaştırma ile güç, hidrojen, sıvı yakıt ve değerli kimyasalların üretiminde engel teşkil etmektedir [26].

Ham sentez gazına uygulanacak gaz temizleme teknolojileri, gazın kullanılacağı son uygulamaya göre değişmektedir. Örneğin, doğrudan yakma için kullanılacak gazın oldukça basit bir gaz temizleme sürecinden geçirilmesi yeterli iken, Fischer-Tropsch gibi katalitik üniteler içeren bir proseste çok daha karmaşık bir gaz temizleme sistemine ihtiyaç duymaktadır. Fischer-Tropsch ile sıvı yakıt üretimi gibi katalitik proseslere beslenecek sentez gazının aşağıda liste halinde verilen kirleticilerden büyük oranda arındırılmış olması gerekmektedir:

- Azot içeren kirleticiler (NH_3 , HCN)
- Partiküller
- Alkali bileşikler
- Gazlaştırma sonucu açığa çıkan katran bileşikleri (fenol, naftalin vb.)
- Kükürtlü bileşikler (H_2S , COS)

Çeşitli son uygulamaların kabul ettiği kirletici üst sınırları Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. : Son uygulamalara göre gaz temizleme koşulları [27].

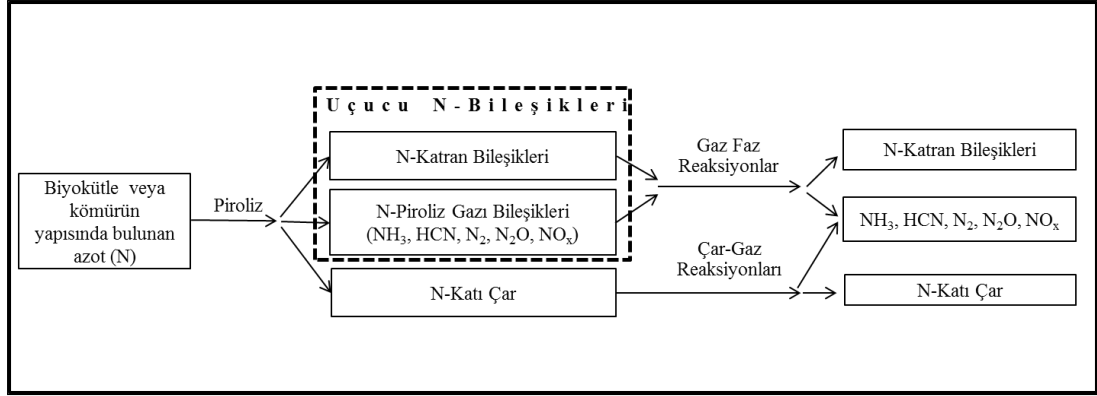
Uygulama	Kirletici	Sınır Değer
İçten Yanmalı Sistemler	Katran	<10 mg/Nm ³
PEM Yakıt Pilleri	CO H ₂ S	<10 ppm <1 ppm
Metanol Sentezi	Katran CH ₄ NH ₃ HCN Toplam Kükürt Halojenler	<0,1 mg/Nm ³ <%3 <10 ppm <0,01 ppm <0,5 ppm <0,001 ppm
FT Sentezi	Kükürtlü Bileşenler NH ₃ +HCN HCl+ HBr+HF Alkali Metaller Katılar (kül, is)	<1 ppm <1 ppm <10 ppb <10 ppb 0

2.3 Sentez Gazında Amonyak Oluşumu

Katı yakıtların yapısında bulunan elementel azot içeriği %0,03-6,5 aralığında değişmektedir [1]. Gazlaştırma prosesi esnasında yakıtın azot içeriğinin büyük bir kısmı NH₃, N₂, NO_x, siyanatlar (CN)⁻, tiyosiyanatlar (SCN)⁻ ve çeşitli azot içeren katran bileşikleri formunda gaz faza geçerken, bir kısmı ise çarda kalmaktadır (Şekil 2.2). Kömürden elde edilen sentez gazında en fazla bulunan azotlu bileşik amonyaktır (NH₃). NH₃ ile birlikte ikincil reaksiyonlar ile gaz fazda oluşan hidrojen siyanür de (HCN) sentez gazında bulunan bir diğer azotlu kirleticidir. İkincil gaz faz reaksiyonları ile oluştuğu için gaz fazda bulunan HCN konsantrasyonu, genelde NH₃ konsantrasyonunun onda biri mertebesinde bulunmaktadır [28]. Yapılan çalışmalar, yakıtın azot içeriğinin yaklaşık %60'ının amonyak olarak gaz faza geçtiğini göstermektedir [29]. Bu durum, yakıtın içerdiği elementel azot miktarının sentez gazında oluşacak NH₃ konsantrasyonunu belirleyen en önemli faktör olduğunu göstermektedir. Örneğin, %0,22 ve %2,25 azot içeren iki biyokütle örneğinin gazlaştırılması ile elde edilen sentez gazında sırasıyla yaklaşık 3000 ve 18000 ppmv NH₃ oluştuğu belirlenmiştir [30].

Yakıtta bulunan azotun sentez gazında NH_3 'e dönüşme oranı; gazlaştırıcı sıcaklığı, ısıtma hızı, basınç ve yakıtın reaktörde kalma süresi gibi gazlaştırıcı operasyon parametrelerine de bağlı olarak değişmektedir.

Yakıtın yapısındaki azot bileşiklerine bağlı fonksiyonel gruplar ve konsantrasyonları da amonyak oluşum reaktivitesini etkilemektedir [31-33].



Şekil 2.2 : Gazlaştırma esnasında yakıtın azot içeriğinin gaz ve katı faza geçişi [2].

Sentez gazında NH_3 konsantrasyonunu belirleyen bir diğer faktör, kullanılan gazlaştırma teknolojisinin seçimidir. Gazlaştırma teknolojisinin seçimi, aynı zamanda gazlaştırma işletme şartlarını da belirlemektedir. Düşük sıcaklıkta ve yüksek basınçta çalışan gazlaştırıcı teknolojilerinde daha fazla amonyak oluşmaktadır. Sentez gazında amonyak içeriğinin en düşük olduğu teknolojiden (1) en yüksek olduğu gazlaştırma teknolojisine (4) sıralaması aşağıdaki şekildedir:

1. Sürüklemeli akış yatak gazlaştırıcı
2. Sabit yatak gazlaştırıcı
3. Atmosferik akışkan yatak gazlaştırıcı
4. Basınçlı akışkan yatak gazlaştırıcı

Örneğin 1100 °C'ın üzerindeki sıcaklıklara çıkıldığında yakıtta bağlı azotun NH_3 'e dönüşme oranı %60 mertebelerinden %20 mertebelerine düşmektedir [3]. 1100°C ve üzerindeki sıcaklıklarda oluşan NH_3 , termal olarak azot ve hidrojene bozunmaktadır. Bu nedenle 1100°C'ın üzerinde çalışan sürüklemeli akış gazlaştırıcı teknolojisinde sentez gazındaki NH_3 konsantrasyonu minimum düzeydedir. Yüksek sıcaklıklarda çar ve kül partiküllerinin yüzeyleri aynı zamanda katalizör gibi davranarak NH_3 parçalanmasına yardımcı olmaktadır.

900°C'a yakın sıcaklıklarda işletilen sabit yatak ve akışkan yatak gazlaştırıcılarda ise gaz-çar etkileşim zamanı daha fazla olduğu için yüksek konsantrasyonda NH_3/HCN oluşmaktadır. Ancak çar-gaz etkileşiminin daha etkin olduğu akışkan yatak gazlaştırma ünitesinde, yukarı akışlı sabit yatak gazlaştırma ünitesine oranla, sentez gazındaki NH_3 konsantrasyonu daha yüksektir.

Basınç artışı ile partiküllerin yatakta kalış zamanı arttığı için NH_3 oluşumu da artmaktadır. Seçilen gazlaştırıcı teknolojisinin sentez gazındaki NH_3 konsantrasyonuna etkisini incelemek üzere kütlece %1,4–1,8 azot içeren turba farklı gazlaştırıcı ünitelerinde gazlaştırılmış ve sentez gazındaki NH_3 konsantrasyonu ölçülmüştür. Sentez gazındaki NH_3 konsantrasyonunun, yukarı akışlı sabit yatak gazlaştırıcıda 2500 ppm, atmosferik akışkan yataklı gazlaştırıcıda 3500 ppm, 5-10 atm basınçta işletilen akışkan yataklı gazlaştırıcıda ise 6000-9000 ppm mertebelerinde olduğu görülmüştür [16]. Aynı çalışmada, gazlaştırma operasyon basıncının NH_3 oluşumunu arttırırken, HCN oluşumunu da azalttığı tespit edilmiştir. Örneğin, 1 bar ve 850°C'da yapılan turba akışkan yatak gazlaştırma çalışmasında, yakıtın azot içeriğinin %30'u NH_3 , %10 'u HCN olarak sentez gazına geçerken; basıncın 5 bara çıkarılması ile yakıtın azot içeriğinin %70–80'i NH_3 ve ancak %1-2'si HCN olarak sistemi terk etmektedir [16, 31].

Sentez gazında NH_3 oluşumunu belirleyen bir diğer faktör, yakıtın (kömürün) karbon içeriğidir. Kömürün yaşı, bir diğer değişle karbon içeriği arttıkça piroliz sonucu oluşan çarın reaktivitesi azalmaktadır. Bunun bir sonucu olarak da çarda daha fazla miktarda azot kalmakta ve sentez gazında oluşan NH_3 konsantrasyonu azalmaktadır. Sentez gazında bulunan metanın (CH_4) da indirgen ortamda termal NH_3 bozunma reaksiyonunu yavaşlattığı ve bu nedenle artan metan konsantrasyonu ile sentez gazındaki NH_3 konsantrasyonunun artacağını iddia eden çalışmalar da bulunmaktadır. Biyokütleden elde edilen sentez gazı kömürden elde edilen sentez gazına göre daha fazla metan içerdiğinden azotlu bileşiklerin giderilmesinin de daha problemli olduğu belirtilmektedir [3, 16].

Gazlaştırma ajanı olarak kullanılan O_2 , çardan NH_3 oluşumu için gerekli olan hidrojen radikalinin oluşumuna neden olmaktadır. O_2 , azot içeren heteroaromatik zincirlerin parçalanmasını ve uçucuların hidrojen radikali vermek üzere oksidatif parçalanmasını sağlamaktadır. Katı partikülde ve gaz fazda oluşan hidrojen radikalleri, kömürdeki azotu NH_3 ve HCN oluşturmak üzere hidrojene etmektedir.

[34,35]. Kömürün O_2 ile gazlaştırılması sırasında $400^{\circ}C$ – $500^{\circ}C$ sıcaklıkları aralığında NH_3 ve HCN oluşumu artmaktadır. Gazlaştırma sıcaklığı $500^{\circ}C$ 'dan $700^{\circ}C$ 'a yükseldiğinde ise, çar yüzeyindeki ve gaz fazdaki hidrojen radikallerinin O_2 tarafından tüketilmesi sonucu, NH_3 ve HCN oluşumu azalmaktadır. $700^{\circ}C$ – $900^{\circ}C$ aralığında ise, oluşan NH_3 miktarı tekrar artarken, HCN miktarı azalmaktadır. Ortamdaki oksijenin büyük bir kısmının uçucular tarafından tüketilmesi sonucunda oluşan H_2O veya O/H içeren radikaller, çardaki azotla tepkimeye girerek NH_3 oluşturmaktadır. Önemli miktarda HCN 'nin çar içerisindeki büyük heteroaromatik halka sistemlerinde yoğunlaşması, HCN miktarında azalmaya neden olmaktadır [35].

Gazlaştırıcı ajanı olarak H_2O kullanıldığında (%15 H_2O/Ar), sisteme önemli miktarda hidrojen verilmektedir. Çar ve H_2O arasındaki reaksiyon sonucunda ara ürün olarak oluşan hidrojen radikalleri, çar yüzeyinde adsorblanarak büyük oranda NH_3 ve az miktarda HCN oluşumuna neden olmaktadır. Sisteme su buharı verilmesiyle NH_3 ve HCN oluşumu kolaylaşırken, NH_3 oluşumu $700^{\circ}C$ sıcaklığında maksimuma ulaşmaktadır. $700^{\circ}C$ 'ın üzerine çıkıldıkça NH_3 oluşumu azalırken, HCN oluşum hızı ise sıcaklık ile artmaktadır. Gazlaştırma esnasında ortamda H_2O bulunmasının, kömürün yapısındaki azotun %75'inden daha fazlasının NH_3 'e çevrilmesini sağladığı literatürde belirtilmektedir [36].

Oksijen ve su buharı bir arada kullanılarak yapılan gazlaştırma işleminde ise, oluşan NH_3 miktarının, sadece H_2O kullanılarak gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonunda gözlemlenen seviyelerde kaldığı belirtilmektedir [36].

Gazlaştırma ajanı olarak CO_2 kullanılması durumunda da, sentez gazındaki NH_3 ve HCN konsantrasyonlarını belirleyen bir diğer parametredir. Yakıt beslemesi sırasında çar yüzeyinde özellikle azot içeren bölgelerde CO_2 adsorblanması, azot içeren bölgelere hidrojen radikallerinin ulaşmasını engellemektedir. Ayrıca hidrojen radikallerinin CO_2 tarafından tüketilmesi sağlanarak, NH_3 ve HCN oluşumu engellenmektedir. Sabit yataklı gazlaştırıcı sistemlerinde görüldüğü üzere yakıt beslemesi kesildiğinde ise, çarın CO_2 tarafından yavaşça gazlaştırılması sonucunda oluşan hidrojen radikalleri, NH_3 oluşumunu arttırmaktadır [34].

2.4 Sentez Gazından Amonyak Giderimi

Sentez gazından amonyak giderimi; sentez gazının kullanıldığı yakıcılar, gaz motorları ve gaz türbinleri gibi uygulamalarda açığa çıkan NO_x emisyonlarını sınırlandırmak, yasal emisyon limitlerini sağlamak ve NO_x giderimindeki yaşanan teknik zorluklar sebebiyle gereklidir [37]. Amonyak aynı zamanda aktif katalizör merkezlerine adsorplanarak katalizörün aktivitesini düşürmektedir. Bu nedenle katalitik prosesler için bir zehirleyici ajan olarak kabul edilmektedir. Amonyakın metanol üretimi ve Fischer-Tropsch prosesleri için kabul edilebilir limitleri sırasıyla <10 ppm ve <1 ppm'dir [38-40]. Ayrıca yüksek konsantrasyonda amonyak, boru hatlarında ciddi korozyona sebep olmakta ve işletmenin ömrünü kısaltmaktadır.

Etkin bir NH_3 giderimi öncelikle sentez gazında amonyağın oluşum miktarının en az seviyede gerçekleşmesini sağlayacak önlemlerin alınması ile başlamaktadır. İki şekilde önlem alınabilmektedir: Operasyon koşullarını optimize ederek NH_3 oluşumunun minimize edilmesi (birincil önlemler) ya da oluştuktan sonra giderimi (ikincil önlemler). Birincil önlemler; gazlaştırma şartlarının optimize edilmesi ve gazlaştırıcı (akışkan yatak gazlaştırıcılarda) içine yatak içi katalitik malzeme (dolomit, olivin, limonit vb.) ilave edilmesi şeklinde uygulanmaktadır. Örneğin kömür ve polietilen karışımlarının 850°C 'da atmosferik gazlaştırılması çalışmasında yatak içerisine Ni-Mg kullanımı ile NH_3 konsantrasyonu %45–%56 ve Ni-dolomit ilavesi ile %44 oranında azaltılabilmektedir [14]. Ayrıca sentez gazında oluşacak NH_3 miktarını azaltmak için gazlaştırıcı yüksek sıcaklık ve düşük basınçta (atmosferik) çalıştırılmalıdır. Ancak bu önlemler çoğu uygulamanın istediği NH_3 sınır değerlerine ulaşmak için yeterli gelmemektedir. Bu nedenle ikincil önlem olarak gazlaştırıcı çıkışında ayrı bir NH_3 giderim ünitesinin tasarlanması gerekmektedir. Sentez gazı içinde bulunan amonyak üç farklı proses ile giderilebilmektedir; ıslak giderim, yakma ve kuru prosesler. Islak giderimde gazın su veya asidik bir kimyasal çözelti ile yıkanması söz konusudur. Yakma prosesinde amonyak termal olarak yakılmakta ve çevresel açıdan oldukça zararlı olan NO_x emisyonlarına sebep olmaktadır. Kuru proseste ise NH_3 , katalizör dolu bir kolondan geçerek oksidatif ortamda $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$ ve oksidatif olmayan ortamda ise $\text{N}_2\text{-H}_2$ bileşiklerine dönüştürülmektedir [41].

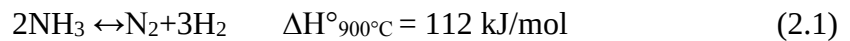
2.4.1 Soğuk Yapay Gazdan Amonyak Giderimi

Sentez gazında bulunan başlıca azotlu bileşikler olan, NH_3 ve HCN , dolgulu bir kolonda su veya seyreltik H_2SO_4 çözeltisi ile yıkama işlemi ile giderilebilmektedir. Amonyagin suda çözünürlüğü çok yüksektir. Örneğin; 25°C ve 1atm 'de 1 litre su içinde yaklaşık 500 gr amonyak çözünürken, H_2S 'in sudaki çözünürlüğü yaklaşık 3,5 gramdır [42]. Amonyak gideriminde bu nedenle su ile yıkama genelde yeterli olmaktadır. Sentez gazında bulunan su buharının yoğunlaşması ile de sentez gazında bulunan azotlu bileşikler yoğunlaşan faza geçerek gaz fazdan uzaklaştırılabilmektedir. Soğuk amonyak giderimi için uygulanan yıkama kolonları bilinen uygulamalardır. Ancak bir sonraki proses adımı, örneğin Fischer-Trosch reaktörü için gazın tekrar ısıtılması gerekmektedir. Bu durum, prosesin toplam ısı verimini düşürmektedir. Gaz yıkama kolonlarında ciddi miktarda atık su problemi de ortaya çıkmakta ve atık suyun içinde çok zehirleyici bir bileşik olan siyanür de bulunabilmektedir. Bu nedenle çevre ve insan sağlığı açısından daha ekolojik teknolojilerin geliştirilmesine ihtiyaç bulunmaktadır [43].

2.4.2 Sıcak Yapay Gazdan Amonyak Giderimi

Gaz sıcaklığının 300°C 'ın üzerinde olduğu katalitik gaz temizleme prosesleri sıcak gaz temizleme teknolojileri olarak adlandırılmaktadır. Sıcak gaz temizleme teknolojilerinde, ısıtma ve soğutmalardan kaynaklanan enerji kayıpları minimum düzeyde olduğu için, tüm prosesin ısı verimi yüksektir. Soğuk gaz temizleme teknolojisinde açığa çıkan atık su miktarına oranla çok daha az miktarda katı atık oluşmaktadır. Oluşan katı atığın rejenere edilebilme ihtimali bulunmaktadır. Sıcak NH_3 giderimi katalitik olarak gerçekleştirilmekte olup, araştırmaya ve yenilikçi çözümlere açık bir alandır.

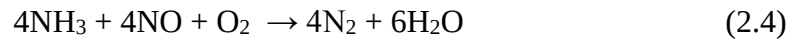
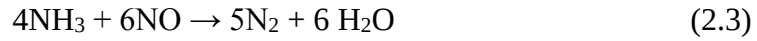
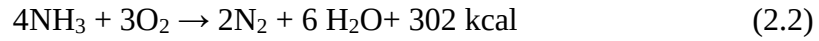
NH_3 , 1200°C 'ın üzerindeki sıcaklıklarda ve yeterli kalma sürelerinde kendiliğinden termal olarak Reaksiyon 2.1'e göre parçalanmaktadır [31]. Fakat gazlaştırma ünitesini terk eden yakıtın devam eden hat boyunca düşük sıcaklıkta ve düşük kalma zamanlarıyla yoluna devam etmesi, amonyagin tamamının ısı parçalanmaya maruz kalmasını engellemektedir.



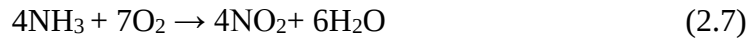
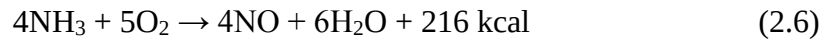
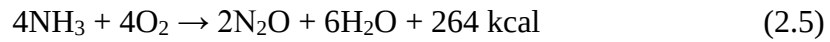
Amonyagın parçalanma sıcaklığını ancak katalitik yollarla azaltmak mümkündür. Amonyagın tamamen sistemden giderilmesinin en etkin yollarından biri, heterojen katalizör kullanımıdır. Heterojen katalizör kullanımı ile amonyak giderimi “Seçici Katalitik Oksidasyon” ve “Katalitik Bozunma” olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmektedir:

Seçici katalitik oksidasyon (SCO)

Amonyagın “Seçici Katalitik Oksidasyon (SCO)”nu; ortama kontrollü olarak eklenen bir oksitleyici varlığında (O_2 , NO, NO/ O_2) amonyagın N_2 ve H_2O ’ya dönüşmesi reaksiyonudur (Reaksiyon 2.2 – 2.4). 400-600 °C aralığında gerçekleşen seçici katalitik oksidasyon amonyak giderimi için verimli bir yoldur [44].



Ancak amonyagın seçici oksidasyonu esnasında temel reaksiyonlar ile yarışmalı, istenmeyen yan reaksiyonlar da oluşabilmektedir:



Gazlaştırma ile elde edilen sentez gazından amonyak giderimi kapsamında oksidatif ortam olarak azot oksitler yerine oksijenin kullanılması daha uygundur. Oksijen ile amonyak bozunma reaksiyonu, oksijensiz amonyak bozunmasının (Dekompozisyon) aksine, ekzotermiktir ve düşük sıcaklık aralığında gerçekleşmesi (300-600 °C) proses ekonomisi açısından bozunma reaksiyonuna göre daha avantajlıdır [45]. Çevresel açıdan değerlendirildiğinde katalizörün seçici olarak amonyagı su buharı ve azota parçalaması arzu edilen bir durumdur. Oksijenin yanıcı bileşenler içeren sentez gazının (CO , H_2) içeriğini etkilemesi ve amonyagı azot oksitlere dönüştürmesi ise arzu edilmeyen yan reaksiyonlardır. Y. Shioya ve diğ., patent aldıkları çalışmalarında SCO için optimum O_2 miktarının genellikle 1 mol amonyak başına 2 veya daha fazla mol O_2 olması gerektiğini belirtmektedir [46]. Amonyak oksidasyonunda kullanılan katalizörler üç ana grupta toplanmaktadır:

- Metalik katalizörler,

- Geçiş metal katalizörler veya oksitleri (Co_3O_4 , MnO_2 veya V_2O_5 , Al_2O_3 destekli Ni, Fe ve Mn, $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ veya $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ vb.)
- Zeolitler

Değerli metaller (Pt, Pd, Ir, Ru, Ag gibi) 200°C 'dan düşük sıcaklıklarda yüksek aktivite gösterirken, geçiş metal oksit katalizörleri N_2 'ye yüksek seçicilik göstermesine karşın değerli metallere göre daha yüksek sıcaklıklarda ($<400^\circ\text{C}$) aktivite göstermektedirler. Geçiş metal oksit emdirilmiş ZSM-5, Y, mordenite, beta, ferrierite, chabazite gibi zeolit içerikli katalizörler ise seçici amonyak oksidasyonu için kullanılan başka bir potansiyel gruptur. Zeolit içerikli katalizörler nispeten yüksek sıcaklıkta aktivite göstermektedirler [47]. Demir emdirilmiş, yüksek asiditeye sahip ZSM5, Zeolit Beta ve Zeolit Y destekli katalizörler ile 350 , 400 ve 450°C 'da yapılan denemelerde her üç zeolit için de sıcaklık arttıkça NH_3 dönüşümü ve N_2 seçiciliğinin arttığı görülmüş, en iyi değerlere (%95-100) 450°C 'da ulaşılmıştır. Zeolitlere emdirilen demir miktarının yüksek olması, düşük Si/Al oranı sahip zeolitlerin kullanılması ve düşük NH_3 konsantrasyonlarında çalışılması, amonyağın seçici katalitik oksidasyon (SCO) reaksiyonu için avantaj teşkil etmektedir [48]. Eindhoven Üniversitesi'nde yapılan bir doktora tez çalışmasında amonyağın seçici katalitik oksidasyonu üzerinde detaylı bir araştırma yapılmıştır. Buna göre; bazı aktif metallerin 300°C 'da SCO reaksiyonunda gösterdikleri aktivite şu şekilde azalmaktadır: $\text{Pt}>\text{Pd}>\text{Cu}>\text{Ag}>\text{Au}>\text{Fe}>\text{W}>\text{Ti}$. Lu Gang'ın doktora tez çalışmasından alınan Çizelge 1.2'de görüldüğü üzere, su buharı bulunan bir reaksiyon ortamında en iyi NH_3 dönüşümü Zeolit Y destekli bakır katalizör ile elde edilmiştir. Bakır bazlı katalizörler ile atmosferik basınçta yüksek amonyak dönüşümleri elde edilebilmektedir. Ancak yüksek basınçlarda amonyak dönüşümü %30'un altına düşebilmektedir [45].

Çizelge 2.2: Bazı Zeolit Y destekli geçiş metali katalizörlerin amonyak oksidasyonundaki aktivitesi [45].

Katalizör	Sıcaklık (°C)	NH ₃ Dönüşümü (%)	N ₂ Seçiciliği
CuY	400	94	98
NaY	400	18	99
CoY	400	4,5	-
AgY	400	0,6	-
ZnY	400	2,3	-
MnY	400	1,7	-
FeY	400	13	96

Reaksiyon koşulları: NH₃=%1,33; O₂=%0,91; H₂O=%2,08; (%hac.) akış hızı=30,7 Nml/dk; katalizör ağırlığı =0,2 g

Katalitik amonyak bozunma reaksiyonu

Amonyağın doğrudan N₂ ve H₂'ye parçalandığı reaksiyon, bozunma yani dehidrojenasyon reaksiyonu olarak bilinmektedir (Reaksiyon 2.1). Amonyak dehidrojenasyonu, tersinir ve endotermik bir reaksiyondur. Katalitik amonyak bozunma reaksiyonu, amonyağın zararsız bileşenlere dönüşme (N₂-H₂) imkanı vermesi ve oluşan hidrojenin sentez gazının kalorifik değerini arttırması nedeniyle, amonyak giderim seçenekleri arasında tercih edilen bir yöntemdir. Bu reaksiyonun yüksek aktivasyon enerjisi (92 kcal/mol) nedeniyle yüksek reaksiyon sıcaklıkları gerektirmektedir (>1100°C). Reaksiyon sıcaklığını düşürebilmek için katalizör kullanımı gerekmektedir [15].

Katran giderimi için kullanılan katalizörlerin bir kısmının NH₃'ün bozunmasında da etkili olduğu görülmüştür. Endüstriyel uygulamalarda, NH₃ ve katranın katalitik giderimi aynı anda yapılmaktadır. Kullanılan katalizörün aktif bölgeleri hem NH₃'ü hem de katranı farklı mekanizmalarla adsorblamaktadır. Yüksek katran içeren gaz akımında, katran, katalizör yüzeyini kaplayarak, katalizörün NH₃ dönüşümü için gösterdiği aktiviteyi azaltmaktadır [4]. Amonyak giderim katalizörlerinin H₂S, su buharı ve diğer gazların varlığında da etkin olması istenmektedir [5, 49].

Amonyağın katalitik bozunma reaksiyonu, çeşitli geçiş metalleri ve doğal mineraller üzerinde gerçekleşmektedir. Periyodik tabloda grup 8 ile 12 arasında bulunan (özellikle Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, W ve Cu) çoğu metal amonyak bozunma reaksiyonunda denenmiştir [21, 50]. Tek metal kullanılarak yapılan deneysel çalışmalar Rutenyumun en aktif bozunma katalizörü olduğu gösterilmiştir. Ancak

rutenyumun pahalı olması ve sınırlı miktarda üretilmesi nedeniyle, daha ucuz ve daha aktif katalizörlerin geliştirilmesine ihtiyaç bulunmaktadır [21, 50-52].

2.4.3 Heterojen katalizörler

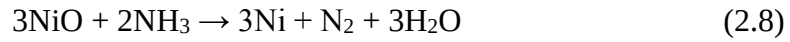
Doğal mineraller, nikel ve rutenyum

Literatürde dolomit, olivin, limonit gibi doğal minerallerin amonyak bozunma reaksiyonu aktivitelerinin incelendiği çok sayıda çalışma mevcut olup, CaO, MgO ve dolomit gibi doğal mineraller üzerinde amonyak, 800 °C'da ve inert gaz atmosferinde N₂ ve H₂ vererek kısmen bozunmaktadır. Ancak CO, CO₂, N₂ ve H₂ gibi sentez gazı bileşenlerinin varlığında dönüşümler önemli ölçüde azalmaktadır. Örneğin kalsine dolomit, inert atmosferde (He) 850°C'da %100 NH₃ dönüşümü gösterirken; H₂, N₂, CO, CO₂ ve O₂ gaz karışımında dönüşüm ihmal edilebilir düzeylere düşmektedir. Ortamda bulunan H₂ ve H₂O, dönüşümü azaltırken, ortamdaki azot konsantrasyonunun dönüşüme herhangi bir etkisi görülmemiştir [15]. Sonuç olarak, dolomit benzeri kalsiyum içerikli minerallerin katalitik aktivitelerinin, demir içerikli minerallerin ve nikel katalizörlerin katalitik aktivitelerine oranla, çok daha düşük olduğu bilinmektedir [13].

Olivin bir magnezyum, demir silikat bileşiği olup, amonyak bozunma reaksiyon aktivitesinin istenen seviyelerde olmadığı görülmüştür. Bu nedenle çalışmalar, çok daha iyi aktiviteye sahip bir diğer demir içerikli mineral olan limonit üzerinde yoğunlaşmıştır. Limonit, α -FeOOH içeriğine sahip bir mineral olup, metalik demire indirgenebilmesi nedeniyle yüksek amonyak dönüşümleri elde edilebilmektedir [13, 53]. Limonitin amonyak bozunma reaksiyon aktivitesinin, referans demir oksitlere (hematit α -Fe₂O₃, magnetit Fe₃O₄) göre de yüksek olduğu bulunmuştur [53-56]. Ohtsuka ve diğ.'nin çalışmasında limonit üzerinde amonyak dönüşümünün helyum atmosferinde %100 iken , %20 CO-%10 H₂ varlığında önemli ölçüde azaldığı belirtilmektedir. Çalışmada reaksiyon ortamına %10 CO₂ veya %3 H₂O ilave edilmiş ve 750 °C'da amonyak dönüşümünün tekrar %90 seviyelerine çıktığı görülmüştür [53-54].

Nikel; hem katran hem de NH₃ gideriminde en çok çalışılan ve olumlu sonuçlar alınan bir aktif metaldir [16, 57]. Ozawa ve diğ.'nin [58] çalışmasında nikel katalizörün aktivitesi, sentez gazı varlığında incelenmiştir. Reaksiyon ortamına O₂ (0,008 mol O₂/mol yakıt) ilave edilerek reaksiyon sırasında meydana gelebilecek kok

oluşumunun da engellenmesi amaçlanmaktadır. Çalışmada, 600°C'a kadar gerçekleşen NH₃ dönüşümün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonu ile 600°C'dan sonra gözlemlenen dönüşümün de NH₃ bozunma reaksiyonu ile gerçekleştiği ifade edilmektedir. Nikel katalizör üzerinde 700°C'da %30 civarında bir dönüşüm elde edilirken, artan sıcaklıkla dönüşümün de arttığı bulunmuştur. 800°C'da %80 dönüşüme ulaşılmıştır. Bu çalışma, nikelin seçici katalitik oksidasyon reaksiyonu (SCO) için de uygun bir katalizör olabileceğini göstermektedir. Torres ve diğ. [44] tarafından Ni katalizörlerde aktif fazın nikel oksit (NiO) olduğu ve NiO üzerinde 600°C'ın üzerindeki sıcaklıklarda aşağıdaki reaksiyona göre NH₃ dönüşümünün gerçekleştiği önerilmektedir.



Mojtahedi ve diğ. [22] tarafından, Ni ve MoS₂-esaslı katalizörlerin yüksek sıcaklıkta amonyakın katalitik bozunma reaksiyonunda etkin olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmada, hidrojen sülfür (H₂S) içermeyen reaksiyon ortamında ve 550-800°C sıcaklık aralığında nikel bazlı katalizörlerin aktivite gösterdikleri belirtilmektedir. Nikel katalizörün kükürt direncinin ise ancak 800°C'ın üzerindeki sıcaklıklarda istenen seviyelere ulaştığı ifade edilmektedir. 800°C'ın üzerinde ve 2000 ppmv H₂S içeren bir gaz akımında özel destek malzemeleri üzerinde hazırlanmış ve sinterleşmeye karşı mukavemet gösteren nikel esaslı katalizörlerin deaktive olmadığı bulunmuştur. Wang ve diğ., [11] sentezledikleri Ni ve Ru katalizörleri ile 20 ppm H₂S–2000 ppm NH₃ içeren 900°C ve 16 bar sentez gazı ortamında %100 NH₃ dönüşümü elde etmişlerdir, Mojtahedi ve diğ.'nin [22] çalışmasında da, 900°C ve 20 bar simüle sentez gazı ortamında Ni katalizör ile %85, Ru katalizörü ile %90 NH₃ dönüşümü elde edilmiştir. Kömürün gazlaştırılması sonucunda oluşan gerçek sentez gazı atmosferinde ise, 14 bar ve 850°C'da %15 Ni içeren katalizör yatağında %75 NH₃ dönüşümü elde edilmiştir. Aynı şartlarda rutenyum (Ru) katalizörü ile elde edilen dönüşüm ise %30 olarak gerçekleşmiştir. Gerçek kömür gazı varlığında dönüşümlerde gözlemlenen azalmanın, sentez gazındaki HCl, alkali, iz elementler ve toz varlığından kaynaklandığı ileri sürülmüştür [22]. Corella ve diğ., [4] Ni bazlı monolit katalizör ile, biyokütle gazlaştırılması sonucunda oluşan ve farklı gaz kompozisyonlarına sahip sentez gazında, 850°C'da %44–%95 arasında NH₃ dönüşümleri elde etmiştir. Monolit katalizörün deaktive olmasını önlemek için gaz akımındaki alkali içeriğinin giderilmesi ve kok oluşumunun önlenmesi için proses

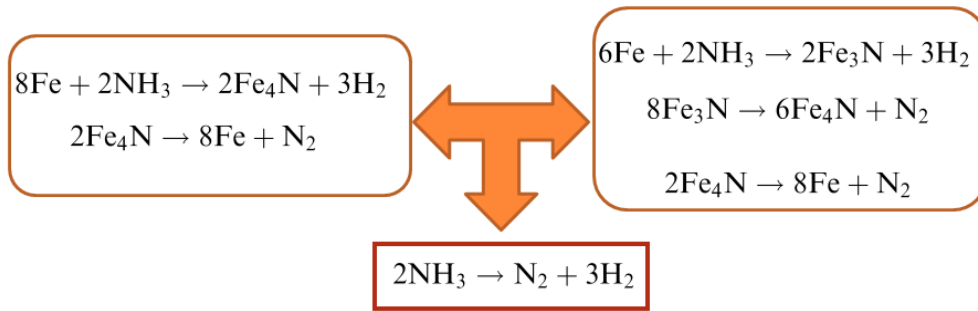
sıcaklığının 750°C'in üzerinde tutulması gerektiği ifade edilmiştir. Simell ve diğ. [57] tarafından biyokütle gazlaştırmadan gelen sentez gazında, 900°C'da ve 5 bar basınçta seramik monolit (Ni/Al₂O₃) katalizörü denenmiş ve %80 NH₃ dönüşümü elde edilmiştir. Mojtahedi ve diğ.'nin [22] çalışmasında Ni ve Ru temelli katalizörlerin 800°C'in üzerindeki sıcaklıklarda amonyak gideriminde etkin olduğu görülmüştür. Ni ve Ru katalizörlerinin, reaksiyon sıcaklığı ile gazın katalitik reaktörde kalma süresi arttıkça (0,3s-2,0s), gösterdikleri NH₃ dönüşümü artmış, artan basınç (10 bar-20 bar) ile ise azalmıştır. Ni katalizörlerin aktivitelerinin, artan nikel miktarı (%2 Ni-%15 Ni) ile de arttığı görülmüştür. Mojtahedi ve Abbasian çalışmalarında; farklı miktarda nikel içeriklerine sahip Ni/Al₂O₃ katalizörlerin CO, CO₂, CH₄, H₂, H₂O, N₂ içeren sentez gazı karışımında 20 bar ve 850 °C'daki aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Bu katalizörler ile %99 olan denge amonyak dönüşümüne yakın amonyak dönüşüm değerleri elde edilmesine karşın, yakıttan kaynaklanan karbon birikiminin katalizör yüzeyindeki aktif merkezleri kapatması sebebiyle katalizörde önemli aktivite kaybı gözlemlenmiştir.

Al₂O₃ destekli Ni veya Ru katalizörlerin sentez gazından NH₃ gideriminde karşılaşılan en önemli problemin H₂S ile katalizörün zehirlenmesi ve koklaşma olduğu görülmektedir. 900°C'dan düşük reaksiyon sıcaklıklarında H₂S, Ni-katalizörle tepkimeye girerek NiS oluşturmaktadır. Oluşan NiS, katalizörün aktif yüzey alanını azaltarak deaktive olmasına neden olmaktadır. Sülfür zehirlenmesini önlemek için, katalitik prosesin NiS oluşumunun gerçekleşmediği reaksiyon sıcaklıklarında işletilmesi gerekmektedir. Bu durum, H₂S varlığında nikel katalizörler ile 900°C'in üzerinde çalışılmasını zorunlu kılmaktadır. Ancak 900°C'ın üzerinde de ciddi koklaşma problemleri ile karşı karşıya kalınmaktadır. Artan basınç ile H₂S'in Ni-katalizör üzerindeki olumsuz etkisi de artmaktadır [11].

Nikel ve rutenyum katalizörler ile yaşanan bu olumsuzluklar nedeniyle, nikelin adsorbent olarak kullanım imkanını araştıran çalışmalar gerçekleştirilmiştir. H₂S varlığında amonyak giderimi için yüksek sıcaklıkta çalışan özel adsorbent geliştirme çalışmaları ümit vaat etmektedir. Gangwal ve diğ.'nin [59] çalışmasında özellikle nikel, kobalt, molibden ve wolfram oksit temelli adsorbentler veya bu adsorbentlerin çinko titanat ile birlikte kullanıldığı kombinasyonları 700-800°C arasındaki sıcaklıklarda aktivite göstermektedir.

Demir bazlı katalizörler

Sinterlenmiş demir, demirli dolomit (ankerite, $\text{Ca(Fe, Mg, Mn)(CO}_3)_2$), demir peleti, magnetit (Fe_3O_4), hematit (Fe_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), limonit ve yüksek yüzey alanlı destek malzemelerine emdirilmiş demir katalizörler NH_3 giderim çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [16, 57, 60-61]. Hongrapipat ve diğ.'ne [2] göre doğal mineraller içinde en çok umut vaat eden mineral limonittir. Limonitin kimyasal formülü $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ olup, goetit ($\alpha\text{-FeOOH}$) açısından zengin ve ucuz bir demir cevheridir. Limonitin yapısındaki goetit indirgendiğinde nanoboyutta metalik $\alpha\text{-Fe}$ partikülleri oluşmaktadır. Bu çalışmada, $\alpha\text{-Fe}$ partikülleri üzerinde NH_3 gideriminin Şekil 2.3'te verilen mekanizmaya göre gerçekleştiği belirtilmektedir. Buna göre, Fe_4N ve/veya Fe_3N ara ürün olarak oluşmaktadır.



Şekil 2.3: Limonit üzerinde gerçekleşen NH_3 bozunma mekanizması [56].

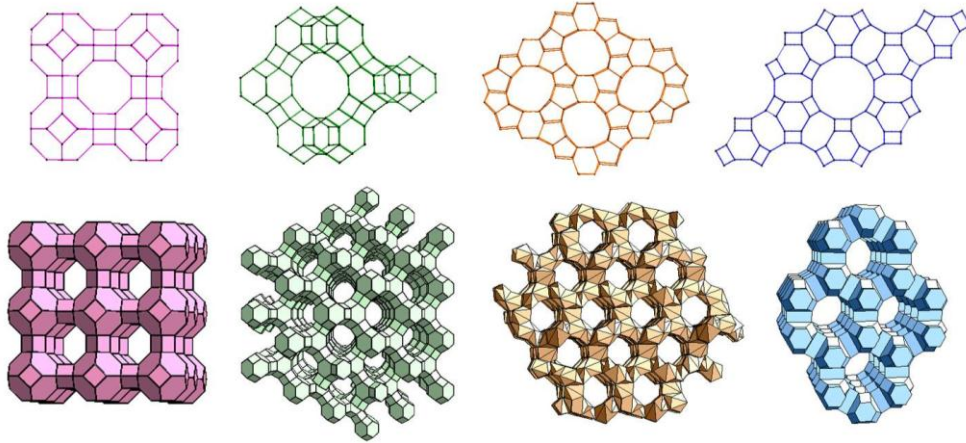
Hongrapipat ve diğ. [2] tarafından son zamanlarda yayınlanan bir derleme çalışmasında, demirli minerallerin NH_3 bozunma reaksiyonu için potansiyel katalizörler olduğu belirtilmiştir. Leppalahti ve diğ.'nin [16] çalışmasında; sinterlenmiş demir, demir peleti ve demirli dolomitin $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'da turbanın gazlaştırılması ile açığa çıkan sentez gazındaki 2500 ppm NH_3 'ün H_2 ve N_2 'e bozunmasında katalitik aktivite gösterdiği belirtilmektedir. Bu çalışmada yaklaşık %85 amonyak dönüşümü elde edilmiştir. Xu ve diğ. [61] tarafından yapılan çalışmada ise, düşük kaliteli kömürlerin piroliziyle elde edilen çarlar katalizör olarak kullanılmış ve kömür çarları içinde doğal olarak bulunan demir ve kalsiyum minerallerinin amonyak bozunmasında katalitik olarak aktif rol aldığı belirtilmiştir. Ohtsuka ve diğ., goetit ($\alpha\text{-FeOOH}$) açısından zengin olan limonitin inert atmosferde $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2000 ppm amonyanın hemen hemen tamamını hidrojen ve azota bozundurduğunu göstermişlerdir. Aynı çalışma grubu, karbon destekli demir katalizörlerin içinde bulunan fosforun, amonyanın katalitik bozunmasında katkısı

olduğunu bulmuşlardır. Sentez gazı varlığında kabul edilebilir bir aktivite ise ancak 800°C mertebelerinde elde edilebilmiştir [55-56].

Ohtsuka ve diğ.'nin [60] çalışmasında, kömür çarı destekli demir katalizörü ile N_2-H_2 atmosferinde ve 850°C'da %100 NH_3 dönüşümü elde edilirken, H_2-CO atmosferinde NH_3 dönüşümü %5 değerine düşmektedir. Ortama CO_2 ilavesinde ise dönüşüm tekrar %95 değerine çıkmaktadır. H_2-CO atmosferinde dönüşümde görülen azalmanın, katalitik yüzeyde karbon oluşumuna yol açan koklaşma reaksiyonundan kaynaklandığı değerlendirilmektedir.

2.4.4 Katalizör destek malzemesi olarak zeolitler

Zeolitler kristal yapıya sahip alüminyum silikatlardır. Zeolitlerin kafes şeklindeki yapısı, iyon değişimi ve kimyasal reaksiyonlar için geniş iç ve dış yüzey alanı oluşturmaktadır. Gözenek hacmi toplam hacminin %50'sine kadar ulaşabilmektedir. Bu gözenekler moleküler elek işlevi görmektedir. Zeolitler doğal olarak negatif yüklüdür ve negatif iyonları kompanse eden katyonların varlığı zeolitlere yüksek iyon değiştirme özelliği kazandırmaktadır. Zeolitler bir tane su molekülünün büyüklüğüne yakın çapta (0,5-0,7 nm) çok sayıda küçük kanallara sahip bir kafes yapısına sahiptir. Bu kanallara mikro gözenek adı verilmektedir. Kimyasal bileşim olarak zeolitler alüminyum-silisyum içerikli killere benzemektedirler. Ancak düzgün kristal yapıları ile onlardan ayrılmaktadırlar. Si ve Al atomları tetrahedral olarak dizilmektedir. Rijit, üç boyutlu kristal yapıları ile Şekil 2.4'te görüldüğü gibi bal peteği görünümündedirler. Farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip yaklaşık 50 çeşit zeolit bulunmaktadır. Zeolitler, çeşitlerine göre farklı kristal yapı ve kimyasal içeriklere sahip olup, partikül yoğunluğu, katyon seçiciliği, moleküler gözenek hacmi de zeolitten zeolite değişmektedir. Gözenek çapları 3-8 Å arasında değişmektedir [62].



Şekil 2.4: Kristal yapılı zeolit moleküllerinin görünümü [63].

Katalizör geliştirme çalışmalarında kullanılan destek malzemeleri, katalizörün koklaşma davranışı ve kükürt toleransında belirleyici rol oynamaktadır [13]. Şimdiye kadar raporlanan kükürt toleransına sahip soy metal katalizörlerin çoğunda, asidik silika-alümina veya zeolitler destek malzemesi olarak kullanılmıştır [64]. Kükürt toleransının, destek malzemesinin asiditesinin üzerine emdirilen aktif metalin elektronik özellikleri etkilemesinden ileri geldiği düşünülmektedir. Metal-kükürt bağ kuvvetini azaltacak şekilde metalin elektron noksanlığı, metal-asidik yüzey etkileşimi ile ayarlanmaktadır [65-68]. Örneğin; Wang ve diğ.'nin [64] çalışmasına göre; C_7H_{14} 'ün buharla reformlanması Ni/Al_2O_3 katalizörünün sülfür toleransı, destek malzemesi olarak Al_2O_3 yerine ZSM-5 zeoliti kullanılmasıyla ciddi oranda artmıştır. Tang ve diğ.'nin [68] çalışmasına göre poliaromatiklerin hidrojenasyonunda güçlü asidik zeolit beta destekli paladyum katalizör, ılımlı asidik zeolit destekli katalizörlere göre çok daha iyi bir sülfür toleransına sahiptir. Choudhary ve diğ., [18] HZSM-5, HY, Al_2O_3 ve SiO_2 destekli Ni, Ir ve Ru katalizörlerinin amonyak bozunma reaksiyonundaki aktivitesini incelemişlerdir. HY ve SiO_2 destekli katalizörlerde H_2 oluşum hızının aynı mertebede olduğu, ZSM-5 destekli katalizörlerde ise çok daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum, katalizörlerin aktivitesi üzerinde destek malzemelerinin kritik bir rol oynadığını açıkça göstermektedir. Katalizör destek malzemesi ve kullanılan promotör, katalizörün mekanik mukavemet, yoğunluk ve ısı kararlılık gibi özelliklerini de belirlemektedir. Al_2O_3 , ZrO_2 veya zeolitler gibi ısıya dayanıklı oksitler, aktif metalin yüzeyde dağılımını ve stabilizasyonunu sağlamaktadır [69].

Choudhary ve diğ. [18] tarafından HZSM-5, HY, Al_2O_3 ve SiO_2 destekli Ni, Ir ve Ru katalizörlerin aktiviteleri incelenmiş ve aktif metal dağılımı HZSM-5 üzerinde elde

edilmiştir. Buna karşın en düşük amonyak dönüşümü de yine HZSM-5 destekli katalizör ile elde edilmiş ve destek malzemesinin katalizörün aktivitesi üzerinde kritik bir rol oynadığı sonucuna ulaşılmıştır.

Li ve diğ. ile Liu ve diğ., amonyaktan CO_x içermeyen H₂ üretimi amacıyla MCM-41, SBA-15 ve SiO₂ destekli Ru ve Ni katalizörleri denemişlerdir. Üç silisyumlu destek malzemesi arasında en iyi aktivite MCM-41 destekli katalizörler ile sağlanmıştır [70-71]. Hashimoto ve diğ. [72] çalışmalarında, zeolit Y destekli Ru ve CeO₂ içeren katalizörler hazırlamışlardır. NH₃ bozunma reaksiyonunda zeolit-Y ve CeO₂ tek başlarına aktivite göstermezken, Ru-CeO₂/HY katalizörünün yüksek bir aktivite gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Yin ve diğ., farklı aktif metaller (Ru, Rh, Pt, Pd, Ni ve Fe) ve destek malzemeleri (karbon nanotüpler-CNTs, aktif karbon-AC, Al₂O₃, MgO, ZrO₂ ve TiO₂) kullanarak hazırladıkları katalizörler üzerinde çalışmışlardır. Çalışmalarında, katalitik olarak en iyi performans karbon nanotüplerin (CNTs) destek malzemesi olarak kullanıldığı rutenyum katalizörü için elde edilmiştir. Aktif bir NH₃ bozunma katalizörü için destek malzemesinin hem asitliğinin hem de iletkenliğinin önemli birer kriter olduğu iddia edilmektedir [19, 73].

2.5 Zeolit Y'nin hidrotermal dealüminasyonu

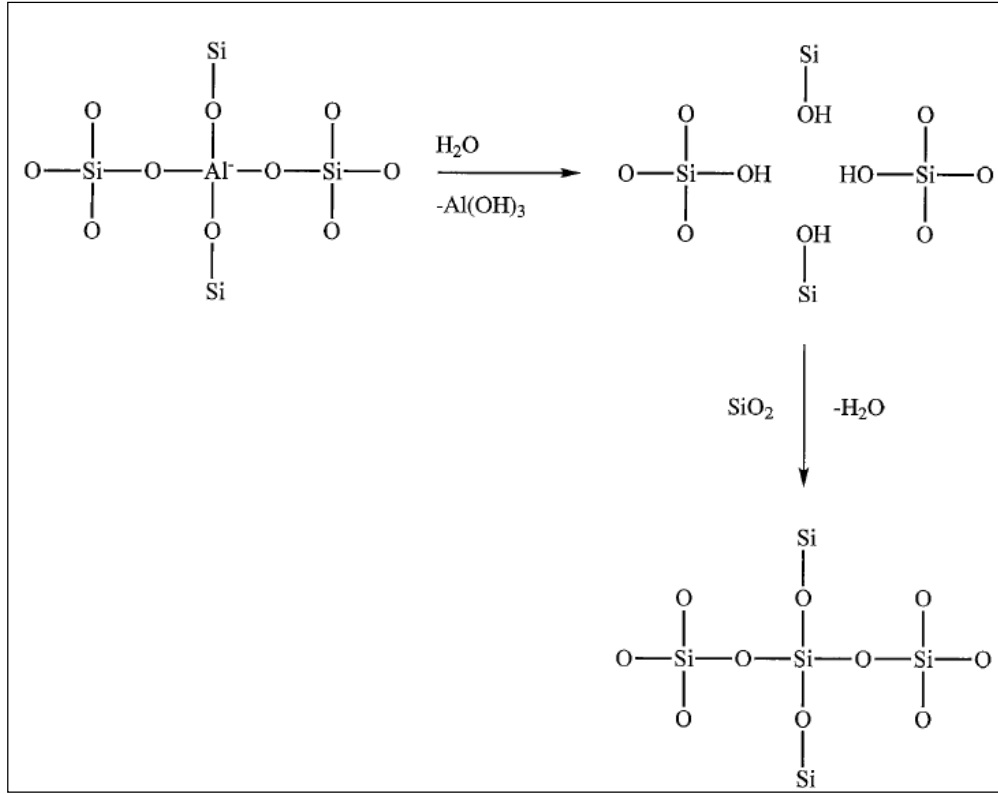
Dealüminasyon, zeolitlerin kimyasal ve yapısal olarak modifiye edilmesine sebep olan bir yöntemdir. Zeolit yapısındaki Al atomlarının yapıdan uzaklaştırılması, zeolit yapısı düzeninin bozulmasına yol açmaktadır. Örneğin, NaA ve NaX zeolitlerinin yapısı dealüminasyondan sonra tamamen çökerken, Si/Al < 2,2 olan NaY zeolitleri kısmi olarak kristallikliğini kaybetmektedirler [74]. Ancak zeolit yapılarının dealüminasyonu, yüksek silika içerikli ultrastabil Y-tipi zeolit elde edilmesi amacıyla sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Değişik dealüminasyon yöntemleri uygulanmaktadır. Bunlar;

- Yüksek sıcaklıklarda su buharı ile işlem
- SiCl₄ buharı ile işlem
- Amonyum heksaflorosilikat (AHFS) ve etilendiamintetraasetik asit (EDTA) gibi şelat ajanları ile düşük sıcaklıklarda işlem

Costas ve diğ.'nin [75] çalışmasında dealümine edilen silikaca zengin Y tipi zeolitlerin asidik ve katalitik özelliklerinin, dealüminasyon sırasında oluşan amorf

fazlardan etkilendiği belirtilmektedir. Amorf kısım, farklı koordinasyon ve hidrasyon derecelerine sahip silisyum, alüminyum veya her ikisinden oluşmaktadır. Pek çok çalışma, dealüminasyon ile ortaya çıkan yapı dışı alüminyumların (EFAl) zeolit yapısında bulunan alüminyumlar (Bronsted Asidite) ile etkileşerek zeolitin katalitik aktivitesini arttırdığını belirtmektedir.

Su buharı varlığında yüksek sıcaklıklarda (200-800 °C) uygulanan hidrotermal dealüminasyon çalışması, ilk kez Barrer ve Makki tarafından 1964 yılında yayınlanmıştır. 1967 yılında McDaniel ve Maher bu işlemi zeolit y'nin özelliklerini iyileştirmek için geliştirilen bir ultra stabilizasyon olarak tanımlamıştır [76]. Su buharı varlığında dealuminasyon, özellikle NH_4^+ formundaki zeolit Y için uygulanmaktadır. Hidrotermal şartlar altında zeolit yapısal bir bozunmaya uğramaktadır. Şekil 2.5'te hidrotermal işlem mekanizması verilmektedir. Su buharı ile hidrotermal işlem iki adımda gerçekleşmektedir: Birinci adımda alüminyum atomları yapı dışına çıkmaktadır. İkinci adımda ise sodalit kafes yapısından çıkan silisyum atomları, alüminyum atomlarının bıraktığı tetrahedral boşlukları doldurmaktadır. Tetrahedral yapının dışına çıkan ancak zeolitin gözeneklerinde biriken alüminyum atomlarının tamamen uzaklaştırılması için ise asit yıkaması gerçekleştirilmektedir [77].



Şekil 2.5: Hidrotermal dealüminasyon mekanizması [78].

Buharla dealüminasyon, kristal yapının birim hücre boyutunun küçülmesine ve mezo gözeneklerin oluşumuna sebep olmaktadır. Dealuminsasyon süreci temelde, tetrahedral yapıda boşalan aluminyum atomlarının yerinin, yine bozulan sodalit kafes yapısından gelen silikon atomları tarafından doldurulmasına dayanmaktadır. Dealuminsasyon ile zeolit kristal yapısının artan Si/Al oranı ile hidrotermal kararlılığı da artmaktadır. Bu nedenle dealumine edilen zeolit Y, ultrastabil zeolit Y (USY) olarak adlandırılmaktadır. Ultra stabil zeolit Y, petrol rafineri proseslerinde katalizörün hızlı bir şekilde deaktive olmasını engellediği için FCC (fluid catalytic cracking) katalizörlerinin önemli bir bileşenidir [78].

Hidrotermal dealüminasyon düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinde zeolit yapısında ciddi kristalinite kayıpları gözlemlenebilmektedir. Çünkü sıcaklık arttıkça su buharının yoğunluğu azalmaktadır. Düşük sıcaklıklarda su buharı moleküllerinin görece konsantrasyonu daha yüksek olduğu için zeolitın dealuminsasyonundan çok kimyasal olarak çözünmesi gerçekleşebilmektedir [74]. Fan ve diğ. [79] HZSM-5'in asitle ve su buharı ile dealüminasyonunu çalışmışlardır. Dealumine edilen zeolitlerin gözenek yapıları karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada asitle işlem gözenek yapılarında belirgin bir etkiye sebep olmazken, su buharı ile dealüminasyon zeolit yüzey alanının ve gözenek hacminin ciddi bir şekilde azalmasına (%7-8) sebep olmuştur. Bunun

sebebinin su buharı ile dealuminasyon sonucu yapı dışı alüminyum bileşiklerinin zeolitın gözeneklerini tıkaması olduğu değerlendirilmiştir.

Literatür incelendiğinde amonyakın katalitik bozunma veya seçici katalitik oksidasyon reaksiyonlarında katalizör destek malzemesi olarak dealümine zeolitlerin kullanımına rastlanmamıştır. Literatürde bu konuyla ilgili olarak sadece dealumine Zeolit Y destekli Pt katalizör üzerinde NO'nun hidrokarbonlar (propilen) ile seçici katalitik indirgenmesi (HC-SCR) çalışması [80] ve asitle TEABEA (tetraetilamonyum beta) zeolit formundan SiBEA (silisyum beta) zeolit formuna dealümine edilen vanadyum katalizörü üzerinde NO'un amonyak ile seçici katalitik indirgenmesi çalışması mevcuttur [81].

3. MALZEME VE YÖNTEM

Tez çalışmaları kapsamında; farklı zeolitlerin destek malzemesi olarak kullanıldığı demir ve nikel katalizörler ve Zeolit Y'nin hidrotermal dealüminasyon yöntemi ile dealümine edilen Zeolit Y örnekleri ile demir katalizörler hazırlanmıştır. Ayrıca bazı ticari katalizörler ve doğal mineraller kullanılmıştır. Bu bölümde tez kapsamında kullanılan katalizörlerin; hazırlanma, kalsinasyon, indirgeme prosedürleri ve karakterizasyon yöntemleri detaylı olarak anlatılmıştır. Ayrıca NH_3 ölçüm çalışmaları kapsamında denenen ölçüm metodlarına yer verilmiştir.

3.1 Zeolit Destekli Katalizörler

Farklı asiditeye sahip zeolit destekli metal oksit katalizörler ıslak emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır [82]. Bu yöntemde katalizör destek malzemesi üzerine yüklenmek istenen miktarda (kütlece %Metal) metal tuzu minimum miktarda saf su içinde çözülür. Hazırlanan çözelti katalizör destek malzemesi üzerine yavaş yavaş ilave edilerek karıştırılır ve yoğun bir bulamaç elde edilir. Şekil 3.1'de Zeolit β katalizör destek malzemesi ve üzerine ilave edilmek üzere hazırlanan demir nitrat çözeltisi örnek olarak verilmektedir.



Şekil 3.1 : Fe/Z β katalizörünün ıslak emdirme yöntemi ile hazırlanması.

Çalışmalarda Zeolyst International firmasından temin edilen zeolitler ile Alfa Aesar firmasından temin edilen demir nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ve nikel nitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) tuzları kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan zeolitlerin $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranları ve katyon formları Çizelge 3.1.'de verilmektedir. Zeolit destekli demir katalizörleri hazırlamak için ağırlıkça %10'a karşılık gelen miktarda demir nitrat tuzu ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) tartılmış ve minimum miktarda su kullanılarak çözülmüştür. Çözeltiye zeolit eklenerek zeolit-demir tuzu bulamacı elde edilmiştir. Bulamaç gece boyunca 90°C 'da kurutulmuştur. Zeolit destekli nikel katalizörler de aynı yöntem ile fakat nikel nitrat tuzu ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kullanılarak hazırlanmıştır. Elde edilen tüm katalizörlerin metal içerikleri, Perkin Elmer Optima 2100 model ICP-OES cihazı ile belirlenmiştir. Kimyasal analizler, ZSM-5, Zeolit β ve Zeolit Y destekli demir katalizörlerin sırasıyla; %12,30 ve 12,96 ve 11,51 oranında demir ve sırasıyla %6,80 ve 7,22 ve 7,81 nikel içerdiğini göstermiştir (Çizelge 3.1). Zeolit destekli demir ve nikel katalizörler (Şekil 3.2) tez boyunca Fe/ZSM-5, Fe/Z β , Fe/ZY, Ni/ZSM-5, Ni/Z β ve Ni/ZY olarak anılacaktır. Dealuminasyon çalışmalarında da hidrotermal yöntem ile işlem görmüş Zeolit Y kullanılmış olup, katalizörler yukarıda verilen ıslak emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Uygulanan hidrotermal dealuminasyon yöntemi bölüm 3.1.2.'de tarif edilmektedir.

Çizelge 3.1: Zeolit destek malzemelerinin özellikleri.

Zeolit Çeşidi	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Mol Oranı	Katyon Formu	% Fe (Ağ.)	% Ni (Ağ.)
ZSM-5 (CBV 28014)	280	Amonyum	12,3	6,8
Zeolit β (CP814C*)	38	Amonyum	12,96	7,22
Zeolit Y (CBV 500)	5,2	Amonyum	11,51	7,81



Şekil 3.2 : ZSM-5, Zeolit Y ve Zeolit β destekli demir ve nikel katalizörler.

3.2 Zeolit Y'nin Hidrotermal Yöntem ile Dealüminasyonu

Aynı kristal yapıda fakat farklı $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranına sahip zeolit desteğinin katalitik amonyak bozunma reaksiyonundaki rolünü aydınlatmak üzere hidrotermal dealuminasyon yöntemi uygulanmıştır. Bu kapsamda $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 5,2 olan Zeolit Y örneği üzerinde iki farklı koşulda (350 °C ve 750 °C) dealuminasyon işlemi uygulanmıştır. Hidrotermal işlem için reaksiyon test deney düzeneği kullanılmıştır. Reaktöre her bir dealuminasyon işlemi öncesi 3 gram hidrojen formunda Zeolit Y yüklenmiştir. Her bir örneğe uygulanan hidrotermal dealuminasyon işlem koşulları aşağıda verilmektedir:

- Örnek 1 (DZY-750) için 50 gram/saat su buharı ve 2 litre/dakika azot debisi ile 750°C'da 4 saat işlem
- Örnek 2 (DZY-350) için 50 gram/saat su buharı ve 2 litre/dakika azot debisi ile 350°C'da 2 saat işlem

Hidrotermal işlem sonucu zeolit gözeneklerinde birikmesi muhtemel yapı dışı aluminaları uzaklaştırmak için her işlem sonrasında zeolitler 0,1 N HCl çözeltisi ile yıkanmıştır. Dealumine edilen örneklerin Si ve Al içeriklerinin kimyasal olarak tayin edilebilmesi için örnekler asit eritiş yöntemi uygulanarak çözeltilere alınmış ve gerekli seyreltme işlemleri sonrası ICP cihazı ile çözeltiler analiz edilmiştir. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 5,2 olan Zeolit Y'nin 350°C ve 750°C'da gerçekleştirilen hidrotermal işlemler sonucu $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarının sırasıyla 12,4 ve 25,5 değerine çıktığı görülmüştür. Hidrotermal yöntemlerle dealumine edilen iki adet örneğe ilaveten, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 80 olan ve Ultrastabil Zeolit Y olarak bilinen ticari örnek Zeolyst firmasından temin edilmiş (CBV 780) ve çalışmalarda kullanılmıştır. Bu sayede kristal yapıları aynı fakat dört farklı $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı sahip (5,2-12,4-25,5 ve 80) Zeolit Y örneği kullanılarak demir yüklü katalizör örnekleri hazırlanmıştır. Her örnek üzerine yukarıda tarif edilen ıslak emdirme yöntemi kullanılarak %10 demir yüklemesi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan 4 adet katalizörün NH_3 bozunma reaksiyonunda gösterdikleri katalitik etkinlikleri, değişen hidrojen konsantrasyonlarına sahip gaz atmosferinde ölçülmüştür.

3.3 Çalışmalarda Denenen Ticari Katalizörler

Sentezlenen zeolit destekli demir ve nikel katalizörlerin katalitik aktiviteleri ile karşılaştırmak üzere çalışmalarda üç farklı ticari katalizör de denenmiştir. Bunlar; NiO, FeO ve değerli metal içerikli katalizörlerdir (Şekil 3.3-3.5). Pelet formunda olan NiO ve FeO öğütülerek, küresel geometride olan değerli metal katalizör ise olduğu gibi kullanılmıştır.



(a)



(b)

Şekil 3.3 : Ni içerikli ticari katalizör: (a) Pelet halinde (b) Öğütülmüş (< 500µm).



Şekil 3.4 : Fe içerikli ticari katalizör.



Şekil 3.5 : J&M değerli metal katalizör.

Johnson Matthey (J&M) firmasından temin edilen değerli metal içerikli katalizörün bileşimi Çizelge 3.2’de görülmektedir. Firma ile katalizör tedariki için yapılan gizlilik anlaşması gereğince daha detaylı içerik analizi gerçekleştirilememiştir.

Çizelge 3.2: J&M Değerli metal içerikli katalizörün bileşimi.

Bileşen	Kütlece, %
Pt	<1
Rh	<1
Pd	<1
Metal Oksit Karışımı	<10
Al ₂ O ₃	>90

3.4 Çalışmalarda Test Edilen Doğal Mineraller

Limonit

Limonit, genel formülü $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ olan ve goetit ($\alpha\text{-FeOOH}$) açısından zengin ucuz bir demir cevheridir. Tez çalışmalarında kullanılmak üzere menşei Malatya ve Sivas illeri olan iki çeşit limonit temin edilmiştir. Örneklerin kimyasal içerik analizi ICP-OES cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Kuru bazdaki sonuçlar Çizelge 3.3'te verilmiştir. Malatya limoniti, kütlece %46 demir (Fe) içerirken Sivas limonitinin %10 Fe içerdiği görülmüştür. Sivas limoniti, Malatya limonitine göre yaklaşık olarak %75 daha az demir içermesine karşın kalsiyum (%24 Ca), alüminyum (%4,2 Al) ve magnezyum (%3,19 Mg) içermektedir. Sivas limonitinin içeriğindeki kalsiyum (Ca) ve alüminyum (Al) elementlerinin NH_3 gideriminde olumlu etkisi olduğunu iddia eden çalışmalar mevcut olduğundan [56], daha az demir içermesine karşın Sivas limoniti de tez deneyleri kapsamında kullanılmıştır. Tez kapsamında kullanılan limonit örnekleri Şekil 3.6'da görülmektedir. Malatya limoniti Limonit 1, Sivas limoniti ise Limonit 2 olarak adlandırılmıştır.



Şekil 3.6 : Malatya (solda) ve Sivas (sağda) limonitleri.

Çizelge 3.3 : Limonit örneklerinin içerik analizleri (kuru temelde, kütlece %).

Limonit	Fe	Ca	Al	K	Mg	Mn	Na	P	Si	Zn	Cu
Malatya (Limonit 1)	45,93	1,06	0,49	0,24	0,31	2,44	0,07	0,00	1,84	0,04	0,02
Sivas (Limonit 2)	10,05	24,02	4,20	2,06	3,19	0,31	0,04	0,55	3,16	0,18	0,01

Olivin

Demir içerikli doğal bir mineral olan olivin, Dalaman bölgesinden temin edilmiş ve çalışmalarda kullanılmıştır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 : Dalaman olivini.

Olivin magnezyum demir silikat içerikli bir mineral olup, kimyasal kompozisyonu kaynaktan kaynağa değişmektedir. İçeriğindeki silisyum oksit (SiO_4) başına Mg ve Fe oranı farklılık gösterebilmektedir. Çalışmalarda kullanılan Dalaman olivini 1 mol SiO_4 başına 1,19 mol Mg ve 0,18 mol Fe içermektedir (genel formülü $\text{Mg}_{1.19} \text{Fe}_{0.18} \text{SiO}_4$). Kullanılan olivinin hesaplanan kimyasal formülünün literatürde raporlanan formülasyonlarla uyumlu olduğu görülmüştür. Örneğin katran giderimi amacıyla kullanılan Norveç olivini $\text{Mg}_{1.78} \text{Fe}_{0.13} \text{SiO}_4$ ve Avusturya olivini ise $\text{Mg}_{1.84} \text{Fe}_{0.16} \text{SiO}_4$ formülü ile ifade edilmiştir [86]. Dalaman olivini için ICP-OES ile yapılmış içerik analizi sonuçları Çizelge 3.4’te verilmektedir.

Çizelge 3.4 : Dalaman olivininin içerik analizi (kütlece, %).

Ni	Fe	Cr	Mg	Ca	Al	Si
0,25	5,99	0,19	17,27	4,35	0,31	16,78

Dolomit

Dolomit, kalsiyum-magnezyum karbonat bileşiminde bir mineraldir. Kimyasal bileşimi, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ olarak gösterilmektedir. Tez çalışmaları kapsamında kullanılan dolomit Turmet Madencilikten temin edilen Eskişehir dolomitidir (Şekil 3.8). Tedarik edilen dolomitin içerik analizlerine göre ölçülen ağırlıkça %46’lık kızdırma kaybı (Çizelge 3.5), kalsinasyon sonucu stokiometrik CO_2 çıkışına karşılık gelmektedir. Test edilen dolomit yaklaşık %37 CaO, %17 MgO içeriğine sahiptir. Dolomitin kalsinasyon reaksiyonu aşağıdaki gibidir:



Çizelge 3.5 : Eskişehir dolomitinin içerik analizi (kütlece, %).

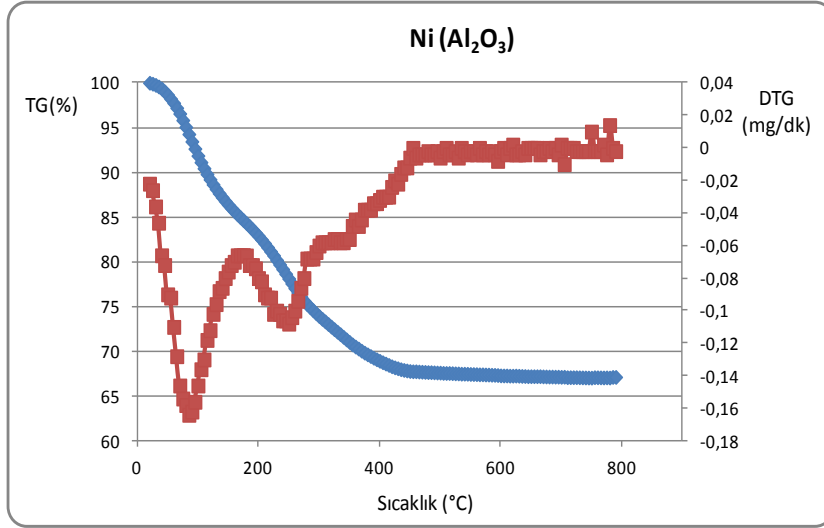
Nem	Kızdırma Kaybı	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	AlO ₃	MnO ₄	Na ₂ O
0,010	45,980	36,930	16,880	0,081	0,098	0,125	0,003	0,050



Şekil 3.8 : Eskişehir Dolomiti.

3.5 Nikel Katalizör Kalsinasyon Prosedürünün Belirlenmesine Yönelik Termal Gravimetrik Ölçümler

Katalizörlerin kalsinasyon sıcaklık programının belirlenmesi amacıyla tez kapsamında sentezlenen ilk iki katalizörün (Ni/Al₂O₃ ve Ni/ZSM-5) termogravimetrik analizi, Mettler Toledo TGA851 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik deneyler 20–800 °C sıcaklık aralığında 5 °C/dk ısıtma hızı uygulanarak, 40 ml/dk N₂ atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Termogramlar Al₂O₃ ve ZSM-5 destekli Ni katalizörler için sırasıyla Şekil 3.9 ve Şekil 3.10’da verilmektedir. Termogramlara bakıldığında yaklaşık 400°C’a kadar görülen hızlı ağırlık kaybı ile nitrat çıkışının tamamlandığı değerlendirilmiştir. Fe/ZSM-5 için daha önce yapılan TGA çalışmaları mevcut olduğundan benzer bir çalışma Fe/ZSM-5 için gerçekleştirilmemiştir.



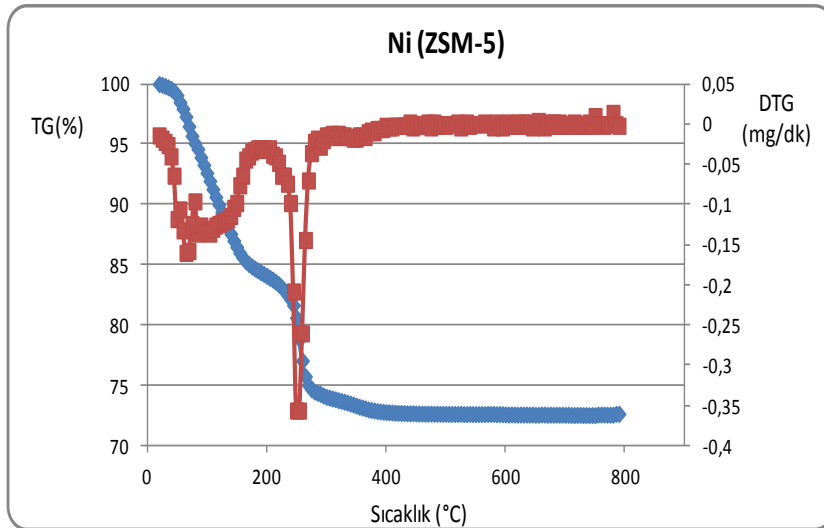
Şekil 3.9 : Ni/Al₂O₃ katalizörüne ait termogram.

3.6 Katalizör Kalsinasyon ve İndirgeme Prosedürleri

Amonyanın katalitik bozunma testleri öncesinde katalizörler, kalsine edilmiş ve/veya indirgenmiştir.

Nikel içerikli katalizörler için indirgeme yöntemi [83]:

- 0,3 L/dk saf H₂ akışı altında, 5 °C/dk ısıtma hızıyla 230 °C'a ısıtma,
- 230 °C'da 1 saat bekletme,
- 480 °C'a ısıtarak bu sıcaklıkta 10 saat indirgeme



Şekil 3.10 : Ni/ZSM-5 katalizörüne ait termogram.

Demir içerikli katalizörler için kalsinasyon ve indirgeme yöntemi [84]:

- 0,5 L/dk hava akışı altında 420 °C'a ısıtma
- 420 °C'da 5 saat kalsinasyon

- 0,3 L/dk saf H₂ akışı altında 420 °C’da 10-12 saat indirgeme

Limonit indirgeme yöntemi [85]:

- 0,3 L/dk saf H₂ akışı altında 500 °C’da 10 saat indirgeme

Dolomit kalsinasyon yöntemi [86]:

- 800 °C’da, 1 L/dk N₂ akışı altında 4 saat kalsinasyon

Olivin kalsinasyon yöntemi [86]:

- 800°C’da, 0,75 L/dk hava akışı altında 5 saat kalsinasyon

3.7 Katalizör Karakterizasyonları

3.7.1 Kimyasal analizler

Sentezlenen katalizörlerin sentez formülasyonlarına uygunluğunun takip edilmesinde Perkin Elmer Optima 2100 ICP-OES cihazı kullanılmıştır.

3.7.2 X-ışını kırınım (XRD) ölçümleri

Kristal yapıların tayininde, fazların belirlenmesinde ve destek malzemesi üzerindeki aktif metalin boyutlarının tanımlanmasında X-Işını Kırınım (XRD) ölçümlerinden yararlanılmıştır. X-Işını Kırınım (XRD) ölçümleri, TÜBİTAK MAM Kimya Enstitüsü Laboratuvarlarında bulunan Rigaku Miniflex600 XRD cihazı ile yapılmıştır. Sabit 30 kV voltaj ve 15 mA akım altında çalışan cihaz ile örneklerin analizi 0,5°/dk tarama hızı ile 3 ile 90° aralığındaki 2θ Bragg açısı aralığında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

3.7.3 Taramalı elektron mikroskop (SEM) ölçümleri

Zeolit destek malzemeleri ve katalizörlerin yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla SEM fotoğrafları TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü Laboratuvarlarında bulunan Jeol JSM-6510LV marka taramalı elektron mikroskop ile çekilmiştir. Zeolit desteği üzerindeki bölgesel demir konsantrasyonu, SEM-EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) ölçümleri ile belirlenmiştir.

3.7.4 N₂ adsorpsiyon izotermi

Katalizör ve katalizör destek malzemelerinin N₂ adsorplama kapasitesi, toplam yüzey alanı, mezo gözeneklere ait yüzey alanı, mikro gözeneklerin hacmi gibi yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla N₂ adsorpsiyon izotermi çıkarılmıştır. Ölçümler, IGA03 Gaz Sorpsiyon cihazı ile yapılmıştır. 50 mg numune tartılarak cihaza yüklenmiş, 400°C’da 8 saat boyunca vakum altında degaz edilmiştir. Bu işlem sonrasında oda sıcaklığına soğutulan örnek, daha sonra sıvı azot ile -196 °C’a soğutulmuş ve bu sıcaklıktaki azot adsorpsiyon izotermi ölçülmüştür. İzotermiyle faydalanılarak örneklerin yüzey özellikleri belirlenmiştir.

3.7.5 H₂ ile sıcaklık programlı indirgeme

Katalizörlerde aktif faz genelde metalik formda bulunmaktadır. Bu nedenle emdirilmiş metal tuzunun indirgenebilme kabiliyeti ve derecesini belirlemek için sıcaklık programlı indirgeme (Temperature Programmed Reduction-TPR) ölçümü alınmıştır. TPR ölçümleri IGA03 Gaz Sorpsiyon cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerden alınan yaklaşık 40 mg örnek, 100 ml/dak debide hava akışı altında ve 10 °C/dk ısıtma hızıyla 420°C’a ısıtılmıştır. Hava akışı altında 5 saat kalsinasyon gerçekleştirilmiştir. Daha sonra hidrojen ile indirgeme öncesi örnekler 20°C’a soğutulmuştur. Hidrojen ile sıcaklık programlı indirgeme çalışması, örneğin 50 ml/dak debide sağlanan %5 H₂-%95 Ar gaz karışımı akışı altında ve 5°C/dk ısıtma hızıyla 950 °C’a ısıtılması ve bu sıcaklıkta 3 saat bekletilmesi suretiyle gerçekleştirilmiştir. İndirgenme esnasında sisteme bağlı kütle spektrometre analizörü ile indirgeme sırasında tüketilen hidrojen (m/z=2) ve oluşan su buharı (m/z=18) takip edilmiştir.

3.8 NH₃ Ölçümü

NH₃ gazı son derece reaktif bir gazdır ve bu nedenle taşındığı boru hatlarının iç yüzeyleri ile kolaylıkla etkileşime girebilmektedir. Ölçüm dedektörlerinde diğer gazlarla girişim yapabilmektedir. Bu nedenle sentez gazında bulunan NH₃’ün hem yüksek (%1-2) hem de düşük konsantrasyonlarda (<50 ppmv) doğru bir şekilde ölçülebilmesi önem arz etmektedir. Tez çalışmaları kapsamında öncelikle en doğru NH₃ ölçüm metodolojisinin seçimi konusunda detaylı bir literatür ve ölçüm çalışması yapılmıştır. Bu kapsamda dört farklı ölçüm tekniği uygulanmıştır;

1. Termal İletkenlik Dedektörlü Gaz Kromatografi (GC-TCD)
2. Azot Kemilüminesans Dedektörlü (NCD) Analizör
3. Gaz Ölçüm Tüpleri
4. Ultraviyole görünür dedektörlü (UV-VIS) analiz cihazı

3.8.1 Termal iletkenlik dedektörlü gaz kromatografi (GC-TCD)

Termal iletkenlik dedektörlü, Poropak-Q kolonlu gaz kromatografi cihazı (GC-TCD) (Şekil 3.11) ile farklı taşıyıcı gazlar kullanılarak (N_2 , Ar, H_2) 4000 ppmv ve 8000 ppmv NH_3 (balans N_2) içerikli kalibrasyon gazları için ölçüm çalışmaları yapılmıştır. Çalışmalarda sağlıklı bir şekilde değerlendirilebilecek NH_3 piki elde edilememiştir. Literatürde TCD ile amonyak ölçüm çalışmaları raporlanmasına karşın [18, 29, 70] kullanılan GC’de özel bir numune vanası ya da numune besleme haznesi kullanılıp kullanılmadığı belirtilmemiştir. Elde edilen olumsuz sonuçlar GC firmasının Ar-Ge merkezi ile paylaşılmıştır. Firma, ppm mertebesinde amonyak ölçümü için kendilerinin de geçmişte bir çalışma yaptıklarını belirtmişler ve olumlu bir sonuç alamadıklarını ifade etmişlerdir. ppm mertebesinde amonyağın GC’de ölçülebilmesi için hem tüm GC ekipmanlarının özel alaşım olması gerektiği, hem de yayvan amonyak pikinin ancak özel bir taşıyıcı gaz varlığında ve pik kompanzasyonu ile düzeltilebileceği değerlendirilmektedir.



Şekil 3.11 : Agilent marka TCD dedektörlü gaz kromatografi cihazları.

3.8.2 Azot kemilüminesans dedektörlü (NCD) analizör

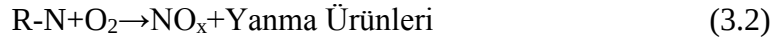
Tez çalışmaları kapsamında, TÜBİTAK MAM EE altyapısında bulunan Analytic Jena multi EA® 5000 gaz analiz cihazı (Şekil 3.12) kullanılmıştır. NCD (Nitrogen Chemoluminescence Detector) ile toplam azot ölçümüne imkân sağlayan cihaz, toplam N ölçümü için sıvı azot bileşikleriyle kalibre edilmektedir. Basınçlı veya

basınçsız gaz örnekleri de aynı cihazda ayrı gaz besleme üniteleri kullanılarak analiz edilebilmektedir. Cihaza, Şekil 3.12’de görülebileceği gibi, LPG modülü ile basınçlı gazların, GSS modülü ile ise Tedlar torbalarına alınan atmosferik gazların beslemesi yapılabilmektedir. Cihaz ayrıca toplam kükürt ve klor analizi de yapabilmektedir.



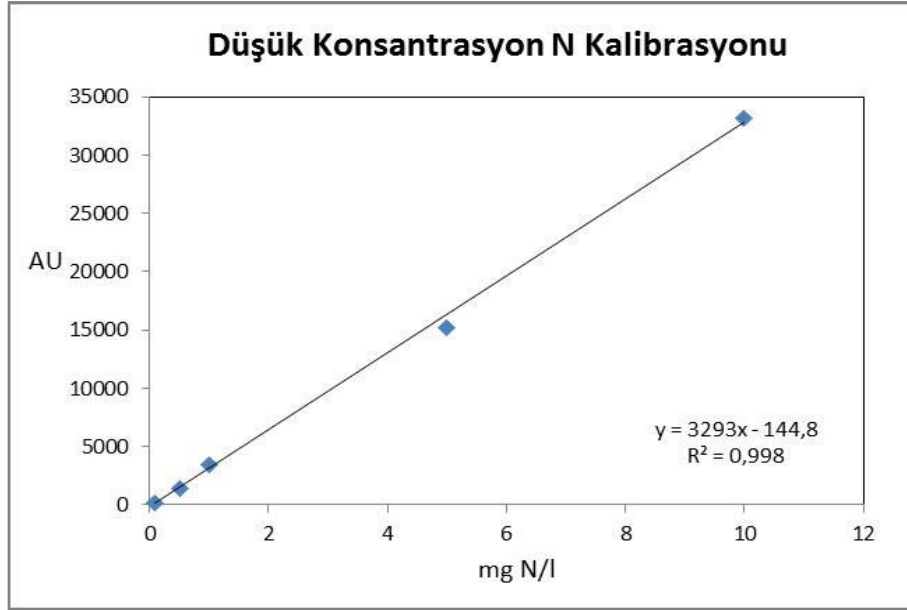
Şekil 3.12: Analytic Jena multi EA® 5000 toplam S, N, Cl ölçüm cihazı.

Analytic Jena multi EA® 5000 gaz analiz cihazında toplam azot (TN) ölçümü NCD dedektör ile yapılabilmektedir. Cihaza giren azotlu bileşenlerin yanma reaksiyonu aşağıdaki eşitlikte verilmektedir.

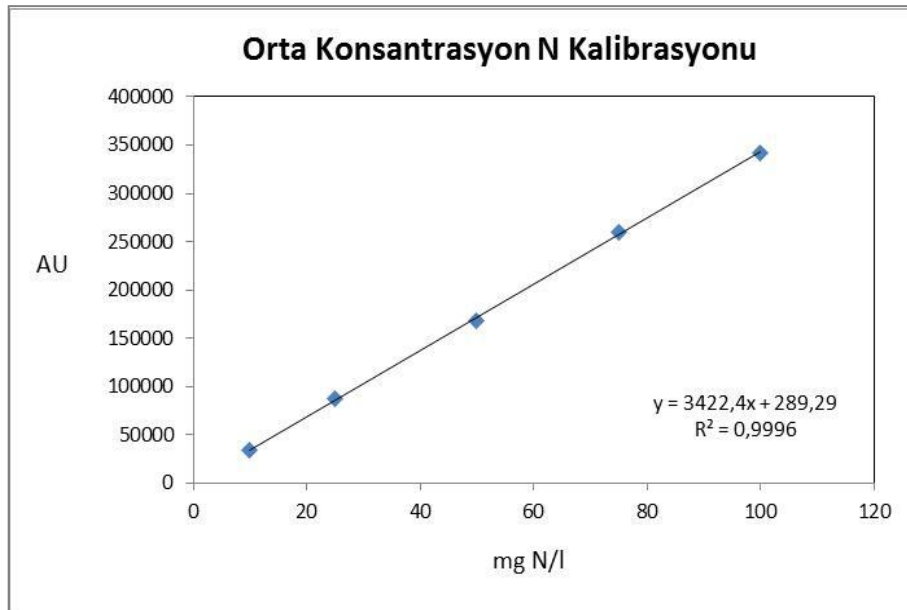


NH₃ ölçüm çalışmaları kapsamında TN ölçümü için cihazın düşük, orta ve yüksek konsantrasyon kalibrasyonu gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon çalışmaları için öncelikle, 1000 mg N/l izooktan içinde piridin (C₅H₅N) stok çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra düşük (0.1, 0.5, 1, 5, 10 mg N/l), orta (10, 25, 50, 75, 100 mg N/l) ve yüksek (100, 200, 300, 400, 500 mg N/l) konsantrasyon kalibrasyon çözeltileri hazırlanarak Şekil 3.13 – 3.15’te görülen kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur.

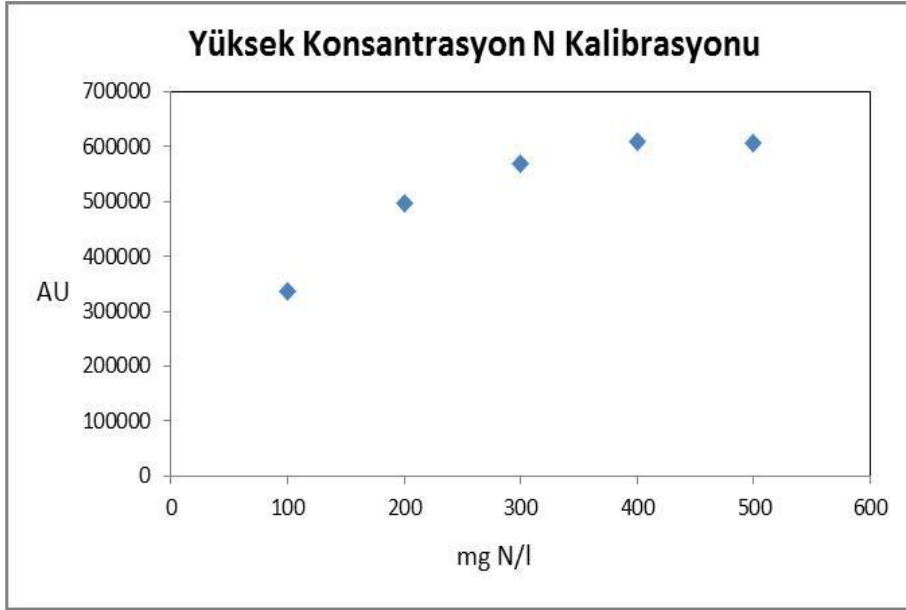
Şekil 3.13 ve Şekil 3.14’te görüldüğü gibi 0,1-100 mg N/l konsantrasyon aralığında doğrusal eğilim gösteren ölçüm sonuçları, 200-500 mg N/l aralığında dedektörün doygunluğa erişmesi olarak değerlendirilebilecek parabolik bir eğri oluşturmuştur (Şekil 3.15). 100 mg N/l, 800 ppm mol NH₃’e karşılık gelmektedir. Bu sebeple, NCD’nin maksimum ölçüm limiti yaklaşık 1000 ppm NH₃ olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.13 : Azot derişim kalibrasyonu: Düşük konsantrasyon (0,1-10 mg N/l).

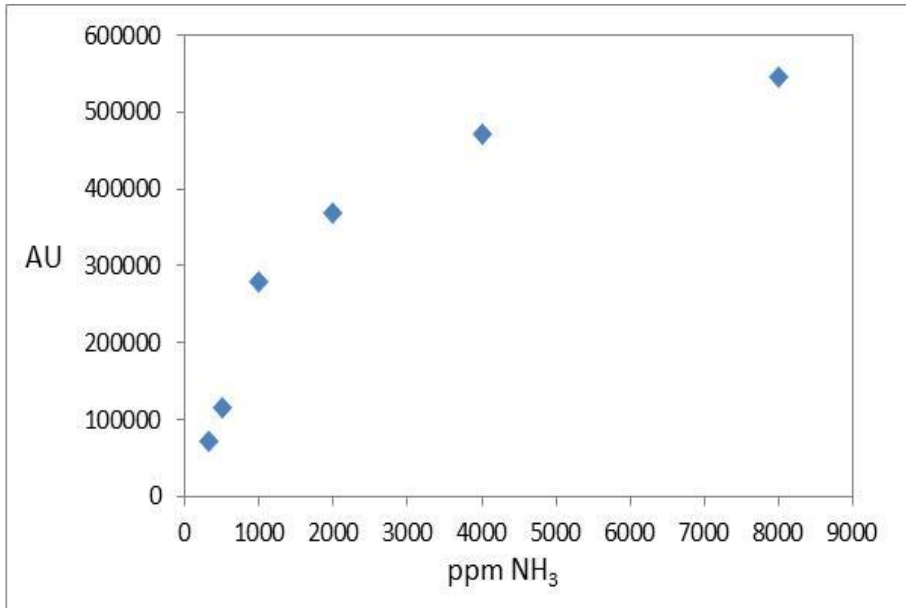


Şekil 3.14 : Azot derişim kalibrasyonu: Orta konsantrasyon (10-100 mg N/l).

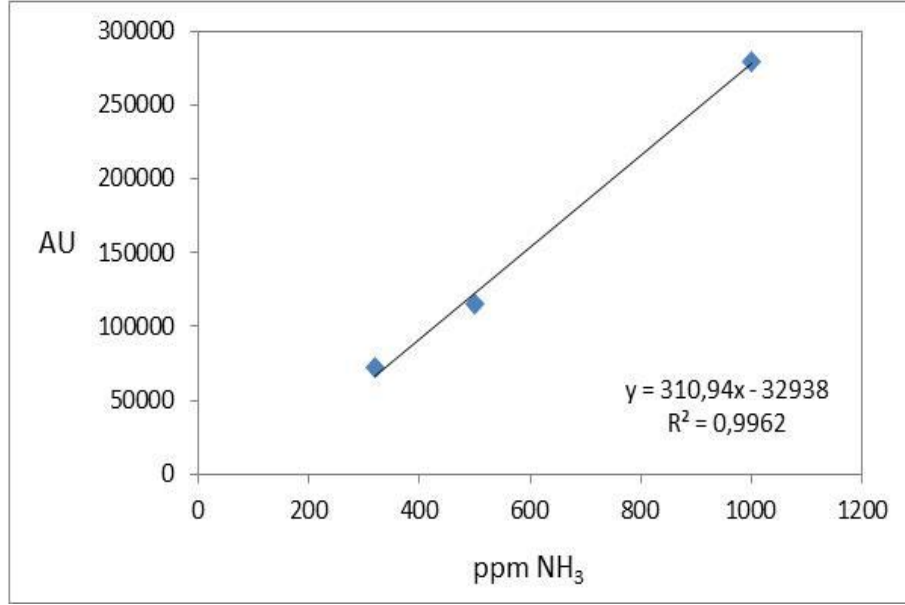


Şekil 3.15 : Azot derişim kalibrasyonu: Yüksek konsantrasyon (100-500 mg N/l).

320, 500, 1000, 2000, 4000, 8000 ppm mol NH_3 -balans N_2 gaz örnekleri ile elde edilen ölçüm sonuçları da 1000 ppm mol NH_3 'ten sonra benzer parabolik davranış sergilemiştir (Şekil 3.16).



Şekil 3.16 : Farklı konsantrasyonlardaki NH_3 -balans N_2 gazlarının NCD ile ölçüm sonuçları.



Şekil 3.17 : Düşük konsantrasyon NH₃- balans N₂ gazlarının doğrusal kalibrasyon grafiği.

Şekil 3.17; 320, 500, 1000 ppm mol NH₃-balans N₂ ölçümlerinin 0,9962 olan R² değeri ile doğrusal bir davranış sergilediğini göstermektedir.

Yapılan çalışmalarda NCD ile 800 ppmv'e kadar kabul edilebilir bir doğrulukta ölçüm tepki faktörü elde edilebildiği görülmüştür. Ölçüm çalışmalarına cihazın standart konfigürasyonunda başlanılmış olup, temsilci firmanın tavsiyeleri doğrultusunda ölçümlere yanma odasında Pt katalizör varlığında devam edilmiştir. Azot gazı varlığında amonyak ölçümü katalizörlü ortamda daha yüksek pik alanları vermiştir. Bu durum amonyak oksidasyonunun katalitik olarak daha yüksek dönüşümde gerçekleştiğini göstermektedir. Kalibrasyon çalışmaları Pt katalizör varlığında 800 ppmv amonyak üst limiti için farklı konsantrasyon aralıklarında tamamlanmıştır. Peşi sıra deneysel çalışmalardan örneklenen gazların ölçümüne geçilmiştir. Deneysel çalışmalara hidrojen atmosferinde katalitik amonyak bozunma reaksiyonu ile başlanmıştır. Ancak örneklenen gazların amonyak içeriklerinin sağlıklı bir şekilde ölçülemediği görülmüştür. NCD dedektörde amonyak yanma ürünü olan NO'dan kaynaklanan tek bir pik beklenirken çoklu omuz içeren beklenmedik bir pik görünümü elde edilmiştir. Yapılan değerlendirmelerde gözlemlenen ölçüm anomalisinin Pt katalizör üzerinde eş zamanlı hidrojen oksidasyonundan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Ölçüm cihazının yanma odasında oksijen zengin atmosferde amonyak gazı ile birlikte hidrojen de okside olmakta ve yüksek konsantrasyonda su buharı oluşmaktadır. Oluşan su buharı NCD

dedektörde girişim yapmakta ve ölçüm doğruluğunu olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle NCD'nin gazlaştırma atmosferinde amonyak ölçümü için uygun bir seçim olmadığı değerlendirilmiştir.

3.8.3 Gaz ölçüm tüpleri

Saha çalışmalarında hızlı ölçüm sağlayan ve kalibrasyon gerektirmeyen gaz ölçüm tüpleri, amonyak ölçümünde yaygın olarak kullanılmaktadır. Tez çalışmasında da bu yöntemin uygulanabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla 4 farklı konsantrasyon aralığında (1-20 ppm, 10-200 ppm, 50-900 ppm ve 0,5-10%) ölçüm yapabilen ölçüm tüpleri ile manuel örnekleme pompası tedarik edilmiştir.



Şekil 3.18 : Kitegawa gaz ölçüm seti (ölçüm tüpü ve manuel pompa).

Deneyler sırasında ölçülecek olan gaz, önce gaz örnekleme torbalarına (Tedlar torbaları) alınmış ve torbadan örnekleme pompası ile gaz ölçüm tüpüne istenen hacimde kontrollü olarak beslenmiştir. Gaz ölçüm tüpünde bulunan kimyasal madde ile (H_3PO_4) amonyak gazının etkileşimi sonucu renk değişimi gözlemlenmiştir. Renk değişiminin derecesi amonyak konsantrasyonu ile değişmektedir. Yapılan ölçümlerde renk değişim skalasından okunan amonyak konsantrasyonları kalibrasyon gazları ile doğrulanmıştır. Gaz ölçüm tüpleri ile amonyak ölçümünün dezavantajı, hat üstünde sürekli bir ölçüme imkân vermemesidir. Bununla birlikte sentez gazında amonyak konsantrasyonu başarılı bir şekilde takip edilebilmektedir.

3.8.4 Ultraviyole görünür dedektörlü (UV-VIS) analiz cihazı

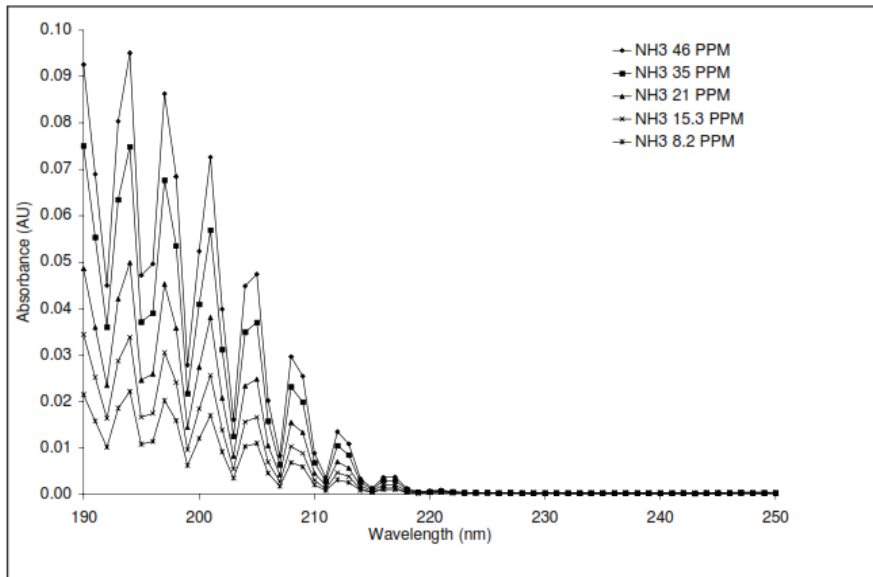
Hat üstünde sürekli amonyak ölçümü için endüstriyel bir analiz cihazı olan AMETEK Marka (UV-VIS) Proses Spektrofotometre NH_3-H_2S ölçüm cihazında deneme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sisteminde farklı konsantrasyonlara seyreltilen amonyak gazı hem azot atmosferinde hem de hidrojen atmosferinde analiz cihazına beslenmiş ve UV-VIS spektroskopisi tekniğini kullanarak hat üstünde her 5 saniyede bir ölçüm alınmıştır. Analiz cihazı ile değişen amonyak konsantrasyonlarına doğru orantılı bir şekilde ölçüm alınabildiği görülmüştür. Bu

nedenle tez kapsamındaki tüm deneysel çalışmalarda bu cihazın kullanımına devam edilmiştir. Test sistemine bütünleşmiş ölçüm cihazının fotoğrafı Şekil 3.19’da görülmektedir.



Şekil 3.19: Test sistemine bütünleşmiş AMETEK NH₃-H₂S ölçüm cihazı.

NH₃, UV radyasyonunu absorplayabilmekte ve bu nedenle UV ile takip edilebilmektedir. Diyod Array UV spektrofotometre ile dalga boyunun bir fonksiyonu olarak gaz örneğinin absorbansı ölçülmektedir. NH₃, 190-220 nm dalga boyu aralığında UV absorbansına sahiptir (Şekil 3.20).



Şekil 3.20 : Amonyagın UV absorbansı-dalga boyu grafiği.

Analizör, bir ışık kaynağı (ksenon lambası), dalga boyunu ayırıştırabilmek için halografik ızgara, ışığı örneğe/örnekten transfer etmek için fiber optik prob ve ışık yoğunluğunu elektrik sinyaline dönüştürebilmek için diyod array detektör kullanılmaktadır. NH dalga boyu 200 nm değeri metre olarak UV-VIS bandında 2.10^{-7} metreye karşılık gelmektedir. Işık, bir enerjidir ve bir madde tarafından absorbe edildiğinde maddenin enerjisi artmaktadır.

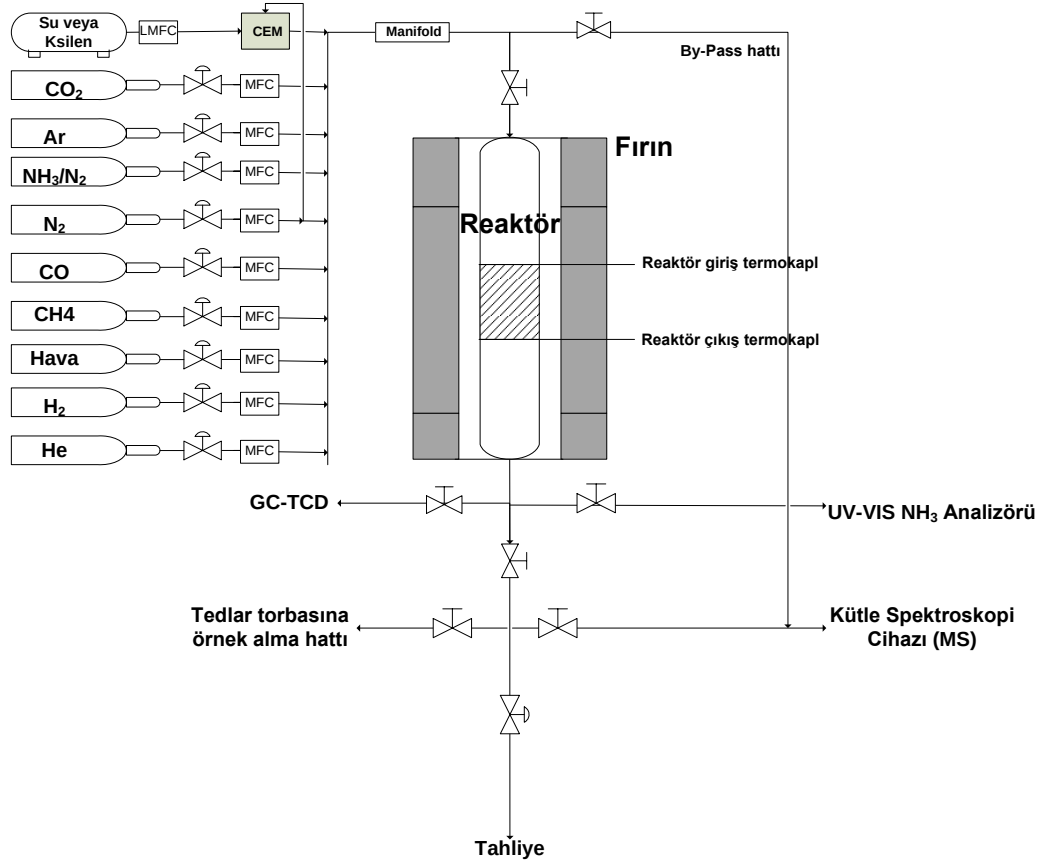
3.9 Katalitik Reaksiyonlar için Test Sistemi

Tez çalışmaları kapsamında katalitik amonyak giderimi çalışmaları Şekil 3.21’de görülen test sisteminde simülasyon gazları varlığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.22’de akış şeması verilen TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü Laboratuvarlarında kurulu test sistemi aşağıda verilen alt ünitelerden oluşmaktadır:

- Gaz besleme sistemi
- Su buharı ve katran buharı besleme sistemleri
- Reaktör
- Gaz analiz sistemleri



Şekil 3.21 : Gaz temizleme test düzeneği, kütle spektrometre (MS) ve UV-VIS NH₃-H₂S ölçüm cihazı.



Şekil 3.22 : Reaksiyon test sistemi akış şeması.

Gaz besleme sistemi, gaz silindirleri, kütleli gaz akış kontrol vanaları ve ilgili kontrol ünitesinden oluşmaktadır. Bu sistem ile gazlaştırma ünitesinden gelebilecek olan muhtemel gaz kompozisyonları simüle edilebilmekte ve belirlenen debide reaktöre gönderilebilmektedir.

Su buharı ve katran buharı besleme sistemlerinin her biri, bir adet kontrollü buharlaştırıcı ve karıştırıcı ile iki adet kütleli gaz akış kontrol vanasından oluşmaktadır. Deney çalışmaları sırasında gaz akış kontrol vanası yardımıyla, hidrojen (H_2) gazı istenen miktarlarda, kontrollü buharlaştırıcı ve karıştırıcıya gönderilerek ısıtılabilir. Su ve katran ise, depolandıkları haznelerden, haznenin azot gazı ile basınçlandırılması sayesinde sıvı akış kontrol vanalarına belirli basınçlarda (3–4 bar) beslenebilmektedir. Sıvı akış kontrol vanaları ile debileri ayarlanan su veya katran sıcak hidrojen (H_2) gazı içerisine püskürtülerek flaş buharlaşma sağlanabilmektedir. Buharlaşan su veya katran H_2 ile birlikte reaksiyon ortamına taşınabilmektedir.

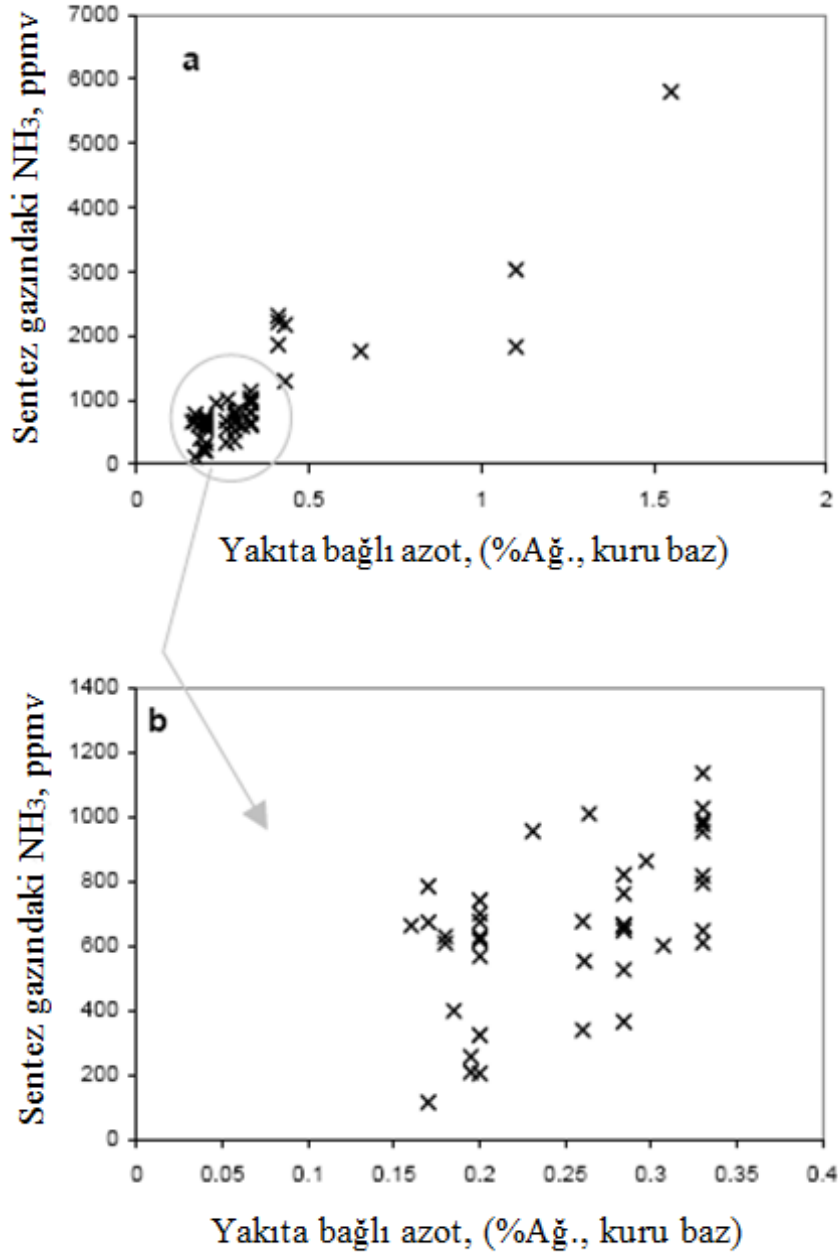
Reaktör, kullanılan doğal adsorbentlerin ve katalizörlerin değişik koşullarda adsorplama ve katalitik özelliklerini belirlemek için 17 mm dış çapa sahip 310 kalite paslanmaz çelik sabit yatak reaktör kullanılmıştır. Reaktörün ısıtıldığı fırın ile maksimum 1000 °C çalışma sıcaklıklarına ulaşılabilir.

Gaz analiz sistemleri, bir adet gaz kromatografi cihazı (GC-TCD), bir adet kütle spektrometre (MS) ve bir adet UV-VIS NH₃-H₂S ölçüm cihazından oluşmaktadır. H₂, CO, CO₂ gibi sentez gazı bileşenlerinin ölçümü ısı iletkenlik detektörlü (TCD) gaz kromatografi ve/veya MS ile yapılabilir.

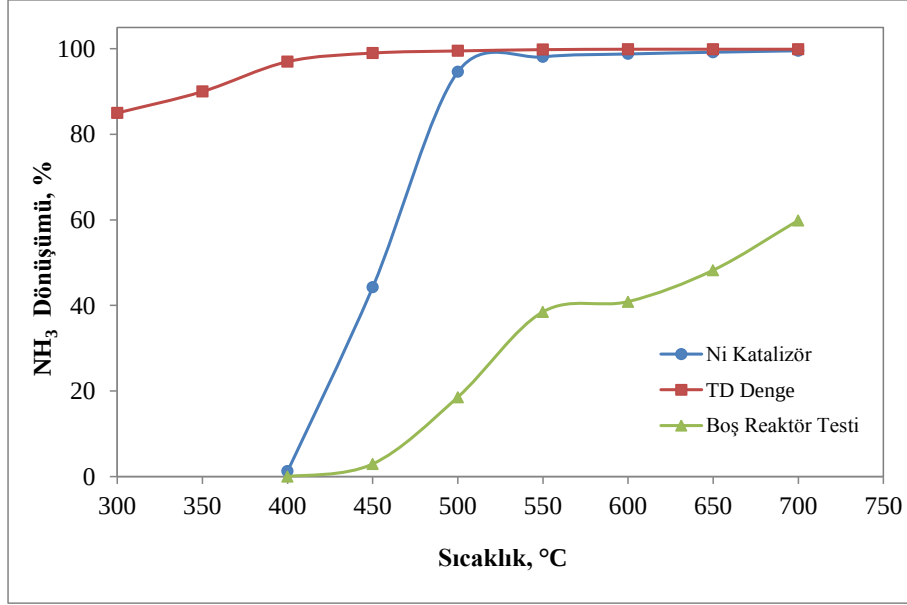
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Sentez gazında bulunan NH_3 konsantrasyonu yakıtın yapısında bulunan azot miktarı ile orantılıdır. Yakıta bağlı azot miktarı genellikle %0,2-0,4 (ağırlıkça) aralığındadır (Şekil 4.1a). Bu aralıkta azot içeren yakıtların gazlaştırılması sonucunda elde edilen sentez gazında yaklaşık olarak 100-1200 ppmv NH_3 bulunduğu görülmüştür (Şekil 4.1b) [87]. Tez çalışmaları kapsamında deneylerde kullanılacak amonyak konsantrasyonu 800 ppmv olarak seçilmiştir. 800 ppmv NH_3 değerine, hem gazlaştırma çalışmaları için ortalama bir değer olması hem de, Bölüm 3.8’de detaylı olarak açıklandığı üzere, UV-VIS $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{S}$ ölçüm cihazı ile NCD ölçüm cihazının ölçüm aralığında olması sebebiyle karar verilmiştir.

Testlere, endotermik bir reaksiyon olan amonyak bozunmasına sıcaklığın etkisinin incelenmesi ile başlanmıştır. Bu kapsamda; ticari Ni katalizör üzerinde N_2 içinde 800 ppmv NH_3 giderim testleri 400°C-700°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Karşılaştırma için boş reaktör ile de testler tekrar edilmiştir. Test sonuçları, termodinamik denge eğrisi ile birlikte Şekil 4.2’de verilmektedir. Ni katalizör ile inert atmosferde 500 °C’da termodinamik denge koşullarına yakın sonuçlar elde edilmiştir. Ancak literatürde belirtildiği üzere sentez gazı bileşenlerinin aktivite üzerindeki muhtemel olumsuz etkileri göz önüne alınarak katalitik test reaksiyonları 700 ve 800°C’da gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1 : Yakıtta bağlı azotun sentez gazında NH_3 oluşumuna etkisi **(a)** Geniş aralıkta azot içeren yakıtlarla sentez gazında NH_3 oluşumu **(b)** Dar aralıkta azot içeren yakıtlarla sentez gazında NH_3 oluşumu [87]



Şekil 4.2 : Amonyak bozunma reaksiyonu üzerinde sıcaklığın etkisi.

4.1 Amonyak Bozunma Reaksiyonunda Kullanılan Doğal Mineraller

Olivin, limonit, dolomit gibi minerallerin katran gideriminde denendiği çok sayıda çalışma mevcut olup, amonyak giderim etkinlikleri üzerine de çalışmalar yapılmaktadır. Sentez gazından amonyak giderimi için bir katalizör geliştirmek için önce mevcut durumun değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle doğal minerallerin amonyak bozunma reaksiyonundaki aktiviteleri incelenmiştir. Bu amaçla ülkemizin farklı bölgelerinden temin edilen dolomit, limonit ve olivin örnekleri ile çalışılmıştır. Ayrıca kuartz, silisyum karbür ve demir oksit ile de aynı şartlar altında reaksiyonlar gerçekleştirilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Dolomit

Literatürde NH_3 'ün 800 °C'da, inert gaz atmosferinde kalsit (CaO), magnezit (MgO) ve kalsine dolomit üzerinde bozunduğuna dair çalışmalar mevcuttur. Torres ve diğ.'ne [44] göre kalsine dolomit, CaO ve MgO 'ten daha yüksek aktivite göstermektedir. Söz konusu çalışmada helyum atmosferinde dolomit yatağına beslenen 1000 ppm amonyağın, 850 °C'da tamamen azot ve hidrojen vererek bozunduğu belirtilmektedir. Besleme akımında N_2 , CH_4 , H_2 veya CO varlığında ise bozunmanın yüzde yüz gerçekleşebilmesi için daha yüksek reaksiyon sıcaklıklarına ihtiyaç duyulduğu ifade edilmektedir. 900 °C'da su buharı varlığında ise, CaO bileşiğinin Ca(OH)_2 'e dönüşümü termodinamik denge gereği artmakta olup, aktivite

kaybı gözlemlenmektedir [44]. Dolomit temelli katalizörlerin amonyak giderim aktivitesinin yanı sıra katran bileşikleri ile kükürtlü ve klorlu bileşiklerin gideriminde de etkin olduğu değerlendirilmektedir. Bu nedenle tez çalışmalarında dolomitin denenmesine karar verilmiştir. Çalışmalarda amonyak gideriminde aktivitesi olduğu düşünülen dolomit, kalsinasyon harici herhangi bir ön işleme tabi tutulmaksızın, test edilmiştir.

Limonit

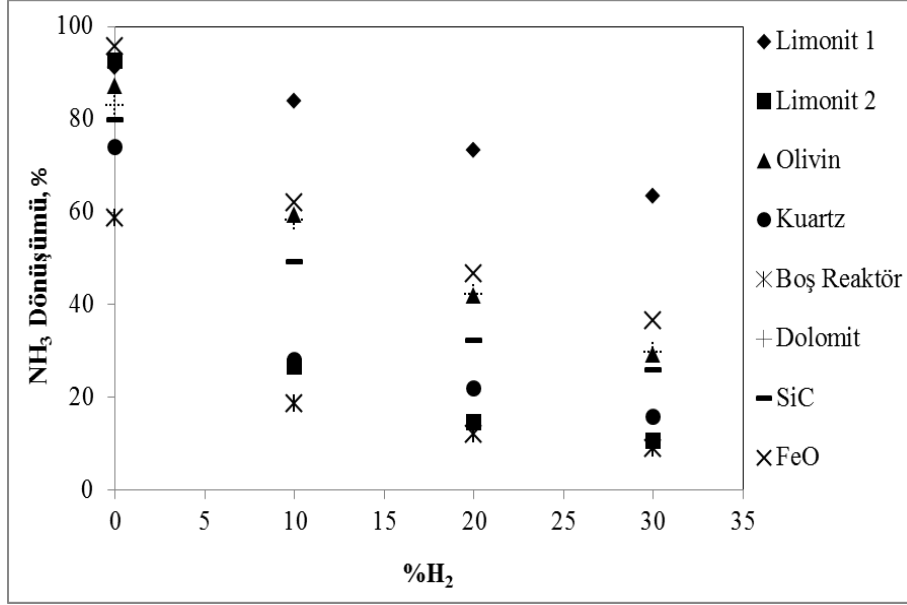
Limonit, goetit (α -FeOOH) açısından zengin ucuz bir demir cevheridir. Limonitin yapısındaki goetit, H_2 ile indirgenerek nano boyutta metalik α -Fe partiküllerine dönüşmektedir. α -Fe partikülleri amonyak bozunma reaksiyonunda katalitik aktivite göstermektedir [56].

Kuartz

Kuartz mineralinin 800 °C'nin üzerinde amonyak gideriminde etkinliği literatürde belirtilmektedir. Hongrapitat ve diğ. [2] tarafından kuartz üzerinde amonyak giderimi 850 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş ve amonyağın kuartz yüzeyinde ısıl olarak bozunabildiği raporlanmıştır. Cooper ve diğ. [88], söz konusu amonyak bozunma reaksiyonunun silisyum karbür yüzeyinde oluşan Si-NH₂ ara bileşikleri üzerinden gerçekleştiğini iddia etmektedir.

Doğal mineraller ile elde edilen sonuçlar ve tartışma

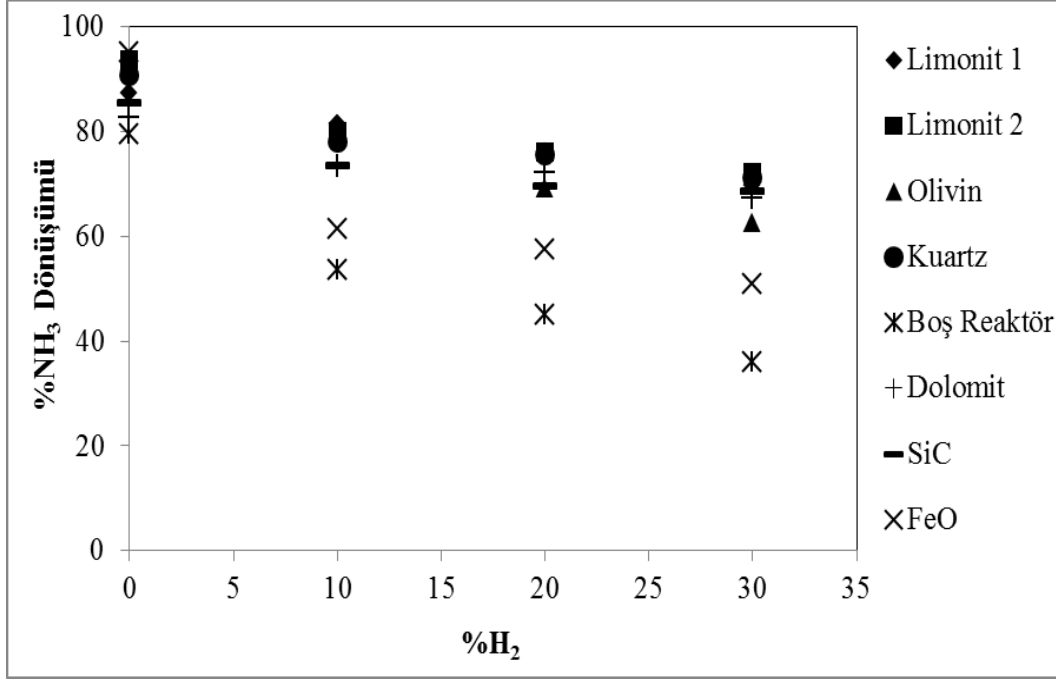
Doğal minerallerin amonyak bozunma reaksiyonundaki katalitik etkinliklerini belirleyecek deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda limonit, olivin, dolomit, kuartz kum gibi doğal minerallerin, inert bir malzeme olan silisyum karbürün (SiC) ve demir oksit peletinin amonyak bozunma reaksiyonundaki katalitik etkinlikleri incelenmiştir. 700 ve 800°C reaksiyon sıcaklıklarında ve 800 ppmv amonyak içeren dört farklı azot-hidrojen gaz karışımında deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylere azot atmosferinde başlanılmış olup, %10, %20 ve %30 H_2 konsantrasyonlarında çalışmalara devam edilmiştir. Karşılaştırma amacıyla boş reaktör üzerinde aynı koşullarda reaksiyon gerçekleştirilerek reaktör duvarının katalitik etkinliği ile dönüşüm üzerindeki ısıl etki belirlenmiştir. Doğal mineraller üzerinde değişen hidrojen konsantrasyonları için elde edilen amonyak dönüşümleri Şekil 4.3-4.5'te verilmektedir.



Şekil 4.3 : Çeşitli malzemeler üzerinde 700 °C’da değişen H₂ konsantrasyonlarında elde edilen NH₃ dönüşümleri.

Tez çalışmalarında iki farklı tip limonit denenmiştir. Malatya limoniti kütlece yaklaşık %46 Fe içerirken Sivas limonitinin Fe içeriği %10’dur. Malatya limoniti ile Sivas limoniti sırasıyla Limonit 1 ve Limonit 2 olarak adlandırılmıştır. Şekil 4.3 incelendiğinde, 700 °C’da Limonit 1’in, diğer minerallere ve FeO pelete göre çok daha yüksek bir aktivite gösterdiği görülmektedir. Örneğin; %30 H₂ varlığında dolomit ve olivin ile elde edilen NH₃ dönüşüm değeri %30, FeO katalizörü ile %37 iken Limonit 1 ile bu oran %63 olarak bulunmuştur. Ticari FeO katalizörü ağırlıkça %75 oranında demir içerirken bu oran Limonit 1’de %46’dır. Limonit 1’de birim demir atomu başına elde edilen yüksek reaksiyon hızının demirin indirgenebilirliği ile ilişkili olduğu değerlendirilmiştir. Limonit 1’de goetit (FeOOH) fazı hidrojen atmosferinde doğrudan indirgenirken FeO katalizöründe oksit faz indirgenme işlemine tabii tutulmaktadır. Bu fazların indirgenebilirlik davranışları da farklı olabilmektedir.

700 °C’da Dolomit (CaMg(CO₃)₂) ve olivin (Mg_{1.19}Fe_{0.18}SiO₄) ile her H₂ konsantrasyonunda benzer amonyak dönüşüm değerleri elde edilmiştir. Bu sıcaklık literatürde de belirtildiği üzere dolomit ve olivinin amonyak bozunma reaksiyonu üzerinde göstereceği aktivite için nispeten düşük bir sıcaklıktır.

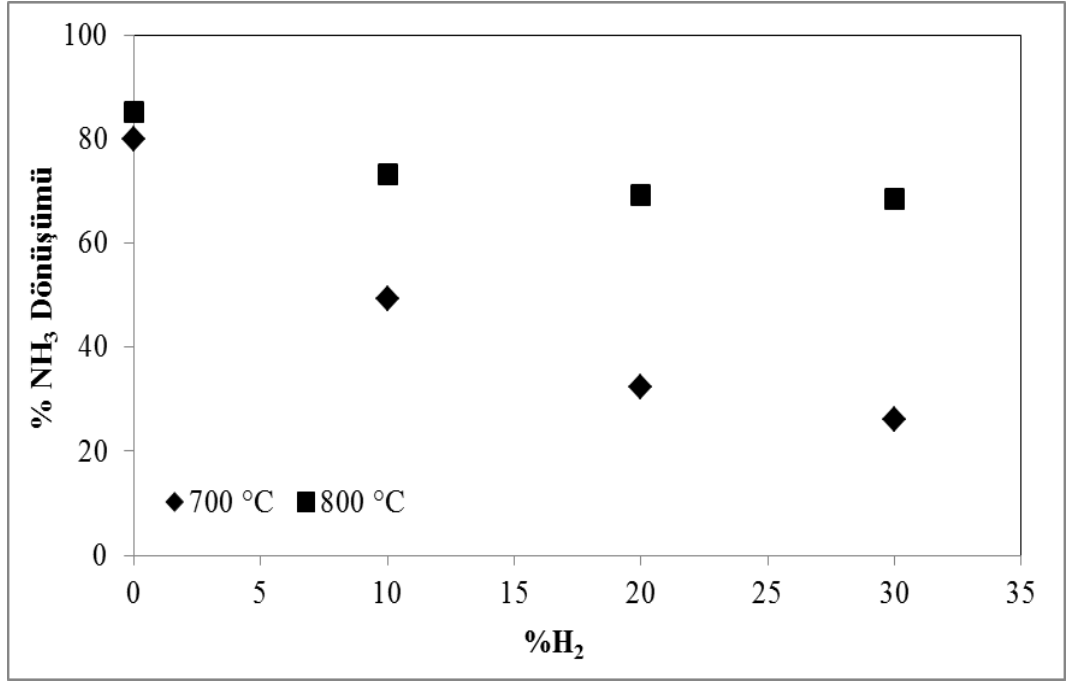


Şekil 4.4 : Çeşitli malzemeler üzerinde 800 °C’da değişen H₂ konsantrasyonlarında elde edilen NH₃ dönüşümleri.

Kuartz minerali ile 700 °C’de ve %30 hidrojen varlığında %15 dönüşüm elde edilirken 800 °C’de bu değer %70’e çıkmıştır. Kuartz 700 °C’de boş reaktör ile yakın bir sonuç verirken 800 °C’de demir içeren minerallerle eşdeğer bir aktiviteye ulaşmıştır. Bu durum reaksiyonun 800 °C’de ısı etki altında gerçekleşebileceğine işaret etmektedir.

FeO katalizörü ile 700 °C’de ve %30 hidrojen atmosferinde ~%40 dönüşüm elde edilirken katalizörsüz deneyde aynı şartlarda %10 dönüşüm elde edilmiştir. 800 °C’de ise FeO katalizörü ile dönüşüm %50’ye çıkarken katalizörsüz deneyde dönüşüm %35’e ulaşmıştır. Sıcaklıkla dönüşümün artması kinetik olarak beklenen bir durumdur. 800 °C’de homojen amonyak bozunma reaksiyonunun kinetiğinin katalitik reaksiyona oranla çok daha fazla arttığı görülmektedir.

800 °C’de ve %30 hidrojen atmosferinde, FeO katalizörü hariç tüm mineraller ile %60-70 arasında değişen dönüşümler elde edilirken FeO üzerinde %50 dönüşüm elde edilebilmiştir. Bu durumun FeO’nun 800 °C’de çok daha kolay bir şekilde sinterlenebilme kabiliyetinden kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Bir diğer değişle artan proses sıcaklığıyla sinterlenmeden dolayı FeO katalizöründe yüzey alanı kaybının meydana geldiği düşünülmektedir.



Şekil 4.5 : Amonyakın SiC üzerinde bozunmasına H₂'in etkisi; ♦ 700°C ■ 800 °C.

Şekil 4.5'te silisyum karbür için 700 ve 800 °C'da farklı H₂ konsantrasyonlarında elde edilen NH₃ dönüşümleri ayrı olarak verilmektedir. Silisyum karbür (SiC) kimyasal olarak inert bir malzeme olarak bilinmekte olup, 800 °C'da ve %10-30 H₂ konsantrasyonlarında hemen hemen aynı aktiviteyi (%70) göstermiş olması bu durumu desteklemektedir (Şekil 4.5). H₂ atmosferinde 700°C'da dönüşümlerde gözlemlenen değişimin 800°C'da gözlenmemesinin, 800°C'da H₂-katalizör yüzey etkileşiminin minimum düzeyde olmasından ileri gelebileceği değerlendirilmiştir.

Demir içeren doğal mineraller ile yapılan çalışmalarda hacimce %30 H₂ içeren atmosferde en yüksek amonyak dönüşümünün yüksek demir içerikli limonit (Limonit 1, %45,9 Fe) ile elde edildiği Şekil 4.3'te 700°C için verilen dönüşüm grafiğinden görülmektedir. Bu noktada elde edilen en yüksek dönüşüm %65 civarındadır.

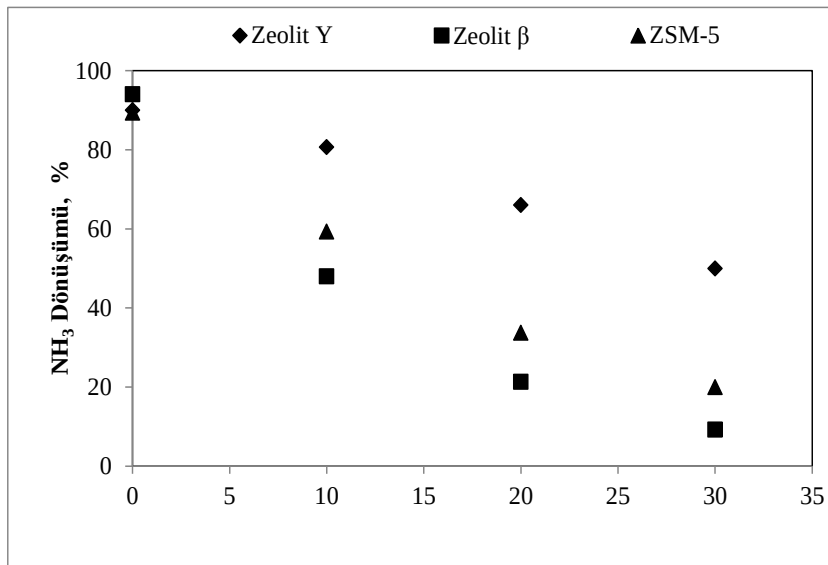
4.2 Zeolit Destekli Nikel ve Demir Katalizörlerin Amonyak Bozunma Reaksiyonuna Etkisi

Geliştirilmesi planlanan zeolitik destekli metal katalizörler ile doğal mineraller ile elde edilen en yüksek dönüşümün (700°C'da ve %30 H₂ konsantrasyonunda yaklaşık olarak %60) üzerine çıkılabileceği öngörülmektedir. Bu amaçla farklı kristal yapılara ve gözenek açıklıklarına sahip zeolitler ile çalışmalar yapılmasına karar verilmiştir. Çalışmada farklı gözenek açıklıklarına ve asiditelere sahip Zeolit Y

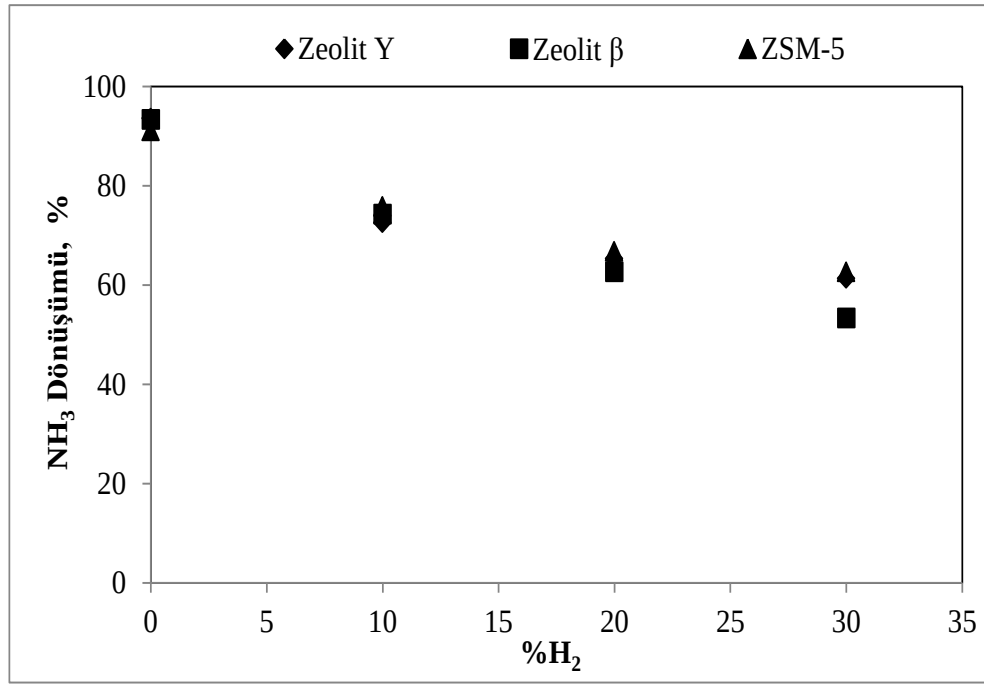
($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5,2$), Zeolit β ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=38$) ve ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=280$) örnekleri tercih edilmiştir. Zeolit taşıyıcı destek üzerine yüklenen aktif metal olarak öncelikle demir kullanılmış olup, alternatif olarak da, katran gideriminde etkinliği bilinen nikelin bu reaksiyondaki katalitik etkinliği araştırılmıştır. Bu çalışma ile demir temelli doğal mineraller ile elde edilen sonuçlar ile zeolit destekli demir ve nikel katalizörler ile elde edilen sonuçlar arasında bir değerlendirme yapmak mümkün olmuştur.

4.2.1 Aktif metal içermeyen zeolitlerin karşılaştırılması

Tez çalışmaları kapsamında üzerine aktif metal yüklenmeyen zeolitlerin (Zeolit Y, Zeolit β , ZSM-5) amonyak bozunma reaksiyonunda gösterdikleri katalitik aktiviteleri belirleyebilmek üzere 700 ve 800 °C’da, farklı hidrojen konsantrasyonlarında testler gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de verilmiştir. Şekil 4.6’da görüldüğü üzere 700 °C’da ve hacimce %30 H_2 atmosferinde Zeolit Y üzerinde %50’lik bir NH_3 dönüşümü elde edilmektedir. Buna karşın Zeolit β ve ZSM-5 üzerinde sırasıyla %10 ve %20’lik bir amonyak dönüşümü elde edilebilmektedir. Bu durum, Zeolit Y’nin denenen diğer zeolitlere göre çok daha iyi bir aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir. Zeolit Y’nin amonyak bozunma reaksiyonunda diğer zeolitlere göre belirgin bir fark göstermesinin nedeninin Zeolit Y’nin diğer zeolitlere göre daha fazla sayıda asit merkeze ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5,2$) sahip olmasından ileri geldiği düşünülmektedir.

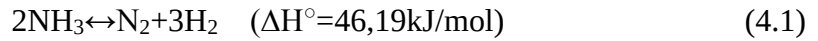


Şekil 4.6 : 700 °C’da değişen H_2 konsantrasyonlarında zeolit destek malzemeleri ile elde edilen NH_3 dönüşümleri.



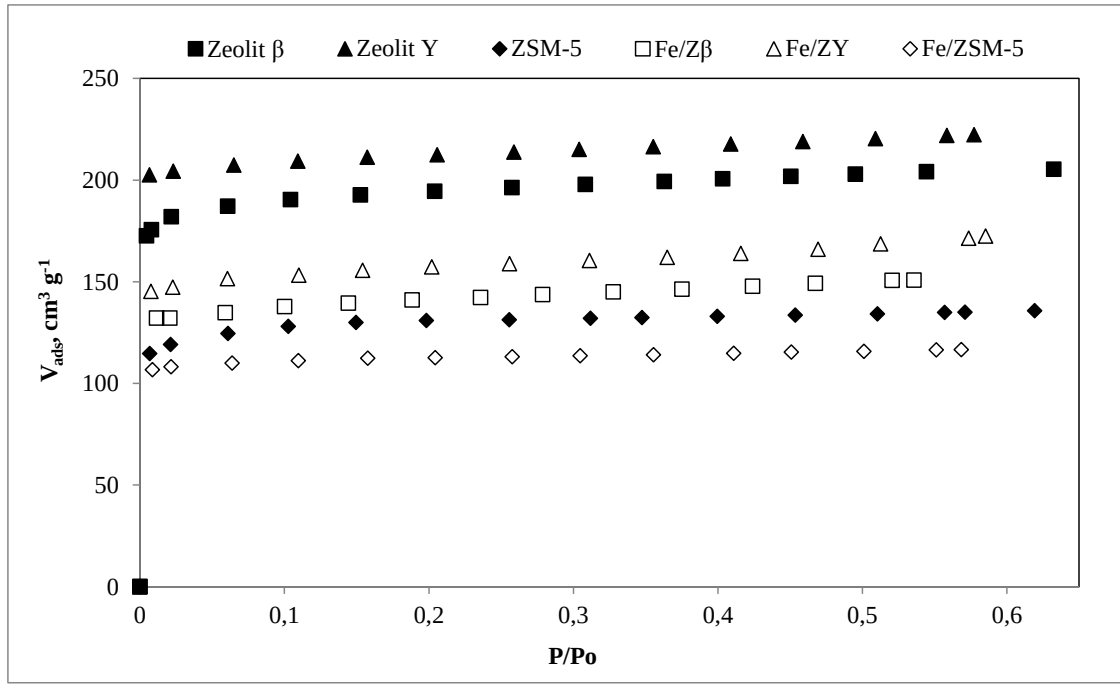
Şekil 4.7 : 800 °C’da değişen H₂ konsantrasyonlarında zeolit destek malzemeleri ile elde edilen NH₃ dönüşümleri.

800 °C’da her üç zeolitin amonyak bozunma reaksiyonu üzerinde gösterdiği aktivitenin arttığı görülmüştür. Aynı zamanda her üç H₂ oranında elde edilen dönüşüm değerleri de sıcaklığın artmasıyla birbirine yaklaşmaktadır. 800 °C’da ve %30 H₂ atmosferinde dönüşüm %60 mertebelerine yükselmekte olup, gözlemlenen yüksek aktivitenin sıcaklık artışına bağlı kinetik etkinin bir sonucu olduğu düşünülmektedir (Şekil 4.7). Çünkü bilindiği üzere Reaksiyon 4.1’e göre gerçekleşen NH₃ bozunması endotermik bir reaksiyon olup, dönüşüm sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Reaksiyon denge limitlidir ve yüksek dönüşümler için yüksek sıcaklıklara gereksinim duymaktadır.



4.2.2 Zeolit destekli demir katalizörlerin karşılaştırılması

Tez çalışmaları kapsamında kullanılan üç farklı zeolit, ZSM-5, Zβ ve ZY demir yüklenmesi öncesinde ve sonrasında karakterize edilmiştir. ICP analizi ile belirlenen katalizörlerin demir içerikleri ZSM-5, Zeolit β ve Zeolit Y için sırasıyla %12,30 %12,96 ve %11,51 olarak bulunmuştur. Zeolit örneklerinin demir yüklenmeden önce ve sonraki hallerinin adsorpsiyon izotermi Şekil 4.8’de verilmektedir.



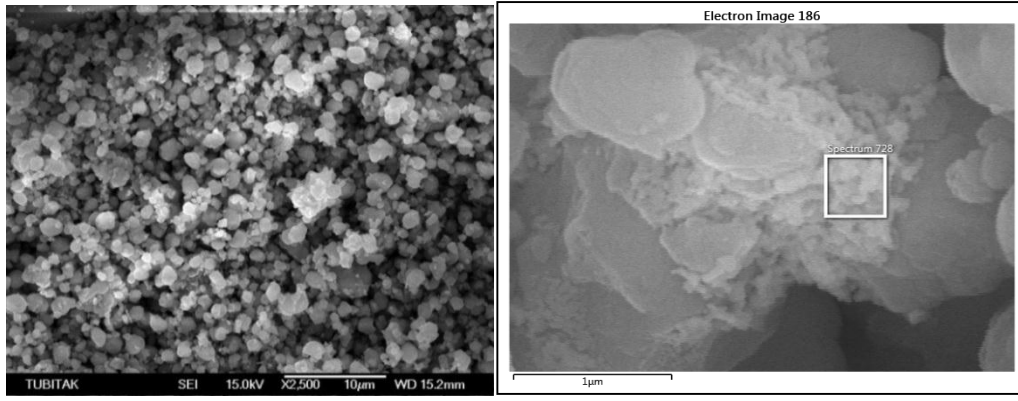
Şekil 4.8 : Zeolit ve katalizörlerin azot adsorpsiyon izotermi.

Azot adsorpsiyon izotermlerinden yararlanılarak hesaplanan BET yüzey alanı ve spesifik gözenek hacmi değerleri ise Çizelge 4.1’de verilmektedir. Şekil 4.8’de görüleceği üzere bütün örneklerde, mikrogözenekli adsorbentlerin karakteristik özelliği olan Langmuir tipi (Tip 1) izoterm eğrileri elde edilmiştir. Bütün zeolit destek malzemeleri kendilerine özgü tipik hacimsel azot adsorpsiyonu gerçekleştirmiştir [89-90]. Zeolit destek malzemelerine demir emdirilmesinin ardından katalizörlerin adsorplayabildiği azot hacimlerinin düştüğü buna paralel olarak BET yüzey alanlarının ve spesifik gözenek hacimlerinin de azaldığı Çizelge 4.1’de görülmektedir. Bu etki Zeolit β ve Zeolit Y destekli demir katalizörlerde daha belirgindir. Bunun sebebinin bu zeolitlerin ZSM-5’e göre daha yüksek gözenek çapına sahip olması ve daha kolay erişilebilir açık alanlara sahip olmalarından kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Orta gözenekli bir zeolit olan ZSM-5 5.4–5.6 Å çaplarında 10-halkalı üç boyutlu kanal sistemine sahip iken Zeolit β ve Y’nin gözenek çaplarının sırasıyla 7.7 x 6.6 Å ve 7.4 Å, 12-halkalı üç boyutlu ağa sahip olduğu bilinmektedir [91].

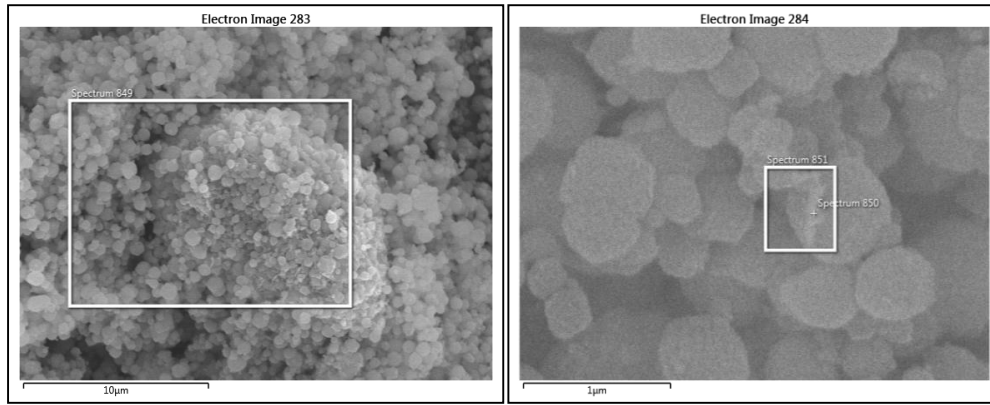
Çizelge 4.1 : Zeolit destek malzemeleri ve indirgenmiş katalizörlerin yapısal özellikleri.

	Demir yüklenmeden önce		Demir yükleme ve indirgemen sonra		
	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Spesifik gözenek hacmi (cm ³ /g)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Spesifik gözenek hacmi (cm ³ /g)	Fe içeriği %Ağ.
ZSM-5 (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =280)	396	0,20	338	0,17	12,30
Zeolit β (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =38)	588	0,30	421	0,22	12,96
Zeolit Y (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =5,2)	635	0,33	478	0,26	11,51

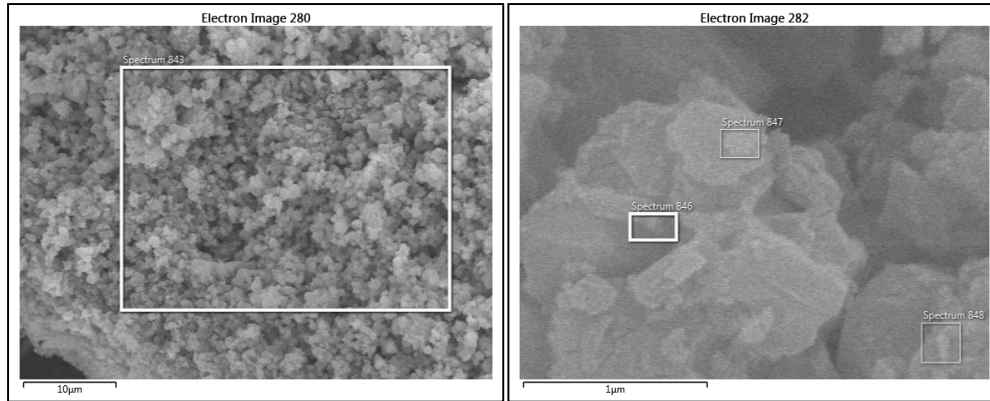
Zeolit destekli katalizörlerin morfolojik özellikleri SEM fotoğrafları ve EDX analizleri ile incelenmiştir (Şekil 4.9 - Şekil 4.11 ve Çizelge 4.2). Şekil 4.9’da görüldüğü gibi, ZSM-5 destekli demir katalizör düzgün bir morfoloji sergilemektedir. Birbirinden ayrı küçük küçük kristallerden oluşmuş aşınmış sünger görüntüsü vermektedir. SEM fotoğraflarında görülen parlak kısımlar destek malzemesi üzerinde biriken demir topakları olarak yorumlanmıştır. Bunu kanıtlamak için hem tüm yüzeyde hem de parlak kısımlar üzerinde EDX analizi yapılmıştır (Çizelge 4.2). Fe/ZSM-5 katalizöründe parlak kısımların demir içerikleri %51,8 olarak bulunurken tüm yüzeyin ortalama demir içeriği %8,1 olarak bulunmuştur. Katalizörün indirgenmesinden sonra ZSM-5’in dış yüzeylerinde demir öbeklerin olduğu EDX analizi ile kanıtlanmıştır.



Şekil 4.9 : Fe/ZSM-5 katalizörünün SEM-EDX fotoğrafı.



Şekil 4.10 : Fe/Zβ katalizörünün SEM-EDX fotoğrafı.



Şekil 4.11 : Fe/ZY katalizörünün SEM-EDX fotoğrafı.

Çizelge 4.2 : Fe/ZSM-5, Fe/Z β ve Fe/ZY katalizörlerinin EDX verileri.

Genel görünüşün EDX analizi, %Ağ.					
İndirgenmiş Katalizörler	Si	O	Fe	Al	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol/mol)
Fe/ZSM-5	46,9	45,0	8,1	*im	-
Fe/Z β	35,7	44,5	18,1	1,7	40,5
Fe/ ZY	32,1	42,8	14,8	10,3	6,0

Demir öbeklerin EDX analizi, %Ağ.					
İndirgenmiş Katalizörler	Si	O	Fe	Al	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol/mol)
Fe/ZSM-5	27,1	21,1	51,8	*im	-
Fe/Z β	39,4	51,5	6,5	2,5	30,4
Fe/ ZY	28,9	55,9	6,9	8,4	6,6

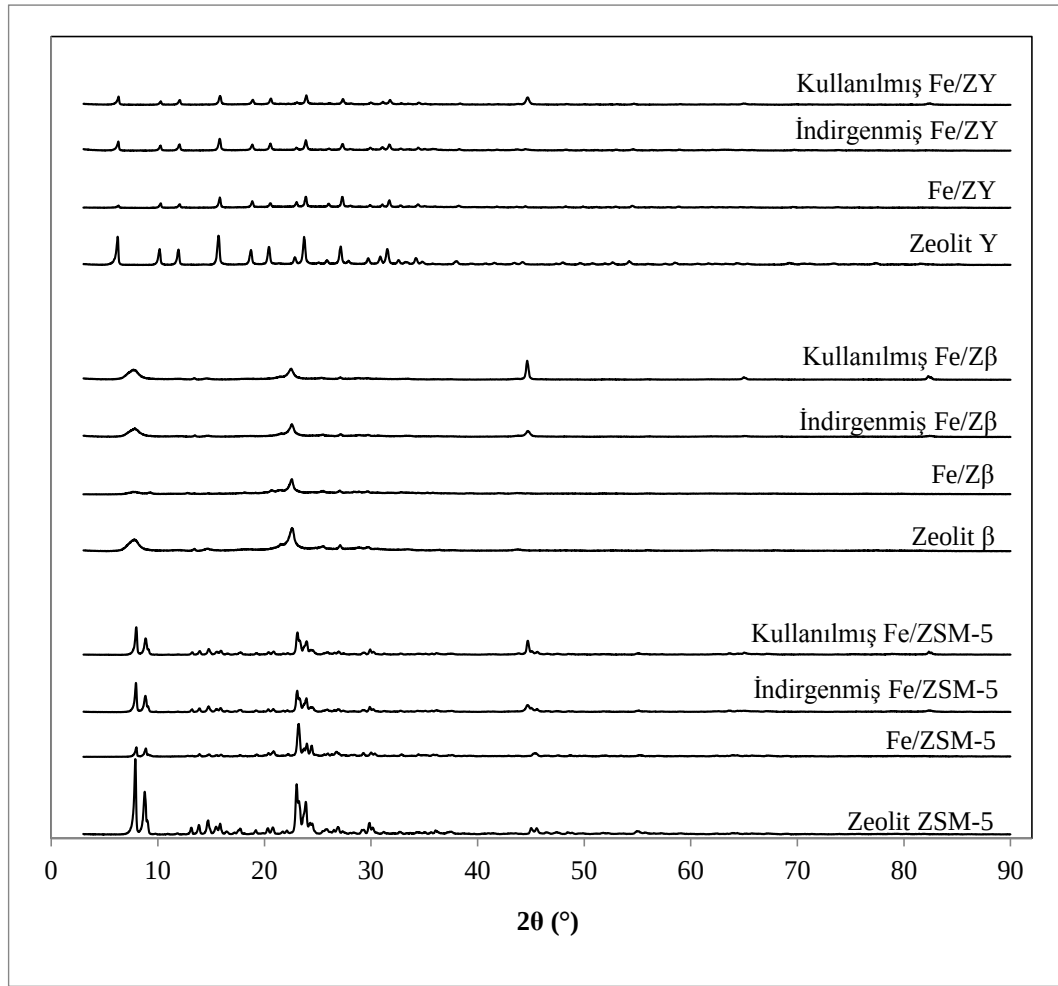
*im: iz miktarda

Zeolit β destekli demir katalizör ise kristal boyutu 0,25-1 mikron olan hemen hemen yuvarlak top şeklinde bir morfoloji göstermektedir (Şekil 4.10). Fe/Z β üzerinde yapılan genel EDX analizi ile zeolit betanın orijinal silika alümina oranına (SiO₂/Al₂O₃=38) çok yakın bir değer (SiO₂/Al₂O₃=40,5) elde edilmiştir. Demir birikimlerinin göstergesi olan parlak öbekler Fe/Z β katalizörü üzerinde Fe/ZSM-5'e göre daha az gözlenmiştir. Fe/Z β üzerindeki parlak kısımlar üzerinde yapılan EDX analizi kütlece %6,5 demir içerdiğini göstermiştir. Bu da; demir/demir oksit partiküllerinin Zeolit β destek malzemesi üzerinde iyi dağılmış olabileceği şeklinde yorumlanmıştır. Alüminaca zengin zeolit destek malzemeleri üzerinde demir-zeolit arasındaki etkileşimin yüksek olması sebebiyle ZSM-5'e kıyasla Zeolit β ve Zeolit Y üzerinde daha küçük boyutlu metal partiküllerin dağılımı söz konusu olabilir. Çizelge 4.2'de verilen katalizörlerin atomik silisyum içerikleri demir öbeklerin varlığının başka bir göstergesidir. Fe/ZSM-5 katalizörü için genel halde %46,9 olan atomik silisyum içeriğinin parlak kısımlarda %27,1'e keskin düşüşü, zayıf demir-zeolit etkileşiminin sonucu olarak dış yüzeyde daha büyük demir öbeklerinin oluşumunun bir göstergesidir. Diğer yandan, Zeolit β üzerindeki alüminyum merkezler ile demirin

kuvvetli etkileşiminin demir öbeklerinin oluşumunu kısıtladığına ve zeolit yüzey üzerinde fark edilmelerini güçleştirdiğine inanılmaktadır.

Şekil 4.11’de görüldüğü gibi Fe/ZY katalizörü, Fe/ZSM-5 katalizörü ile benzer bir morfolojiye sahiptir. Mikron altı kristaller içeren yıpranmış sünger görünümündedir. Silika alümina oranı 5,2 olan, alüminyumca en zengin zeolit destek malzemesi Zeolit Y ile üzerindeki demir partiküllerinin alüminyumca daha fakir zeolitlere göre en yüksek etkileşime sahip olduğu düşünülmektedir. Beklendiği gibi, demirin yüzeyde çok güzel dağılarak alüminyum merkezlere tutunduğu ve bu dağılımın bir göstergesi olarak herhangi bir parlak öbeğin oluşmadığı SEM fotoğraflarında görülmektedir. Genel yüzeyin EDX analizi yüzeyde demir varlığını göstermiştir ancak ZSM-5’te olduğu gibi net parlak öbekler şeklinde görülememiştir. Bu nedenle zeolitler üzerinde oluşacak FeO_x öbeklerinin büyüklüğünün zeolit yapısı özellikleri ile yakından ilgili olduğu söylenebilir. Van Ness tarafından yapılan çalışmaya göre; zeolitlerin gözenekleri içinde zeolitlerin gözenek genişliklerine bağlı olarak ve demir-oksijen arasındaki bağın esnek olması sebebiyle değişik demir kompleksleri oluşabilmektedir [92]. Zeolit gözeneklerinde demir kompleks oluşumunun, farklı demir bileşik kompozisyonları arasındaki yapı-fonksiyon ilişkisini belirlediği düşünülmektedir.

Zeolit yapısında bulunan alüminyum merkezler ile demir partiküllerinin artan etkileşimi, aktiviteyi belirleyen bir diğer etken olarak değerlendirilmektedir. Bu nedenle, Van Ness’in de çalışmasında belirttiği gibi, katalitik olarak aktif katalizörlerin elde edilmesi için hem gözenek genişliği ve hem de Si/Al oranının, aktif FeO_x öbeklerinin bileşimini belirlediğine inanılmaktadır [92].

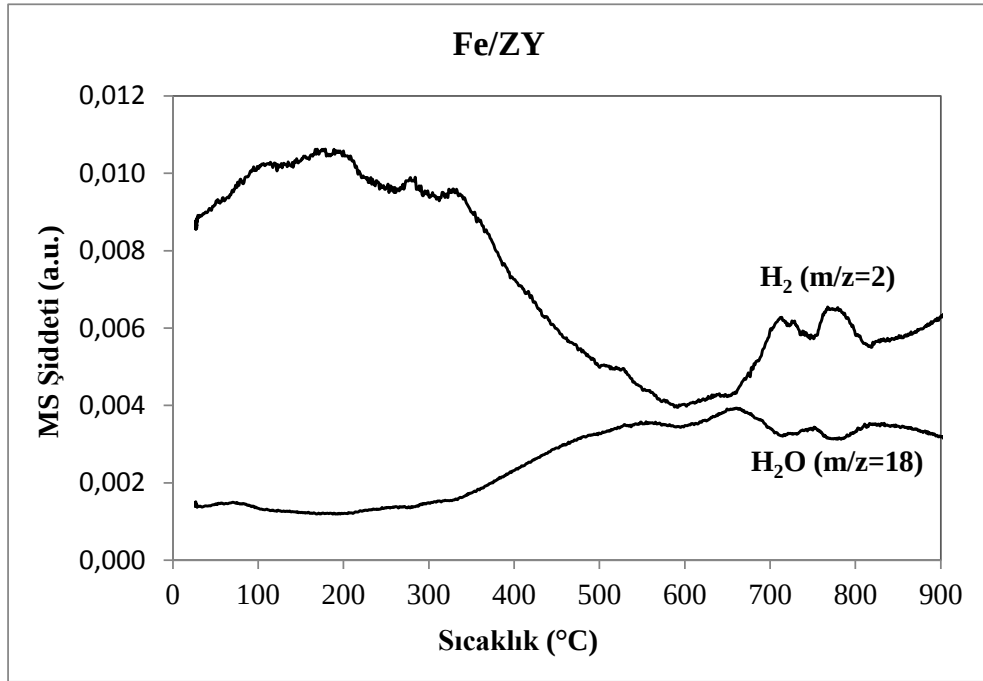


Şekil 4.12 : Zeolitler, taze, indirgenmiş ve kullanılmış (700 ve 800 °C’da %0-30

H₂ atmosferinde NH₃ bozunma testlerinde) katalizörlerin XRD desenleri.

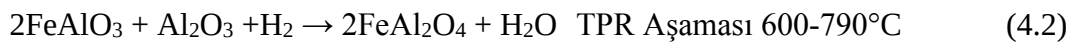
Şekil 4.12, destek malzemelerinin, zeolit destekli demir katalizörlerin ve katalizörlerin amonyak giderimi testlerinde kullanılmadan önce ve sonraki XRD profillerini göstermektedir. Şekil 4.12’de görüldüğü gibi zeolitlerin karakteristik kırınım piklerinin şiddeti demir yüklenmesinden sonra belirgin bir şekilde azalmıştır. Örneğin; ZSM-5’in kristalinitesi indirgemedi önce %100 iken indirgendikten sonra %43’e düşmüştür. Reaksiyondan sonra ise bu oran %41’e gerilemiştir. Görülen kristalinite azalışının sebepleri; zeolitlerin gözenek girişlerinde bulunan demir bileşenleri ve bunların indirgenme veya reaksiyondan sonra tekrar dağılımı olabilir. Benzer olarak Fe/Zβ katalizörünün sentezlenmiş hali, indirgenmiş ve kullanılmış hallerinin kristalinite değerleri sırasıyla; %100, %54 ve %48 olarak hesaplanmıştır. Fe/ZY’nin ise %100, %39 ve %33’tür. Katalizör üzerinde yapılan muamelelerle oluşan kristalinite kaybı Fe/ZY’de en belirgin şekilde gözükürken, Fe/Zβ’da en az görülmüştür.

Kalsine ve indirgenmiş Fe/ZSM-5 ve Fe/Z β katalizörleri üzerinde (110), (200) ve (211) düzlemlerindeki (JCPDS no. 01-071-4409) polikristalin α -demir (bcc) fazları için 43,5°, 64° ve 83° 2 θ değerlerinde pikler gözlenmiştir. Diğer yandan Fe/ZY katalizörünün kalsine ve indirgenmiş halinde polikristalin α -demir (bcc) fazına rastlanmamıştır. Bunun sebebinin Zeolit Y üzerindeki alüminyum merkezler ile demirin güçlü etkileşimi olabileceği değerlendirilmiştir. Misi ve diğ. [93] çalışmalarında bahsettiği gibi bu etkileşim, FeO fazının daha stabil olmasını sağlayarak FeO'nun metalik demire dönüşümünü de engellemiş olabilir. Bu bulgu tez çalışmaları kapsamında yapılan TPR çalışmaları ile de desteklenmiştir Fe/ZY katalizörünün TPR eğrisi Şekil 4.13'te görülmektedir.



Şekil 4.13 : Fe/ZY katalizörünün TPR eğrisi.

V.B. Kazansky ve diğ. [94] tarafından yapılan çalışmada, zeolitlerin yüksek sıcaklıklara maruz kaldıkları muameleler sonucunda dehidroksilasyonun gerçekleştiği ifade edilmektedir. Hidrojen formundaki zeolitlerin dehidroksilasyonu ile zeolitin yapısındaki alüminyum atomları kısmen yapı dışına çıkmaktadırlar. Zeolit yapı üzerinde stabilize olmuş demir oksitin metalik demire indirgenmesi için, demir oksitler ile yapı dışı alüminyum bileşenleri (Al(OH)²⁺, Al(OH)₂⁺, AlO⁺, AlOOH vb.) arasında demir alüminat benzeri (FeAl₂O₄)-öbeklerin oluşumunu içeren aşağıdaki reaksiyonların gerçekleştiği düşünülmektedir [95]:



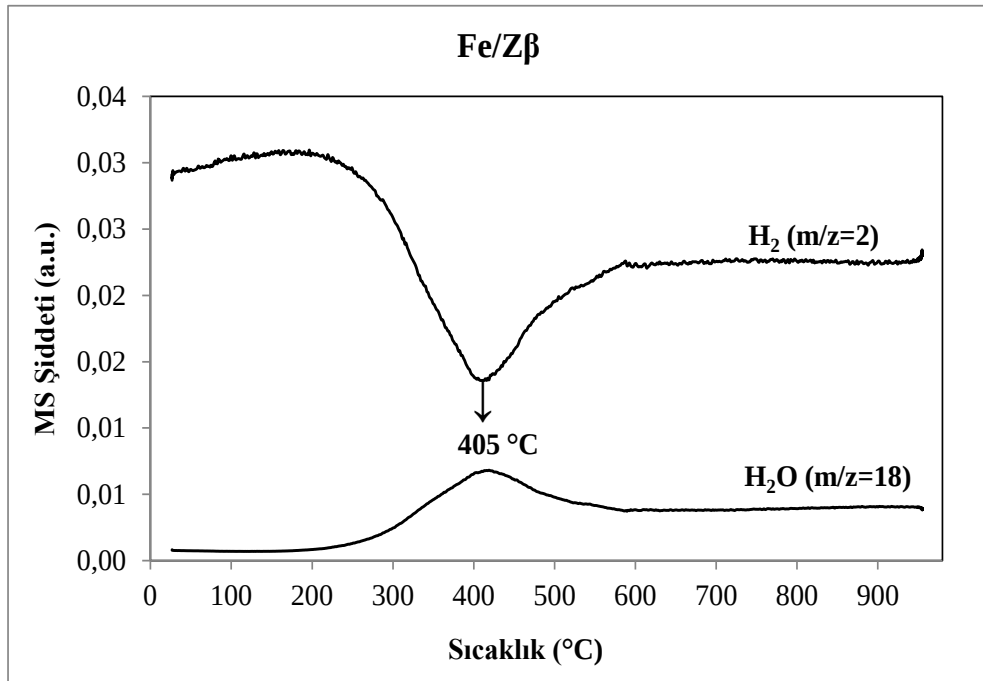


Demir alüminat öbeklerin varlığı daha önceki çalışmalarda Fe-Al₂O₃ ve Fe₃O₄-Al₂O₃ sistemleri üzerinde yapılan XPS (X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi) çalışmaları ile gösterilmiştir [93-94, 96]. Bu öbeklerin kısmi olarak indirgenmesiyle oluşan α-demir (bcc) fazı ile amonyağın yüksek sıcaklıklarda (~800°C) bozunması gerçekleşmiş olabilir. Bu indirgenme reaksiyonları esnasında hidrojenin tükenmesi ve su buharı oluşumu görülmüştür. α-demir fazın kristal büyüklüğü Scherrer Eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. 800 °C'daki reaksiyondan sonra Fe/Zβ, Fe/ZSM-5 ve Fe/ZY katalizörlerinin α-demir fazı kristal büyüklükleri sırasıyla 57,2 Å 52,6 Å ve 28,7 Å olarak bulunmuştur. Muhtemelen değişen alüminyum içerikleri nedeniyle oluşan zeolit yapısı ile demir partikülleri arasındaki farklı etkileşimler demir kristallerinin farklı büyüklüklere ulaşmasına sebep olmuştur. Hansgen ve diğ. [52] iddiasına göre amonyak sentezi ve bozunmasında azot kemisorpsiyon ısısı güzel bir göstergedir. Azot atomunun yüzeye bağlanma enerjisinin, NH_x bileşeninin dehidrojenerasyonunun oluşumu için yeteri kadar kuvvetli olması gerekirken, katalitik döngünün tamamlanabilmesi için birleşen azot atomlarının yüzeyden ayrılmasına yetecek kadar da zayıf olması gerekir. Yaptıkları Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory-DFT) hesaplarına göre, en stabil adsorplama merkezinin, 155 kcal/mol azot bağlanma enerjisine sahip (110) demir kristal düzleminde olduğu hesaplanmıştır. Aynı çalışmada maksimum aktivitenin, yaklaşık 134 kcal/mol azot bağlanma enerjisinde elde edilebileceği hesaplanmıştır. Bu nedenle Fe (110) yüzeyinin amonyak bozunmasında aktif olduğu değerlendirilmiştir. Bu nedenle katalizör destek malzemelerinin yapısal özelliklerinin azot bağlanma enerjilerini ve dolayısıyla zeolit destekli demir katalizörlerin aktivitelerini belirlediği düşünülebilir. Bu düşünce, Çizelge 4.3'te verilen demir kristal yüzeylerinde gözlenen deformasyonlar ile de desteklenmiştir. Çizelge 4.3'te görüldüğü gibi en aktif katalizör olan Fe/Zβ'nın (110) düzleminde kayda değer bir deformasyon oluşumu gözlenmemiş ve en stabil yüzey özelliği göstermiştir.

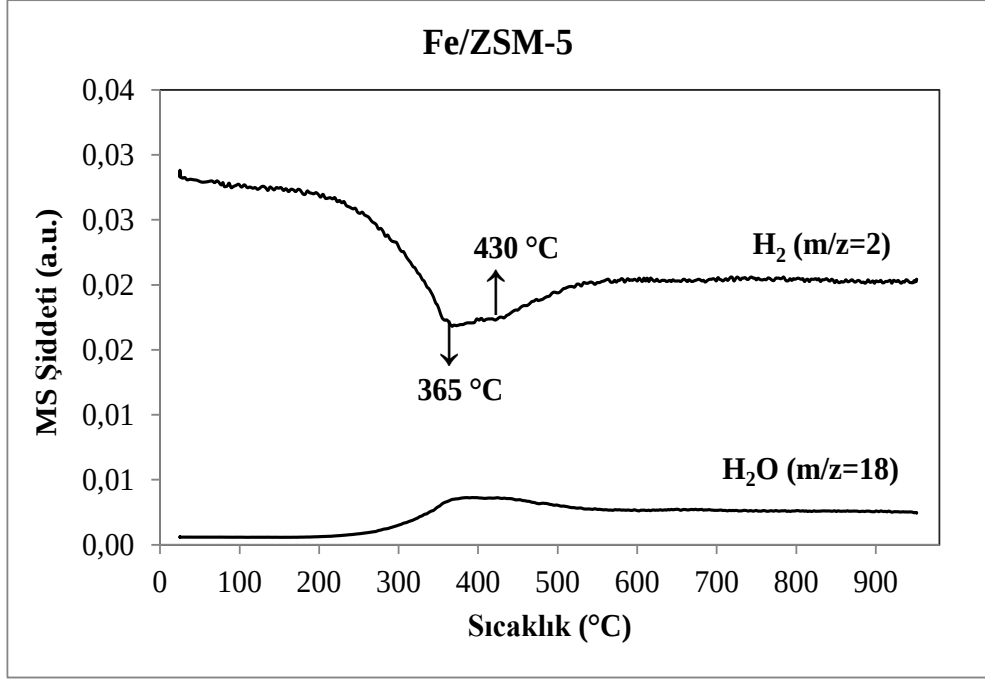
Çizelge 4.3 : Kullanılan katalizörlerin α -demir fazı kristal düzlemlerinin XRD ölçümlerinden hesaplanan şiddetleri.

Katalizör	Düzlem	Şiddet	Referans Şiddet	Relatif Şiddet	Şiddet Değişimi, %
Fe/ZSM-5	110	979	100	118,1	18,09
	200	97	11,7	11,7	Ref.
	211	227	17,8	27,4	53,82
Fe/Z β	110	1309	100	104,2	4,19
	200	147	11,7	11,7	Ref.
	211	284	17,8	22,6	26,99
Fe/ZY	110	453	100	91,4	-8,62
	200	58	11,7	11,7	Ref.
	211	89	17,8	18,0	0,86

Zeolit β ve ZSM-5 destekli demir katalizörler üzerinde yapılan Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR) çalışmaları kapsamında elde edilen grafikler Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te verilmektedir. Katalizörler TPR çalışmalarından önce kalsine edilmiştir.



Şekil 4.14 : Fe/Z β katalizörünün TPR eğrisi.



Şekil 4.15 : Fe/ZSM-5 katalizörünün TPR eğrisi.

Fe/Z β katalizörünün TPR eğrisi indirgenmenin 220°C civarında başladığını 405 °C’da pik yaptığını ve 600 °C’a yakın bir sıcaklıkta tamamlandığını göstermiştir (Şekil 4.14). 475 °C’da küçük bir omuz yaptığı tespit edilmiştir.

Fe/ZSM-5 katalizörü Fe/Z β ile benzer bir TPR profili göstermiştir. Fe/ZSM-5’te TPR pikleri sola doğru belirgin bir kayma göstermiştir. Maksimum hidrojen tüketimi 365 °C’da görülürken, 430 °C’da bir omuz görülmüştür (Şekil 4.15). Diğer yandan, Şekil 4.13’te görüldüğü gibi Fe/ZY katalizörünün TPR profili diğerlerinden tamamen farklıdır. Katalizörün indirgenmesi yaklaşık 350 °C’da başlamış ve neredeyse 800 °C’a kadar devam etmiştir. Lee ve diğ. [97] tarafından ZSM-5 destekli demir katalizör ile yapılan çalışmaya göre 450 °C civarında görülen ilk pik ZSM-5’in iyon değişim merkezlerinde bulunan Fe³⁺ iyonlarının Fe²⁺ ye indirgenmesinin yanı sıra Fe₂O₃ bileşiğinin Fe₃O₄’e indirgenmesidir. S. Yuen ve diğ. [98] ve L.J. Lobree ve diğ. [99] tarafından sırasıyla SiO₂ ve ZSM-5 destekli demir katalizörler üzerinde yapılan benzer TPR çalışmasında yüksek demir yüklemesi yapıldığı durumlarda küçük Fe₂O₃ partiküllerin oluşumu tartışılmıştır. Bu oluşan küçük Fe₂O₃ partikülleri 450 °C civarında beliren düşük sıcaklık pikinde Fe₃O₄’e indirgenirken peşi sıra daha yüksek sıcaklıklarda Fe₃O₄’ün Fe⁰’a indirgenmesi gerçekleşebilir çünkü çok küçük Fe₃O₄ partiküllerinin Fe⁰’a indirgenmesi daha zordur. Önceki çalışmalar, demir bazlı Fischer-Tropsch katalizörlerine Al₂O₃ eklenmesinin alüminyum ve demir arasındaki güçlü etkileşimden dolayı Fe₂O₃’ün Fe₃O₄’e geçişinin daha yüksek sıcaklıklarda

gerçekleşmesine sebep olduğunu göstermiştir [100-101]. Kullanılan katalizörlerin (Fe/Z β (SiO₂/Al₂O₃=38), Fe/ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃=280) ve Fe/ZY (SiO₂/Al₂O₃=5,2) genel bir TPR değerlendirmesi yapıldığında; Fe/ZSM-5'in ilk TPR piki 370 °C civarında iken artan alüminyum içeriği ile Fe/Z β 'da ilk pikin oluştuğu sıcaklık 400 °C'a yükselmiş, alüminyumca en zengin katalizör olan Fe/ZY'ye de ise 800 °C'a kadar çıktığı gözlenmiştir.

İndirgenmiş Fe/ZY katalizörünün XRD analizinde α -demir fazının görülmemesi, bu katalizör üzerinde güçlü demir-alümina etkileşimi sebebi ile Fe₂O₃'ün FeO'ya indirgenmesinin sınırlı miktarda gerçekleşmiş olabileceğini düşündürmektedir. Diğer yandan indirgenmiş Fe/Z β ve Fe/ZSM-5 katalizörlerinde gözlenen α -demir fazının oluşumunun FeO'nun zeolit yapısı ile daha az etkileşiminin sonucunda aşağıdaki reaksiyonda verildiği gibi gerçekleştiği değerlendirilmektedir:

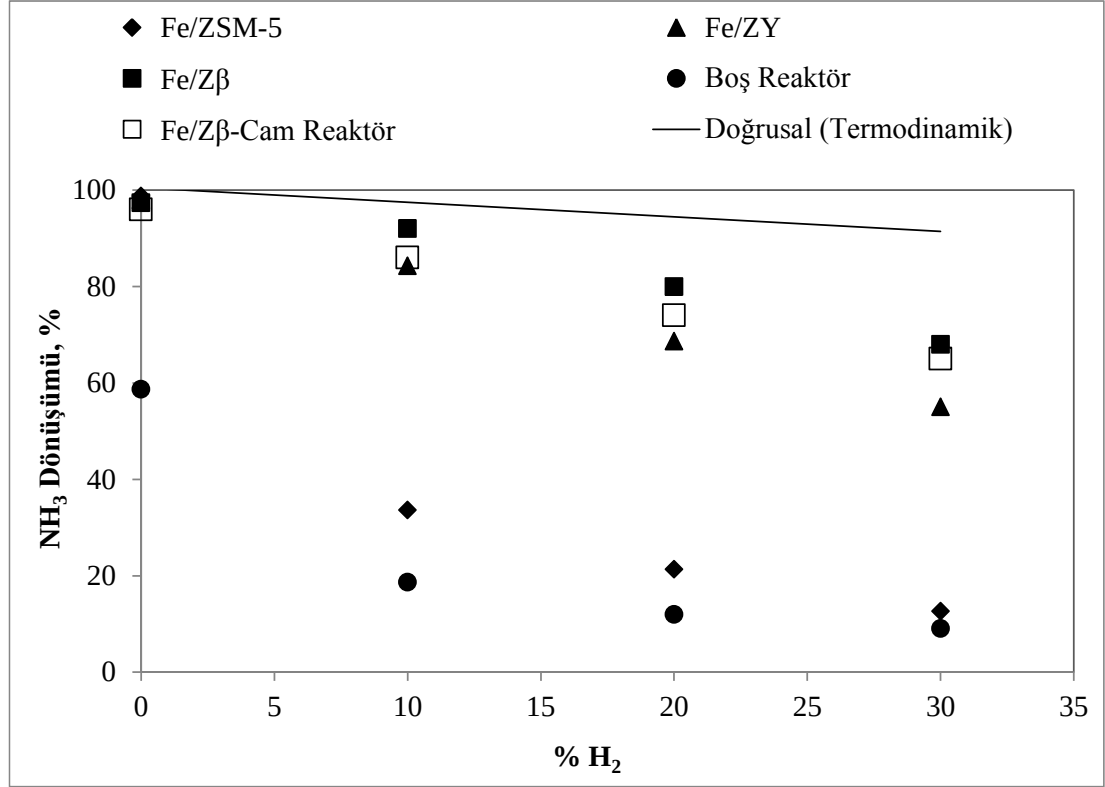


FeO'nun 575 °C'ın altındaki sıcaklıklarda termodinamik olarak stabil olmadığı, metalik demire ve Fe₃O₄'e dönüşmeye meyilli olduğu bilinmektedir [102]. Kısacası demir-zeolit katalizörlerde demirin değerliğinin Fe/Al oranı ile değişim gösterdiğine inanılmaktadır. Demir-zeolit katalizörlerin karmaşık tarafı; demir bileşenlerinin tek başına Fe²⁺ ve Fe³⁺ katyonlarından büyük öbekler halindeki demir-oksit bileşiklerine kadar heterojen bir dağılım göstermesidir [103]. Zeolit yapısının değişik merkezlerinde bulunan demirin konumu ve demirin alümina ile etkileşimi oluşan öbek büyüklüğünü ve demir bileşenlerinin indirgenmesini etkileyebilir.

Şekil 4.16 zeolit destekli demir katalizörlerin NH₃ dönüşümünde gösterdiği aktiviteye 700 °C'da giriş hidrojen konsantrasyonunun etkisini göstermektedir. Bu sıcaklıkta azot atmosferinde yapılan boş reaktör testinde amonyak dönüşümü hem termal etki hem de 310 kalite paslanmaz çelik malzemenin etkisi ile %60 olarak gerçekleşmiştir. Amonyak bozunma reaksiyonu Fe/HZ β katalizörü üzerinde 700 °C'de cam reaktör ile, değişen hidrojen konsantrasyonu (0-30%) altında tekrar edilmiştir. Paslanmaz çelik reaktör ve cam reaktör ile yapılan aktivite testleri karşılaştırıldığında paslanmaz çeliğin az da olsa katalitik etkisi ile ortalama %5'lik fazla bir amonyak dönüşümü elde edilmiştir (Şekil 4.16).

Amonyak bozunma reaksiyonu bir duvar-yüzey reaksiyonudur. Diğer yandan, azot atmosferinde bütün katalizörler üzerinde gerçekleştirilen testlerde termodinamik

denge dönüşümüne yakın, neredeyse %100 dönüşüm elde edilmiştir. Reaksiyon ortamına hidrojen eklenmesi ile bütün dönüşümler azalmıştır. Dönüşümdeki düşüş, giriş hidrojen konsantrasyonunun artmasıyla Fe/Z β ve Fe/ZY katalizörlerinde doğrusal iken Fe/ZSM-5 katalizöründe eksponansiyel olarak gözlenmiştir.

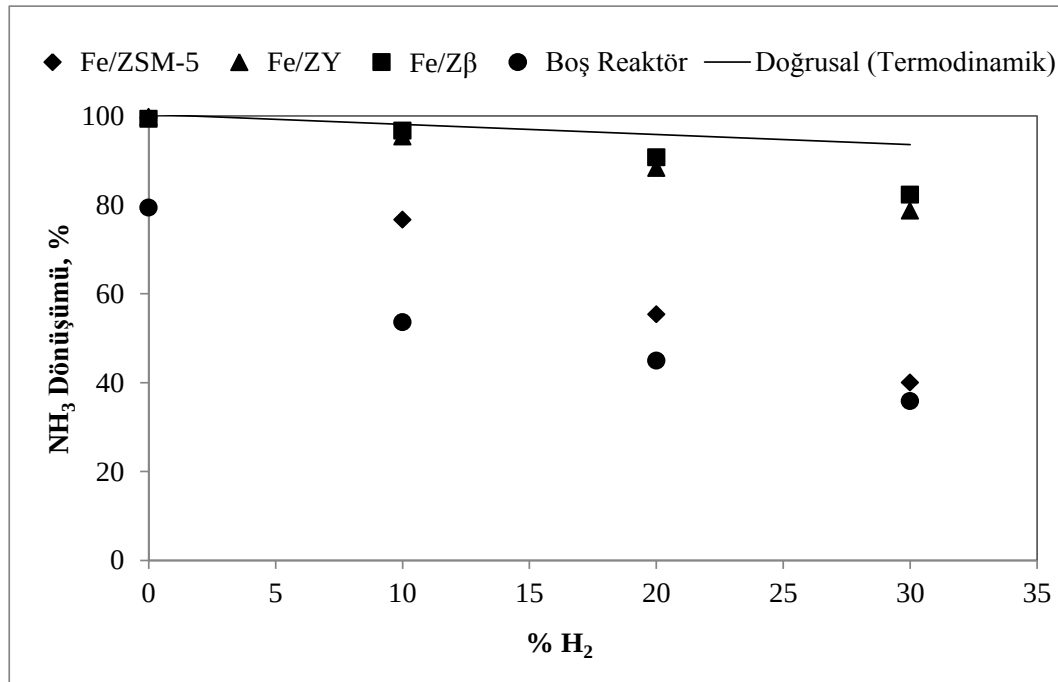


Şekil 4.16 : 700 °C'da değişen H₂ konsantrasyonlarında demir katalizörler ve boş reaktörlerle elde edilen NH₃ dönüşümleri ve termodinamik denge çizgisi.

700 °C'da NH₃ dönüşümü, Fe/Z β ve Fe/ZY katalizörleriyle her hidrojen konsantrasyonu için Fe/ZSM-5 katalizörüne kıyasla daha yüksek elde edilmiştir. Örneğin; termodinamik dengeye göre %10 H₂ atmosferinde %98 olması gereken NH₃ dönüşümleri Fe/Z β , Fe/ZY ve Fe/ZSM-5 katalizörleri için sırasıyla %92, %84 ve %34 olarak bulunmuştur. Aynı hidrojen konsantrasyonunda yapılan boş reaktör deneyinde %19 amonyak dönüşümü elde edilmiştir. Hidrojen, amonyak bozunma reaksiyonunun oluşumunu kısıtlamaktadır. Dehidrojenasyon reaksiyonlarında denge dönüşümünün hidrojen varlığında azaldığı iyi bilindiğinden, hidrojen ortamında daha düşük amonyak dönüşümü elde edilmesi beklenen bir durumdur. Diğer yandan bu seviyelerdeki düşüş sadece termodinamik denge kısıtlamaları ile açıklanamaz. Kinetik ile alakalı yarışmalı adımlar da ayrıca değerlendirilmelidir. Amonyak bozunması sırasında oluşan dehidrojenasyon reaksiyonunun aktivitesini, hem aktif merkezlere adsorplanan NH₃'ün ayrışması için, bir diğer değişle N-H bağ kırılması

için ve hem de atomik azot oluşumu için gerekli enerji bariyeri belirlemektedir. Hız belirleyici adımın N_2 oluşumundan ziyade, aktif merkezler etrafında hidrojen atomlarının konsantrasyonu yüksek olduğundan, amonyakın ayrışması olduğu değerlendirilmektedir [104]. Elverişli olmayan dehidrojenasyon şartlarında (yüksek H_2 konsantrasyonu) daha az N-H bağ kırılması gerçekleştiği için, N-N bağ oluşumundan sorumlu olan aktif merkezlerin sayısının da azaldığı düşünülmektedir.

Reaksiyon sıcaklığı $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'a çıkarıldığında, sıcaklık artışının reaksiyonun kinetik olarak hızlanmasına sebep olması sebebiyle dönüşüm değerleri termodinamik denge eğrisine yaklaşmıştır (Şekil 4.17). Bu etki, boş reaktör ile elde edilen sonuçlarda daha net olarak görülmektedir. %10 H_2 varlığında $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'da %19 olan NH_3 dönüşümü $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'da %54'e yükselmiştir. Zeolit destekli demir katalizörler üzerinde de belirgin termal etkiler sebebiyle NH_3 dönüşüm değerleri artmıştır. Örneğin; Fe/Z β katalizörü ile %10 H_2 varlığında $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'da %92 olan NH_3 dönüşümü $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'da %98'e yükselmiştir.



Şekil 4.17 : $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'da değişen H_2 konsantrasyonlarında katalizörler ve boş reaktör ile elde edilen NH_3 dönüşümleri ve termodinamik denge çizgisi.

Katalizörlerin aktivite testleri, katalizörlerin amonyak bozunma reaksiyonu üzerindeki aktivitelerinin zeolit çeşidine göre farklılık gösterdiğini göstermiştir. Zeolitlerin kendilerine özgü gözenek yapısı, Si/Al oranı ve morfolojisi gibi fizikokimyasal özelliklerinin katalizörler üzerindeki demir bileşenlerinin dağılım, boyut ve morfolojilerini ve destek malzemesi ile demir arasındaki etkileşimi önemli

ölçüde etkilediğine inanılmaktadır. Bu nedenle, değişik tipte zeolitler kullanıldığında destek malzemesinin etkisini değerlendirmek zor olmaktadır. En düşük aktivite silikası en yüksek olan Fe/ZSM-5 katalizörü üzerinde görülmüştür ve bu da SEM fotoğrafları ile de kanıtlandığı gibi zeolit yüzey üzerinde serbest demir partikül öbeklerinin oluşumuna bağlanmıştır. Katalizörler arasında en yüksek aktivite ise Fe/Z β ile elde edilmiştir. Bu ise; alümina içeriklerine bakıldığında Zeolit β 'nın ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=38$) Zeolit Y'ye göre daha iyi hidrotermal kararlılık göstermesinden kaynaklanmış olabilir. Bilindiği gibi zeolit yapısında bulunan yüksek alümina içeriği, yapının hidrotermal olarak daha az kararlı olmasına sebep olmaktadır. Zeolitlerde yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen dealüminasyon işlemi ile yapıda bulunan alüminyum kararsız hale gelir ve zeolit tetrahedral ağ yapısından ayrılır [105]. Sonuç olarak, demir oksitler ile $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, AlO^+ , AlOOH gibi yapı dışı alüminyum bileşenlerinin reaksiyonu ile demir alüminat öbekler oluşmaktadır [93-94, 96]. Bu durum, yüksek hidrotermal stabilite sayesinde yüksek aktivite elde edebilmek için demir-değişim (iron-exchange) derecesinin önemli olduğunu vurgulamaktadır. Zeolit β destekli demir katalizör üzerinde aktif demir bileşenlerine ev sahipliği yapan değişim merkezlerinin sayısı, yapı dışı alüminyum ve demir alüminat bileşenlerinin oluşumundan daha az etkilenmektedir. Bu nedenle; Fe/Z β katalizörünün en yüksek demir kristal büyüklüğüne sahip olduğu düşünülmektedir. Bu durum, XRD analizi ile teyit edilmiştir (Şekil 4.12). Bu sebeple değişen alümina içerikli katalizör destek malzemeleri ile destek malzemesi üzerine emdirilen demir bileşenleri arasındaki farklı etkileşim, katalizörlerin farklı katalitik performans göstermelerinin bir sebebi olarak görülmektedir. Kısacası; zeolit destek malzemesinin rolünün, muhtemelen aktif demir öbeklerinin iyi dağılmasını sağlamak olduğu, N-H bağ kırılmasında ise etkisi olmadığı düşünülmektedir.

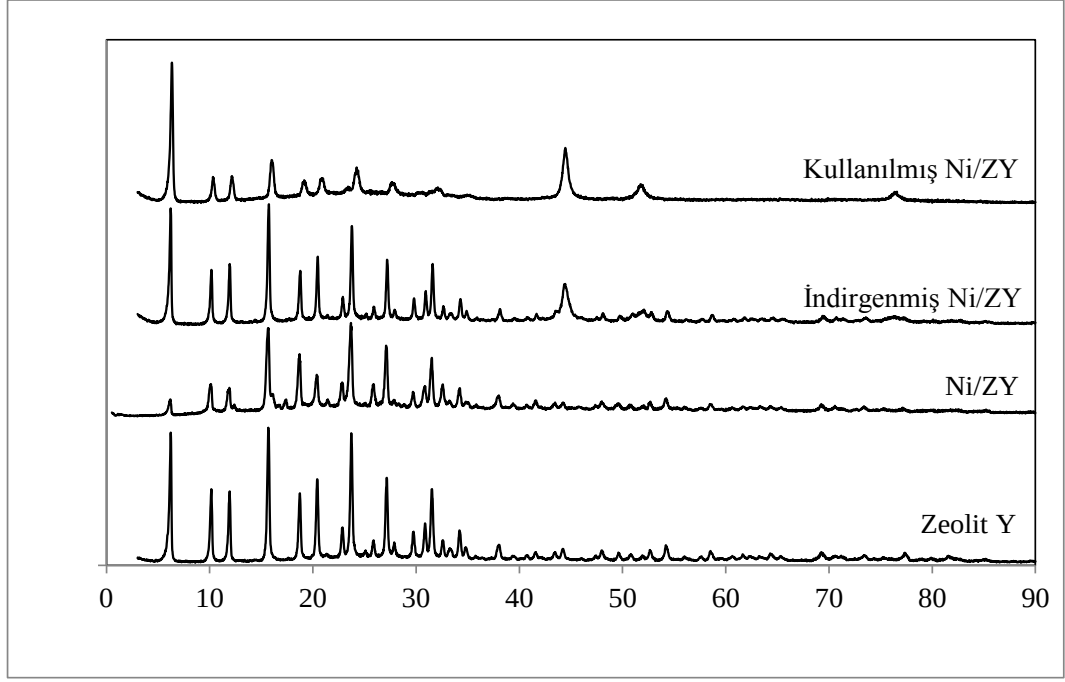
Zeolit yapılar üzerinde aktif demir iyonlarının bağlanabileceği her biri farklı düzene sahip çeşitli konumlar bulunmaktadır. Zeolit kafeslerindeki sterik engeller, oluşacak demir öbeklerin büyüklüğünü sınırlandırmaktadır. Kafeslerdeki kısıtlamalar öbek etkileşimini engellemekte ve demir öbeğin stabilitesini arttırmaktadır. Bu nedenle aktif demir bileşenleri için en iyi dağılma ortamı ve gelişmiş demir öbek etkileşimi Zeolit β üzerinde sağlanmaktadır [103].

4.2.3 Zeolit destekli nikel katalizörlerin karşılaştırılması

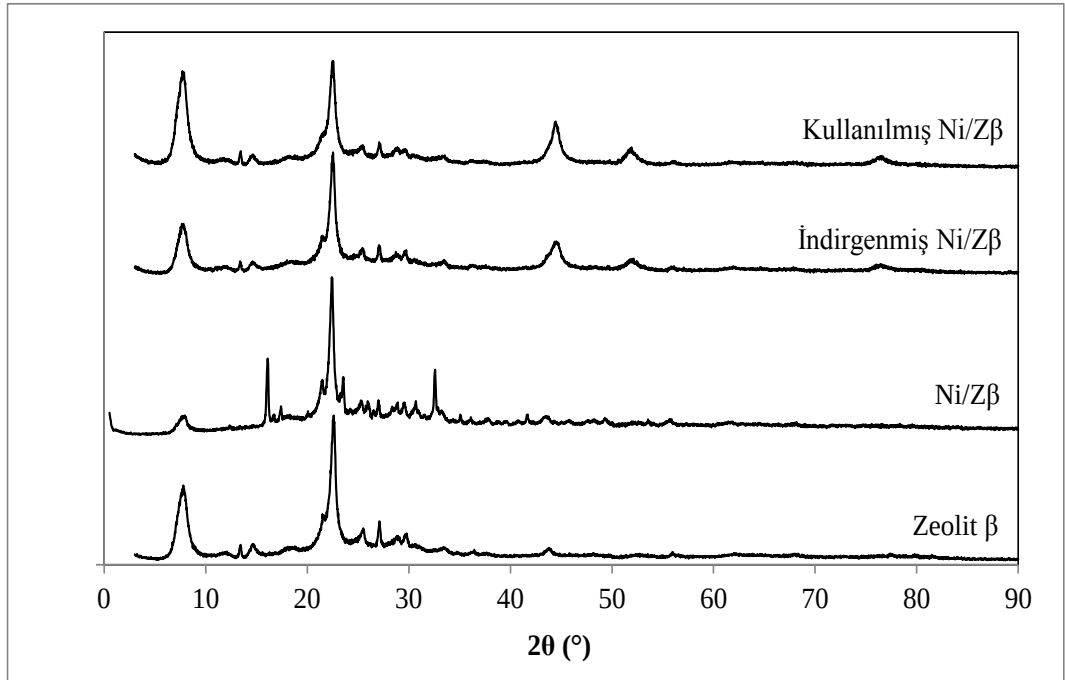
Aktif metal olarak nikelin amonyak bozunma reaksiyonundaki katalitik etkinliğini belirlemek üzere aynı zeolitler üzerine (ZSM-5, Z β ve ZY) ıslak emdirme yöntemi ile nikel yüklenmiş ve amonyak bozunma reaksiyonundaki aktiviteleri incelenmiştir. ICP analizi ile katalizörlerin nikel içerikleri ZSM-5, Zeolit β ve Zeolit Y sırasıyla %6,80 %7,22 ve %7,81 olarak bulunmuştur. Sentezlenen zeolit destekli nikel katalizörlerin aktivitelerini değerlendirebilmek amacıyla ticari bir nikel oksit katalizör de aynı şartlar altında denenmiştir. Kullanılan ticari nikel katalizörün (NiO) nikel içeriği ise aynı yöntemle %8,16 olarak bulunmuştur.

Zeolitlerin, indirgenmiş zeolit destekli nikel katalizörlerin ve reaksiyon sonrası kullanılmış formlarının XRD profilleri Şekil 4.18 - Şekil 4.20’de verilmektedir. Nikel emdirme işlemi sonrası XRD pik şiddetlerindeki azalma, nikel yüklemesi ile kristalinitenin azaldığını göstermektedir. Nikel yüklendikten sonra uygulanan kalsinasyon ve indirgeme işlemleri ile zeolit destek malzemesinin kristalinitesinde tekrar bir artış gözlemlenmiştir. Isıl işlem ile destek malzemesi olarak kullanılan zeolit kristalinitesinin arttığı Raj ve diğ. [106] tarafından da gözlemlenmiştir. Söz konusu çalışmada kalsinasyon süresinin 10 dakikadan 20 dakikaya çıkarılması ile kristalinitenin arttığı belirtilmektedir.

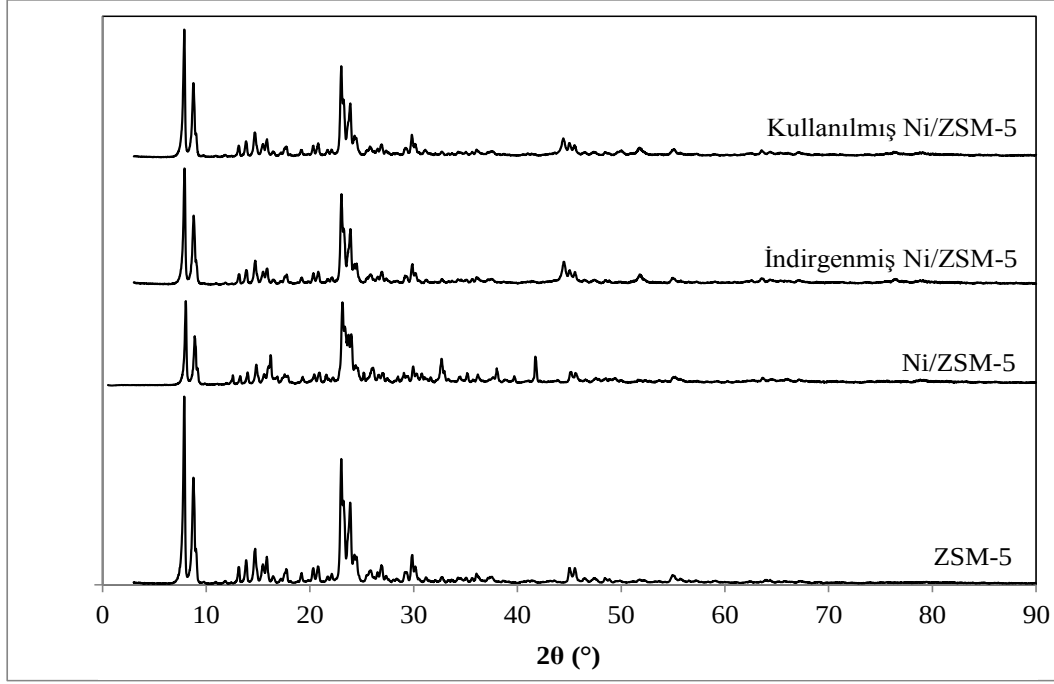
Zeolit katalizörlere uygulanan indirgeme işlemi sonrası metalik nikelin karakteristik pikleri (44, 52 ve 77 2 θ°) tespit edilmiştir. Nikel yüklü katalizörler için gözlemlenen metalik nikel pikleri, literatürde benzer çalışmalarda da rapor edilmiş olup, katalizörlerin uygulanan ısıl işlem sonrası indirgendiğini göstermektedir [107-108]. Metalik nikel pik şiddetlerinin, 700°C ve peşisıra 800°C’da farklı hidrojen konsantrasyonlarında gerçekleştirilen amonyak bozunma reaksiyonundan sonra da arttığı gözlemlenmiştir. Bu etki sadece Ni/ZSM-5 katalizörde belirgin olmayıp, bu durumun karakteristik ZSM-5 piklerinin metalik nikel pikleriyle örtüşmesinin neden olduğu düşünülmektedir (Şekil 4.20).



Şekil 4.18 : Zeolit Y, Ni/ZY katalizörünün sentezlenmiş hali, indirgenmiş ve kullanılmış (700 ve 800 °C’da %0-30 H₂ atmosferinde NH₃ bozunma testlerinde) hallerinin XRD desenleri.

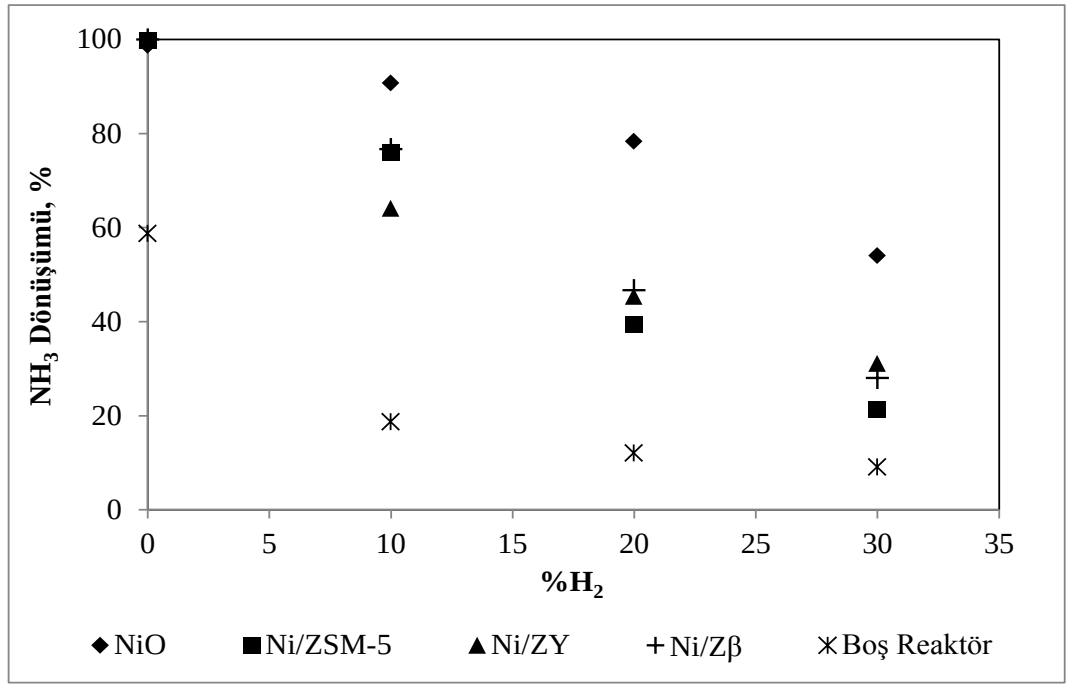


Şekil 4.19 : Zeolit β , Ni/Z β katalizörünün sentezlendiği hali, indirgenmiş ve kullanılmış (700 ve 800 °C’da %0-30 H₂ atmosferinde NH₃ bozunma testlerinde) hallerinin XRD desenleri.

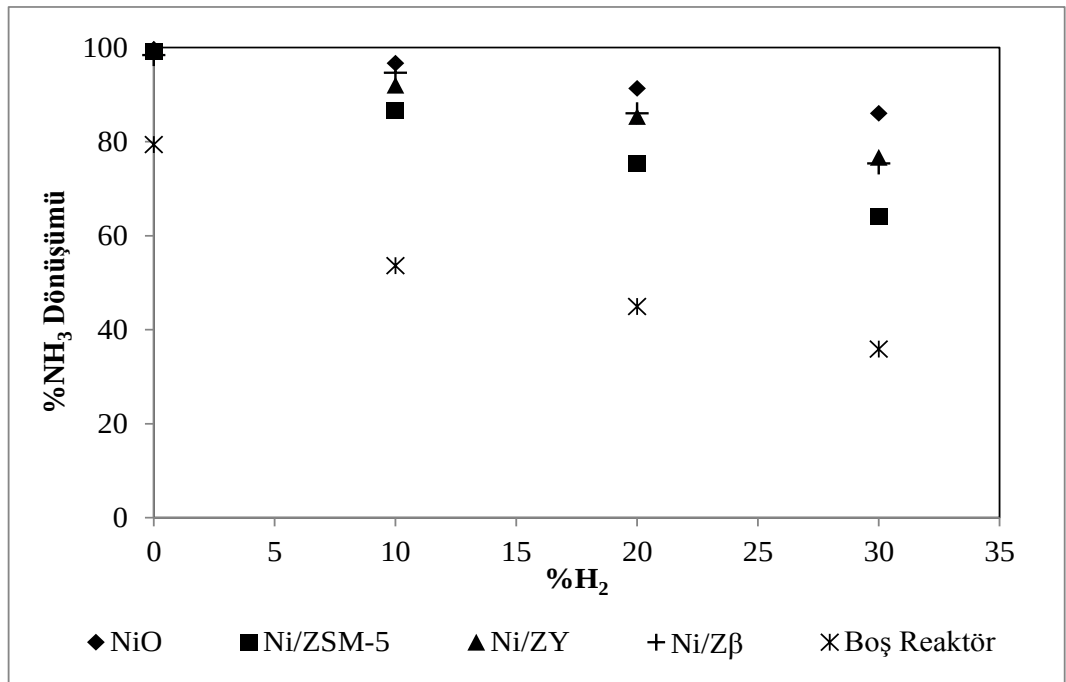


Şekil 4.20 : ZSM-5, Ni/ZSM-5 katalizörünün sentezlenmiş hali, indirgenmiş ve kullanılmış (700 ve 800 °C’da %0-30 H₂ atmosferinde NH₃ bozunma testlerinde) hallerinin XRD desenleri.

Zeolitler üzerine emdirilmiş nikel katalizörler üzerinde 700 ve 800 °C’da elde edilen amonyak bozunma dönüşümünün ortamdaki hidrojen yüzdesi ile değişimi Şekil 4.21 ve 4.22’de görülmektedir. Karşılaştırma amacıyla reaktöre katalizör yüklenmeden (boş reaktör) de reaksiyon gerçekleştirilmiş ve elde edilen amonyak dönüşüm sonuçları aynı grafik üzerinde gösterilmiştir. Şekil 4.21’de görüldüğü üzere 700 °C’da ve %30 hidrojen atmosferinde her üç zeolit katalizör için amonyak dönüşümü %20-30 arasında değişmektedir. Reaksiyon sıcaklığı 800 °C’a çıkarıldığında, sıcaklık artışının reaksiyonun kinetik olarak hızlanmasına sebep olması sebebiyle dönüşüm değerleri her katalizör için artmıştır. En düşük aktivite silikası en yüksek olan Ni/ZSM-5 katalizörü üzerinde görülmüştür. Asidik zeolit destekli nikel katalizörler (Ni/ZY ve Ni/Z β) ile denenen her üç hidrojen konsantrasyonunda birbirine yakın dönüşüm değerleri elde edilmiştir. Örneğin; %30 hidrojen varlığında Ni/ZY ve Ni/Z β ile %75 dönüşüm elde edilirken, Fe/Z β ile bu oran %82’dir.

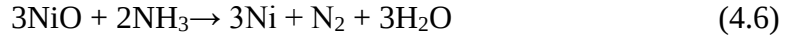


Şekil 4.21 : 700 °C'da değişen H₂ konsantrasyonlarında, nikel katalizörler ve boş reaktör ile elde edilen NH₃ dönüşümleri.



Şekil 4.22 : 800 °C'da değişen H₂ konsantrasyonlarında, nikel katalizörler ve boş reaktör ile elde edilen %NH₃ dönüşümü.

Bu çalışma nikel katalizörlerde amonyak bozunma reaksiyonu için aktif fazın metalik nikel yerine NiO olabileceğini düşündürmektedir. Torres ve diğ.'nin [44] bir çalışmasında 600 °C'nin üzerinde amonyakın aşağıda verilen reaksiyon uyarınca NiO yüzeyinde bozunduğu belirtilmektedir.

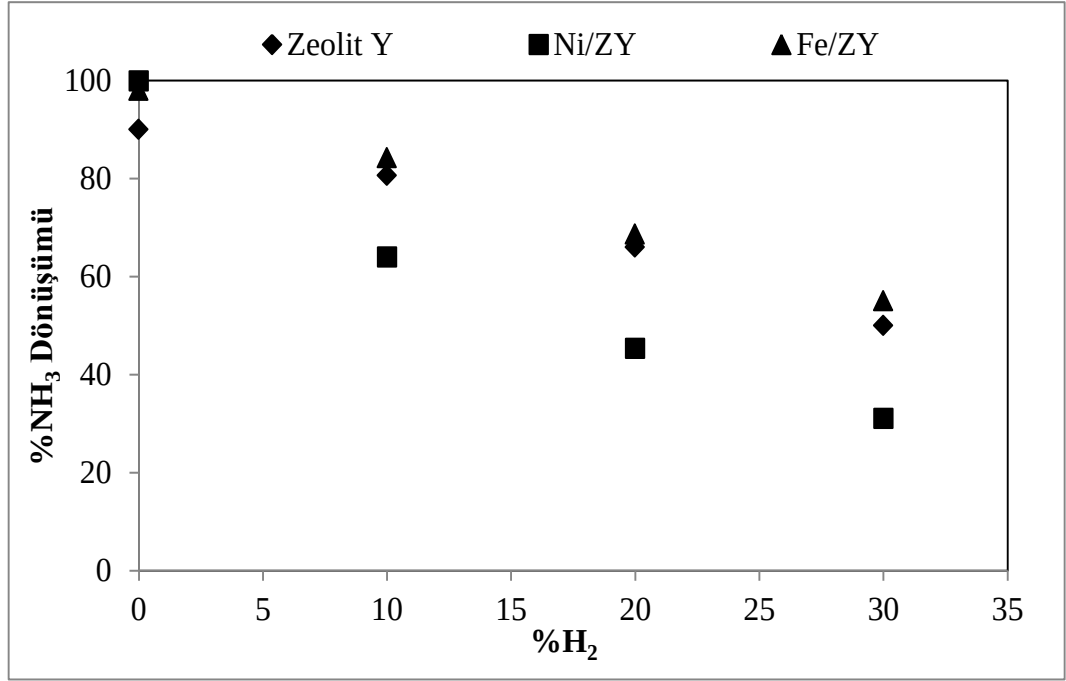


Hidrojen atmosferinde zeolit yüzeylerinde nikelin metalik formda kalması çok daha olası bir durumdur. Amonyakın NiO yüzeylerinde bozunduğu kabul edilirse hidrojen atmosferinde bu reaksiyonun metalik nikel yüzeylerinde daha az düzeyde gerçekleşeceği beklenebilir.

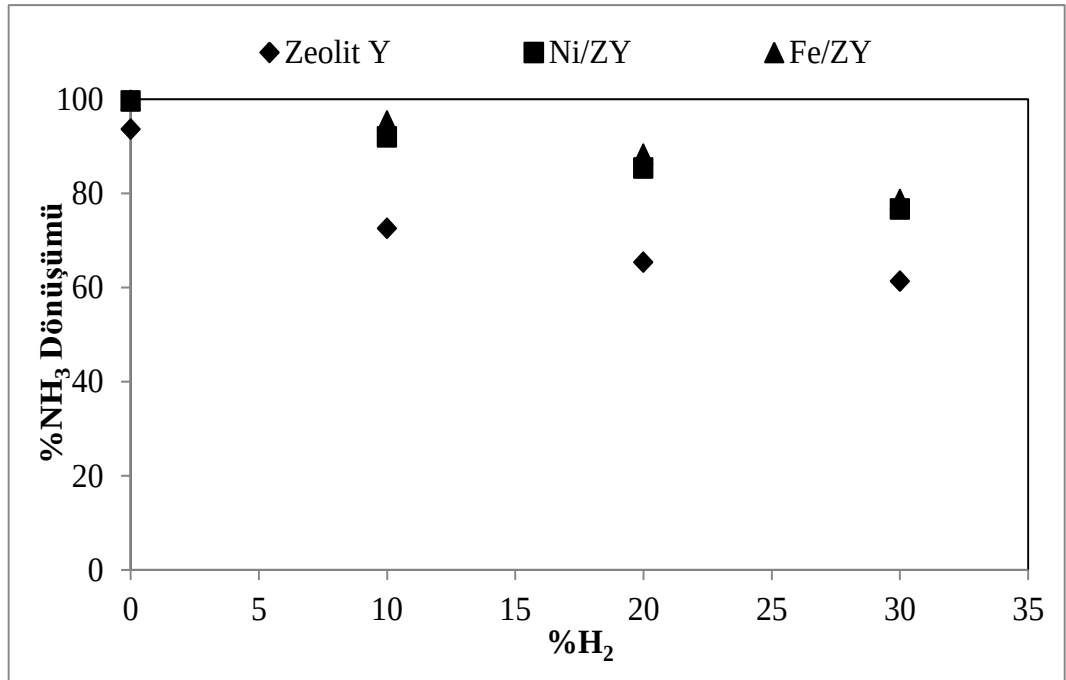
4.2.4 Zeolit destekli demir ve nikel katalizörlerin karşılaştırılması

Zeolit Y, Ni/ZY ve Fe/ZY katalizörlerinin karşılaştırılması

Nikel ve demir yüklü Zeolit Y katalizörler üzerinde 700 ve 800 °C’da amonyak bozunma dönüşümünün ortamdaki hidrojen yüzdesi ile değişimi Şekil 4.23- 4.24’te karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Katalitik etkinin daha net olduğu 700°C reaksiyon sıcaklığında %30 H₂ varlığında elde edilen dönüşüm değerleri karşılaştırıldığında, örneğin Fe/ZY için ~ %55 amonyak dönüşümü edilirken Ni/ZY ile ancak %30’a yakın bir dönüşüm elde edilebilmiştir. Dikkate değer bir şekilde Ni/ZY ile hidrojenless ortamda en yüksek aktivite elde edilirken, hidrojen varlığında Zeolit Y ve demir yüklü Zeolit Y’ye oranla yaklaşık olarak %25 daha düşük bir amonyak dönüşümü elde edilebilmiştir. Bunun sebebinin; asidik bir zeolit olan Zeolit Y’de bulunan asit merkezler (Al₂O₃) üzerine nikel bağlanması ile nikel aluminat (NiAl₂O₄) oluşumu olduğu düşünülmektedir. Ni/ZY katalizörü üzerinde asit merkezlerin ve gözeneklerin nikel aluminat ile bloke olduğuna inanılmaktadır. Nikel gibi demir de asit merkezlere bağlanarak demir aluminat (FeAl₂O₄) oluşturabilmektedir. Zeolit Y üzerinde nikel aluminat oluşumunun demir aluminat oluşumundan daha fazla gerçekleşebileceğini iddia eden çalışmalar, nikel aluminat oluşumu üzerinden gerçekleştiği düşünülen aktivite kaybı savını desteklemektedir [93]. Şekil 4.24, Zeolit Y üzerine emdirilen nikel ve demirin 800 °C’da Zeolit Y’ye göre daha yüksek amonyak dönüşümünün gerçekleşmesine olanak sağladığını göstermektedir. Örneğin %30 hidrojen varlığında Fe/ZY ve Ni/ZY ile %75-80 mertebesinde amonyak dönüşümü elde edilirken, bu değer Zeolit Y için %60 mertebesindeir. 800 °C’da her iki aktif metal yüklü katalizörde gözlemlenen aktivite artışının, metal aluminatların 790 °C’ın üzerindeki sıcaklıklarda tekrar Al₂O₃ ve aktif metal bileşenlerine ayrışması [109] yada artan reaksiyon sıcaklığı ile amonyakın termal olarak daha hızlı bozunmasından kaynaklandığı değerlendirilmektedir.



Şekil 4.23 : 700 °C'da değişen H₂ konsantrasyonlarında Zeolit Y, Ni/ZY ve Fe/ZY ile elde edilen NH₃ dönüşümleri.

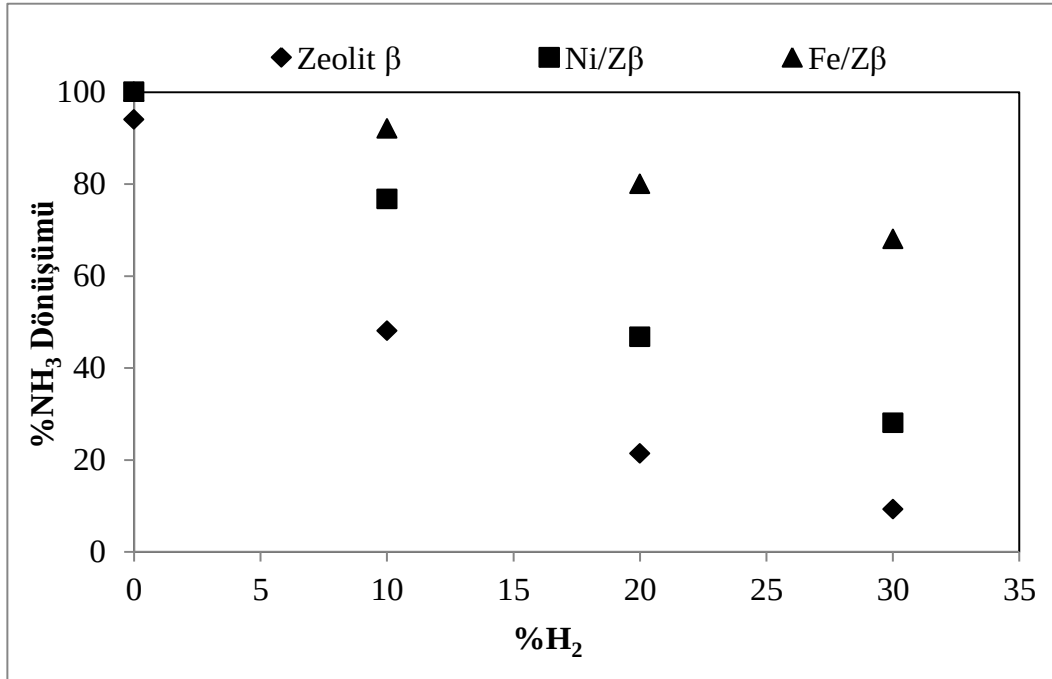


Şekil 4.24 : 800 °C'da değişen H₂ konsantrasyonlarında Zeolit Y, Ni/ZY ve Fe/ZY ile elde edilen NH₃ dönüşümleri.

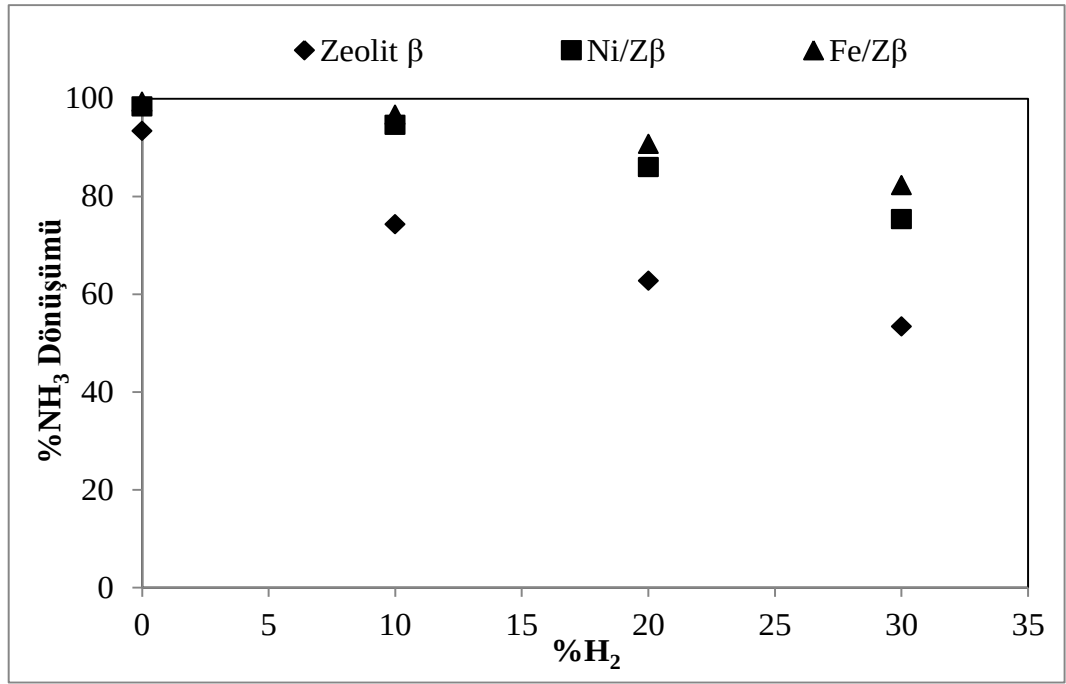
Zeolit β, Ni/Zβ ve Fe/Zβ katalizörlerinin karşılaştırılması

Nikel ve demir yüklü Zeolit β katalizörler üzerinde yapılan 700 ve 800 °C'da amonyak bozunma dönüşümünün ortamdaki hidrojen yüzdesi ile değişimi Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da verilmektedir. Y tipi zeolit ile elde edilen sonuçlara benzer şekilde,

Fe/Z β katalizörü üzerinde 700°C’da Ni/Z β katalizöre oranla daha yüksek aktiviteler elde edilmiştir. Örneğin Fe/Z β ve Ni/Z β katalizörleri ile 700°C ve %30 H₂ konsantrasyonunda sırasıyla %70 ve %30 dönüşüme ulaşılmıştır. Aynı şartlar altında ticari NiO katalizörü ile elde edilen dönüşüm ise %55’tir. Y tipi zeolit ile gerçekleştirilen çalışmadan farklı olarak, Ni/Z β ile, aktif metal içermeyen Zeolit β katalizöre göre, daha yüksek bir amonyak bozunma dönüşümü elde edilmiştir. 700°C ve %30 H₂ konsantrasyonunda Ni/Z β ve aktif metal içermeyen Zeolit β katalizörler ile sırasıyla ancak %30 ve %10 dönüşüme ulaşılabilmektedir. 800°C reaksiyon sıcaklığına çıkıldığında ise, Fe/ZY ve Ni/ZY katalizörler ile benzer şekilde, aktif metal yüklü katalizörler, aktif metal içermeyen zeolite göre daha yüksek bir aktivite göstermektedir. Örneğin 800°C ve %30 hidrojen konsantrasyonunda Fe ve Ni Zeolit β ile %75-80 civarında bir amonyak dönüşümü elde edilirken, aktif metal içermeyen Zeolit β ile ancak %50-55 civarında dönüşüm elde edilebilmiştir. Artan hidrojen konsantrasyonu ile 800°C’da metal yüklü katalizörler ile elde edilen dönüşümün, metal yüklü olmayan katalizörlere göre çok daha yavaş bir şekilde azaldığı görülmüştür.



Şekil 4.25 : 700 °C’da değişen H₂ konsantrasyonlarında Zeolit β , Ni/Z β ve Fe/Z β ile elde edilen NH₃ dönüşümleri.



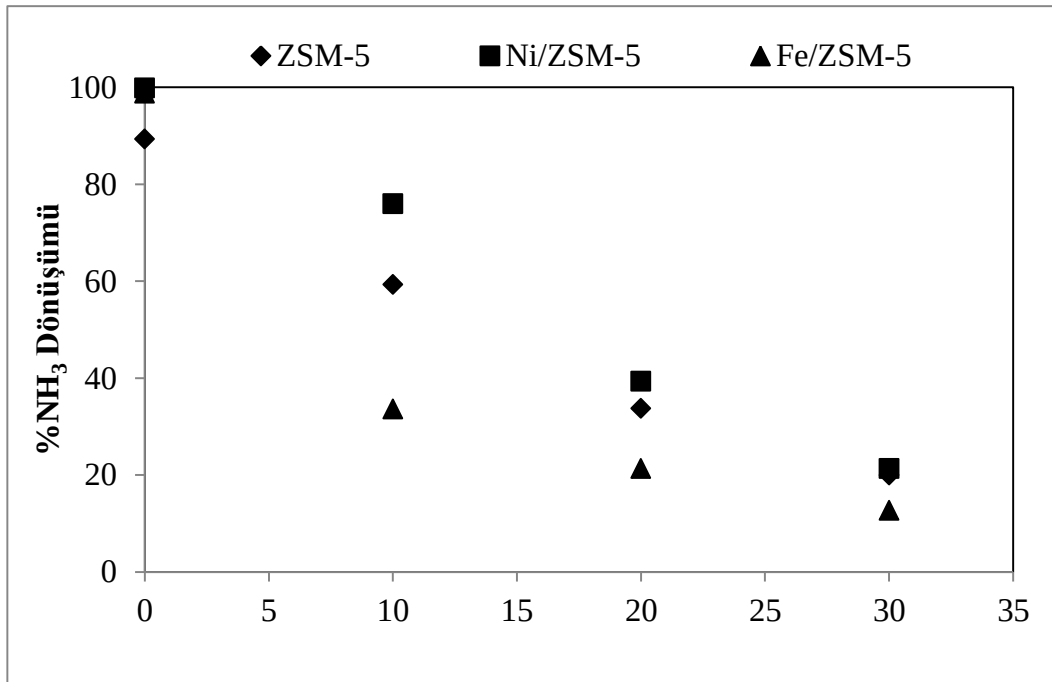
Şekil 4.26 : 800 °C’da değişen H₂ konsantrasyonlarında Zeolit β, Ni/Zβ ve Fe/Zβ ile elde edilen NH₃ dönüşümleri.

Hem Zeolit Y hem de Zeolit β’ya demir emdirilerek hazırlanan katalizörlerin 700 ve 800 °C’da daha aktif olması, söz konusu zeolit destekleri üzerinde demirin N-N bağını kırma aktivitesinin nikel göre daha iyi olduğunu göstermektedir.

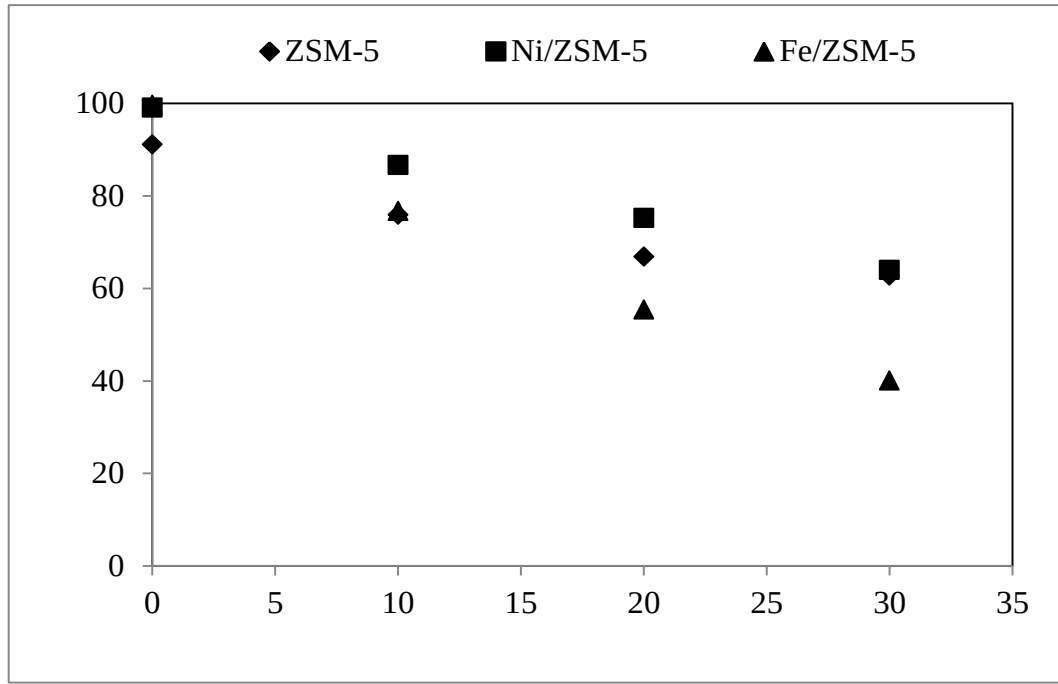
ZSM-5, Ni/ZSM-5 ve Fe/ZSM-5 katalizörlerinin karşılaştırılması

Nikel ve demir yüklü ZSM-5 katalizörler üzerinde 700 ve 800 °C’da amonyak bozunma dönüşümünün ortamdaki hidrojen yüzdesi ile değişimi Şekil 4.27 ve Şekil 4.28’de verilmektedir. ZSM-5 zeolit desteği ile elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, Zeolit Y ve Zeolit β destek yapılarının kullanıldığı katalizörlerden farklı bir şekilde, Ni/ZSM-5 ile en iyi aktivite değerlerine ulaşılmıştır. Kullanılan ZSM-5, zayıf asidik bir karaktere sahip olup ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=280$), yapısında Fe ve Ni atomlarının bağlanabilmesi için yeterli sayıda alumina bulunmamaktadır. Bu durum, 4.2.2. bölümünde verilen SEM fotoğraflarında da görülmektedir. ZSM-5 tipi zeolit üzerinde demir öbekleri yapı dışında salkım halinde belirgin iken, yüksek alüminalı Zeolit Y ve Zeolit β zeolitlerinin SEM-EDX analizlerinde demir öbeklerine rastlanılmamaktadır. Bu durum, demir atomlarının Zeolit Y ve Zeolit β üzerinde daha iyi bir dağılım gösterdiği şeklinde yorumlanmıştır. Bu nedenle 700-800°C gibi yüksek sıcaklıklarda ZSM-5 üzerindeki demir kristalleri aglomerasyona daha açık iken, alüminaca zengin zeolitlerde ise daha

stabil bir konumda bulundukları değerlendirilmektedir. Ni/ZSM-5 elde edilen yüksek amonyak dönüşümünün, yeterince asit merkez bulunmayan zeolit yapıları üzerindeki nikel atomlarının aglomerasyon eğiliminin demire göre daha az olmasından ileri geldiği düşünülmektedir. 700°C ve %30 H₂ konsantrasyonunda ise, ZSM-5 ve Ni/ZSM-5 katalizörleri ile benzer dönüşümler (~%20) elde edilirken, yukarıda açıklandığı üzere Fe/ZSM-5 ile daha düşük dönüşüm (~%10) değerine ulaşılabilmektedir. %30 H₂ konsantrasyonunda nikelden gelen ekstra bir katalitik etkinlik gözlemlenmemektedir. Demir yüklü katalizörün aktif metal içermeyen ZSM-5'e göre daha düşük aktivite göstermesinin, aglomerasyon sonucu zeolit desteğinin azalan aktif yüzey alanının bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Bölüm 4.2.2.'de ZSM-5'in en düşük yüzey alanına sahip zeolit olduğu ve demir yüklemesi ile yüzey alanının daha da azaldığı görülmektedir. 800°C'da gerçekleştirilen çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Örneğin 800 °C'da %30 hidrojen atmosferinde Zeolit Y ve β destekli nikel ve demir katalizörler ile yaklaşık %80 amonyak dönüşümü sağlanırken amonyak dönüşümü ZSM-5 destekli katalizörler ile %60 civarındadır. Bu çalışma asidik zeolitler üzerine demir yüklü katalizörlerin, nikel yüklü katalizörlere oranla hem 700°C hem de 800 °C'da hidrojen atmosferinde daha aktif olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.27 : 700 °C'da değişen H₂ konsantrasyonlarında ZSM-5, Ni/ZSM-5 ve Fe/ZSM-5 ile elde edilen NH₃ dönüşümleri.



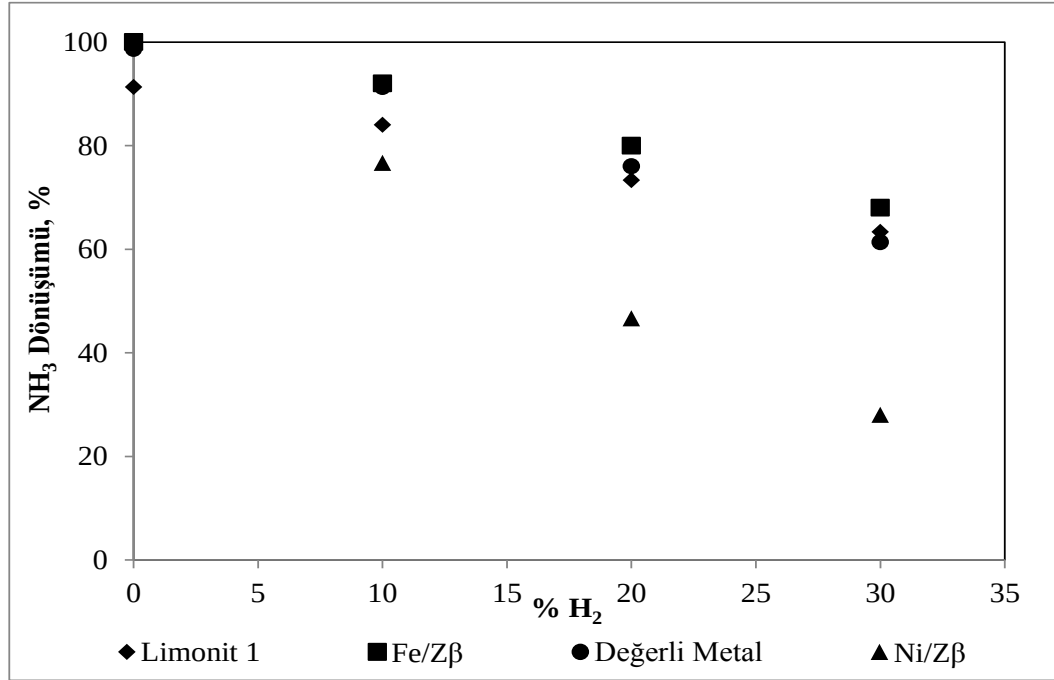
Şekil 4.28 : 800 °C’da değişen H₂ konsantrasyonlarında ZSM-5, Ni/ZSM-5 ve Fe/ZSM-5 ile elde edilen NH₃ dönüşümleri.

4.2.5 Zeolit β Destekli Fe ve Ni Katalizörlerinin Aktivitelerinin Ticari Değerli Metal ve En İyi Aktivite Gösteren Doğal Mineral ile Karşılaştırılması

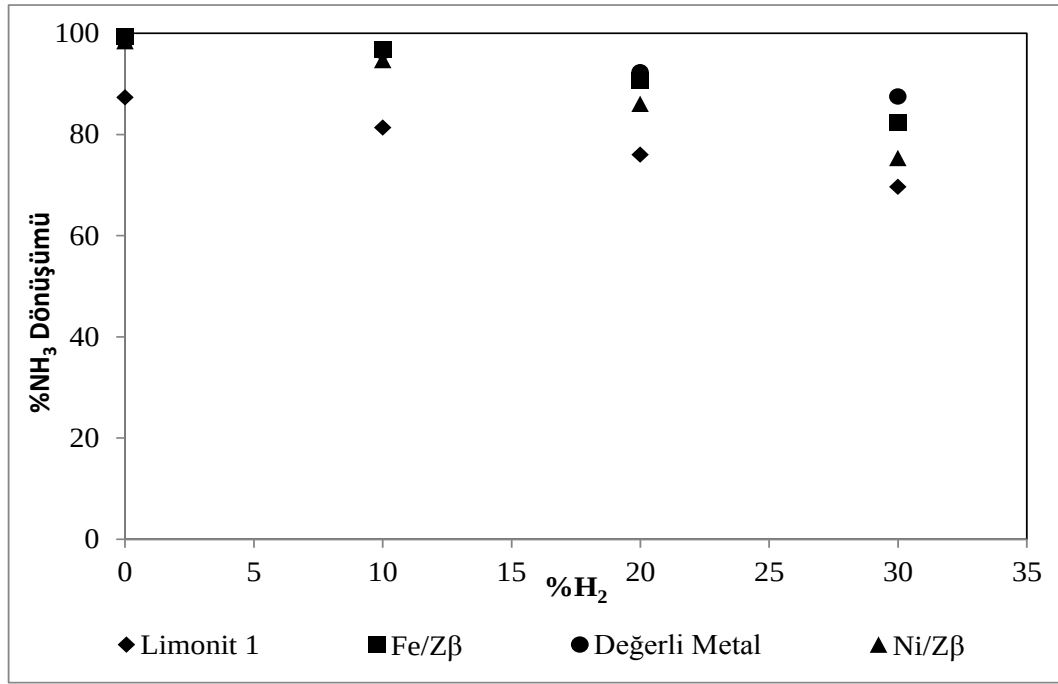
Tez çalışmaları kapsamında sentez gazı bileşenlerinin katalitik aktivite üzerindeki etkisini inceleyebilmek için önce en iyi katalizör adayının seçilmesinin gerekli olduğu değerlendirilmiştir. Bu nedenle zeolit destekli katalizörler arasında en yüksek aktiviteyi gösteren Fe/H β ile doğal mineraller arasında en yüksek aktiviteyi gösteren Limonit 1 (%45,9 Fe içerikli Malatya Limoniti) ile elde edilen sonuçlar, karşılaştırma amacıyla tekrar değerlendirilmiştir. Nikel destekli zeolit katalizörleri arasında da, en yüksek aktiviteye sahip Ni/ZY ile Ni/Z β katalizörleri benzer amonyak dönüşümüne sahip oldukları için, karşılaştırma grafiklerinde Ni/Z β tercih edilmiştir. Referans olarak Johnson Matthey (J&M) firmasından temin edilen ve alüminyum oksit üzerinde platin, paladyum ve rodyum içeren (<%1 ağırlık) değerli metal yüklü ticari bir katalizör de test edilmiş ve elde edilen sonuçlar aynı grafiklerde verilmiştir. 700 ve 800°C’da değişen H₂ konsantrasyonlarında elde edilen NH₃ dönüşümleri Şekil 4.29 ve 4.30’da verilmektedir.

Şekil 4.29’da görüldüğü üzere, 700 °C’da tüm hidrojen konsantrasyonlarında en yüksek amonyak bozunma dönüşümü Fe/Z β katalizörü ile elde edilmiştir. %30 hidrojen atmosferinde Fe/Z β için %70 dönüşüm elde edilirken değerli metal katalizör ve Limonit 1 için bu değer %60-65 arasında değişmektedir. Ortamdaki hidrojen

yüzdesi azaldıkça amonyak dönüşümü de artmakta ve inert atmosferde, limonit hariç, tüm katalizörler ile %100'e yakın dönüşümlere ulaşılabilir. Limonit cevherinde ise inert (azot) atmosferde maksimum %90 dönüşüm elde edilebilmektedir. Azot atmosferinde ve %10 H₂ konsantrasyonunda en yüksek dönüşüm değerleri Fe/Z β ve değerli metal katalizörü ile elde edilmektedir. Ancak H₂ konsantrasyonu %10'un üzerine çıktığında değerli metal katalizör üzerinde Fe/Z β 'ya oranla dönüşümde daha fazla bir azalma gözlemlenmektedir. Örneğin %10 hidrojen atmosferinde her iki katalizör üzerinde %90 amonyak dönüşümü elde edilirken %20 hidrojen atmosferinde Fe/Z β ve değerli metal üzerinde elde edilen dönüşümler sırasıyla %80'e ve %75'e düşmektedir. %30 hidrojen atmosferinde ise, Fe/Z β ve değerli metal katalizör için elde edilen dönüşüm değerleri arasındaki bu fark açılmaktadır.



Şekil 4.29 : En iyi aktivite gösteren mineral/katalizörler ile değişen H₂ konsantrasyonlarında elde edilen NH₃ dönüşümleri: 700°C.



Şekil 4.30 : En iyi aktivite gösteren mineral/katalizörler ile değişen H₂ konsantrasyonlarında elde edilen NH₃ dönüşümleri: 800°C.

800°C’da da, benzer şekilde, artan H₂ konsantrasyonu ile dönüşümler düşmekte olup, %30 H₂ konsantrasyonunda en yüksek amonyak dönüşü değerli metal katalizörü için elde edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının 700°C’den 800°C’a çıkması ile Fe/Zβ için elde edilen dönüşümler %70’den %84’e çıkarken, Ni/Zβ için ~%30’dan %75’e çıkmaktadır. Bu durum, nikel katalizörün daha yüksek reaksiyon sıcaklıklarında daha etkin bir katalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir.

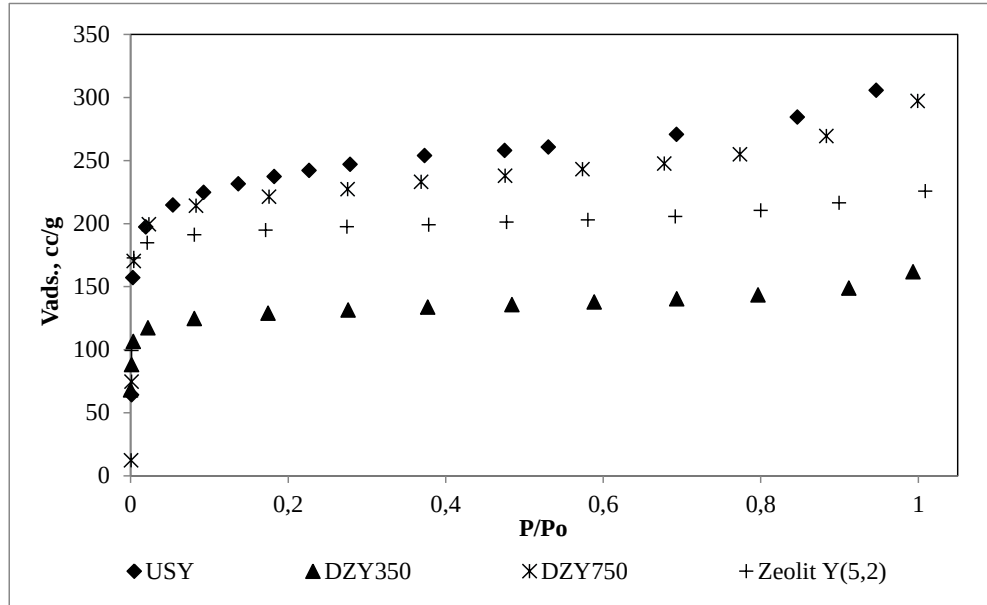
Amonyak bozunma reaksiyonunun daha ılımlı reaksiyon koşullarında gerçekleştirilmesi arzu edildiği için 700°C’da elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. Zeolit Y ve Zeolit β’nın alümina içeriklerine bakıldığında, silikaca daha zengin olan Zeolit β’nın (SiO₂/Al₂O₃=38) Zeolit Y’ye (SiO₂/Al₂O₃=5,2) göre daha iyi hidrotermal kararlılık göstermesi beklenmektedir. Zeolitlerin yüzey asiditesinin miktarının ve şiddetinin de katalitik aktiviteyi belirleyen önemli bir parametre olduğu düşünülmektedir. Zeolit desteğinin alümina içeriğine bağlı olarak demir bileşenlerinin destek yüzeyi ile etkileşimi de değişmekte ve zeolit katalizörlerin farklı katalitik performans göstermelerinin bir sebebi olarak görülmektedir. Buraya kadar gerçekleştirilen çalışmalar, zeolit destek malzemesi gibi, üzerindeki aktif metalin de katalitik aktiviteyi belirlediğini göstermektedir. Hidrojen atmosferinde ve 700°C’da demir katalizörler ile nikel katalizörlere göre daha yüksek aktivitelerin elde edilebildiği görülmüştür. Bu çalışmalar 700°C’da

amonyak bozunma reaksiyonu için en iyi aktiviteyi gösteren katalizörün Fe/Z β olduğunu göstermektedir. Bu nedenle sentez gazı bileşenlerinin katalitik aktivite üzerindeki etkisi Fe/Z β için incelenmiştir.

4.3 Zeolit Y'nin Hidrotermal Dealuminasyonu

Bölüm 4.2.2.'de üç farklı kristal yapıya ve alumina içeriğine sahip (ZSM-5, Zeolit Y ve Zeolit β) zeolit destekli demir katalizörlerin, değişen alümina içeriğine bağlı olarak zeolit yapısı ile demir arasındaki etkileşiminin de farklı olduğu değerlendirilmiştir. Bu durumun katalizörlerin farklı katalitik performans göstermelerinin bir sebebi olduğu düşünülmüştü. Söz konusu çalışmada katalizörler arasında en yüksek aktivite Fe/Z β ile elde edilmişti. Bu bölümde ise uygulanacak bir modifikasyon işlemi ile Y tipi bir zeolitin aktivitesinin arttırılabilme olanağı araştırılmıştır. Bu kapsamda Y tipi zeolitin iskelet yapısı alumina içeriği, hidrotermal bir işlem olan yüksek sıcaklıkta su buharı ile dealuminasyon tekniği ile değiştirilmiştir. Uygulanan hidrotermal dealuminasyon koşullarına bağlı olarak zeolit Y'nin daha kararlı hidrotermal formlarına ulaşılması beklenmektedir. Ayrıca dealumine zeolit yapısı ile demir partikülleri arasındaki etkileşim farklılıklarının, demir kristallerinin farklı büyüklüklere ulaşmasına yol açacağı düşünülmektedir. Dealuminasyon çalışmasında alumina içeriği en zengin zeolit olan Zeolit Y ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,2$) kullanılmıştır. Hidrotermal dealuminasyon çalışması ile $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 5,2'den büyük iki farklı dealumine Zeolit Y'nin elde edilmesi planlanmıştır. Hidrotermal dealuminasyonun derecesini, reaktördeki su buharı kısmi basıncı, hidrotermal işlem sıcaklığı ve işlem süresi belirlemektedir. Farklı alümina içeriğine sahip dealumine Zeolit Y örnekleri hazırlamak için sabit su buharı kısmi basıncında (2 litre/dak. N_2 içinde 50 gram/saat su buharı) iki farklı sıcaklık ve sürede (350°C 'da 2 saat ve 750°C 'da 4 saat) hidrotermal işlem uygulanmıştır. Dealuminasyon sonucu zeolit gözeneklerinde birikmesi muhtemel yapı dışı alüminaları uzaklaştırmak için her işlem sonrası zeolitler 0,1 N HCl çözeltisi ile yıkanmıştır. Hidrotermal dealuminasyonun etkinliğini ölçmek için kimyasal ve yapısal analizler uygulanmıştır. ICP içerik analizine göre sırasıyla $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 12,4$ (DZY-350) ve $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25,5$ (DZY-750) olan iki adet dealümine Zeolit Y (DZY) elde edilmiştir. Laboratuvar ortamında dealumine edilen iki adet örneğe ilaveten (DZY-350 ve DZY-750), USY olarak kodlandırılan ve Ultrastabil Y olarak bilinen

($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$) ticari dealumine Y örneği de çalışmalara dâhil edilmiştir. Farklı alümina içeriklerine sahip olan toplam 4 adet Y zeoliti üzerine demir emdirilerek Zeolit Y destekli demir katalizörler hazırlanmış ve NH_3 bozunma reaksiyonundaki aktiviteleri değişen H_2 konsantrasyonlarında (%0-30) ve 700 ile 800°C reaksiyon sıcaklıklarında incelenmiştir. Şekil 4.31’de, çalışma kapsamında kullanılan Zeolit Y örneklerinin azot adsorpsiyon izotermeleri verilmektedir. Azot adsorpsiyon izotermeleri kullanılarak hesaplanan BET yüzey alanı ve spesifik gözenek hacmi değerleri ise Çizelge 4.4’te verilmektedir. Bütün örnekler için elde edilen Langmuir tipi (Tip 1) izoterm eğrileri, hidrotermal işlem görmüş zeolit yapılarının ve katalizörlerinin mikrogözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte 750°C’da hidrotermal işleme maruz kalan zeolit örneğinin izoterm eğrisinin $P/P_0=0,9-1,0$ arasında kalan bölgede tekrar yükselme eğiliminde olduğu dikkati çekmektedir. Yüksek P/P_0 bölgesinde adsorbe olan N_2 hacmindeki artış, kapiler kondanzasyona sebep olan mesoporik bir yapıyı işaret etmektedir. t-plot metodu ile hesaplanan mezo yüzey alanı ve gözenek hacmi değerlerindeki artış da, hidrotermal işlem sonucu artan mesogözenek oluşumunu desteklemektedir (Çizelge 4.4).



Şekil 4.31 : Zeolit Y ve dealümine Zeolit Y örneklerinin azot adsorpsiyon izotermeleri.

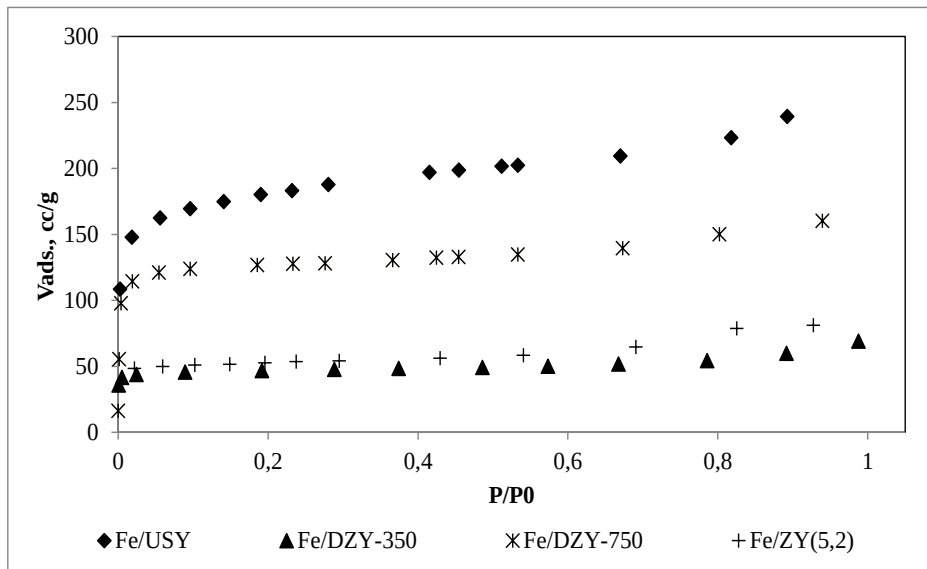
Çizelge 4.4 : Zeolit Y ve Zeolit Y destekli indirgenmiş demir katalizörlerin yapısal özellikleri.

Zeolit/ Katalizör	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	BET	t-plot	V _{mikro} (cm ³ /g)	V _{mezo} (cm ³ /g)
		S _{BET} (m ² /g)	S _{mezo} (m ² /g)		
ZY	5,2	635	78	0,273	0,057
DZY-350	12,4	370	59	0,138	0,044
DZY-750	25,5	691	137	0,265	0,099
USY	80	735	160	0,287	0,101
Fe/ZY	5,2	159	55	0,055	0,044
Fe/DZY-350	12,4	139	30	0,052	0,022
Fe/DZY-750	25,5	382	60	0,163	0,039
Fe/USY	80	556	165	0,198	0,103

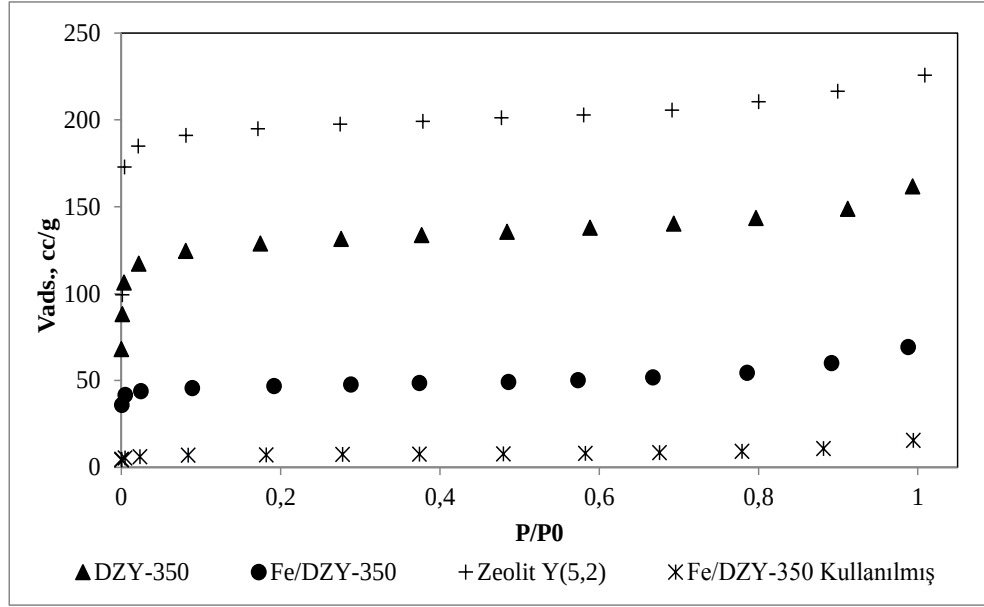
Çizelge 4.4'te verildiği üzere hidrotermal işleme maruz bırakılmayan Zeolit Y ile 750°C'da hidrotermal işleme maruz bırakıldıktan sonra ele geçen zeolitin (DZY-750) mezo yüzey alanı değeri sırasıyla 78 m²/g ve 137 m²/g'dır. Bu zeolitlerin gözenek hacmi değerleri de sırasıyla 0,057 cc/g ve 0,099 cc/g'dır. Her iki örneğin de XRD ile kristal yapıları incelenmiş ve Zeolit Y'nin %100 kristal yapıya sahip olduğu kabulü ile, 750°C'da hidrotermal işlem sonrası kristalinitenin %82'ye düştüğü hesaplanmıştır. Hidrotermal işlem sonrası mezo yüzey ve gözenek hacmindeki artış ve kristalinite kaybı, uygulanan işlemin zeolit kristal yapısını kısmen deforme ettiğini göstermektedir. Şekil 4.31'de görüldüğü üzere, gram zeolit başına gözeneklerde adsorplanan N₂ miktarı, uygulanan hidrotermal işlem sıcaklığına göre artış veya azalış gösterebilmektedir. Örneğin Zeolit Y için gram zeolit başına adsorbe olan maksimum N₂ miktarı 216 cc iken, 750°C'da uygulanan hidrotermal işlem sonucu bu değer 297 cc'e çıkmaktadır. 350°C'da hidrotermal işlem sonucu ise 161 cc'e düşmektedir. Ticari olarak tedarik edilen dealumine edilmiş USY için de Zeolit Y'ye oranla daha yüksek bir değer (305 cc) elde edilmiştir. 350°C'da hidrotermal işlem sonucu gram zeolit başına adsorbe olan N₂ miktarında gözlemlenen düşüşe paralel olarak DZY-350'nin mezo yüzey alanı ve gözenek hacmi değerlerinde de (59 m²/g, 0,044 cc/g) , Zeolit Y'ye oranla, bir azalma dikkati çekmektedir. 350°C'da

hidrotermal işlem, en yüksek kristalinite kaybına da yol açmaktadır. Zeolit Y'nin %100 kristal yapıya sahip olduğu kabulü ile 350°C'da hidrotermal işlem sonrası kristalinitenin %32'e düştüğü hesaplanmıştır. Özetle, uygulanan hidrotermal işlemin sıcaklığı, zeolitın yapısal özelliklerini belirlemektedir. 750°C yüksek bir sıcaklık olmasına karşın, Zeolit Y'nin toplam yüzey alanı ile mesogözenek oluşumunu arttırmaktadır. Buna karşın 350°C gibi düşük bir sıcaklıkta ise zeolitın yüzey alanı ve mezogözenek oluşumları azalmaktadır. Kristalinite de ciddi bir kayıp gözlemlenmektedir. Zeolit, kristal yapısını önemli derecede kaybederek amorf bir yapıya dönüşmektedir. Su buharı yoğunluğunun, artan hidrotermal işlem sıcaklığı ile azaldığı bilinmektedir. 350 °C ve 1 atm basınçta su buharının yoğunluğu 0,35 kg/m³ iken, 750 °C'da bu değer 0,21 kg/m³'tür. Bu durum, aynı kütleli debide su buharı beslenen reaktörde 350°C'da su buharının kısmi basıncının daha yüksek olacağını göstermektedir. Beyerlein ve diğ. [110] tarafından önerilen dealuminasyon mekanizmasına göre birinci adımda zeolitın tetrahedral iskelet yapısında yer alan alüminyum atomları, su buharı ile yüksek sıcaklıkta reaksiyona girerek Al(OH)₃ formunda yapı dışına çıkmaktadır. İkinci adımda ise, alüminyum atomlarının bıraktığı boşluklar, kristal yapının çöken kısımlarından göç eden silikon atomları tarafından doldurulmaktadır. Scherzer ve diğ.'ne [111] göre Zeolit Y'nin çöken sodalit kafesleri, tetrahedral boşlukları doldurmak üzere göç eden silikon atomlarının kaynağını teşkil etmektedir. Silikon atomlarının göç etmesiyle çöken sodalit kafeslerinin bulunduğu bölgede de mezogözenekli bir yapı oluşmaktadır. N. Salman ve diğ.'ne [77] göre zeolitik yapı, hidrotermal işlem sıcaklığı azaldıkça dealuminasyondan çok çözünmeye benzer bir yapısal bozunmaya maruz kalmaktadır. Literatürdeki çalışmaların sonuçları ışığında bir değerlendirme yapıldığında, 350°C'da gerçekleştirilen hidrotermal işlem sonucu tetrahedral konumdaki alüminyum atomlarının yapı dışına çıktığı, ancak bıraktığı yapısal boşlukların silikon atomları tarafından aynı hızla doldurulamadığı değerlendirilmektedir. Bu nedenle de yapının amorfleştiği ve kristal kafes yapısından gelen gözenekliliği önemli ölçüde kaybettiği düşünülmektedir. Hidrotermal işlem sonrası demir emdirilen tüm katalizörlerin N₂ adsorpsiyon izotermi Şekil 4.32.'de verilmektedir. Zeolit destekleri üzerine demir emdirdirme işlemi sonrasında tüm örneklerin gramı başına adsorbe olan maksimum N₂ miktarlarında düşüşler gözlemlenmiştir. Örneğin, Zeolit Y'nin gramı başına 225 cc N₂ adsorplanırken, %10 demir yüklemesi sonrası bu değer 81 cc'ye düştüğü görülmüştür. Şekil 4.31'de

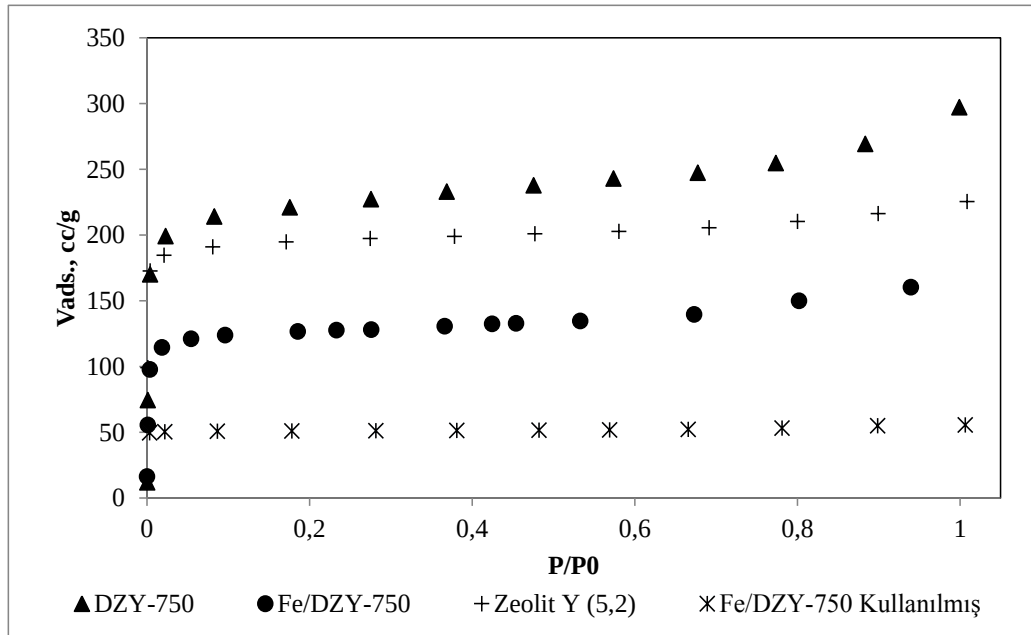
görüldüğü üzere demir yüklenmeden önce 750°C'da hidrotermal işlem görmüş DZY-750'nin gramı başına adsorbe olan maksimum N₂ miktarı 297 cc iken, demir yüklendikten sonra bu değer, 160 cc'ye düşmüştür. Demir yüklemesi sonucu dealumine edilmeyen ZY'nin toplam yüzey alanı kaybı ve buna karşılık gelen gram başına adsorplanan azot miktarındaki azalma çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun 750°C'da dealumine edilen zeolit örneğinin artan mezo-gözenek yapısından kaynaklandığı açıktır. 350°C'da dealumine edilen örnekte ise, hidrotermal işlem sonucu hem toplam yüzey alanı hem de mezo gözeneklerin varlığından kaynaklanan yüzey alanı azalmaktadır. Örneğin ZY için toplam yüzey alanı ve mezo gözenek yüzey alanı sırasıyla 635 m²/g ve 78 m²/g iken, DZY-350 için bu alanlar sırasıyla 370 m²/g ile 59 m²/g'dır. Kristal yapı analizleri ile birlikte değerlendirildiğinde bu durum, 350°C'da uygulanan işlem sonucu kristal yapının amorfleştiğini ve mevcut kanalların tıklandığını göstermektedir. Şekil 4.33 ve 4.34'te iki farklı sıcaklıkta dealumine edilen örneklerin demir yüklendikten önce, demir yüklemesi sonrasında ve reaksiyon sonrası azot adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Aynı grafiklerde karşılaştırma için işlem görmemiş zeolit Y'nin izotermi de görülmektedir. Her iki örnek üzerine demir emdirildikten ve 420°C'da H₂ ile indirgendikten sonra ise N₂ adsorplama kapasiteleri azalmaktadır. 700 ve 800°C'da gerçekleştirilen reaksiyonlar sonrasında da N₂ adsorplama kapasiteleri azalmaya devam etmektedir. Bu durum, demir atomlarının zeolit yapısı ile etkileştiğini ve zeolit yüzeyinde demir öbeklerinin oluştuğuna işaret etmektedir.



Şekil 4.32 : Zeolit Y ve Dealümine Zeolit Y destekli demir katalizörlerin azot adsorpsiyon izotermi.



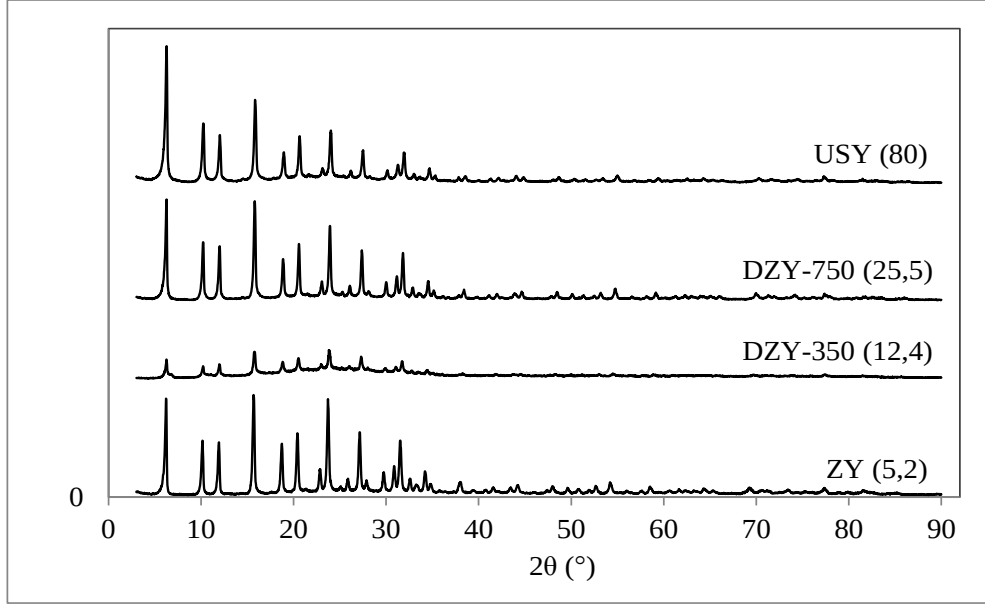
Şekil 4.33 : Zeolit Y ve 350°C'da Dealümine Zeolit Y destekli demir katalizörlerin azot adsorpsiyon izotermi.



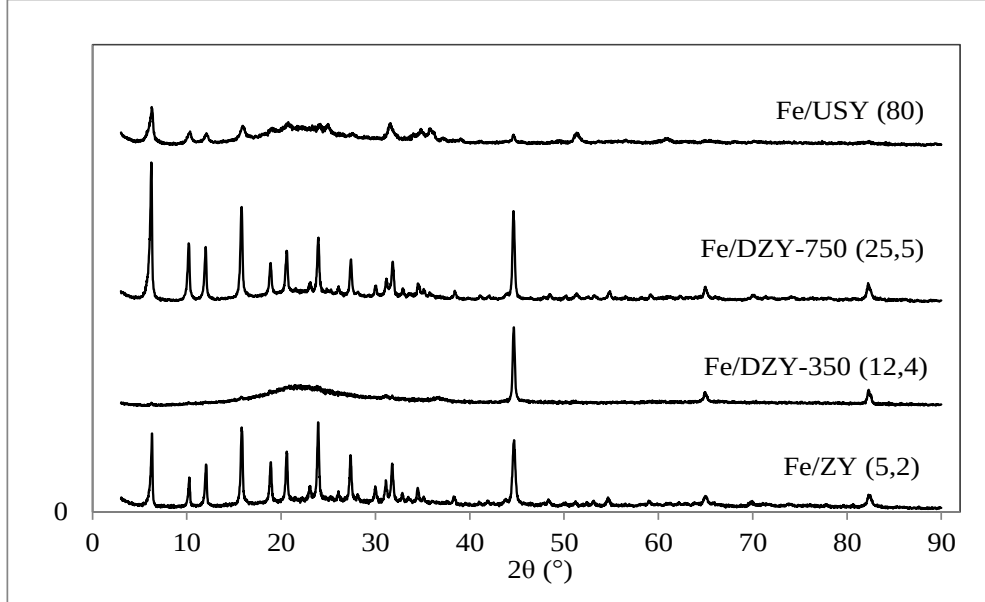
Şekil 4.34 : Zeolit Y ve 750°C'da Dealümine Zeolit Y destekli demir katalizörlerin azot adsorpsiyon izotermi.

Zeolit örneklerinin hidrotermal işlem sonrası çekilen XRD profilleri (Şekil 4.35) incelendiğinde, hidrotermal işlem sonucu kristalinite kaybının olduğu görülmektedir. ASTM D3906-03 "Faujasite Tipi Zeolit İçeren Malzemelerin Görece XRD Pik Yoğunluklarının Belirlenmesi İçin Standart Test Metodu" ile tüm örneklerin kristaliniteleri, hidrotermal işlem görmemiş Zeolit Y örneğinin %100 kristalinite olduğu kabulü yapılarak, hesaplanmıştır. Buna göre 750°C'da ve 350°C'da hidrotermal işleme tabi tutulan örnekler ile ticari olarak temin edilen

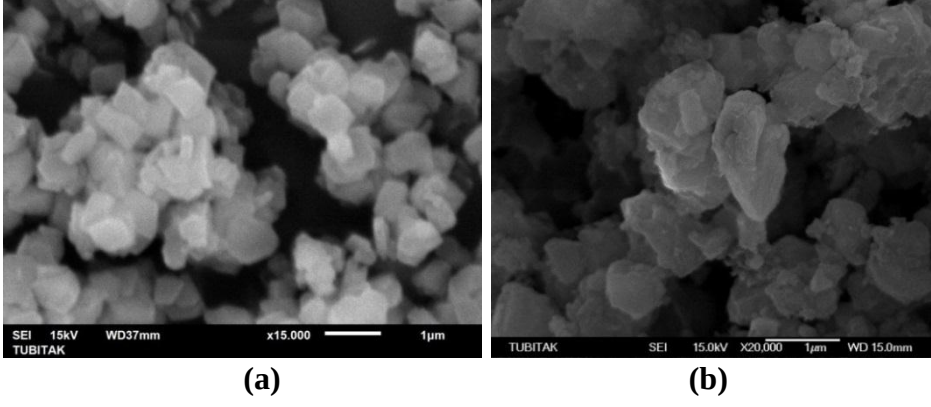
USY'nin kristaliniteleri sırasıyla %82, %32 ve %60 olarak hesaplanmıştır. Zeolit örnekleri üzerine demir emdirme ve 700-800°C'da $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{-N}_2$ ortamında reaksiyon sonrasında ise tüm örneklerin kristalinitelerinin daha da azaldığı görülmüştür. Fe/DZY-750, Fe/DZY-350 ve Fe/USY'nin kristaliniteleri sırasıyla %27, %9 ve %12 olarak hesaplanmıştır. Hidrotermal işlem görmeden kullanılan Zeolit Y kullanılarak hazırlanan Fe/ZY katalizörün kristalinitesinin de %34'e düştüğü görülmüştür. Bu çalışma, demir yüklemesi ve reaksiyon sonrasında örneklerde ciddi kristalinite kayıpları olduğunu göstermektedir. Kristalinite kaybının derecesi, uygulanan hidrotermal işleme bağlı olarak değişmektedir. Şekil 4.36'da %0-30 arasında değişen H_2 ve 800 ppm NH_3 içeren $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{-N}_2$ gaz karışımı ile 700 ve 800°C'da gerçekleştirilen katalitik NH_3 bozunma reaksiyonu sonrasında çekilen XRD desenleri verilmektedir. Fe/USY katalizörü hariç tüm katalizör örneklerinde metalik α -demir (bcc) fazına ait pikler ($43,5^\circ$, 64° ve 83° 2θ , JCPDS no. 01-071-4409) tespit edilmiştir. Diğer örnekler ile aynı miktarda demir içermesine rağmen metalik demir fazının USY üzerinde gözlemlenmemiş olması, yapıdaki demir öbeklerinin konumunun ve boyutunun diğer zeolit katalizörlerden farklı olduğunu düşündürmektedir. USY'nin, en yüksek yüzey alanına, mezo gözenek yapısına ve N_2 adsorpsiyon kabiliyetine sahip olduğu, yukarıda verilen izoterm grafikleri ve ilgili tablodan görülmektedir. Ancak bu karakterizasyonların, bir hüküm vermek için yeterli olmadığı düşünülmektedir. Demir öbeklerinin varlığını teyit edebilmek ve katalizör yüzey morfolojilerini yorumlayabilmek için tüm örneklerin taramalı elektron mikroskopu fotoğrafları çekilmiştir. USY üzerinde oluşan demir öbeklerinin zeolit ile etkileşimini daha iyi anlayabilmek için de sıcaklık programlı indirgeme (TPR) çalışması yapılmıştır.



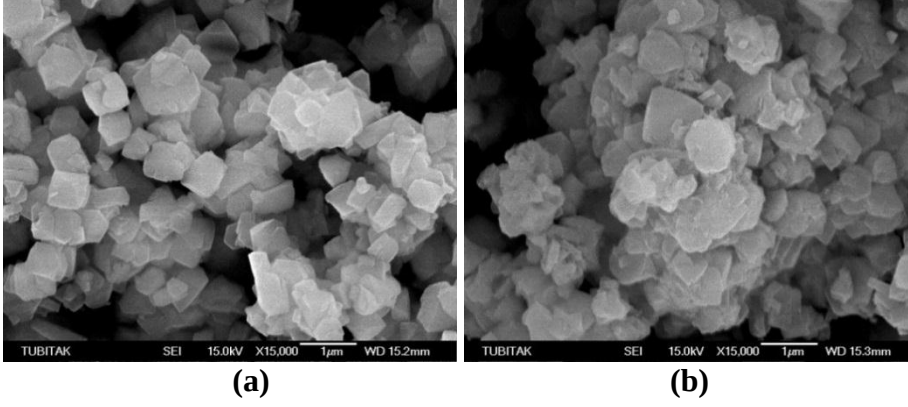
Şekil 4.35 : Zeolit Y ve Dealümine Zeolit Y örneklerinin XRD desenleri.



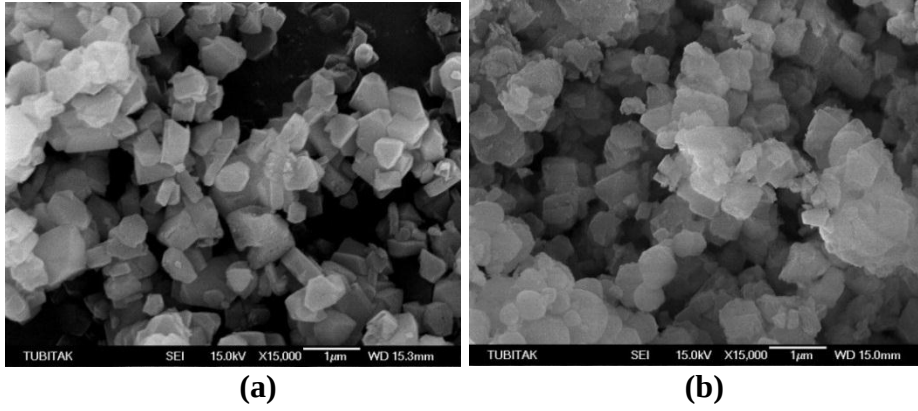
Şekil 4.36 : Zeolit Y ve Dealümine Zeolit Y destekli demir katalizörlerin reaksiyondan sonraki (700 ve 800 °C'da %0-30 H_2 atmosferinde NH_3 bozunma testlerinde) hallerinin XRD desenleri.



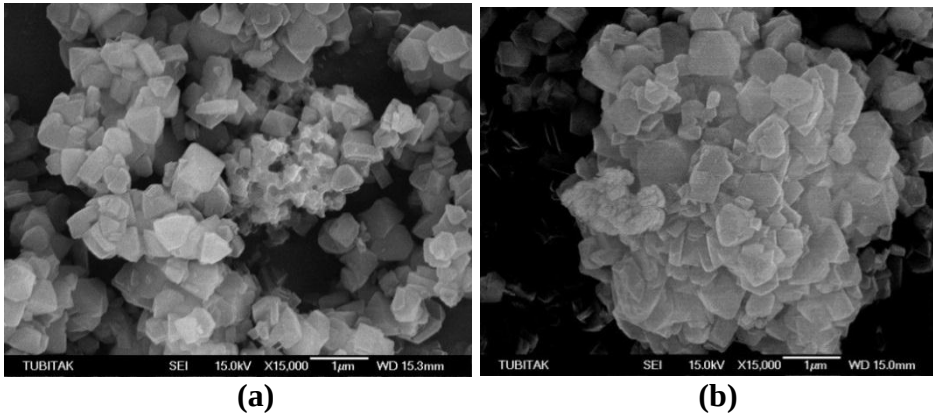
Şekil 4.37 : a) Zeolit Y (5,2) ve b) Fe/ZY(5,2) katalizörünün SEM fotoğrafları.



Şekil 4.38 : a) Zeolit DZY-350 ve b) Fe/DZY-350 katalizörünün SEM fotoğrafları.



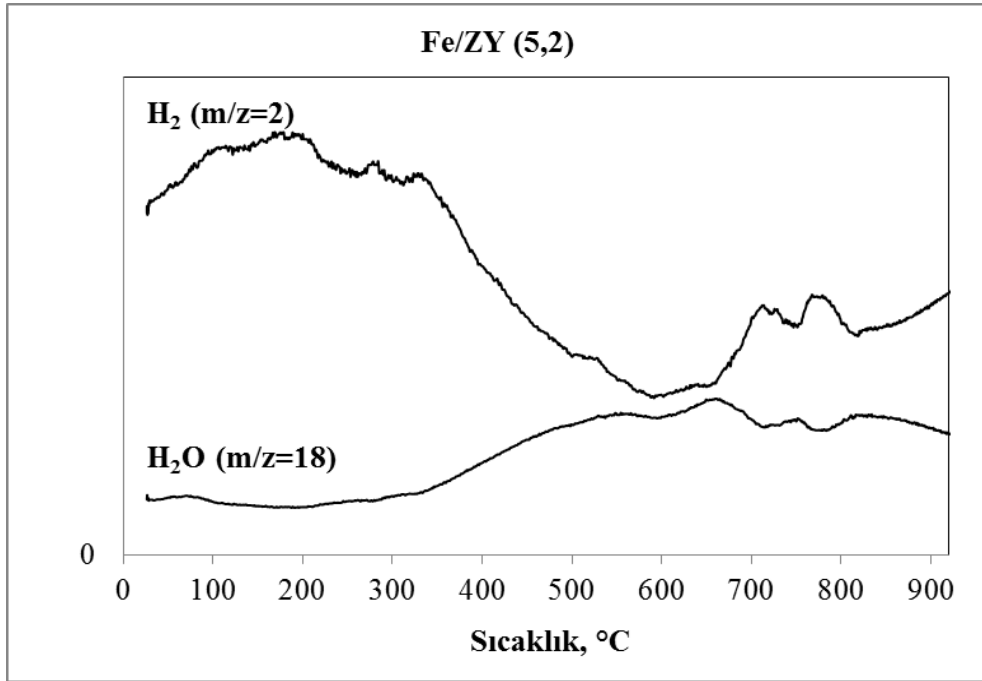
Şekil 4.39 : a) Zeolit DZY-750 ve b) Fe/DZY-750 katalizörünün SEM fotoğrafları.



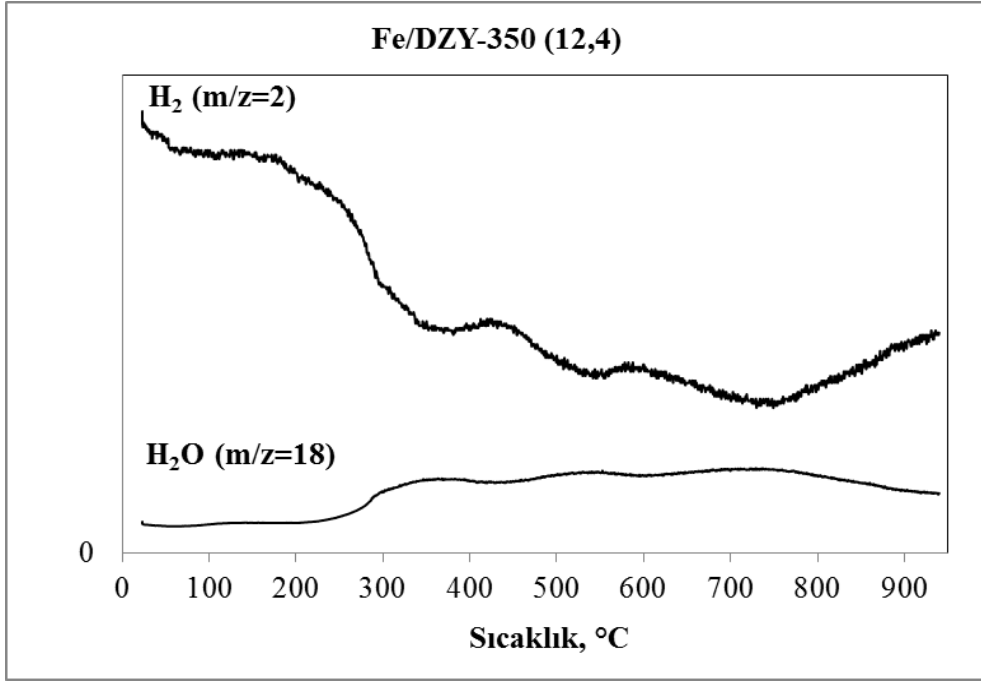
Şekil 4.40 : a) Zeolit USY ve b) Fe/USY katalizörünün SEM fotoğrafları.

Şekil 4.37 - 4.40'da, hidrotermal işlem öncesi ve sonrası Zeolit Y örneklerinin ve bu örneklerin destek olarak kullanıldığı demir katalizörlerin SEM fotoğrafları görülmektedir. Hidrotermal işlem görmüş Zeolit Y örneklerinde dealuminasyon sonucu dikkate değer bir morfolojik değişim gözlemlenmemiştir. Bölüm 4.2.2.'de Zeolit Fe/ZSM-5'te çok belirgin olarak ve Fe/Z β 'da kısmen farkedilen demir öbekleri, hidrotermal işlem görmüş Zeolit Y örneğinde tespit edilememiştir.

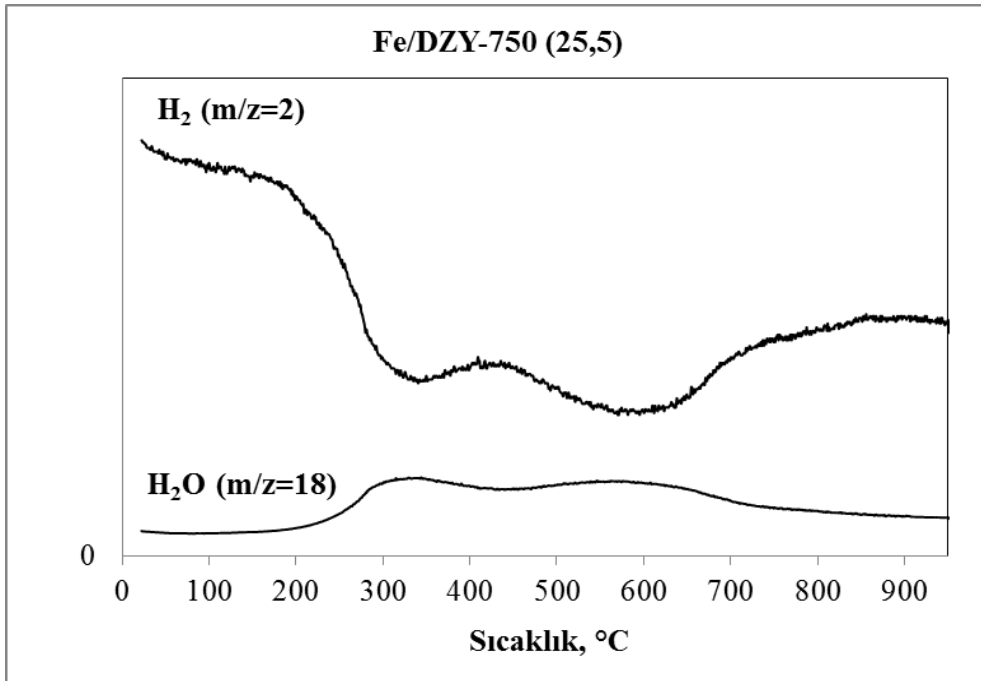
Şekil 4.41 - 4.45, Zeolit Y destekli demir katalizörlerin TPR grafikleri verilmektedir. TPR grafiklerinde, katalizörlerin indirgenmesi sırasında tüketilen H₂ ve demir oksit fazlarının indirgenme reaksiyonları sonucunda açığa çıkan H₂O için ilgili pik şiddetlerinin (H₂ m/z=2 ve H₂O m/z=18) değişimi görülmektedir.



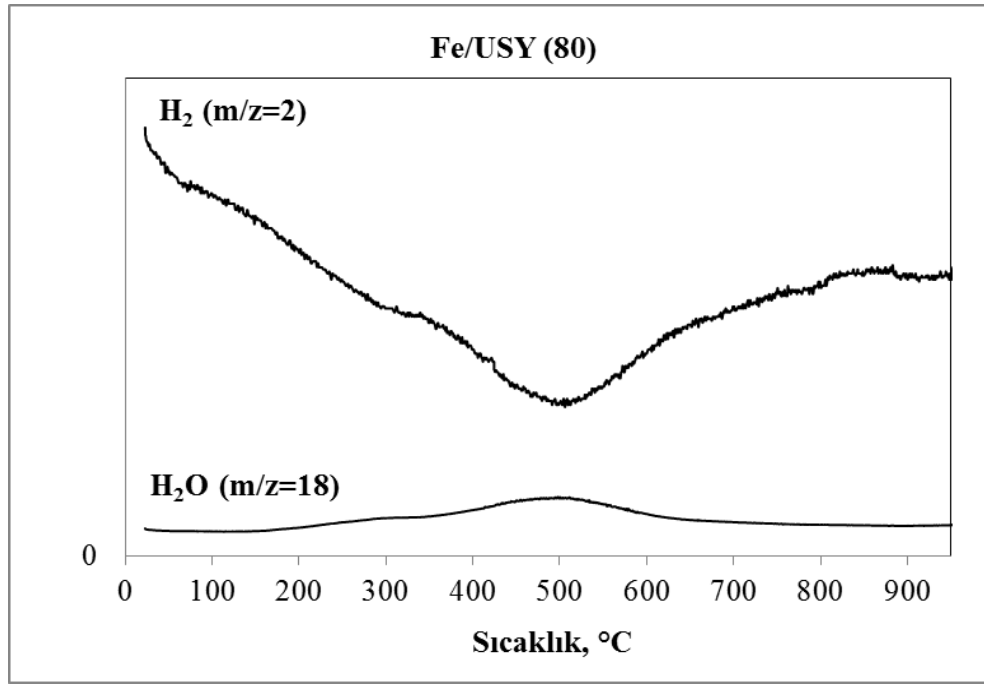
Şekil 4.41 : Fe/ZY (5,2) katalizörünün TPR eğrisi.



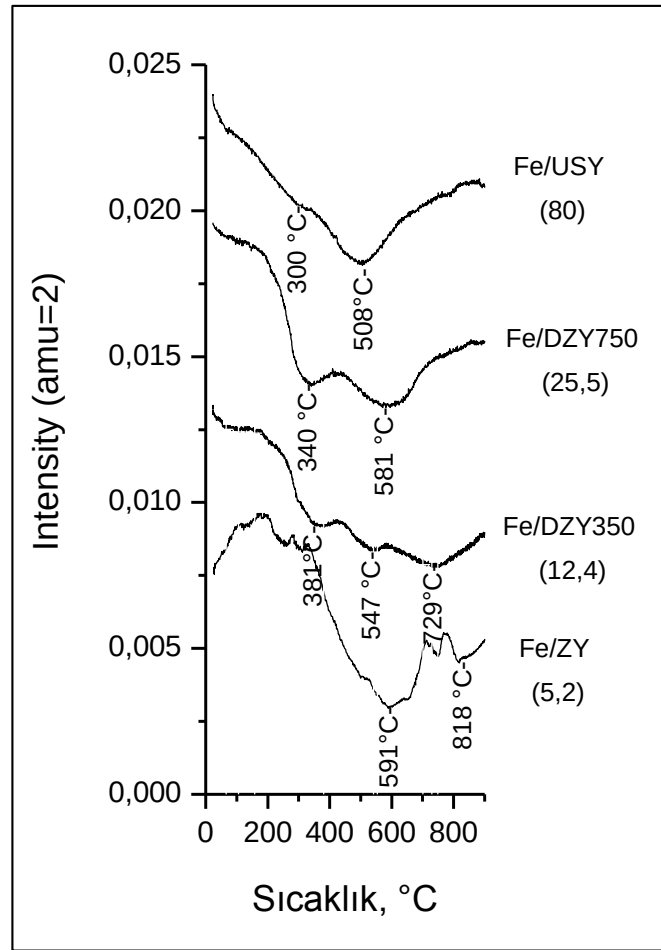
Şekil 4.42 : Fe/DZY-350 (12,4) katalizörünün TPR eğrisi.



Şekil 4.43 : Fe/DZY-750 (25,5) katalizörünün TPR eğrisi.



Şekil 4.44 : Fe/USY (80) katalizörünün TPR eğrisi.



Şekil 4.45 : Zeolit Y ve Dealümine Zeolit Y destekli demir katalizörlerin indirgenme davranışlarının karşılaştırılması.

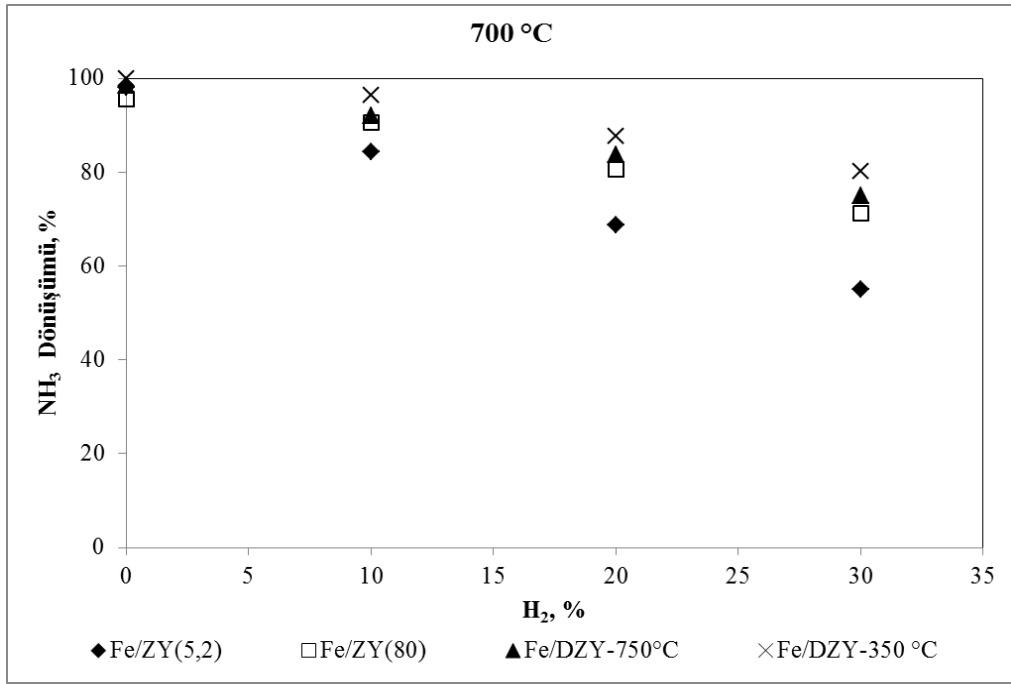
TPR grafikleri incelendiğinde, uygulanan hidrotermal işlem sonucu zeolitın artan $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı ile indirgeme piklerinin de düşük sıcaklıklara doğru kaydığı görülmektedir. Örneğin, alüminaca en zengin zeolit olan Fe/ZY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5,2$), 591°C 'da içinde omuzlar barındıran büyük bir TPR pikine sahiptir. Ayrıca 818°C ve 300°C 'da şiddeti daha küçük olan pikler gözlemlenmiştir. 350°C 'da hidrotermal işleme maruz bırakılan Fe/DZY-350'de ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=12,4$) ise birbiri içine geçmiş 3 adet geniş TPR piki (729°C , 547°C ve 381°C) gözlemlenmektedir. Hidrotermal işlem sıcaklığı 750°C 'a çıkarıldığında, Fe/DZY-750'de TPR pikleri daha belirgin bir hal almakta ve pikler düşük sıcaklıklara doğru daha da kaymaktadır. 750°C hidrotermal işlem sonucu 581°C ve 340°C 'da 2 adet belirgin TPR piki elde edilmiştir. Ticari olarak temin edilen ve alüminaca en fakir Fe/USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$), 300°C 'da bir omuza sahip tek bir pik (508°C) vermektedir. Bölüm 4.2.2.'de farklı kristal yapıları sahip zeolitler üzerinde demir öbeklerinin oluşumu ve demir-alumina etkileşimi TPR çalışması ile incelenmişti. İlgili bölümde zeolitlerin yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında dehidroksilasyon sonucu kristal yapıdaki alüminyum atomlarının yapı dışına çıkabildikleri ve demir oksit bileşikleriyle demir alüminat benzeri bileşiklerini oluşturabildikleri ifade edilmişti. Yine ilgili bölümde $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=38$ olan Beta tipi bir zeolit yapı üzerinde demirin indirgenmesinin 220°C 'da başladığı ve 405°C 'da pik yaptığı ve indirgenmenin 600°C 'da tamamlandığı görülmüştü. Alüminaca en fakir zeolit olan ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=280$) üzerinde de demirin 430°C 'da bir omuz ve 365°C 'da maksimum H_2 tüketimi verecek şekilde bir TPR profiline sahip olduğu gösterilmişti. Alüminyum ve demir arasındaki güçlü etkileşimden dolayı alüminaca zengin zeolit yapılarında Fe_2O_3 'ün Fe_3O_4 'e geçişinin daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği tartışılmıştı. Demir-zeolit katalizörlerde demirin değerliğinin Fe/Al oranı ile değişim gösterdiği değerlendirilmişti. Hidrotermal işlem ile dealumine edilen örneklerde de benzer bir durumun söz konusu olduğu görülmektedir. Zeolit Y'nin alümina içeriği arttıkça, üzerine emdirilen demir oksit bileşiklerinin daha yüksek sıcaklıklarda indirgenebildiği açıkça görülmektedir. Bu durum, aynı kristal yapıya fakat farklı alümina içeriğine sahip Zeolit Y destekli demir katalizörlerinin farklı katalitik etkinliğe sahip olabileceğini düşündürmektedir. Bu nedenle değişen H_2 konsantrasyonlarına sahip (0-30%) ve 800 ppm NH_3 içeren $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{-N}_2$ gaz karışımı ile hazırlanan tüm Zeolit Y destekli demir katalizörler üzerinde 700°C ve 800°C 'da NH_3 bozunma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Zeolit alümina içeriği dönüşümün değişimi takip edilmiştir. Şekil 4.46 ve Şekil 4.47'de sırasıyla 700°C ve

800°C’da elde edilen H₂ konsantrasyonu - % NH₃ dönüşümü grafikleri verilmektedir. Zeolit Y destekli demir katalizörlerin amonyak bozunma reaksiyonu üzerindeki aktivitesine 700 ve 800 °C’da %0-30 H₂ etkisi deneylerinin sonuçları 700 ve 800 °C için sırasıyla Şekil 4.46 ve Şekil 4.47’de verilmektedir. N₂ atmosferinde bütün katalizörler üzerinde hem 700 °C hem de 800 °C’da hemen hemen termodinamik dönüşüm değerine (%100) yakın dönüşüm değerleri elde edilmiştir. Reaksiyon ortamına H₂ ilavesi ile bütün dönüşüm değerlerinin düştüğü görülmüştür. Bu durumun, önceki bölümlerde de açıklandığı üzere, N-H bağ kırılması ve N-N bağ oluşumu adımlarının kinetik olarak yarışmasından ileri geldiği değerlendirilmiştir. 700°C’da denenen tüm H₂ konsantrasyonları için en yüksek NH₃ dönüşümü, 350°C’da hidrotermal işlem uygulanan Fe/DZY-350 katalizörü için elde edilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin aktiviteleri şu şekilde değişmektedir:

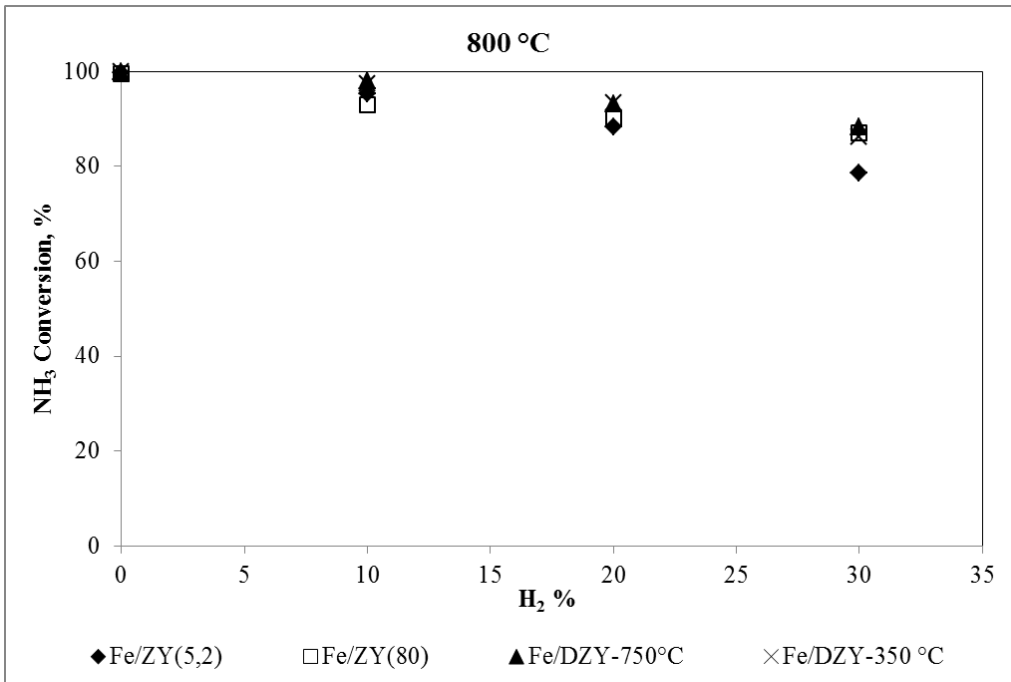
Fe/DZY-350 > Fe/DZY-750 ~ Fe/USY > Fe/ZY

800 °C’da ise tüm katalizörler için elde edilen dönüşümlerin, reaksiyon sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kinetik olarak hızlandığı için, termodinamik denge eğrisine (%100) yaklaşmıştır.

Bu çalışma, zeolitin alümina içeriğinin, aktif demir bileşiklerinin oluşumunda belirleyici olduğunu göstermektedir. Bölüm 4.2.2.’de elde edilen sonuçlar ile birlikte değerlendirildiğinde, zeolitin alüminaca zengin olması durumunda demir-alumina etkileşimi nedeniyle daha zor indirgenebilen demir aluminat bileşikleri oluşmakta ve aktivite kaybı yaşanmaktadır. ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃=280)’de olduğu gibi alüminaca çok fakir olması durumunda da demir bileşikleri yüzeyde dağılmamakta ve SEM fotoğraflarında fark edilebilir demir öbekleri oluşmaktadır. Bu durumda da sinterleşme ve aglomerasyon yoluyla aktif merkez kaybı yaşanmakta ve düşük dönüşüm değerleri elde edilmektedir. Bu çalışma, zeolitin hidrotermal işlem ile alümina içeriğinin optimize edilebileceğini ve optimum demir-alumina etkileşimine sahip zeolit destekli demir katalizörlerin hazırlanabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.46 : 700 °C’da değişen H₂ konsantrasyonlarında Zeolit Y destekli katalizörler ile elde edilen NH₃ dönüşümleri.



Şekil 4.47: 800 °C’da değişen H₂ konsantrasyonlarında Zeolit Y destekli demir katalizörler ile elde edilen NH₃ dönüşümleri.

4.4 Fe/Z β 'nın Aktivitesine Sentez Gazı Bileşenlerinin Etkisi

Sentez gazının ana bileşenleri H₂ ve CO olup, bileşiminde CO₂, CH₄, H₂O ve N₂ gazları da bulunmaktadır. Literatür incelendiğinde, her bir sentez gazı bileşeninin katalitik aktive üzerine etkisini araştıran sistematik bir çalışmanın bulunmadığı görülmüştür. Çalışmaların gerçek sentez gazı koşullarında veya inert (helyum/azot) atmosferde gerçekleştirildiği dikkati çekmektedir. Mevcut çalışmalar 800 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş olup, reaksiyon kinetiği üzerinde katalitik etkiden daha çok ısı etkinin belirleyici olduğu değerlendirilmektedir. Katalizör geliştirebilmek için 800°C'ın altındaki sıcaklıklarda bir reaksiyon mühendisliği çalışmasına ihtiyaç bulunmaktadır. Bu nedenle tez çalışmasında Fe/Z β katalizörünün aktivitesi üzerine her bir sentez gazı bileşeninin etkisi parametrik olarak incelenmiştir. Testler atmosferik basınçta ve 700 °C'da gerçekleştirilmiştir. Sentez gazı bileşenleri (NH₃, N₂, H₂, CO, CO₂, CH₄, H₂S, Ksilen, Su Buharı) ikili, üçlü ve çoklu karışımlar halinde test sistemine beslenmiş ve her bir karışım için NH₃ konsantrasyonu 800 ppmv'de sabit tutulmuştur. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda elde edilen tüm sonuçlar alt başlıklar halinde detaylı olarak aşağıda verilmiştir.

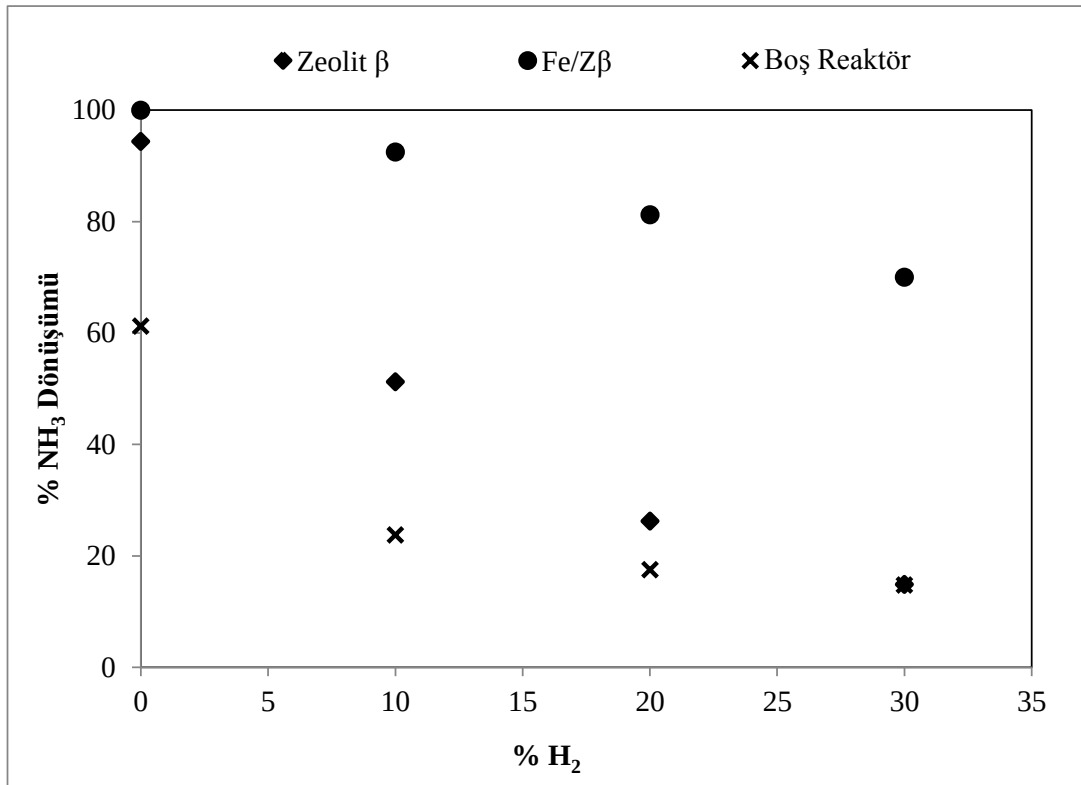
4.4.1 N₂ atmosferinde NH₃ giderimi

Amonyak bozunma reaksiyon ürünlerinden biri olan N₂ gazının katalitik aktivite üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Karşılaştırma amacıyla katalizörsüz reaktörde ve yalnızca Zeolit β üzerinde de testler gerçekleştirilmiştir. 700°C'da ve azot atmosferinde 310 kalite paslanmaz çelik reaktör malzemesinin katalitik etkisi ile ve reaksiyon sıcaklığının dönüşüm üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Katalizörsüz ortamda ve azot atmosferinde yaklaşık %60 amonyak dönüşümü elde edilmiştir. Bu dönüşümün duvar-yüzey etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Amonyakın parçalanması için yeterli bir yüzeye ihtiyacı bulunmaktadır. Bu nedenle Zeolit β destek malzemesinin üzerinde de kayda değer bir katalitik aktivite (%94) elde edilmiştir. Azot atmosferinde en yüksek dönüşüm (%97,3) ile Fe/Z β katalizörü ile elde edilmiştir. Bu değer, termodinamik denge dönüşümü olan %100'e çok yakındır.

4.4.2 H₂ etkisi

Sentez gazı ana bileşenlerinden biri olan ve aynı zamanda NH₃ bozunma reaksiyonu ile de açığa çıkan H₂'nin katalitik aktivite üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla,

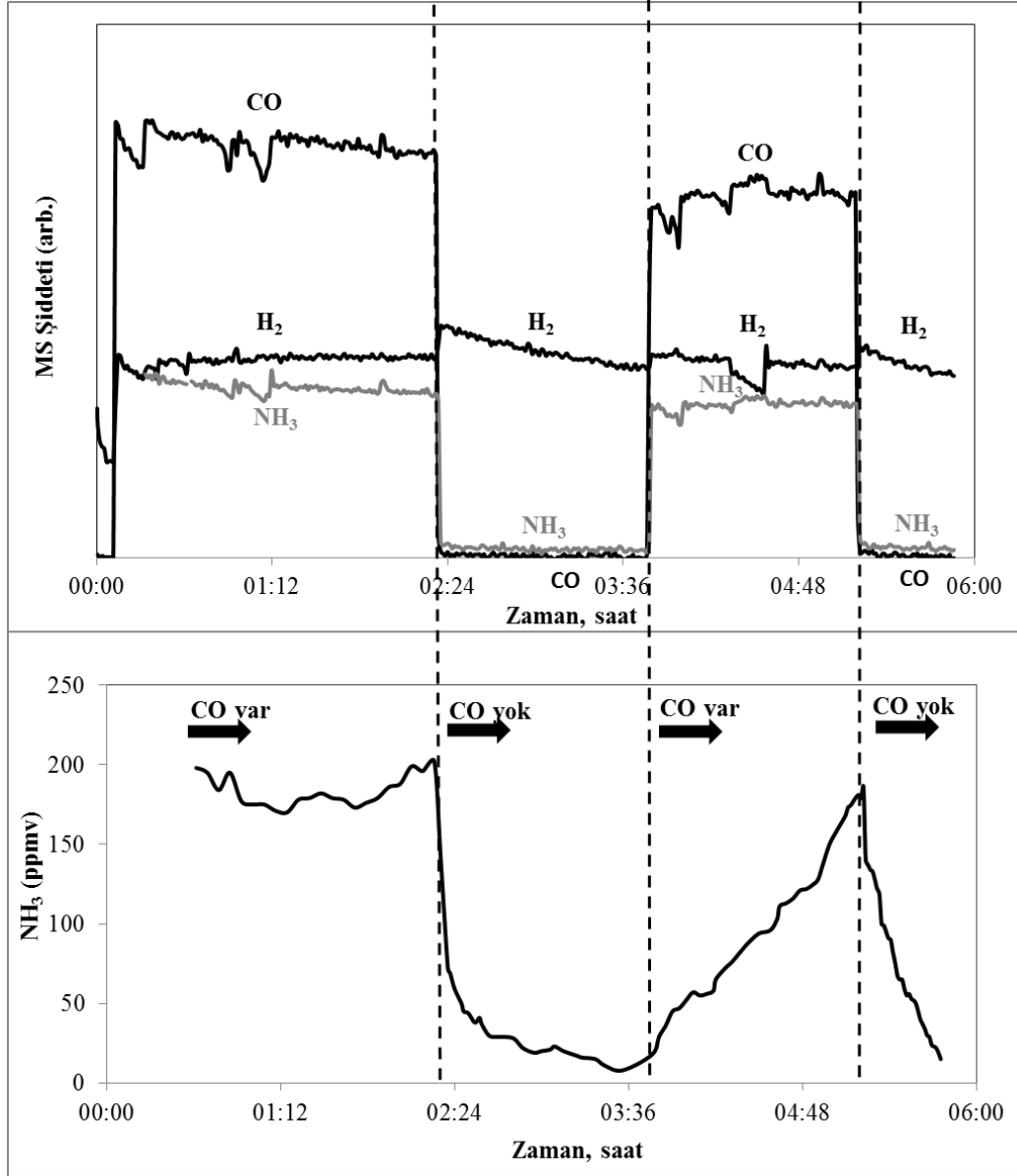
NH_3 'ün son karışım içindeki konsantrasyonu 800 ppmv'de sabit tutularak N_2 içindeki H_2 konsantrasyonu %10 ile %30 arasında değiştirilmiştir. Elde edilen NH_3 dönüşümleri değişen H_2 konsantrasyonlarına karşı grafiğe geçirilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.48'de görülmektedir. Görüldüğü gibi hidrojen eklenmesiyle bütün dönüşümler azalmaktadır. Hidrojenin negatif etkisi H_2 konsantrasyonu %10'dan %30'a çıktıkça artmıştır. Bununla birlikte H_2 konsantrasyonundaki artış ile Fe/Z β katalizöründe gözlemlenen aktivite kaybı, Zeolit β ve katalizörsüz ortamda gözlemlenen aktivite kayıplarına göre çok daha azdır. Örneğin; %30 H_2 varlığında katalizörsüz ortamda ve Zeolit β üzerinde dönüşüm %15 civarına düşerken, Fe/Z β katalizörü üzerinde %70 amonyak dönüşümü elde edilmiştir. Hidrojen varlığında dönüşümün düşmesi beklenen bir durumdur. Dehidrojenasyon reaksiyonlarında denge dönüşümünün hidrojen varlığında azaldığı iyi bilinmektedir. Diğer yandan bu seviyede bir düşüş sadece termodinamik kısıtlarla açıklanamaz. Kinetik olarak yarışan ilgili adımlar da göz önünde bulundurulmalıdır. Aktif merkezlerin üzerindeki H_2 varlığının, NH_3 'ün ayrışma hızını geciktirebileceği değerlendirilmektedir [104]. Sonuç olarak; daha az N-H bağ kırılmasına yol açabilecek dehidrojenasyon koşullarında, N-N çiftlerinin oluşabileceği aktif merkez sayısının da azalacağı düşünülmektedir.



Şekil 4.48 : 700°C'da giriş H_2 konsantrasyonuna göre değişen NH_3 dönüşümleri.

4.4.3 CO etkisi

Sentez gazının bir diğ er ana bileşeni karbonmonoksit olup, reaksiyon koşullarına bağılı olarak bir diğ er yan reaksiyon olan Boudouart reaksiyonuna da yol a tığı bilinmektedir. Boudouart reaksiyonun katalitik aktivite üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, 800 ppmv NH₃ içeren %30 CO-%70 N₂ gaz karışımı kullanılmıştır. K t le spektroskopi (MS) ile m/z=2 (H₂), 12 (CO), 16 (NH₃), 18 (H₂O) iyon akımlarında, yaklaşık her 20 saniyede bir gaz kompozisyonunu kalitatif olarak takip etmek amacıyla ölçümler alınmıştır. Bozunma sonucunda dönüşen amonyak miktarı on-line UV-VIS Spektrometre ile alınan ölçümlerden hesaplanmıştır.  ıkış gaz kompozisyon trendleri ve NH₃ miktarındaki değışim şekil 4.49'da görülmektedir.  ıkış NH₃ konsantrasyonunun, %30 CO varlığında, bir deaktivasyon belirtisi göstermeden 170 ve 200 ppmv civarında salınım yaptığı görülmektedir. Yaklaşık %77 NH₃ dönüşümü elde edilmiştir. Çıkıştaki NH₃ konsantrasyonu, besleme akımındaki CO kesildiğinde, azot atmosferinde elde edilen değere yakın bir değ er olan 20 ppmv seviyelerine düşmüştür. Daha sonra aynı konsantrasyonda CO tekrar sisteme beslendiğinde NH₃ konsantrasyonunun hızlı bir şekilde arttığı ve 178 ppmv'ye ulaştığı görülmüştür. CO ikinci kez kesilmiş ve NH₃ dönüşümünde aynı artış tekrar başarılmıştır. MS ile NH₃ bozunmasının olduğunun bir göstergesi olan m/z=2'de belirgin bir hidrojen sinyali gözlenmiştir. Bu testin sonucu, aynı aktif merkezler üzerinde birbiriyle yarışan C-O ve N-H bağı ayrılma reaksiyonlarının olduğunu göstermiştir.

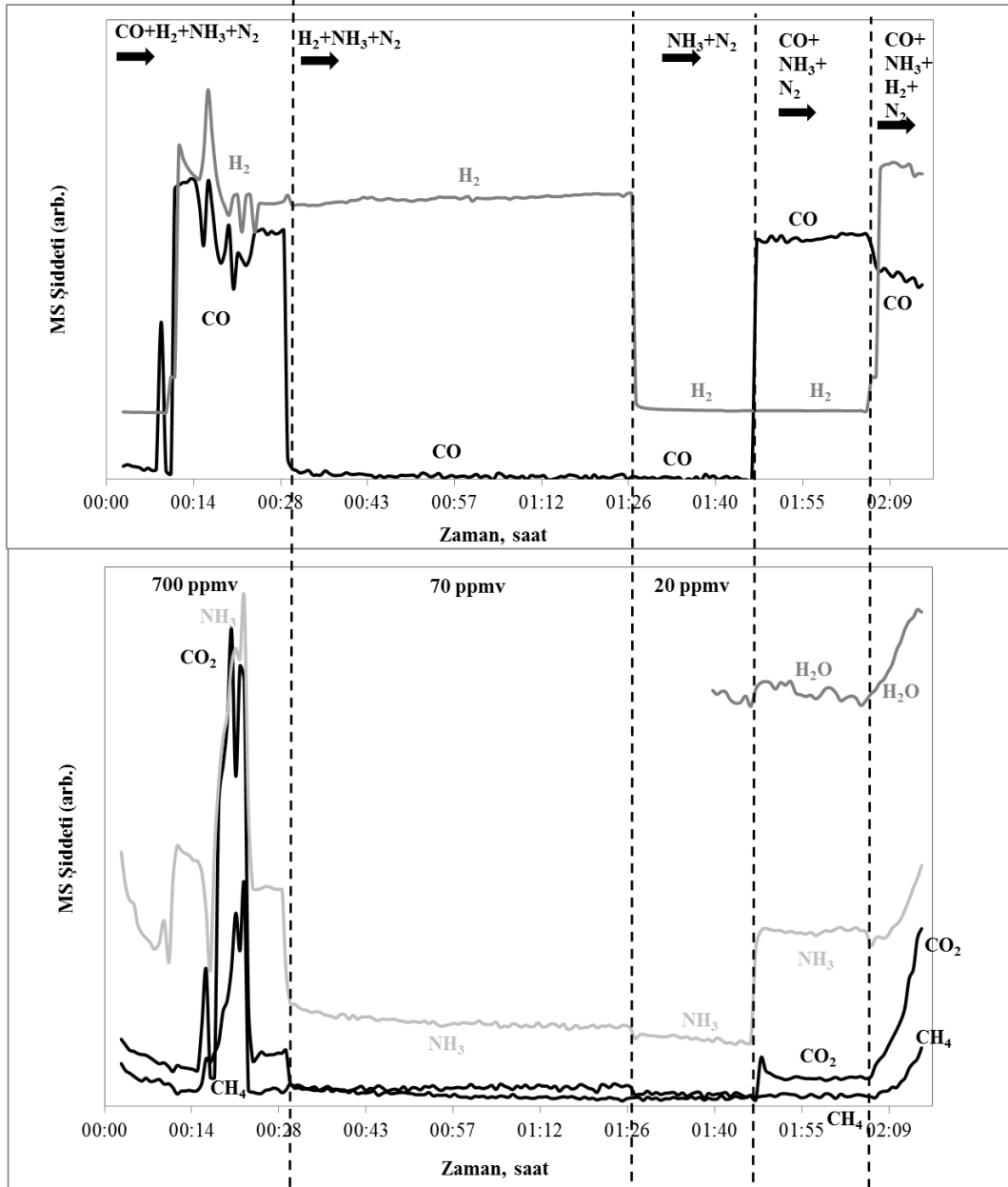


Şekil 4.49 : CO balans N₂ atmosferinin 700°C ve 1 atm’de NH₃ dönüşümüne etkisi.

4.4.4 (CO+H₂) etkisi

Ana sentez gazı bileşenleri olan hidrojen ve karbon monoksit gazlarının birarada bulunması halinde yol açacağı yan reaksiyonları ve katalitik aktivite üzerindeki etkilerini görmek amacıyla çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bölüm 4.4.3’te incelenen CO etkisi testinin tamamlanmasından sonra reaktör oda sıcaklığına soğutulmuştur. Daha sonra katalizör, hidrojen akışı altında 420 °C’a ısıtılarak gece boyunca 420 °C’da indirgenmiştir. H₂ atmosferinde 700 °C’a çıkılmış ve 700 °C’da reaktör içi 30 dakika süreyle He ile süpürülmüştür. Ardından CO+H₂ karışımı (%20 CO, %30 H₂ ve %50 N₂ içinde 800 ppmv NH₃) katalizör yatağı üzerine beslenmiştir. Gaz bileşimindeki değişim Şekil 4.50’de verilmiştir. Önceki testten farklı olarak CO₂

($m/z=44$) ve CH_4 ($m/z=15$) sinyalleri de MS ile gözlenmiştir. Sentez gazı katalizör üzerine beslenir beslenmez CO_2 ve CH_4 pikleri keskin bir şekilde artış göstermiştir. Çıkıştaki NH_3 konsantrasyonu %12,5 NH_3 dönüşümüne karşılık gelen 700 ppmv olarak ölçülmüştür. Test esnasında reaksiyonun 28. dakikasında reaktör basıncı 3 bar'a çıkmış ve reaktör içinde gaz akışı dikkat çekici biçimde azalmıştır. Bu gözlem reaktörün tıkanmasına sebep olan muhtemel bir kok oluşumu olarak yorumlanmıştır. Katalizörü rejenere etmek ve reaktör içindeki akış rejimini tekrar sağlamak için CO gazı kesilmiş ve teste H_2+N_2 karışımı (%30 H_2 -%70 N_2 içinde 800 ppmv NH_3) ile devam edilmiştir. Bu noktadan sonra çıkıştaki CO_2 , CH_4 ve NH_3 bileşenleri, $m/z=44$, $m/z=15$ ve $m/z=16$ sinyal şiddetlerinden görüldüğü gibi azalmaya başlamıştır. Yatağı daha iyi temizlemek amacıyla besleme gazındaki H_2 de kesilmiş ve teste N_2 atmosferi altında devam edilmiştir (%99,92 N_2 içinde 800 ppmv NH_3). Katalitik aktivite %97,5 NH_3 dönüşümü ile tekrar geri kazanılmıştır. Çıkıştaki NH_3 konsantrasyonu UV-VIS ölçüm cihazı ile 20 ppmv olarak ölçülmüştür. Aktivite geri kazanımından sonra teste sadece CO'nun tekrar sisteme beslenmesi ile devam edilmiştir. %20 CO-%80 N_2 içinde 800 ppmv NH_3 gaz bileşimi sağlanmıştır. CO'nun tekrar eklenmesinden sonra NH_3 ($m/z=16$) ve CO_2 ($m/z=44$) sinyal şiddetleri artış gösterirken CH_4 oluşumu gözlenmemiştir. CO_2 MS sinyali, stabil bir platoya kısa bir sürede ulaşmış ancak CO+ H_2 'nin birlikte beslendiği durumdaki kadar artmamıştır. Reaktör içinde herhangi bir basınç düşüşü de oluşmamıştır. Mevcut beslemeye tekrar H_2 eklendiğinde, CO_2 ve CH_4 MS sinyallerinin her ikisi de hızlı bir şekilde artış göstermiş ve katalitik NH_3 bozunma aktivitesi CO_2 ve CH_4 oluşumu ile birlikte kötüleşmiştir. Kok oluşumunun bir göstergesi olan reaktör içi basınç yükselmesi tekrar oluşmuştur. Testten sonra reaktörden çıkarılan katalizör üzerinde fiziksel olarak kok oluşumu görülmüştür. Reaktör içinde biriken koklar Şekil 4.51'de görülmektedir.



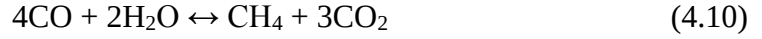
Şekil 4.50 : CO+H₂ balans N₂ atmosferinin 700°C’da NH₃ dönüşümüne etkisi.

Reaktörün tıkanması ve basınç düşüşünün sadece CO+H₂ atmosferinde gözlenmesi ilgi çekicidir. Tek başına CO, reaktör içinde ciddi bir kok oluşumuna sebep olmamıştır. Her iki durumda da, CO+N₂ ve CO+H₂+N₂, reaktör çıkışında gözlenen CO₂ Boudouard reaksiyonunun oluşumunu işaret etmektedir (Reaksiyon 4.7). Diğer yandan bu bulgu, CO+H₂+N₂ varlığındaki ciddi kok oluşumunu açıklamamaktadır. Boudouard reaksiyonunun termodinamik karakteristiğinden ötürü 700 °C’da reaksiyon CO oluşumu yönünde ilerler. Bu nedenle CO ve C+CO₂ oluşumları arasında bir denge olduğu ve Reaksiyon 4.7 kapsamında sınırlı kok oluşumu

gözlendiği söylenebilir. %30 CO+%70 N₂ atmosferinde basınç düşüşünün olmaması ve artan NH₃ dönüşümü bu fikri doğrulamaktadır.



CO+H₂+N₂ atmosferinde ise ciddi miktarda kok oluşumu sebebiyle reaktörün tıkanması, CO₂+CH₄ oluşumu ışığında açıklanabilir. İlk olarak CH₄ ve CO₂'nin ikisi de Reaksiyon 4.8 kapsamında oluşmuş olabilir ya da alternatif olarak reaksiyon 4.9 kapsamında oluşmuş olabilecek su buharı ile Reaksiyon 4.10 ile oluşmuş olabilir:



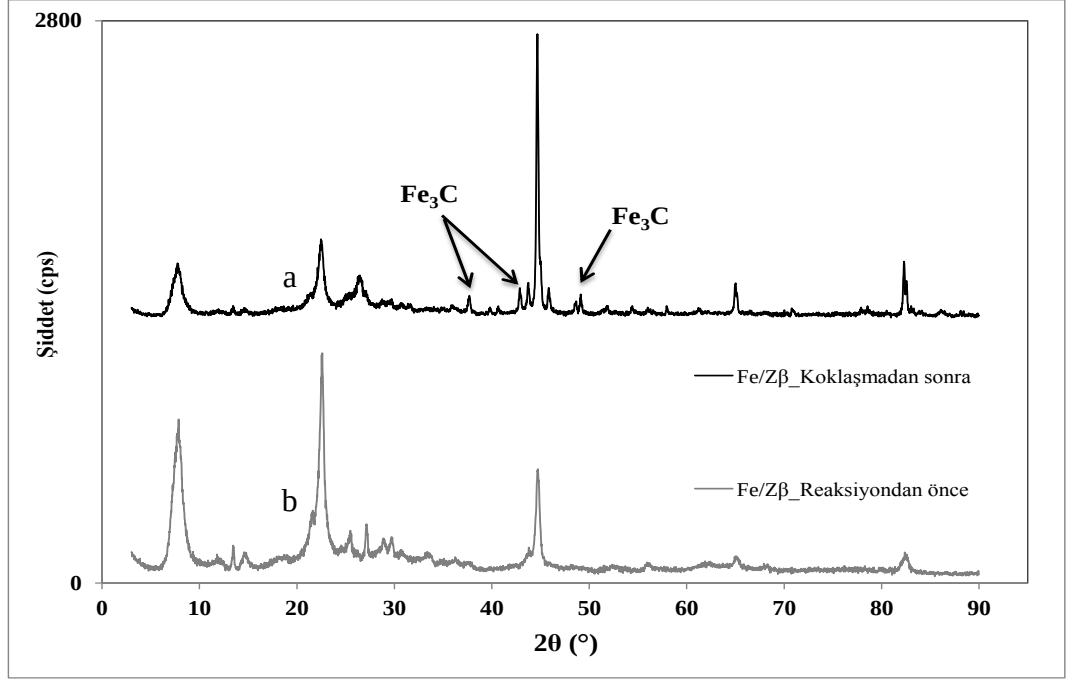
CO+H₂ piklerindeki düşüşe eşlik eden eş zamanlı su buharı oluşumu, Reaksiyon 4.9 ve 4.10 seri reaksiyonları üzerinden gerçekleşmektedir. Gözlemlenen kok oluşumu, Reaksiyon 4.9'u işaret etmektedir. CO'nun potansiyel bir metal korozyon ajanı olduğu ve H₂ ile birlikte koklaşmayı arttırıcı etkisi olduğu bilinmektedir. Literatürde belirtildiği gibi [112], CO+H₂ ortamında kok oluşumunu açıklayan Reaksiyon 4.9 en yüksek kinetiğe sahiptir. Bu nedenle demir katalizörü karbid oluşumu üzerinden destabilize edeceği düşünülmektedir. Metastabil karbid faz, Fe₃C, Reaksiyon 4.11 ile oluşmaktadır. Peşi sıra, demir karbid üzerinde sürekli karbon birikmektedir. Artan karbon birikimi, demir karbitin stabilizasyonunu bozarak metal-karbon partiküllerinin oluşumuna ve katalizör yüzeyinden ayrışmasına yol açmaktadır. Bu şekilde metal toz korozyonu meydana gelmektedir [112].





Şekil 4.51 : CO+H₂ ile 700°C ve 1 atm’de (%20 CO, %30 H₂ ve %50 N₂ ile 800 ppmv NH₃) yapılan deney ardından reaktör içinde oluşan kok.

700 °C ve 1 atm’de CO ve CO+H₂ etkisi incelenen Fe/Zβ katalizörünün XRD analizi Şekil 4.52a’da görülmektedir. Aynı şekilde karşılaştırma amacıyla hidrojen ile indirgenmiş, kullanılmamış, katalizörün XRD analizi de verilmiştir (Şekil 4.52b). Katalizörün hidrojen ile indirgenmesinden sonra çoklu kristalik α-demir (BCC) fazının (110), (200) ve (211) düzlemlerinde sırasıyla 43,5°, 64° ve 83° 2θ derecelerinde XRD pikleri gözlenmiştir (Şekil 4.52b). CO+H₂ atmosferindeki reaksiyondan sonra ise 37,7° 42,88° 43,76° 45,8° 48,68° ve 49,14° 2θ değerlerinde Fe₃C pikleri elde edilmiştir. Ayrıca (002) bandında ~ 26,5°’de grafit benzer yapılar (kristal karbon) gözlenmiştir [113-114]. XRD sonuçları, CO+H₂ atmosferinde Reaksiyon 4.11 kapsamında katalizör üzerinde Fe₃C oluşumu ve karbon birikimi oluştuğunu doğrulamış ve bu koşullarda oluşan aktivite kaybı ciddi kok oluşumuna bağlanmıştır.



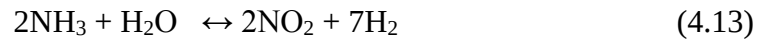
Şekil 4.52 : Fe/Zβ katalizörünün XRD ölçümleri **(a)** N₂ içinde 800 ppmv NH₃, %20 CO, %30 H₂ 700 °C ve 1 atm **(b)** İndirgenmiş taze katalizör.

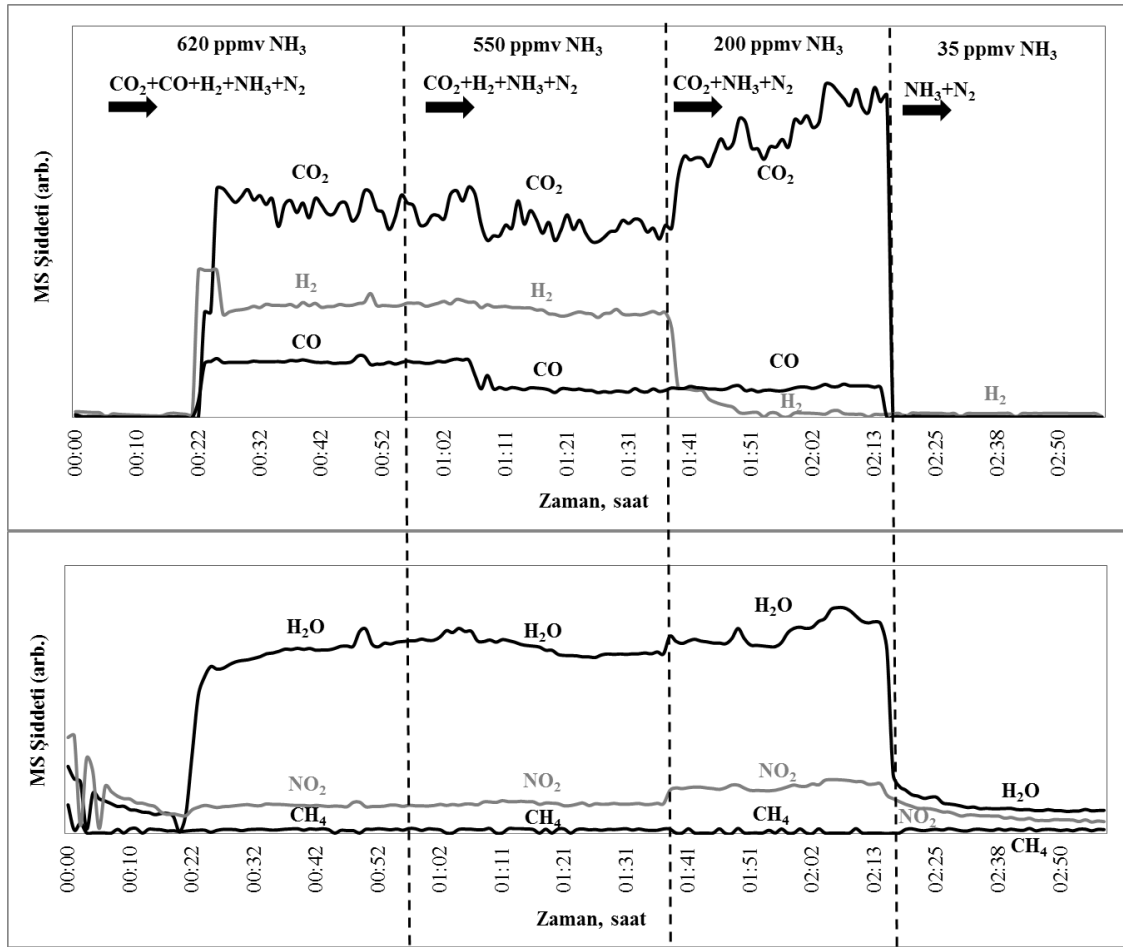
4.4.5 (CO+H₂+CO₂) etkisi

CO₂'in sentez gazı bileşenleri ile birlikte katalitik aktivite üzerindeki etkisini araştırmak üzere reaktöre %20 CO, %20 CO₂, %30 H₂, 800 ppmv NH₃ ve balans N₂ gaz karışımı beslenmiş ve reaksiyon 700 °C, 1 atm'de gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.53'te görüldüğü gibi çıkış akımında beslenen bileşenlerin yanında su buharı (m/z=18) gözlenmiştir. Hem MS hem de GC ile gözlemlenen CO₂ ve H₂ konsantrasyonlarının azalmasıyla birlikte CO konsantrasyonundaki artış, ters su-gaz dönüşüm reaksiyonunun oluşumunu göstermektedir (Reaksiyon 4.12):



Hafif endotermik ($\Delta H_{800^\circ\text{C}} = +38 \text{ kJ/mol}$) bir reaksiyon olan ters su-gaz dönüşüm reaksiyonunun oluşması için uygun şartların olması (700 °C) bunu desteklemektedir. Çıkış akımında NO₂ (m/z=46) ile birlikte su buharı çıkışı da görülmüştür. NO₂'nin NH₃ ile H₂O arasında oluşan iyi bilinen oksidasyon reaksiyonu sonucunda Reaksiyon 4.13'e göre oluşmuş olabileceği değerlendirilmiştir.

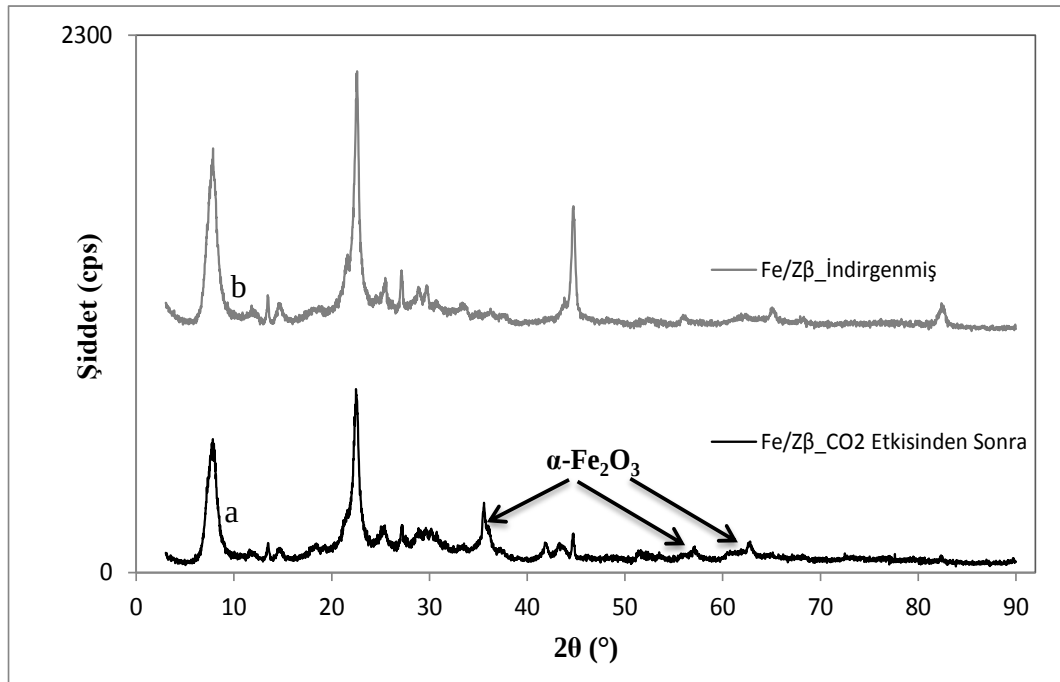




Şekil 4.53 : $H_2 + CO + CO_2$ balans N_2 atmosferinin $700^\circ C$ 'da NH_3 dönüşümüne etkisi.

Bu reaksiyon NH_3 'ün sadece katalitik olarak bozunarak değil, oksitlenerek de bozulduğunu işaret etmektedir. $CO + H_2 + CO_2 + N_2$ ortamında elde edilen %22,5 amonyak dönüşümünün, Reaksiyon 4.13 ve/veya NH_3 bozunma reaksiyonunun bir sonucu olduğu düşünülmektedir. CO , bir saatlik reaksiyondan sonra besleme akımından kesilmiştir. Teste %20 CO_2 , %30 H_2 , 800 ppmv N_2 içinde NH_3 gaz karışımı ile $700^\circ C$ ve 1 atm'de devam edilmiştir. Su buharı ve NO_2 kütle spektrometre (MS) piklerinin kaybolmadığı görülmüştür. Bu bileşenlere yol açan 4.12 ve 4.13 reaksiyonları CO 'suz ortamda da gerçekleştiğinden, bu beklenen bir durumdur. CO_2 ve H_2 gaz karışımı varlığında NH_3 dönüşümü %31,3'e çıkmıştır. Ancak, Reaksiyon 4.12 üzerinden oluşan CO ve su buharının katalitik aktiviteyi olumsuz etkilemeye devam ettiği ve bu nedenle beklenen aktivite artışının gözlemlenmediği düşünülmektedir. MS ve GC ölçümleri ile CH_4 oluşumu ise gözlenmemiştir. Giriş gazında bulunan yüksek konsantrasyondaki CO_2 , Reaksiyon 4.12'nin sağ tarafa doğru ilerlemesini engellemektedir. Bir sonraki deneyde sisteme giren H_2 kesilmiş ve teste sadece %20 CO_2 , N_2 içinde 800 ppmv NH_3 ile $700^\circ C$ ve 1

atm'de devam edilmiştir. $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ atmosferinde NH_3 dönüşümü belirgin bir şekilde artarak %75'e çıkmış, reaktör çıkışındaki NH_3 200 ppmv olarak ölçülmüştür. NO_2 ve H_2O MS pikleri aynı şiddette iken CO_2 MS piki salınım yapan bir trend sergilemiştir. Çıkış akımındaki NO_2 ve H_2O varlığı, CO_2 'in NH_3 bozunmasından gelen H_2 ile reaksiyona girerek Reaksiyon 4.16 kapsamında $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ oluşturduğuna işaret etmektedir. H_2O 'nun, reaksiyona girmeyen NH_3 ile reaksiyona girerek NO_2 oluşumuna sebep olabileceği düşünülmektedir. $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ ortamında katalizörün katalitik aktivitesi, CO_2 ve NH_3 bozunması sırasında açığa çıkan H_2 'nin reaksiyonu sonucunda ppm mertebesinde oluşan CO ve H_2O 'dan fazla etkilenmemiştir. Deneyin son bölümünde CO_2 reaksiyon ortamından kesilmiş ve sadece N_2 içinde 800 ppmv NH_3 katalizör yatağı 700 °C ve 1 atm'de beslenmiştir. CO_2 kesilir kesilmez H_2O ve NO_2 pikleri keskin bir şekilde düşüş göstermiş ve NH_3 bozunma katalitik aktivitesi 35 ppmv NH_3 çıkışı ile %97'ye yükselmiştir. Deney sonrasında reaktörden çıkarılan katalizörün XRD profili ve taze indirgenmiş katalizörün XRD profili Şekil 4.54'te verilmektedir. Oksidasyon ortamında polikristalin α -demir (BCC) fazının $43,5^\circ$ 64° ve 83° 2θ değerlerinde görülen pikleri kaybolmuş ve karakteristik $35,6^\circ$ $57,6^\circ$ ve $62,5^\circ$ 2θ derecelerinde pikler verdiği görülen hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) fazı oluşumu gözlenmiştir (JCPDS dosyasından alın verilerle uyumlu olarak).

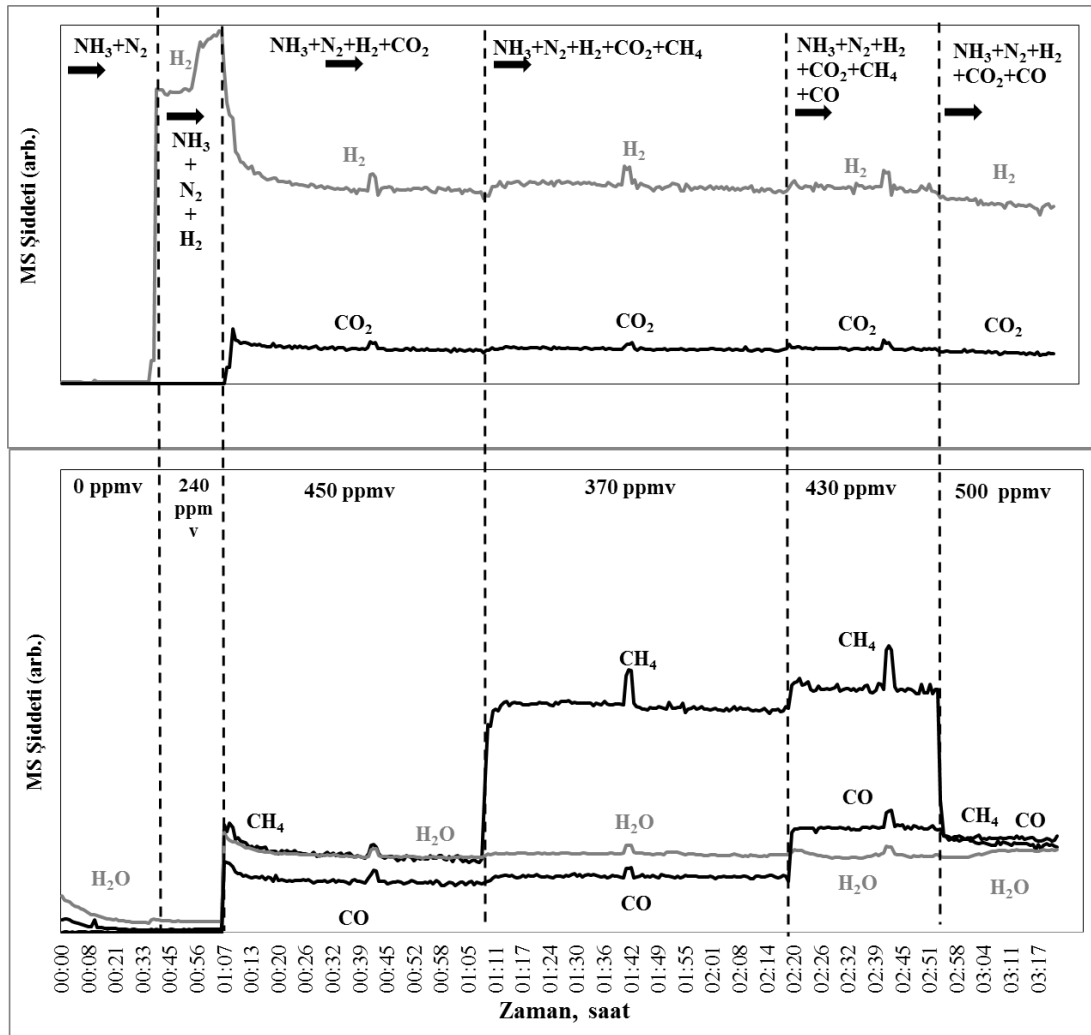


Şekil 4.54 : Fe/Z β katalizörünün XRD ölçümleri (a) N_2 içinde 800 ppmv NH_3 , %20 CO_2 , %20 CO , %30 H_2 (b) İndirgenmiş taze katalizör.

Fe/Z β katalizörünün, içerdği demir fazından bağımsız olarak (α -Fe veya α -Fe₂O₃), oksitleyici ortamda da (CO₂+N₂) iyi bir aktivite gösterdiği görülmüştür.

4.4.6 (CO+H₂+CO₂+CH₄) etkisi

Sentez gazı bileşiminde CH₄ varlığının yol açacağı yan reaksiyonları ve katalitik aktivite üzerindeki olası etkilerini incelemek üzere, %20 CO, %20 CO₂, %30 H₂, %5 CH₄, 800 ppmv NH₃ ve balans N₂ simüle sentez gazı bileşimi ile 700°C’da deneyler gerçekleştirilmiştir. Taze katalizöre aynı ön işlemler uygulanmıştır. Hedeflenen gaz kompozisyonuna ulaşmak için bileşenlerin eklenme sırası kok oluşumuna ve dolayısıyla katalizör deaktivasyonuna sebep olmayacak şekilde belirlenmiştir.

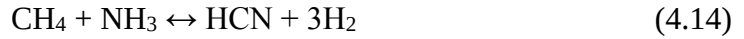


Şekil 4.55 : H₂+CO+CO₂+CH₄ balans N₂ atmosferinin 700°C ve 1 atm’de NH₃ dönüşümüne etkisi.

Bu nedenle teste N₂ içinde 800 ppmv NH₃ ile başlanmış daha sonra sırasıyla H₂, CO₂, CH₄ ve CO besleme akımına eklenmiştir. CH₄’ün etkisini anlamak amacıyla son adımda CH₄ besleme akımından kesilmiştir. Şekil 4.55’te görüldüğü üzere,

önceki deneylerde olduğu gibi sırasıyla N₂ ve H₂-N₂ atmosferlerinde %100 ve %70 dönüşümler elde edilmiştir.

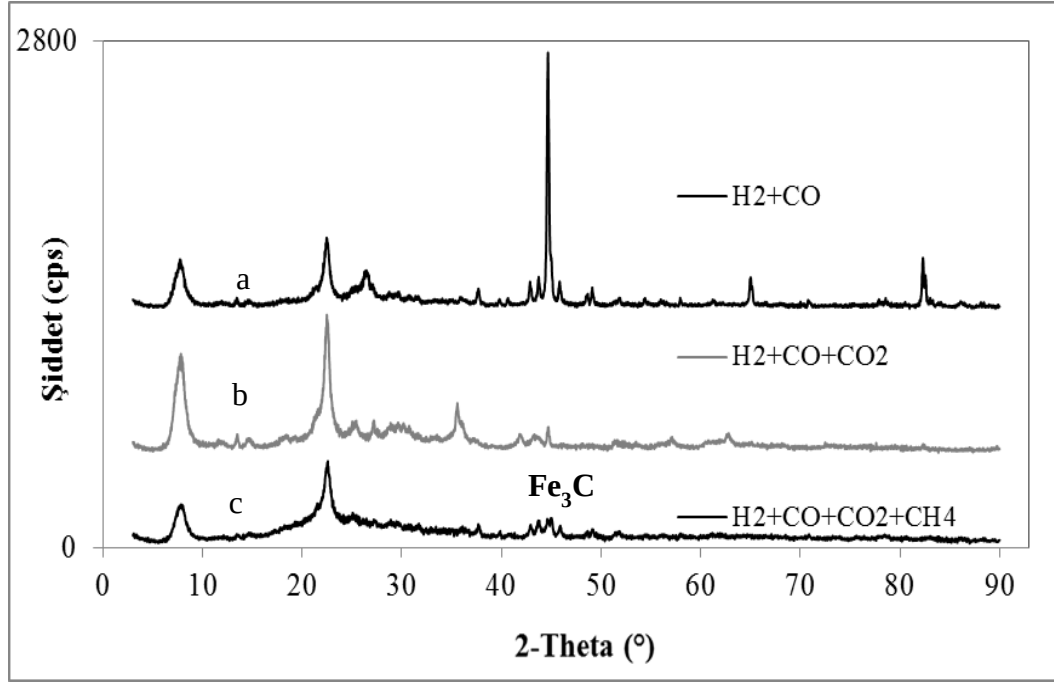
Test sistemine CO₂ eklendikten sonra ise amonyak dönüşümü %43,8'e düşmektedir. Diğer yandan önceki deneyde aynı şartlarda bu değer %31,2 (550 ppmv NH₃ çıkışı) olarak elde edilmişti. Aynı gaz kompozisyonunda (%20 CO₂, %30 H₂, N₂ içinde 800 ppmv NH₃) NH₃ dönüşümünde görülen bu farkın sebebinin önceki deneyin başlangıcında ortamda bulunan %20 CO'nun kalıcı aktivite kaybı yaratması olabileceği düşünülmektedir. Bu nedenle CH₄ sisteme bilinçli bir şekilde CO'dan önce eklenmiştir. %20 CO₂, %30 H₂, %5 CH₄ ve N₂ içinde 800 ppmv NH₃ gaz kompozisyonu oluşturulmuştur. İlginç bir şekilde CH₄ içeren gaz kompozisyonunda NH₃ dönüşümü %43,8'den %53,8'e yükselmiştir. Sentez gazı içeriğinde bulunan metanın NH₃ konsantrasyonunu azaltmada bir etkisi olduğu görülmüştür. Bu durumun; Degussa tarafından Pt katalizör varlığında gerçekleştirilen, NH₃ ile CH₄'ün reaksiyonu sonucunda başka bir kirlenici olan HCN oluşumundan kaynaklandığı değerlendirilmektedir (Reaksiyon 4.14) [115].



HCN (m/z=27), sistemde çok fazla bileşen olmasından dolayı MS ile takip edilememiştir. HCN ölçümü, CN⁻ iyon seçici elektrodlu iyon metre ile yapılmıştır. Bunun için, reaktör çıkış akımı (2 L/dk) deiyonize su dolu gaz yıkama şişesinden 30 dakika boyunca geçirilmiştir. Ürün gazındaki HCN su içinde yoğunlaştırılmış ve elde edilen çözeltinin CN⁻ iyonu konsantrasyonu iyon seçici elektrod yardımıyla ölçülmüştür. Ölçümden önce çözeltide bulunması muhtemel HCN'in iyonlarına daha iyi ayrılması için çözeltinin pH'ı NaOH çözeltisi ile 10' un üzerinde olacak şekilde ayarlanmıştır. Çözeltideki CN⁻ iyonu konsantrasyonu 1,8 mg/L olarak ölçülmüş ve Reaksiyon 4.18'in oluştuğu böylece kanıtlanmıştır.

Son olarak, CO gaz karışımına ilave edilmiş ve %20 CO₂, %30 H₂, %5 CH₄, %20 CO, N₂ içinde 800 ppmv NH₃ karışımı ile devam edilmiştir. CO eklenmesinden sonra NH₃ dönüşümü %53,8'den %46,3'e düşmektedir. CH₄ besleme sisteminden kesildiğinde NH₃ dönüşümü %37,5'e gerilemektedir. Deneyden sonra reaktörden çıkarılan kullanılmış katalizörün XRD ölçümü Şekil 4.56'da verilmektedir. Hematit (α -Fe₂O₃) fazının 35,6° 57,6° ve 62,5° 2 θ değerlerindeki karakteristik pikleri gözlenmemiştir. Polikristalin α -demir (BCC) fazının 43,5°, 64° ve 83° 2 θ

değerlerindeki pikleri de görülmemiştir. Diğer yandan; 37,7° 42,88° 43,76° 45,8° 48,68° ve 49,14° 2 θ değerlerinde karbid fazı (Fe₃C) görülürken, ~26,5°'deki grafitik karbona da rastlanmamıştır.



Şekil 4.56 : 700 °C’da kullanılmış Fe/Z β katalizörlerinin XRD ölçümleri **(a)** N₂ içinde 800 ppmv NH₃, %20 CO, %30 H₂ **(b)** N₂ içinde 800 ppmv NH₃, %20 CO₂, %20 CO, %30 H₂ **(c)** N₂ içinde 800 ppmv NH₃, %5 CH₄, %20 CO₂, %20 CO, %30 H₂.

4.4.7 H₂S etkisi

Fe/Z β katalizörünün NH₃ bozunma reaksiyonu üzerindeki aktivitesine H₂S’in etkisi hem simüle sentez gazı içine hem de sadece N₂ içine H₂S eklenerek iki şekilde de incelenmiştir. Bu amaçla %20 CO, %20 CO₂, %30 H₂, %5 CH₄, 15 ppmv & 30 ppm H₂S ve N₂ içinde 800 ppmv NH₃’ten oluşan gaz karışımları ile 700 °C ve 1 atm’de yeni bir deney gerçekleştirilmiştir. H₂S’in N₂ içindeki etkisinin incelendiği deney setinde reaktöre 30 ppmv & 90 ppm H₂S ile 800 ppmv NH₃’ten oluşan gaz karışımı beslenmiştir.

H₂S konsantrasyonu, on-line UV-VIS spektrometrenin diğer bir kanalı ile takip edilmiştir. Analizörün hassasiyetini kontrol etmek amacıyla by-pass hattından geçirilen gaz karışımı da analiz edilmiştir. Etkisi incelenen bütün koşullardaki sonuçları karşılaştırmak amacıyla hem NH₃ hem de H₂S dönüşümleri sentez gazı ve N₂ atmosferleri için Çizelge 4.5’te listelenmiştir.

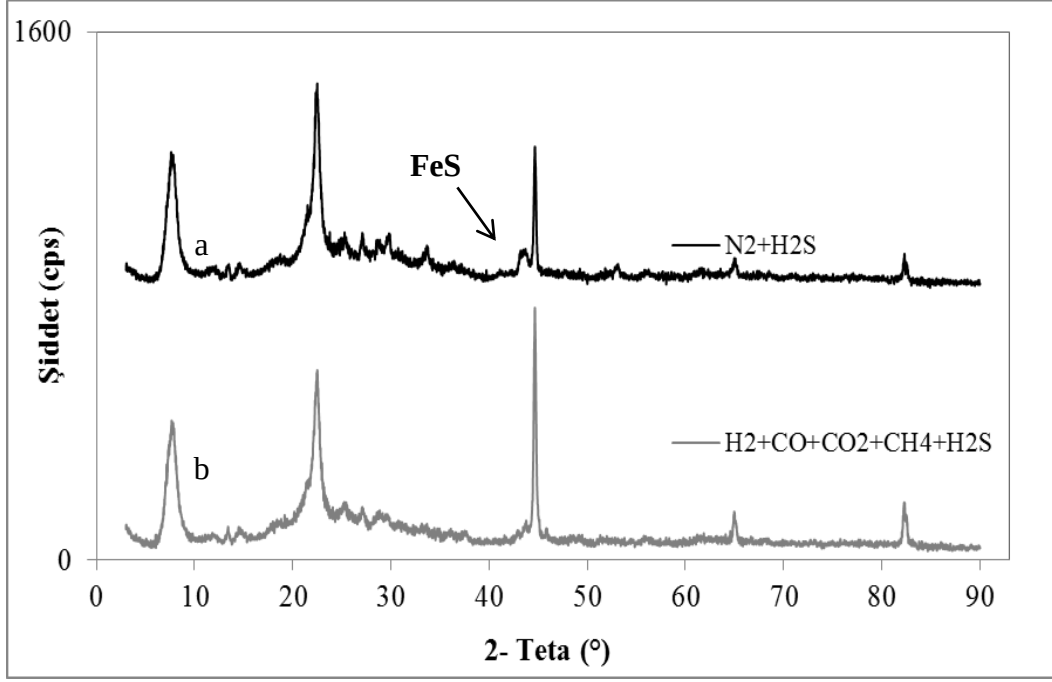
Çizelge 4.5 : Fe/Z β katalizörünün simüle sentez gazı ve inert gaz atmosferlerinde 700 °C ve 1 atm’de NH₃ (800 ppmv) ve H₂S (15-30-90 ppmv) giderim performansı.

Gas atmosferleri	%NH₃ Bozunması	%H₂S Bozunması/ Adsorpsiyonu
Simüle sentez gazında NH ₃	46	-
Simüle sentez gazında NH ₃ ve 15 ppmv H₂S	50	0
Simüle sentez gazında NH ₃ ve 30 ppmv H₂S	46	77
N ₂ içinde NH ₃	100	-
N ₂ içinde NH ₃ ve 30 ppmv H₂S	86	85
N ₂ içinde NH ₃ ve 90 ppmv H₂S	79	83

Sentez gazı içinde 15 ppmv H₂S varlığında, ~%50 NH₃ dönüşümü elde edilmiştir. Reaktöre beslenen bütün H₂S ise hiç dönüşmeden reaktörü terk etmiştir. H₂S içermeyen aynı sentez gazı bileşiminde ise %46 NH₃ dönüşümü elde edilmiştir. Daha sonra aynı atmosferde H₂S konsantrasyonu 15 ppmv’den 30 ppmv’ye çıkartılmıştır. H₂S konsantrasyonunun arttırılmasıyla, kayda değer bir H₂S dönüşümü (77 %) elde edilirken, NH₃ dönüşümünün çok az düşüş (%46) gösterdiği izlenmiştir. Katalizörün NH₃ bozunma aktivitesinde kayda değer bir azalma olmazken, H₂S gideriminde etkili olduğu açıkça görülmüştür. Gözlenen H₂S gideriminin reaksiyon koşullarında H₂S’in termal/katalitik bozunması olabileceği değerlendirilmiştir. F. Faraji ve diğ.’nin [116] çalışmalarında iddia ettikleri gibi H-S bağı yalnızca 900 °C üzerindeki sıcaklıklarda termal olarak kırılmaktadır. Diğer yandan, 900 °C altındaki sıcaklıklarda metalik katalizörler üzerinde katalitik H₂S bozunması gerçekleşebilmektedir. Bu nedenle Reaksiyon 4.15 kapsamında H₂S’in S₂ ve H₂ vermek üzere katalitik olarak bozunduğu düşünülmektedir.



Kullanılan katalizörler XRD analizi ile incelenmiş ve katalizörler üzerinde FeS, FeS_{2-x} veya FeS₂ fazlarına rastlanmamıştır (Şekil 4.57).



Şekil 4.57 : 700 °C’da kullanılmış Fe/Zβ katalizörünün XRD analizi **(a)** 30 ppmv H₂S ve 90 ppmv H₂S, 800 ppm NH₃ balans N₂ **(b)** %20 CO, %20 CO₂, %30 H₂, %5 CH₄, 15 ppmv H₂S ve 30 ppmv H₂S, 800 ppm NH₃ balans N₂.

Benzer şekilde, Hongrapipat ve diğ. [117] yaptıkları çalışmada; 700 °C’da Argon atmosferinde doğal bir demir-bazlı mineral olan titanomagnetit ile 2000 ppmv NH₃ ve 230 ppmv H₂S besledikleri sistemde 96-97% NH₃ bozunması ve >98 H₂S adsorpsiyonu gerçekleştirdiklerini bildirmişlerdir. Ancak kullanılmış titanomagnetit üzerinde XRD ölçümü ile FeS fazı oluşumu gözlemlenmemiştir. Sahu ve diğ. [40] tarafından yürütülen bir çalışmada ise; FeS fazının oksidasyona çok duyarlı olduğu ve oda sıcaklığında bile kolayca FeS_x ve α-Fe₂O₃ fazlarına dönüştüğü belirtilmektedir. Bu nedenle N₂ atmosferinde yeni bir set deney yürütülmüştür. Öncelikle 800 ppmv NH₃, 30 ppmv H₂S ve balans N₂ 700°C ve 1 atm’de katalizör yatağı üzerine beslenmiştir. Çıkışta %86 NH₃ ve %85 H₂S giderimi sağlandığı görülmüştür. Daha sonra H₂S konsantrasyonu 90 ppmv’e çıkarılmış ve %79 NH₃ ile %83 H₂S dönüşümü elde edilmiştir. N₂ atmosferinde kullanılan Fe/Zβ katalizörü üzerinde Fe_{0.96}S (FeS) fazı 29,9° 33,7° 43,4° ve 53,1° (ICDD-PDF2 Database Card Number:00-050-1788) 2θ değerlerinde görülmüştür (Şekil 4.57a). Katalizör yüzeyi üzerinde FeS fazının varlığı, aktif Fe merkezler üzerinde Reaksiyon 4.16 kapsamında gerçekleşmiş olabilecek H₂S adsorpsiyonunu işaret etmiştir.



Test esnasında kütle spektrometreden ölçüm alınamaz olmuş ve filtre sisteminin tıkanmış tespit edilmiş, test durdurulmuştur. Katalizör reaktörden çıkarılmış, MS probu kontrol edilmiş ve MS probu üzerinde fiziksel olarak elementel kükürt oluşumu gözlenmiştir (Şekil 4.58). Bu da Fe/Z β üzerinde katalitik H₂S bozunması oluştuğunu doğrulamıştır.

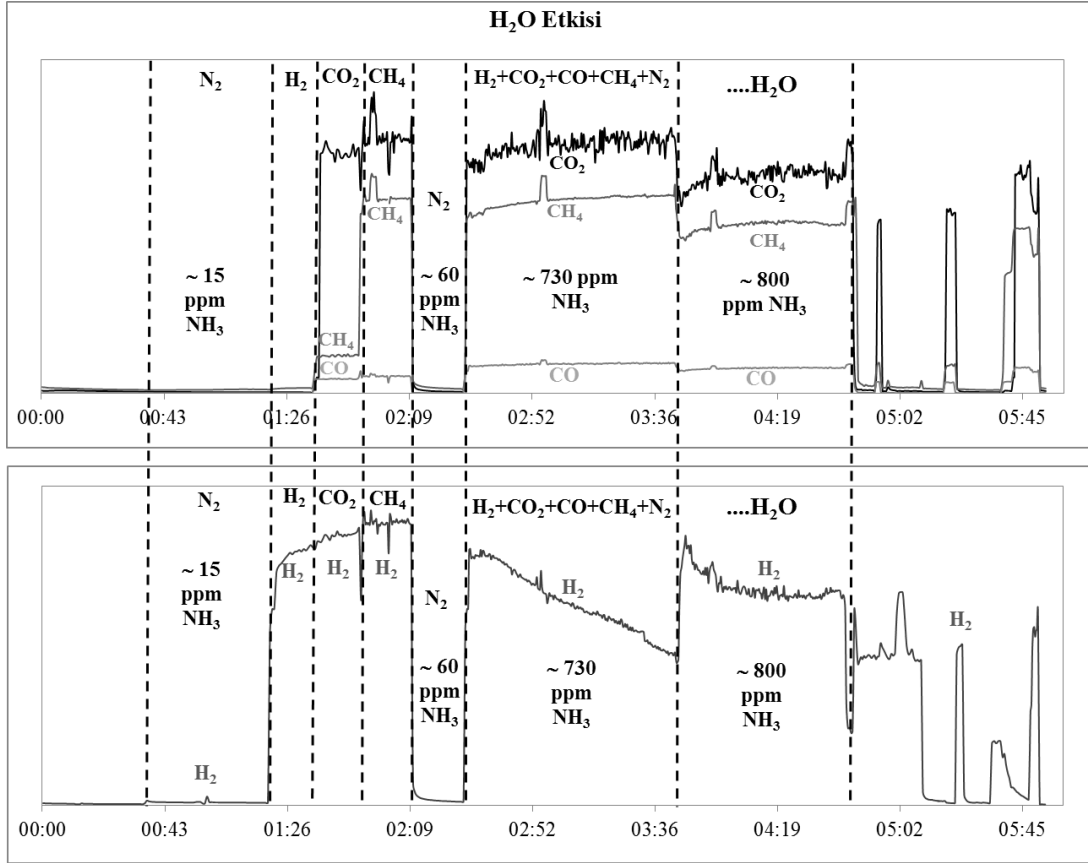


Şekil 4.58 : MS probu üzerinde sarı partiküllerin (elementel kükürt) görüntüsü.

4.4.8 H₂O etkisi

Sentez gazı bileşiminde su buharı varlığının yol açacağı yan reaksiyonları ve katalitik aktivite üzerindeki olası etkilerini incelemek üzere, %20 CO, %20 CO₂, %30 H₂, %5 CH₄, 800 ppmv NH₃ ve balans N₂ simüle sentez gazı bileşimi ile birlikte reaktöre 20 gram/saat su buharı beslenmiştir. Reaksiyon, 700°C’da ve atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir. Reaktöre beslenen su debisi, kütleli sıvı akış kontrolmetre ile ayarlanmış ve 200 °C’da elektrikli bir CEM (Controlled Evaporator and Mixer) sistemi ile buharlaştırılmıştır. Kütleli debisi kontrol edilebilen su buharı, diğer gazlar ile birlikte reaktöre üstten beslenmiştir.

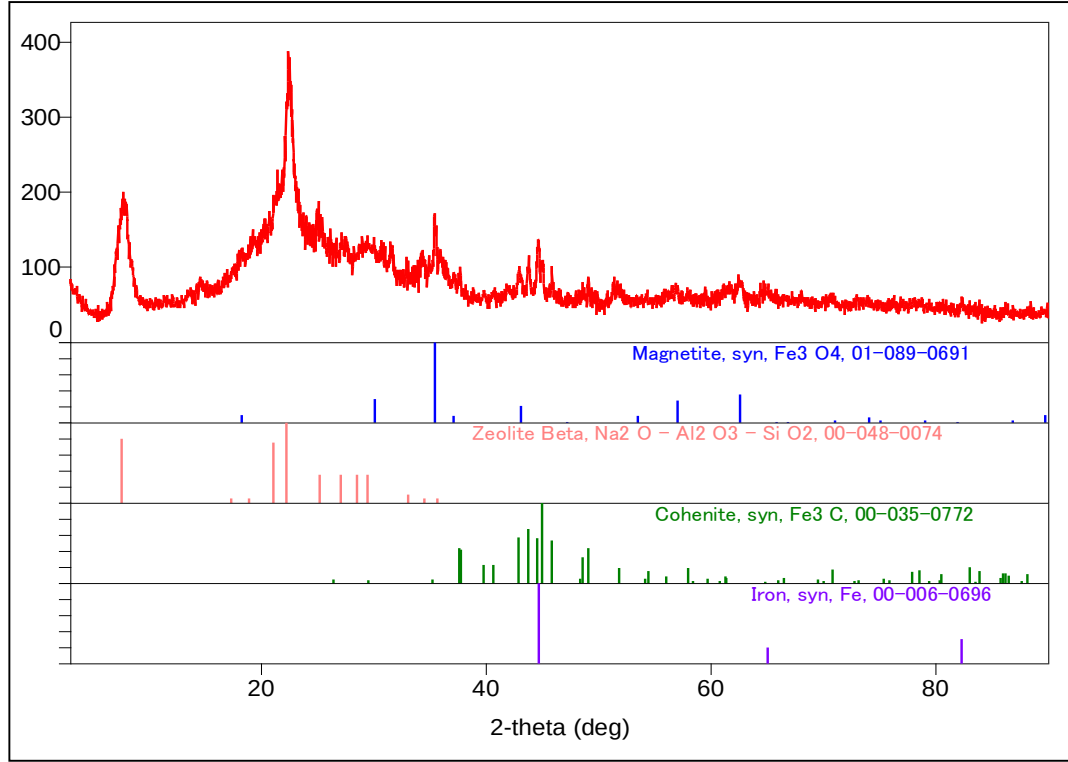
Su buharı beslemesine bağlı olarak değişen kütle spektrometre (m/z) şiddetleri Şekil 4.59’da verilmektedir. Görüldüğü üzere besleme akımındaki amonyakın dönüşmeden reaktörü terk ettiği görülmüştür. Bu durum, su buharı varlığında katalizörün NH₃ bozunma reaksiyonundaki aktivitesini tamamen kaybettiğini göstermektedir. Gözlemlenen aktivite kaybının su buharı varlığından kaynaklandığını anlamak üzere ortama verilen su buharı beslemesi kesilmiştir. Su buharı kesildiğinde katalizörün NH₃ bozunma aktivitesinin arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.59 : H₂+CO+CO₂+CH₄+H₂O balans N₂ atmosferinin 700°C ve 1 atm’de NH₃ dönüşümüne etkisi.

H₂O etkisi incelenen Fe/Z β katalizörünün XRD analizi incelendiğinde (Şekil 4.60), magnetit (Fe₃O₄) fazının oluşumu gözlenmiştir. Katalizör yüzeyinde ayrıca Fe₃C ve Fe fazları da tespit edilmiştir. Bu çalışma, su buharının katalizörün aktivitesinin tamamen kaybolmasına sebep olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu çalışma ile, CO₂-H₂ ve CO-H₂ varlığında gözlemlenen aktivite kaybının kısmen, 4.17-4.19 reaksiyonlarına göre oluşan su buharından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.





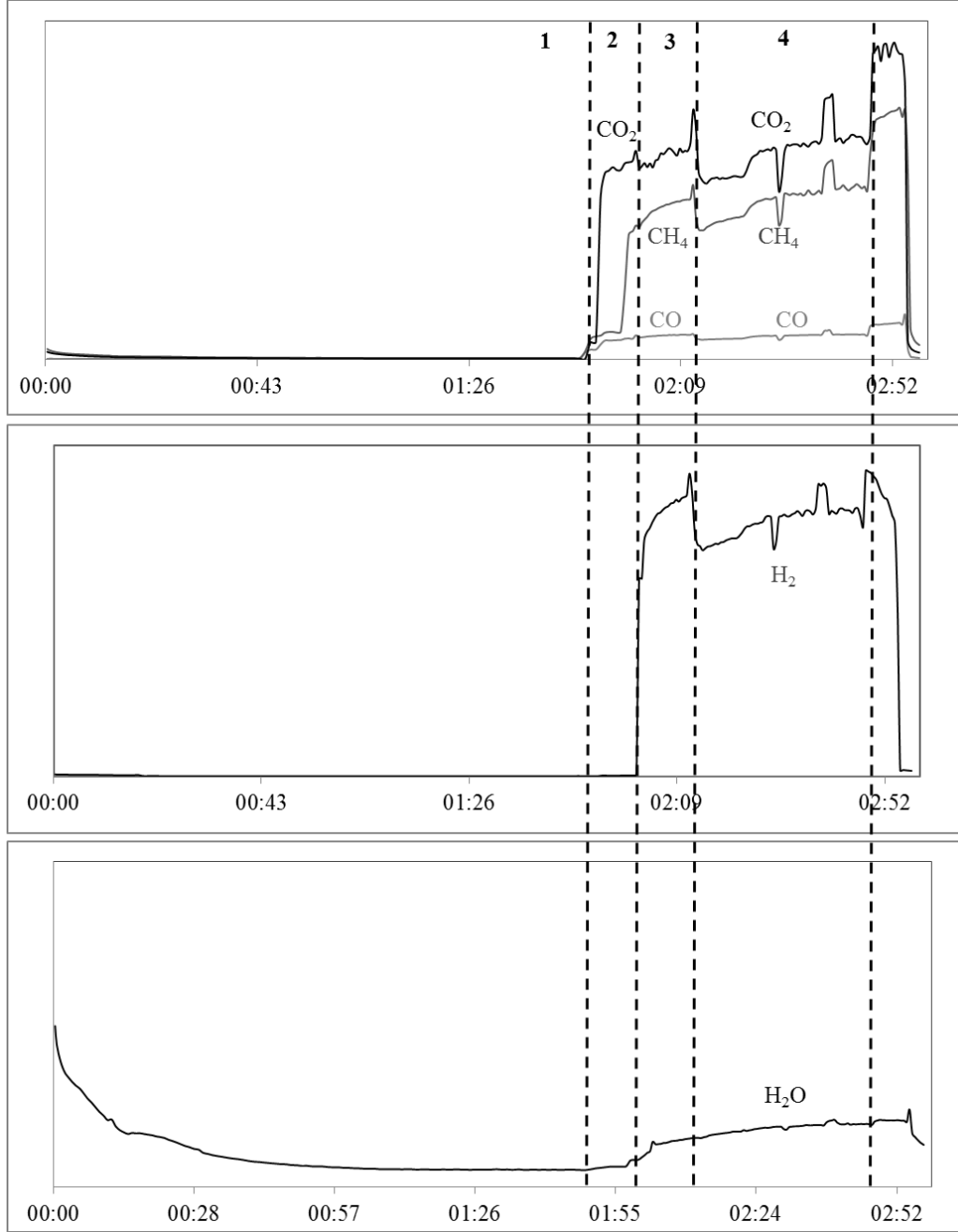
Şekil 4.60 : 700 °C’da H₂O etkisi incelenen Fe/Zβ katalizörünün XRD analizi.

4.4.9 Ksilen etkisi

Sentez gazında ana gazlaştırma bileşenlerinin yanı sıra katran bileşikleri de bulunmaktadır. Molekül ağırlığı benzenden yüksek olan aromatik ve naftenik organik kirleticiler katran olarak sınıflandırılmaktadır. Katran bileşikleri (toluen, ksilen, naftalin, fenol, antrasen, inden, piren, stiren vb.) peşi sıra gelen ünitelerde birtakım problemlere neden olmaktadır. Örneğin boru hatlarını ve filtreleri tıkamakta, katalizörleri deaktive etmekte, motor ve gaz türbini üzerinde birikme yapmaktadır. Kullanılan gazlaştırma teknolojisine ve seçilen yakıta bağlı olarak ortalama 5-100 g/Nm³ katran oluşabilmektedir. Kömür gazlaştırıldığında oluşan katran bileşikleri genelde oksijen içermeyen doygun aromatik bileşiklerdir. Katranın katalitik aktivite üzerindeki etkisini incelemek üzere %20 CO₂, %20 CO, %5 CH₄, %30 H₂, 800 ppm NH₃ ve balans azot içeren sentez gazı karışımına ksilen ilave edilmiştir. Model bileşik olarak ksilenin tercih edilmesinin sebebi, oksijen içermeyen bir katran bileşiği olması ve molekül ağırlığı bakımından ortalama bir katran karışımını temsil etmesidir. Ayrıca elektrikli ısıtma ile ksilen kolaylıkla buharlaştırılabilmekte ve deney sisteminde tıkanmalara yol açmamaktadır. Deneysel çalışmada sisteme 3,7 gram/saat ksilen beslenmiştir. Reaktör çıkışı hem MS hem de AMETEK NH₃-H₂S analizörü ile takip edilmiştir. MS ile takip edilen bileşiklerin

değişimi Şekil 4.61’de verilmektedir. Şekil 4.61’de numaralar ile kodlandırılan bölümlerde sisteme aşağıdaki gaz kompozisyonları beslenmiştir:

1. N_2
2. $N_2+CO_2+CO+CH_4$
3. $N_2+CO_2+CO+CH_4+H_2$
4. $N_2+CO_2+CO+CH_4+H_2+Ksilen$

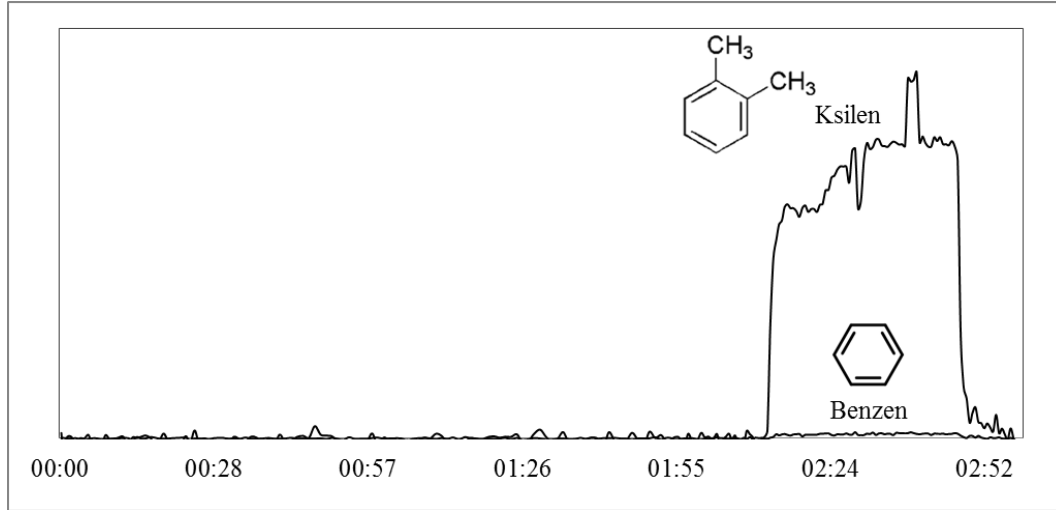


Şekil 4.61 : $H_2+CO+CO_2+CH_4+Ksilen$ balans N_2 atmosferinin $700^\circ C$ ve 1 atm’de NH_3 dönüşümüne etkisi.

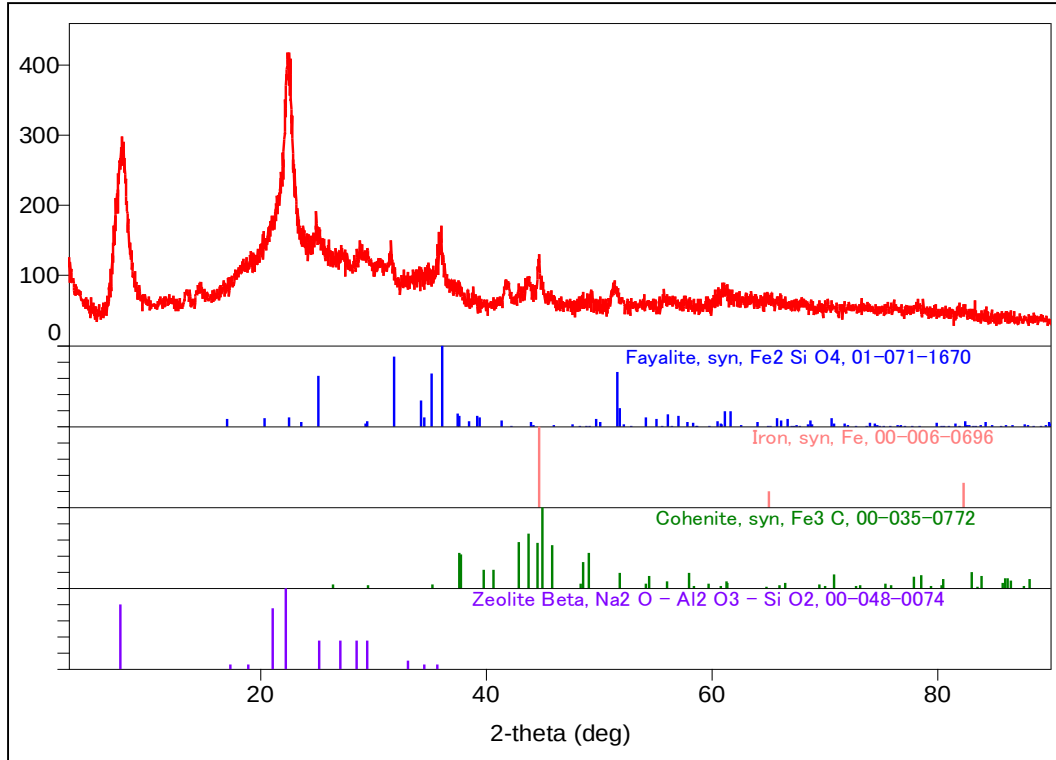
Şekil 4.61’de görüldüğü üzere reaktöre sentez gazı bileşenleri belirli bir sıra ile verilerek katalizörün minimum düzeyde yan reaksiyonlardan etkilenmesi sağlanmıştır. Örneğin CO ile H₂’nin CO₂ benzeri bir oksidant olmadan beslenmesi Reaksiyon 4.20’ye göre kok oluşumuna neden olabilmektedir:



Bu sebeple NH₃, azot gazı içinde reaktöre beslenerek reaksiyon başlatılmış ve peşi sıra diğer sentez gazı debileri ayarlanarak reaksiyon ortamında %20 CO + %20 CO₂ + %5 CH₄ + 800 ppm NH₃ + Balans N₂ gaz kompozisyonu oluşturulmuştur. Peşi sıra bu gaz karışımına, ortamda %30 H₂ olacak şekilde hidrojen beslemesi yapılmıştır. Sisteme H₂ verilmesiyle birlikte kütle spektrometrede H₂O oluşumu gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin ters WGS (CO₂+H₂↔CO+H₂O) reaksiyonu olduğu düşünülmektedir. CO+CO₂+CH₄+N₂ varlığında 800 ppm NH₃ giriş konsantrasyonu reaktör çıkışında 75 ppm’e düşerken, bu karışıma H₂ ilavesiyle çıkış ürün akımındaki NH₃ konsantrasyonu tekrar giriş NH₃ konsantrasyonuna yakın bir noktaya (790 ppm) yükselmiştir. Reaktöre ksilen verilene kadar sağlıklı bir şekilde ölçüm alınan AMETEK UV-VIS NH₃-H₂S ölçüm cihazı, ksilen verilmesinden sonra ölçümlerde büyük sapmalar göstermiştir. Ksilen varlığında, ortamda H₂S yada herhangi bir sülfürlü gaz olmamasına karşın, cihazda yaklaşık 1100 ppm H₂S ölçülmüştür. Ölçülen NH₃ değerinin de aniden 0 ppm’e düşmesi, NH₃ ölçümünün sağlıklı gerçekleşmediğine işaret olarak değerlendirilmiş ve bu ölçüm sonuçları dikkate alınmamıştır. Ksilen varlığında ürün akımındaki NH₃ konsantrasyonunu farklı bir ölçüm dedektörü ile kontrol etmek üzere, reaktör çıkışından Tedlar torbasına gaz örneklenmiştir. Örneklenen gaz, manuel bir gaz emiş pompası yardımıyla gaz ölçüm tüpüne alınmış (Kitagawa 105SB Ammonia) ve alınan örnekte yaklaşık 500 ppm NH₃ olduğu görülmüştür. Bu çalışma, ksilen varlığında UV-VIS NH₃ ve H₂S cihazının sağlıklı ölçüm alamadığını göstermektedir. Bu nedenle ölçümler yalnızca kütle spektrometre cihazı üzerinde gerçekleştirilebilmiştir. Şekil 4.62’de görüldüğü üzere ksilen varlığında benzen oluşumu gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.62 : MS ile ksilen ve benzen takibi.



Şekil 4.63 : 700 °C’da Ksilen etkisi incelenen Fe/Z β katalizörünün XRD analizi.

Ksilen etkisi incelenen Fe/Z β katalizörünün XRD analizi Şekil 4.63’te verilmektedir. Katalizör üzerinde Fe₃C ve Fe₂SiO₄ fazları tespit edilmiştir. Fe₂SiO₄ fazının oluşumunun, amorf haldeki silikalarla demirin reaksiyona girmesinden kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir. Bu sonuç, katran bileşiklerinin katalitik aktiviteyi olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir.

4.5 Fe/Z β Üzerinde NH₃ Seçici Katalitik Oksidasyon (SCO) Reaksiyonu

Bölüm 4.4'te sentez gazı bileşenlerinin NH₃ bozunma reaksiyonu üzerindeki etkisi araştırılmış ve başta su buharı olmak üzere CO, H₂S ve ksilen gibi sentez gazı bileşenlerinin/kirleticilerinin katalitik aktiviteyi olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. Su buharı varlığında katalizörün NH₃ bozunma reaksiyonundaki aktivitesi tamamen kaybolmaktadır. Su buharının kesilmesi ile aktivitede gözlemlenen artış, aktivite kaybının geri kazanılabilir nitelikte olduğuna işaret etmektedir. Benzer şekilde, ikincil reaksiyonlar ile (ters su gaz reaksiyonu) katalizör yatağında su buharı oluşumu ile de aktivite kaybı gözlemlenmiş olması, su buharının önemli bir deaktivasyon ajanı olduğunu göstermektedir. Sentez gazı ortamında su buharı ve su buharı oluşturabilecek CO₂ ve H₂ gazlarını içerdiğinden, NH₃ bozunma reaksiyonuna alternatif teşkil eden bir reaksiyonun, seçici katalitik oksidasyonun, denenmesi ve sonuçların NH₃ bozunma reaksiyonu ile karşılaştırılması gerektiği değerlendirilmiştir. Bu nedenle katalitik amonyak bozunma reaksiyonunda denenene katalizörler arasında en iyi aktiviteyi gösteren Fe/Z β katalizörü ile seçici katalitik oksidasyon (SCO) reaksiyonu çalışılmıştır.

“Seçici Katalitik Oksidasyon (SCO)” 400-600 °C sıcaklık aralığında gerçekleşebilen egzotermik bir reaksiyondur. Katalitik amonyak bozunmasına göre daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi bir avantajdır. Pt, Pd, Mn, Fe, Ni, Co, Cr vb. geçiş metal oksit (transition metal oxide) emdirilmiş ZSM-5, Zeolit Y, mordenite, beta, ferrierite, chabazite gibi zeolitik katalizörlerin seçici amonyak oksidasyonu için kullanıldığı bilinmektedir [47]. Long ve Yang tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada FeCl₂ kullanılarak iyon değişimi yöntemi ile hazırlanmış Fe/ZSM-5, Fe/ZY, Fe/Mordenite, Fe/Z β ve Fe/Ferrierit katalizörler, seçici katalitik oksidasyon (SCO) reaksiyonunda denenmiştir. 1000 ppm NH₃, %2 O₂ ve 2,3 x 10⁵ saat⁻¹ gaz boşluk hızında çalışılmış ve SCO aktiviteleri 350, 400 ve 450°C reaksiyon sıcaklıklarında ölçülmüştür. Aluminaca zengin zeolit destekler üzerinde yüksek demir içeriğine sahip katalizörler ile en iyi dönüşümün elde edildiği görülmüştür. Bu çalışmada, NH₃ oksidasyonunun sıcaklıkla arttığı da belirtilmektedir [48]. Ancak bu çalışma, sentez gazı bileşenlerinden biri olan ve kolay okside olabilen hidrojen varlığında gerçekleştirilmemiştir.

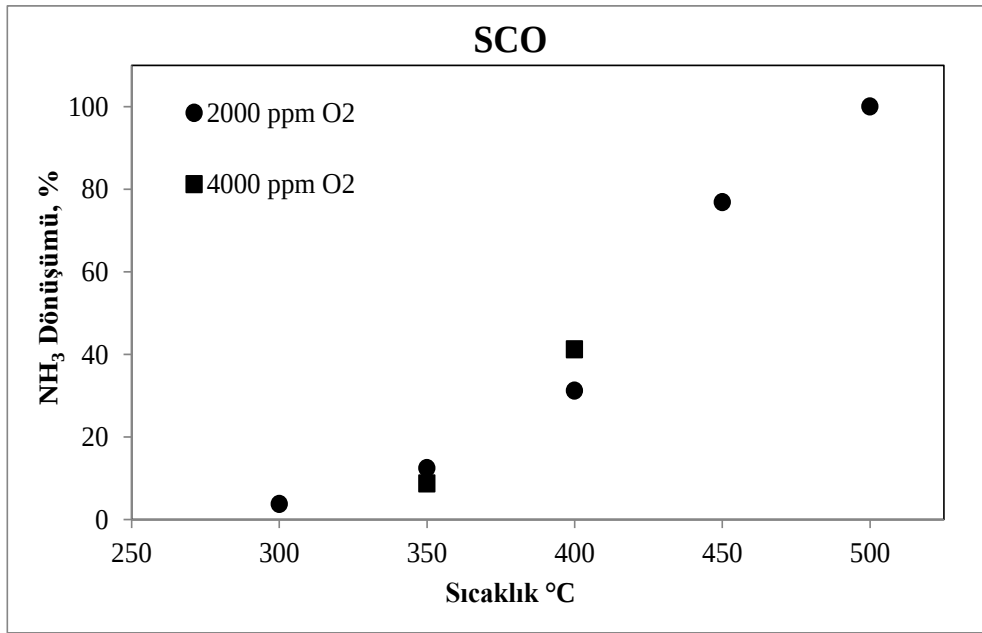
Bu çalışmadan farklı olarak tezin bu bölümünde Zeolit β destekli demir katalizör, demir nitrat tuzu ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) kullanılarak ve ıslak emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Mevcut çalışma ile karşılaştırma yapabilmek için çalışmaya NH_3 - N_2 varlığında başlanmış ve 300-500°C arasındaki sıcaklıklarda ve 2000-6000 ppm O_2 için katalitik aktivite ölçülmüştür. Peşi sıra ortama hidrojen verilerek katalizörün NH_3 ile H_2 arasında gösterdiği seçimli oksidasyon kabiliyeti incelenmiştir.

Amonyakın seçici oksidasyonu (SCO) üzerinde sıcaklık ve O_2 etkisi

Islak emdirme yöntemiyle ve demir nitrat tuzu kullanılarak hazırlanan 3 g (~5 cc) Fe/Z β katalizörü önce 420°C'da 5 saat kalsine edilmiş ve daha sonra aynı sıcaklıkta 10-12 saat saf H_2 akımı altında indirgenmiştir. 800 ppm NH_3 , 2000 ppm O_2 ve balans N_2 içeren gaz karışımı, 5 L/dak. debi ile ($\text{GHSV}=60.000 \text{ h}^{-1}$) reaktör yatağından geçirilmiş ve 300, 350, 400, 450, 500 °C'da testler gerçekleştirilmiştir. O_2 konsantrasyonunun aktivite üzerindeki etkisini görmek amacıyla 4000 ppm O_2 varlığında, 350 ve 400 °C'da da reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Ürün akımında NO_x , H_2O ve O_2 konsantrasyonlarındaki değişim, kütle spektrometre ile ve NH_3 konsantrasyonundaki değişim UV-VIS spektrofotometre ile takip edilmiştir. Kütle spektrometrenin kütüphanesi, NO ve NO_2 'nin her ikisi için de $m/z=30$ 'u en karakteristik pik olarak vermektedir. NO_2 fragmantları değerlendirildiğinde ise en büyük fragmantın %37 ile $m/z=46$ olduğu görülmektedir. N_2O bileşiği de $m/z=30$ 'da %31 şiddetinde bir fragmant vermektedir. NO_x bileşiklerinin m/z piklerinde görülen bu çakışmalar NO_x bileşiklerinin kesin bir şekilde ayırımına izin vermemekte ancak NO_x oluşumları hakkında bir fikir vermektedir. NO_x bileşiklerinin m/z değerlerindeki çakışmalara karşın, kütle spektrometrede NO, NO_2 ve N_2O konsantrasyonundaki değişimler sırasıyla $m/z=30$, $m/z=46$ ve $m/z=44$ pik şiddetleri (amu) kullanılarak değerlendirilmiştir.

Şekil 4.64'te, Fe/Z β katalizörü üzerinde SCO reaksiyonunda elde edilen NH_3 dönüşümünün sıcaklık ile değişimi hem 2000 ppm hem de 4000 ppm O_2 konsantrasyonu için verilmektedir. Şekil 4.64'te elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, 2000 ppmv O_2 varlığında giriş akımında bulunan 800 ppmv NH_3 'ün 300°C reaksiyon sıcaklığında çok düşük bir dönüşümle (~%4) reaktörü terk ettiği görülmektedir. Sıcaklık arttıkça çıkıştaki NH_3 dönüşümü giderek artmakta ve 500 °C'da %100 dönüşüme ulaşmaktadır. Oksijen konsantrasyonunun etkisini görmek amacıyla 350 ve 400°C'da gerçekleştirilen reaksiyonlar 4000 ppm O_2

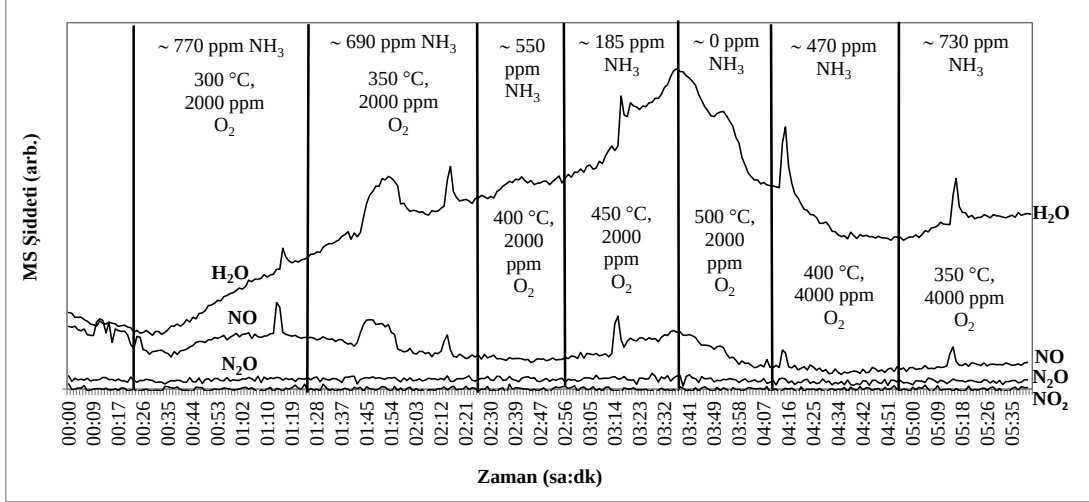
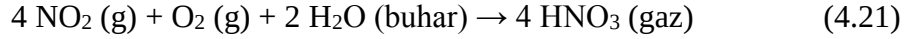
varlığında tekrar edilmiştir. 350°C’da 2000 ppm ve 4000 ppm O₂ varlığında çıkış akımında elde edilen NH₃ dönüşümleri sırasıyla %12,5 ve %8,8 olarak gerçekleşmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 400°C’a çıkarıldığında ise, 2000 ppm ve 4000 ppm O₂ varlığında NH₃ dönüşümlerinin sırasıyla %31,2 ve %41,2 değerine çıktığı görülmüştür. Bu çalışma, artan reaksiyon sıcaklığı ve O₂ konsantrasyonu ile daha yüksek NH₃ giderim dönüşümlerine ulaşılabilirdiğini göstermektedir. Sıcaklıkla ve O₂ konsantrasyonu ile SCO dönüşümlerinde gözlemlenen bu değişim, SCO reaksiyonunun hem sıcaklık hem de O₂ konsantrasyonu ile ilişkili olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.64 : Fe/Zβ katalizörü üzerinde SCO reaksiyonunda elde edilen NH₃ dönüşümünün sıcaklık ile değişimi.

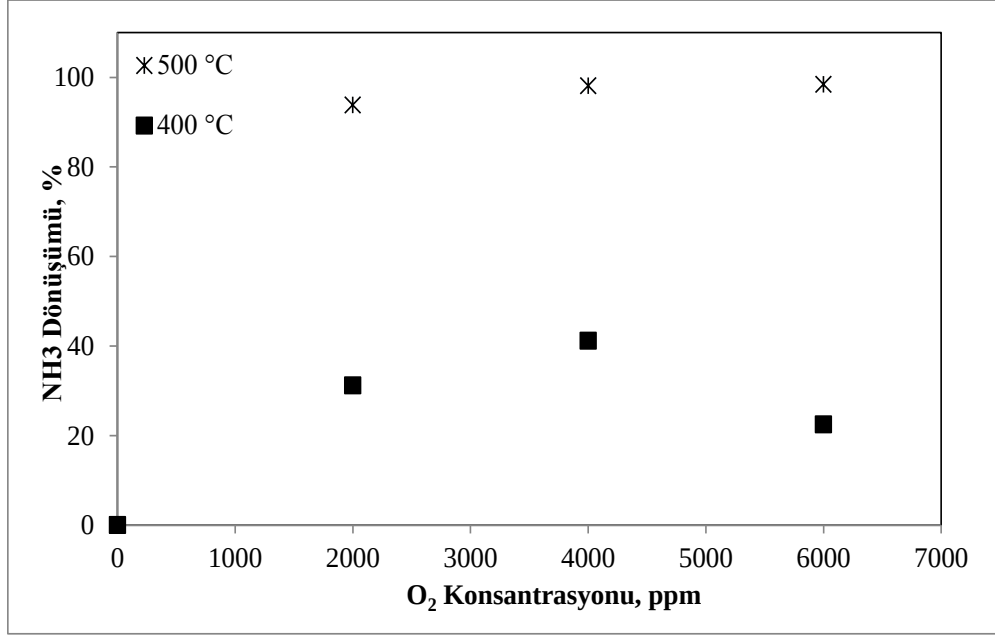
Şekil 4.65’te sıcaklık ve oksijen konsantrasyonu ile NO_x ve H₂O kütle spektrometre m/z pik şiddetlerindeki değişim verilmektedir. Grafikten görüldüğü üzere, amonyak konsantrasyonu sıcaklığın 500 °C’a kadar çıkmasıyla yaklaşık 0 ppmv’e kadar azalırken H₂O’nun 450°C’a kadar arttığı görülmektedir. Bu durum, NH₃’ün N₂, NO ve N₂O bileşiklerine oksidasyonu reaksiyonlarının hepsinde H₂O oluştuğu için, beklenen bir sonuçtur. Her durumda NO_x oluşumuna işaret eden kütle spektrometre pikleri gözlemlenmiştir. Ancak ölçümler niceleyici bir değerlendirmeye imkân vermediğinden seçicilik ve N₂ oluşum verimi üzerine hesaplamalar yapılamamıştır. 500 °C’da %100 NH₃ dönüşümüne ulaşılırken H₂O ve NO_x kütle spektrometre pik şiddetlerinde de bir azalma gözlemlenmiştir. İspatlanmamakla birlikte, su buharı ve

NO_x bileşiklerinde gözlemlenen azalmanın NO₂ ile H₂O arasında gerçekleşmesi muhtemel aşağıdaki reaksiyondan kaynaklanabileceği değerlendirilmektedir.



Şekil 4.65 : Amonyakın seçici oksidasyonuna sıcaklık ve O₂ miktarının etkisi: MS ile reaktör çıkışındaki H₂O ve NO_x takibi.

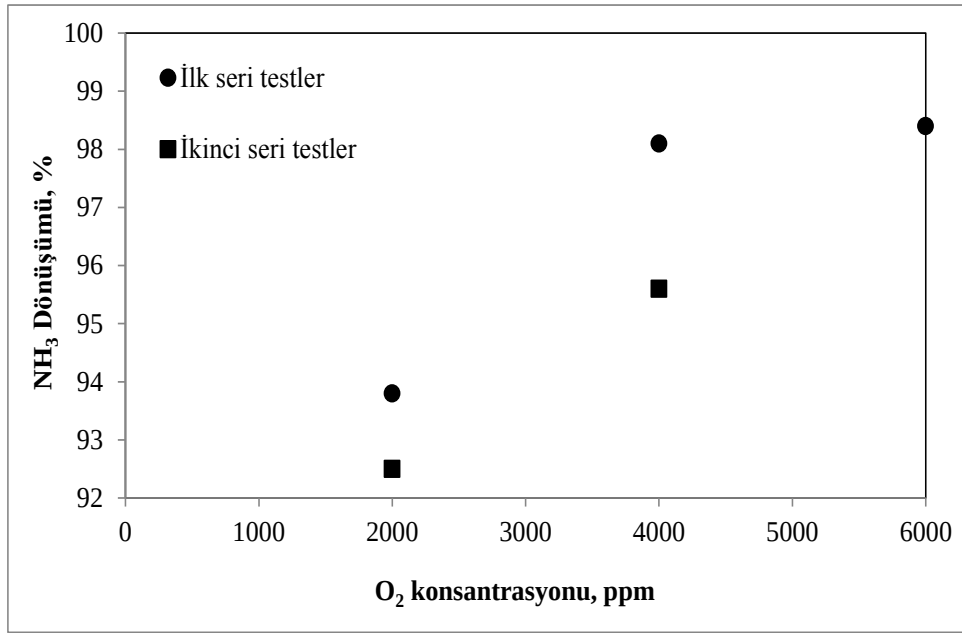
O₂ konsantrasyonundaki değişim Fe/Zβ katalizörün SCO aktivitesi üzerindeki etkisini görmek üzere %100 dönüşüm elde edildiği 500°C’da önce oksijensiz ortamda ve peşi sıra 2000 ppm, 4000 ppm ve 6000 ppm O₂ konsantrasyonlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Aynı deneyler 400°C reaksiyon sıcaklığında da tekrar edilmiştir. NH₃ giriş konsantrasyonu tüm deney koşullarında 800 ppm’de sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.66 ve 4.67’de verilmektedir. Oksijensiz ortamda herhangi bir dönüşümün gözlemlenmemiş olması, bu sıcaklıklarda amonyak bozunma reaksiyonunun gerçekleşmediğini göstermektedir. 400-500°C, endotermik bir reaksiyon olan NH₃ bozunması için, inert atmosfer olmasına karşın, düşük bir sıcaklıktır ve dönüşmenin olmaması beklenen bir durumdur.



Şekil 4.66 : Fe/Z β katalizörü üzerinde SCO reaksiyonunda elde edilen NH₃ dönüşümünün O₂ konsantrasyonu ile değişimi.

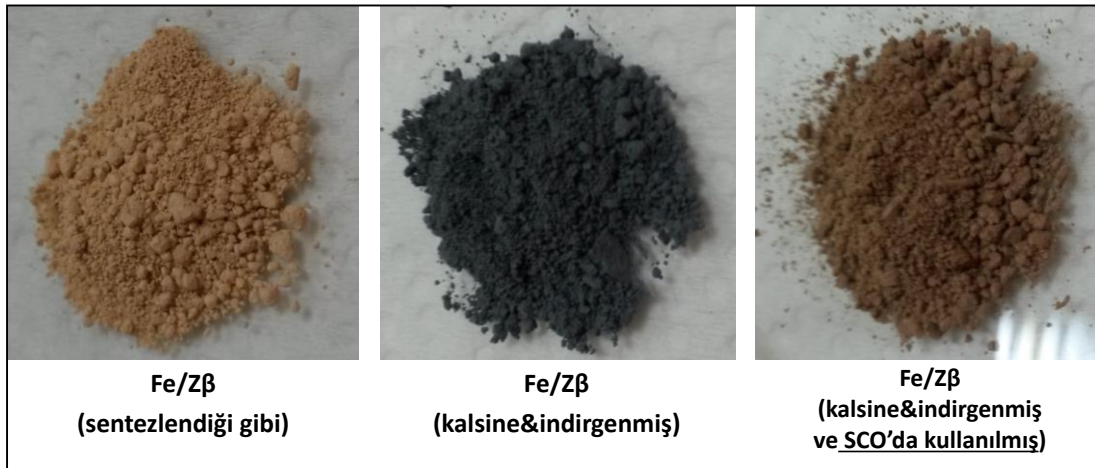
400 °C’da en yüksek NH₃ dönüşümü 4000 ppmv O₂ varlığında elde edilmiştir. 2000 ve 6000 ppmv O₂ ile daha düşük dönüşümler elde edildiği görülmektedir. 400 °C’da 4000 ppmv O₂ konsantrasyonunun, elde edilen düşük dönüşümlere karşın, yüzey adsorpsiyonu ve NH₃ oksidasyonu için optimum bir değer olduğu değerlendirilmektedir. Benzer etkiyi K. Duan ve diğ. Cu-Mn/TiO₂ katalizörü ile ve %0,5, %3 ve %5 O₂ konsantrasyonlarında gerçekleştirdikleri çalışmada da görmüşlerdir. Söz konusu çalışmada , en yüksek NH₃ dönüşümü (~%85), %3 O₂ varlığında ve 250 °C’da elde edilmiştir [118]. Bu çalışma reaksiyon sıcaklığına bağlı optimum bir oksijen konsantrasyonunun olabileceğine işaret etmektedir.

500°C’da ise artan O₂ konsantrasyonu ile SCO reaksiyonuna bağlı dönüşümler %90 mertebelerine ulaşmıştır. 500°C’da en yüksek NH₃ dönüşümü (%98,4), 6000 ppm O₂ konsantrasyonu için elde edilmiştir. Ancak bir önceki deneyde (Şekil 4.64) 2000 ppm O₂ varlığında 500°C’da %100 NH₃ dönüşümü elde edilirken, aynı katalizör üzerinde gerçekleştirilen ikinci deney setinde aynı şartlar altında %93,8’lik bir dönüşüme ulaşılabilmiştir. Bu durum, katalitik aktivitenin her deney sonrası azaldığını göstermektedir. Katalitik aktivite kayıplarını incelemek üzere 500°C’da 4000 ppm ve 2000 ppm’de gerçekleştirilen deneyler tekrar edilmiştir. Sonuçlar şekil 4.67’de verilmektedir. Grafikten görüldüğü üzere ikinci set deneylerde katalizörün SCO aktivitesinde net bir düşüş gözlemlenmektedir.



Şekil 4.67 : Fe/Z β katalizörü üzerinde SCO reaksiyonunda elde edilen NH₃ dönüşümünün O₂ konsantrasyonu ile değişimi (500 °C).

Amonyagın seçici katalitik oksidasyonu reaksiyon çalışmaları sonrasında reaktörden çıkan katalizörün rengi incelenmiştir. Katalizörün rengi, sentez sonrası ve indirgeme sonrası aldığı renk ile karşılaştırılmıştır. İlgili katalizör fotoğrafları Şekil 4.68’de verilmektedir. Katalizör indirgeme sonrası siyah renge dönerken, reaksiyon sonrası tekrar kahverengine dönüşmüştür. Gözlemlenen renk değişimi, katalizörün oksijenli bir ortamda oksitlenmiş ve aktif Fe merkezlerin bir kısmının demir oksit bileşenlerine dönüşmüş olabileceğini göstermektedir.

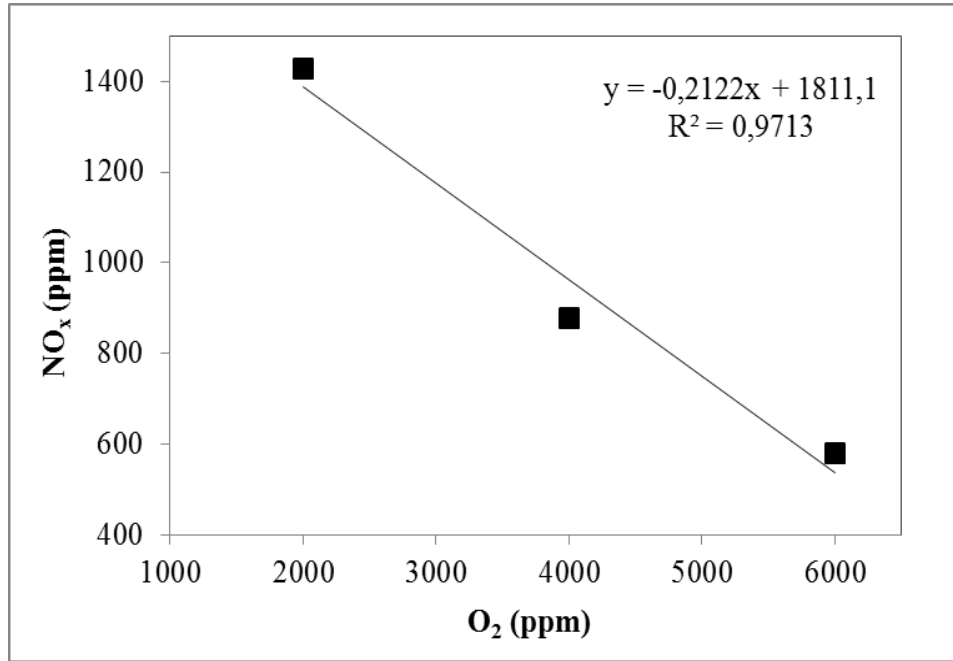


Şekil 4.68 : Fe/Z β katalizörünün SCO öncesi ve sonrası genel görünüşü.

NH₃’ün SCO reaksiyon stokiyometrisine göre 800 ppm NH₃’ü seçici olarak N₂ ve H₂O’ya dönüştürebilmek için 600 ppm O₂’e ihtiyaç bulunmaktadır. Reaksiyon ortamına ise sırasıyla 2000 ppm, 4000 ppm ve 6000 ppm O₂ beslenmektedir.

Beslenen oksijen fazlasının, aktif metalik demir merkezlerini kısmen oksitlediği ve aktivite kaybının bu durumdan ileri gelmiş olabileceği değerlendirilmektedir.

500 °C’da 2000, 4000, 6000 ppm O₂ varlığında gerçekleştirilen SCO testleri sonunda reaktör çıkışından Tedlar torbalarına alınan gaz örnekleri, Azot Kemilüminesans Dedektörlü (NCD) Analytic Jena gaz analiz cihazı ile analiz edilmiştir. Torbalardaki NO_x konsantrasyonu ölçülerek Şekil 4.69’da görüldüğü gibi grafiğe geçirilmiştir. Grafikten görüleceği üzere, oksijen konsantrasyonunun artmasıyla NO_x konsantrasyonunun doğrusal bir şekilde azaldığı görülmektedir. SCO reaksiyonları incelendiğinde, (Reaksiyon 2.2-2.7) NO, NO₂ ve N₂O oluşumu reaksiyonlarının sitokiyometrik O₂ ihtiyaçları N₂ oluşumuna göre daha yüksek olduğu için, NO_x oluşumunun O₂ miktarının artmasıyla artabileceği düşünülmektedir. Ancak bu durumun tersi gözlemlenmiştir.



Şekil 4.69 :Amonyagın seçici oksidasyonunda O₂ miktarının reaktör çıkışındaki NO_x konsantrasyonuna etkisi (500 °C).

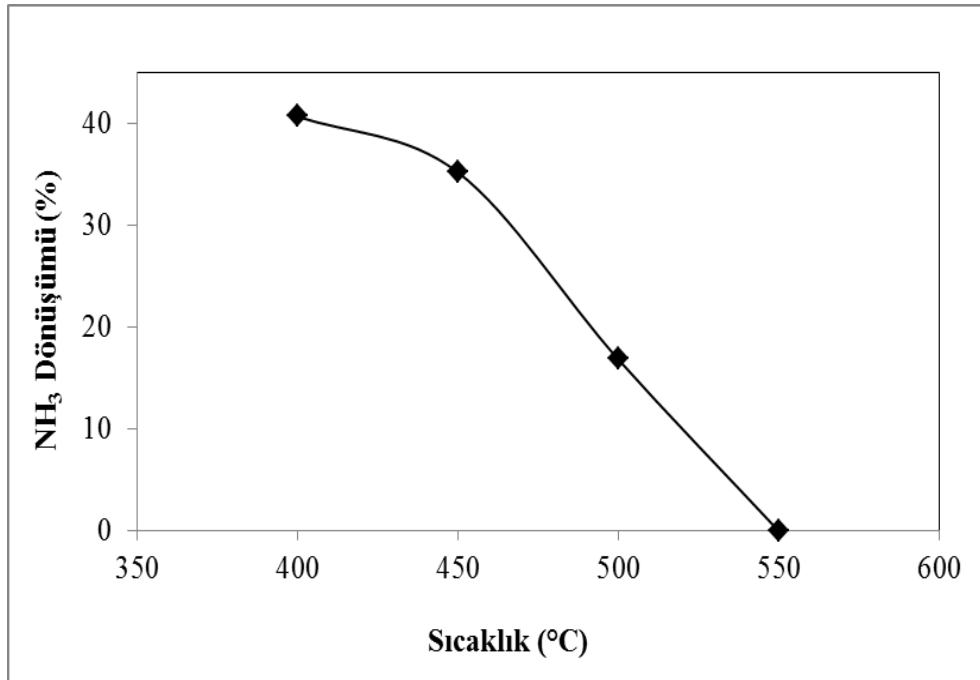
Amonyagın seçici oksidasyonu (SCO) üzerinde H₂ etkisi

Amonyagın seçici oksidasyonu üzerinde H₂ konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla Fe/Zβ katalizörü üzerinde 4000 ppmv O₂, 800 ppmv NH₃ ve %10 H₂ varlığında 500°C’da reaksiyon gerçekleştirilmiştir. 500 °C’da NH₃ konsantrasyonu 665 ppmv olarak ölçülmüş ve %17’lik bir NH₃ dönüşümü elde edilmiştir. Dönüşümü arttırmak amacıyla reaksiyon sıcaklığı önce 550 °C’a çıkarılmıştır. Bu sıcaklıkta

reaktöre verilen amonyağın hiç dönüşmeden reaktörü terk ettiği gözlenmiştir (800 ppmv NH_3). Reaktör sıcaklığı 450 °C'a düşürüldüğünde dönüşümün artarak NH_3 dönüşümünün %35'e çıktığı gözlenmiştir. Daha sonra sıcaklığın 400 °C'a düşürülmesiyle NH_3 dönüşümü %41'e ulaşmıştır (Çizelge 4.6, Şekil 4.70).

Çizelge 4.6 : %10 H_2 , 4000 ppm O_2 varlığında SCO reaksiyonu üzerinde sıcaklığın etkisi.

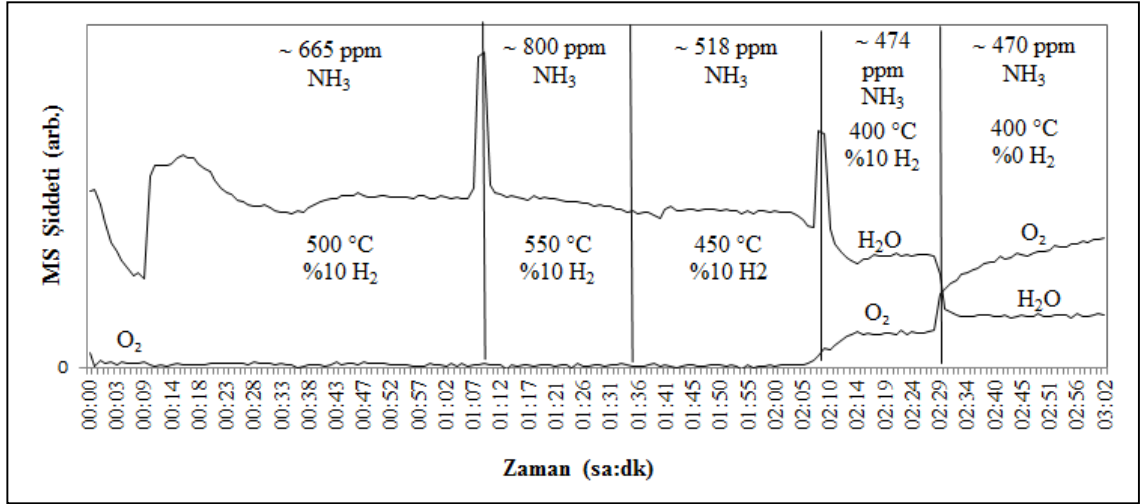
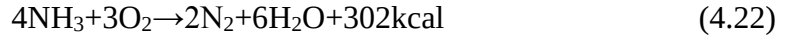
Sıcaklık (°C)	Çıkış NH_3 Konsantrasyonu (ppm)	NH_3 Dönüşümü (%)
400	474	41
450	518	35
500	665	17
550	800	0



Şekil 4.70 : Amonyağın seçici oksidasyonuna %10 H_2 ve 4000 ppm O_2 varlığında sıcaklık etkisi.

Şekil 4.71, test esnasında kütle spektrometre ile takip edilen H_2O ve O_2 sinyallerini göstermektedir. Grafik incelendiğinde, en yüksek NH_3 dönüşümünün elde edildiği 400 °C'da H_2O sinyalinin diğer sıcaklıklara göre belirgin şekilde azaldığı görülmektedir. H_2O sinyalinde gözlemlenen azalmaya paralel olarak O_2 sinyali de artmaktadır. Bu durum, 450°C ve üzerindeki reaksiyon sıcaklıklarında reaktöre beslenen oksijenin tamamının hem hidrojenin hem de NH_3 'ün oksidasyonu için

tüketildiğini göstermektedir. 400°C’da ise reaktöre beslenen oksijen, seçimli olarak NH₃ bileşiğini daha fazla okside etmektedir. Testin son aşamasında 400 °C’da ortama verilen H₂ kesilmiştir. H₂ kesildiğinde H₂O pikinin şiddetinin daha da azalması ve O₂ pikinin şiddetinin ise daha da artmış olması, hidrojen oksidasyonunun kısmen 400°C’da hala gerçekleştiğini göstermektedir. Bu çalışma, hidrojen oksidasyon reaksiyonunun amonyağın N₂ ve H₂O’a seçimli oksidasyonu ile yarıştığını göstermektedir. Reaksiyon 4.22 ve 4.23’te, NH₃ SCO ve H₂’nin oksidasyon reaksiyonları ve reaksiyon entalpileri verilmektedir.

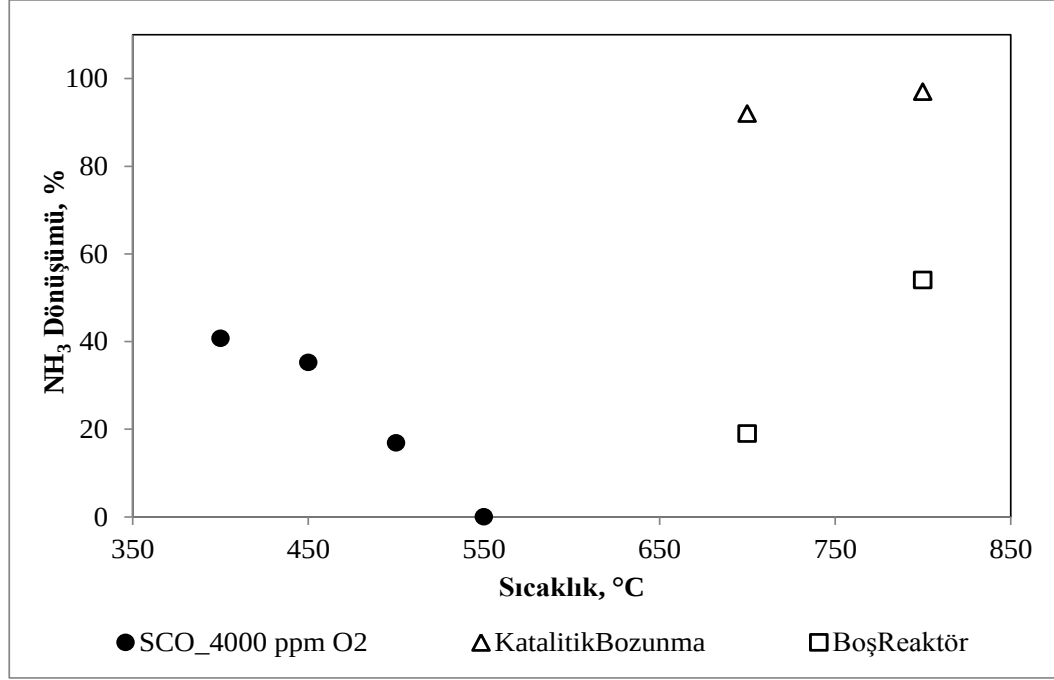


Şekil 4.71 : Amonyağın seçici oksidasyonuna farklı sıcaklıkta ve 4000 ppm O₂ varlığında H₂’in etkisi.

4.6 Fe/Zβ Üzerinde SCO ile Bozunma Reaksiyonlarının Karşılaştırılması

Tez çalışmaları kapsamında Zeolit β destekli demir katalizör (Fe/Zβ) hem amonyağın seçici katalitik oksidasyonu hem de katalitik bozunması üzerindeki aktivitesi bakımından detaylı olarak incelenmiştir. Amonyağın seçici katalitik oksidasyonunun direkt olarak sıcaklık ve O₂ miktarına bağlı olduğu görülmüştür. SCO ile N₂ atmosferinde nispeten yüksek amonyak dönüşümleri elde edilmesine rağmen H₂ gibi yanıcı bir gazın ortamda bulunması amonyağın oksidasyonunu engellemekte ve düşük dönüşümlere sebep olmaktadır. SCO aktivitesinin H₂ varlığında azalmasının sebebinin katalizör üzerinde H₂ ve NH₃ oksidasyon reaksiyonlarının yarışmasından kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir. Diğer yandan, amonyağın H₂ ve N₂’ye parçalanmasını sağlayan katalitik bozunma reaksiyonu SCO’dan daha yüksek

sıcaklıklara ihtiyaç duymasına rağmen hidrojene daha az hassas olduğu görülmüştür. Katalitik bozunmada H_2 eklenmesi ile aktivitenin azalmasının sebebi ise hem dehidrojenasyon için elverişsiz termodinamik koşulların oluşması hem de aktif merkezler etrafında bulunan hidrojenin sınırlı N-H bağ kırılmasına sebep olması şeklinde açıklanabilir.



Şekil 4.72 : 800 ppm NH_3 'ün %10 H_2 balans N_2 atmosferinde dönüşüm değerlerinin sıcaklıkla değişimi • Fe/Z β üzerinde SCO Δ Fe/Z β üzerinde katalitik bozunma $\square$ Oksijensiz boş reaktör testi.

%10 H_2 varlığında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen 800 ppm amonyakın SCO ve bozunma reaksiyonları ile giderimi sonuçlarının karşılaştırması Şekil 4.72'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde SCO ile en yüksek dönüşümün %41,2 olarak 4000 ppm O_2 varlığında ve 400 °C'da elde edildiği, katalitik amonyak bozunma reaksiyonu ile ise 700 ve 800 °C'larda sırasıyla %92 ve %97 amonyak dönüşüm değerlerine ulaşıldığı görülmektedir.

Sonuç olarak; sentez gazından amonyakın giderilmesi amacıyla geliştirilecek katalizörün sentez gazı bileşenlerinden etkilenmemesi/minimum derecede etkilenmesi gerekmektedir. NH_3 bozunma reaksiyonunda su buharı varlığında zeolit destekli demir katalizörlerin aktivitesi azalırken, seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda ise ortamda hidrojenin bulunması aktivite kaybına yol açmaktadır.

5. SONUÇLAR

Gerçekleştirilen doktora tez çalışmasında, sıcak yapay gazdan FT prosesine yönelik katalitik amonyak giderim çalışmaları yürütülmüştür. Tez çalışmaları sırasında elde edilen ana bulgular aşağıda maddeler halinde verilmektedir:

- En güvenilir NH_3 ölçüm yönteminin belirlenmesi için dört farklı ölçüm tekniği denenmiştir. Bu teknikler; termal iletkenlik dedektörlü gaz kromatografi (GC-TCD), azot kemilüminesans dedektörlü analizör (NCD), gaz ölçüm tüpü ve ultraviyole görünür spektrofotometredir (UV-VIS). GC-TCD ile yapılan çalışmalarda NH_3 piki elde edilememiştir. NCD dedektörlü analizör ile Pt katalizör varlığında ve azot atmosferinde ölçüm alınmış olup, amonyak konsantrasyonu ölçüm üst sınırı ~800 ppmv olarak bulunmuştur. Hidrojen varlığında ise, oksidasyon sonucu oluşan su buharının ölçüm doğruluğunu olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. Bu nedenle NCD'nin gazlaştırma atmosferinde amonyak ölçümü için uygun bir seçim olmadığı değerlendirilmiştir. Gaz ölçüm tüpleri, hassasiyetinin düşük olması ve hat üstünde sürekli ölçüm almaya elverişli olmaması nedeni ile tercih edilmemiştir. Son olarak amonyak ölçümleri UV-VIS Proses Spektrofotometre ile gerçekleştirilmiş ve tekrarlanabilirliği olan sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışma, hat üstünde amonyak ölçümü için endüstriyel bir analiz cihazı olan UV-VIS Proses Spektrofotometrenin uygun bir seçim olduğunu göstermiştir.
- Doğal minerallerin (limonit, olivin, dolomit, silika) ve ticari katalizörlerin (nikel oksit, demir oksit ve değerli metal) aktivitelerinin incelendiği çalışmalarda limonitin, diğer minerallere ve demir oksit pelete göre çok daha yüksek bir aktivite gösterdiği görülmüştür. Bu durumun yapısındaki demir fazının (goetit, $\alpha\text{-FeOOH}$) indirgenebilirliği ile ilişkili olduğu değerlendirilmiştir. 800 °C'de ve %30 hidrojen atmosferinde, FeO katalizörü hariç tüm mineraller ile %60-70 arasında değişen dönüşümler elde edilirken FeO üzerinde %50 dönüşüm elde edilebilmiştir. Artan proses sıcaklığıyla

sinterlenmeden dolayı FeO katalizöründe yüzey alanı kaybının meydana geldiği ve bu nedenle daha düşük bir aktivite gösterdiği düşünülmektedir.

- Aktif metal içermeyen zeolitler (Zeolit Y, Zeolit β ve ZSM-5) ile önce farklı hidrojen konsantrasyonlarında testler gerçekleştirilmiş ve Zeolit Y'nin denenene diğer zeolitlere göre daha yüksek bir aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. Bu durumun Zeolit Y'nin diğer zeolitlere göre en düşük Si/Al oranına, bir diğer deyişle daha fazla sayıda asit merkeze sahip olmasından ileri geldiği değerlendirilmiştir.
- Farklı iskelet yapısına ve alumina içeriklerine sahip zeolit destekli demir katalizörlerin aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Zeolit destek malzemesi olarak ZSM-5, Zeolit Y ve Zeolit β kullanılmıştır. Çalışma sonuçları değerlendirildiğinde, oluşan FeO_x kümelerinin boyutlarının zeolit hem yapısal özelliklerine hem de Si/Al oranına bağlı olarak değiştiği düşünülmektedir. Zeolitik yapının farklı bölgelerinde demirin konumlanması ve buna bağlı olarak yapıdaki alüminyum atomları ile değişen etkileşimi, demir oksit kümelerinin büyüklüğünü ve indirgenbilirlik davranışını etkileyebilmektedir. Zeolit yapısındaki alüminyum ile demir arasındaki en güçlü etkileşimin, alüminaca en zengin zeolit olan Zeolit Y üzerinde gerçekleştiğine inanılmaktadır. Demir ile alumina arasındaki güçlü etkileşimin bir sonucu olarak FeO fazı stabilize olmakta ve metalik demire kolaylıkla indirgenmemektedir. Stabilize olan FeO'nin yüksek reaksiyon sıcaklıklarında (700-800°C) metalik demire indirgenmesinin, ancak yapı dışı alüminyum bileşikler ($\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ vb.) ile FeO arasındaki reaksiyonlar üzerinden gerçekleşebileceği değerlendirilmiştir. Bu sayede oluşacak demir alüminat benzeri (FeAl_2O_4) kümelerin metalik demire indirgenmesi daha olasıdır. en yüksek aktiviteye Fe/Z β katalizörü ile ulaşılmıştır. Kristal yapı analizlerinde Fe/Z β 'nin, önemli bir deformasyon olmaksızın, en kararlı düzlem (110) yapısına sahip olduğu görülmüştür. Farklı zeolit destek malzemelerinin yapısal etkileri, azot bağ enerjilerini etkileyebilmekte ve bu sayede katalizörün aktivitesini değiştirebilmektedir. Daha yüksek Si/Al oranına sahip olması nedeniyle, Zeolit β , Zeolit Y'ye oranla daha iyi bir hidrotermal stabiliteye sahiptir. Özetle, zeolit rolünün N-H bağ kırılmasından ziyade, aktif demir öbeklerinin destek malzemesi

üzerinde daha iyi dağılmasını sağlamak olduğu düşünülmektedir. Zeolitin kafes boyutlarından ileri gelen sterik kısıtlamalar, demir kümelerinin boyutunu sınırlandırmaktadır. Bu yüzden, aktif demir bileşenleri için en iyi koordinasyon ortamının ve gelişmiş demir öbek etkileşiminin Zeolit β üzerinde sağlandığını düşünülmektedir.

- Zeolit destekli nikel katalizörlerin aktiviteleri karşılaştırıldığında ise, en düşük aktivite alumina açısından en fakir zeolit olan ZSM-5 için elde edilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları, aktif fazın metalik nikel yerine NiO olabileceğini göstermektedir. Zeolitin asiditesi ile nikel oksit dağılımı arasında bir ilişki olduğu ve artan asidite ile aktivitenin de arttığı değerlendirilmektedir.
- Zeolit destekli demir ve nikel katalizörlerin aktiviteleri birlikte değerlendirildiğinde, Zeolit Y ve Zeolit β destekli demir katalizörlerin daha aktif olduğu görülmüştür. Örneğin hidrojen varlığında Ni/ZY ile yaklaşık olarak %25 daha düşük bir amonyak dönüşümü elde edilebilmiştir. Bu durum, zeolit yapısında demir aluminattan daha fazla nikel aluminat oluşumunun gerçekleşebileceğini ve gözeneklerin nikel aluminat ile bloke olabileceğini düşündürmektedir. Benzer durum, Zeolit β destekli katalizörler için de geçerlidir. Bu nedenle, zeolit destekleri üzerinde demirin N-N bağını kırma aktivitesinin nikel göre daha yüksek olduğu değerlendirilmiştir. Silikaca en zengin zeolit olan ZSM-5 için ise tersi bir durum söz konusudur. Kullanılan ZSM-5, zayıf asidik bir karaktere sahip olup ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=280$), yapısında Fe ve Ni atomlarının bağlanabilmesi için yeterli sayıda alumina bulunmamaktadır. Ni/ZSM-5 elde edilen yüksek amonyak dönüşümünün, yeterince asit merkez bulunmayan zeolit yapılar üzerindeki nikel atomlarının aglomerasyon eğiliminin demire göre daha az olmasından ileri geldiği düşünülmektedir.
- En iyi katalizör adayının seçilmesi için, zeolit destekli katalizörler arasında en yüksek aktiviteyi gösteren Fe/Z β ve Ni/Z β ile doğal mineraller arasında en yüksek aktiviteyi gösteren Limonit ile elde edilen sonuçlar, karşılaştırma amacıyla tekrar değerlendirilmiştir. Referans olarak Johnson Matthey (J&M) firmasından temin edilen ve alüminyum oksit üzerinde platin, paladyum ve rodyum içeren (<%1 ağırlık) değerli metal yüklü ticari bir katalizör de test

edilmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bu çalışma, 700°C’da amonyak bozunma reaksiyonu için en iyi aktiviteyi gösteren katalizörün Fe/Z β olduğunu göstermektedir. Bu nedenle sentez gazı bileşenlerinin katalitik aktivite üzerindeki etkisi Fe/Z β için incelenmiştir.

- Hidrotermal dealuminasyon ile Y tipi bir zeolitin aktivitesinin arttırılabilme olanağı araştırılmıştır. Dealuminasyon çalışmasında alumina içeriği en zengin zeolit olan Zeolit Y ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,2$) kullanılmıştır. Farklı alümina içeriklerine sahip olan toplam 4 adet Fe/ZY zeolit katalizör hazırlanmış ve NH_3 bozunma reaksiyonundaki aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Özetle, uygulanan hidrotermal işlemin sıcaklığı, zeolitin yapısal özelliklerini belirlemektedir. Örneğin 750°C’da hidrotermal işleme maruz kalan zeolitin yüksek P/P₀ bölgesinde adsorbe olan N₂ hacmindeki artış, kapiler kondanzasyona sebep olan mesoporik bir yapıyı işaret etmektedir. 350°C’da hidrotermal işlem de, en yüksek kristalinite kaybına yol açmıştır. Hidrotermal işlem sıcaklığı azaldıkça zeolit kristali, dealuminasyondan çok çözünmeye benzer bir yapısal bozunmaya maruz kalmaktadır. 700 ve 800°C’da gerçekleştirilen reaksiyonlar sonrasında N₂ adsorplama kapasiteleri azalmaktadır. Bu durum, demir atomlarının zeolit yapısı ile etkileştiğine ve zeolit yüzeyinde demir öbeklerinin oluştuğuna işaret etmektedir. Fe/USY katalizörü hariç tüm katalizör örneklerinde metalik α -demir (bcc) fazına ait XRD pikleri tespit edilmiştir. Diğer örnekler ile aynı miktarda demir içermesine rağmen metalik demir fazının USY üzerinde gözlemlenmemiş olması, yapıdaki demir öbeklerinin konumunun ve boyutunun diğer zeolit katalizörlerden farklı olduğunu düşündürmektedir. Uygulanan hidrotermal işlem sonucu zeolitin artan $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı ile TPR piklerinin de düşük sıcaklıklara doğru kaydığı görülmüştür. 700°C’da denenen tüm H₂ konsantrasyonları için en yüksek NH_3 dönüşümü, 350°C’da hidrotermal işlem uygulanan Fe/DZY-350 katalizörü için elde edilmiştir. Zeolitin alümina içeriği, aktif demir bileşiklerinin oluşumunda belirleyicidir. Bu çalışma, hidrotermal işlem ile alümina içeriğinin optimize edilebileceğini ve optimum demir-alumina etkileşimine sahip zeolit destekli demir katalizörlerin hazırlanabileceğini göstermektedir.

- Amonyak bozunma reaksiyonu için en iyi aktiviteyi gösteren katalizör olan Fe/Z β üzerinde sentez gazı bileşenlerinin katalizörün aktivitesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Azot atmosferinde ve demir içermeyen Zeolit β üzerinde, partiküller arasındaki difüzyon sayesinde, oldukça yüksek amonyak dönüşümleri elde edilmiştir. Gözlemlenen dönüşüm, hem duvar, yüzey reaksiyonundan hem de ısıl etkiden ileri gelmektedir. H₂ atmosferinde ise artan H₂ konsantrasyonu ile Fe/Z β ile Zeolit β arasındaki aktivite farkı artmakta olup, demirin katalitik etkinliği ön plana çıkmaktadır. Hidrojen varlığında Fe/H β aktivitesinde görülen azalma, kinetik olarak yarışmalı adımlar olan N-H bağ kırılması ile atomik azot birleşmesi reaksiyonları ışığında açıklanmıştır. CO'nun inhibisyon etkisi ise, aynı aktif merkezler üzerinde yarışan C-O ve N-H bağ kırılması reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır. CO ve H₂'nin reaksiyon ortamında birlikte bulunduğu durumda ise, %12,5'a kadar düşen ciddi bir dönüşüm kaybı ve koklaşma problemi ortaya çıkmıştır. Koklaşma sırasında CH₄ ve CO₂ konsantrasyonları hızla artmaktadır. Reaksiyon atmosferine bağlı olarak demir fazı değişmektedir. XRD analizleri ile indirgen bir atmosferde metalik demir pikleri gözlemlenirken, oksidasyon atmosferinde demir oksit formlara ait pikler oluşmaktadır. CO+H₂ atmosferinde ise koklaşma reaksiyonlarının bir göstergesi olan Fe₃C ve grafitik karbon pikleri gözlemlenmiştir. CO+H₂ karışımına CO₂ ilavesi ile grafitik karbon oluşumu azalmaktadır. CO₂ ve H₂ birarada bulunduğu ters su gazı reaksiyonu ile su buharı da oluşmaktadır. Oluşan su buharının katalitik aktiviteyi olumsuz yönde etkilemektedir. CO+H₂+CO₂ varlığında reaksiyon ürünü olarak NO₂ tespit edilmiştir. NO₂'nin NH₃ ile H₂O arasındaki reaksiyona göre oluştuğu değerlendirilmektedir. CO₂'dan kaynaklanan oksidasyon ortamında poli kristal metalik α -demir fazına ait XRD piki azalırken hematit fazı (α -Fe₂O₃) belirginleşmektedir. CO-H₂-CO₂ karışımına CH₄ eklenmesi, sentez gazı içinde NH₃ konsantrasyonunun azalmasına sebep olmuştur. Buna; CH₄ ile NH₃ arasında HCN oluşumu ile sonuçlanan reaksiyonun sebep olduğu yapılan HCN ölçümleri ile desteklenmiştir (1,8 mg/L CN⁻). Son olarak sentez gazı içindeki H₂S'in katalizörün aktif merkezlerini zehirlemediği ancak H₂S'in S₂ ve H₂'ye parçalanması sonucunda elementel kükürt oluşturduğu görülmüştür.

- Su buharının katalizörün NH_3 bozunma reaksiyonundaki aktivitesini olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. Ancak su buharının kesilmesi ile aktivitede artış gözlenmiştir. Bu da su buharı varlığında meydana gelen aktivite kaybının geri kazanılabilir nitelikte olduğunu göstermiştir. Benzer şekilde, ikincil reaksiyonlar ile (ters su gaz reaksiyonu) katalizör yatağında su buharı oluşumu ile de aktivite kaybı gözlemlenmiş olması, su buharının önemli bir deaktivasyon ajanı olduğunu göstermiştir.
- Bir katran bileşiği olarak ksilenin $\text{Fe/Z}\beta$ katalizörü amonyak giderim aktivitesi üzerindeki etkisi sentez gazı atmosferinde incelenmiştir. Ksilen varlığında UV-VIS NH_3 ve H_2S cihazı ile sağlıklı ölçüm alınamamıştır. Örneklenen gaz, ölçüm tüpüyle ölçülmüş ve örnekte yaklaşık 500 ppm NH_3 olduğu tespit edilmiştir. MS ile takip edilen ksilen ve benzen sinyalleri ksilenin benzene dönüşmediğini göstermiştir. Bu sonuç, katran bileşiklerinin katalitik aktiviteyi olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir.
- Tez çalışmaları kapsamında NH_3 bozunma reaksiyonuna alternatif olan bir reaksiyon; seçici katalitik oksidasyon (SCO-egzotermik) da çalışılmış ve sonuçlar NH_3 bozunma reaksiyonu (endotermik) ile karşılaştırılmıştır. $\text{Fe/Z}\beta$ katalizörünün seçici katalitik oksidasyon aktivitesinin reaksiyon sıcaklığı ve O_2 miktarına bağlı olarak değiştiği görülmüştür. SCO ile N_2 atmosferinde nispeten yüksek amonyak dönüşümleri elde edilmesine rağmen, H_2 gibi yanıcı bir gazın ortamda bulunması amonyak oksidasyonunu engellemekte ve düşük dönüşümlere sebep olmaktadır. SCO aktivitesinin H_2 varlığında azalmasının sebebinin katalizör üzerinde H_2 ve NH_3 oksidasyon reaksiyonlarının yarışmasından kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir. Diğer yandan, katalitik bozunma reaksiyonunun SCO'dan daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duymasına rağmen ortamdaki hidrojen konsantrasyonuna karşı daha az hassas olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] **Glarborg P., Jensen A.D., Johnsson J.E.** (2003). Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems, *Progress in Energy and Combustion Science*, 29, 89–113.
- [2] **Hongrapipat, J., Saw, W.L. ve Pang, S.**, (2012). Removal of ammonia from producer gas in biomass gasification: integration of gasification optimisation and hot catalytic gas cleaning, *Biomass Conversion and Biorefinery* 2(4), 327-348.
- [3] **Leppalahti J.** (1993). Formation and Behaviour of Nitrogen Compounds in an IGCC Process, *Bioresource Technology*, 46, 65-70.
- [4] **Corella, J., Toledo, J.M. ve Padilla, R.**, (2005). Catalytic Hot Gas Cleaning with Monoliths in Biomass Gasification in Fluidized Beds. 3. Their Effectiveness for Ammonia Elimination, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 2036-2045.
- [5] **Stevens, D.J.**, (2001). Hot Gas Conditioning: Recent Progress with Larger-Scale Biomass Gasification Systems Update and Summary of Recent Progress, NREL/SR-510-29952.
- [6] **Akgün F., Çetin Y., Gül S., Kınayyığıt Ş., Obut S., Tırıs M.**, (2010). Biyokütle ve Kömür Karışımlarından Sıvı Yakıt Üretimi Projesi, İleri Teknolojiler Çalıştayı ve Sergisi (İTÇ), 30 Nisan 2010, Kocaeli Üniversitesi Umuttepe Kampüsü, Kocaeli, Türkiye.
- [7] **Akgün F., Sarıoğlu A., Gül Ö. F., Çetin Y., Gül S., Şal S.**, (2012). Kömürün Gazlaştırılması ve Çoklu Üretim Uygulamalarında Kullanımı, International Energy and Environment Fair and Conference (ICCI–2012), 25–27 Nisan 2012, İstanbul, Türkiye.
- [8] **Basu, P.** (2006). Combustion and Gasification in Fluidized Beds, *Taylor & Francis Group*, LLC.
- [9] <http://stoichproject.weebly.com/chemical-reaction.html>
- [10] **Kurkela, E., Stahlberg, P.**, (1992). Air gasification of peat, wood and brown coal in a pressurized fluidized-bed reactor. I. Carbon conversion, gas yields and tar formation, *Fuel Processing Technology*, 31(1), 1-21.
- [11] **Wang, W., Padban, N., Ye, Z., Andersson, A. ve Bjerle, I.**, (1999). Kinetics of Ammonia Decomposition in Hot Gas Cleaning, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 4175-4182.
- [12] **Rönkkönen, H., Simell, P., Reinikainen, M., Krause, O. ve Niemela, M.V.**, (2010). Catalytic clean-up of gasification gas with precious metal catalysts – A novel catalytic reformer development, *Fuel*, 89, 3272-3277.
- [13] **Xu C., Donald J., Byambajav E., Ohtsuka Y.**, (2010). Recent Advances in Catalysts for Hot Gas Removal of Tar and NH₃ from Biomass Gasification, *Fuel*, 89, 1784-1795.

- [14] **Pinto, F., Lopes, H., Andre, R.N., Gulyurtlu, I., Cabrita, I.**, (2007). Effect of Catalysts in the Quality of Syngas and By-Products Obtained by Co-Gasification of Coal and Wastes. 1. Tars and Nitrogen Compounds Abatement, *Fuel*, 86, 2052–2063.
- [15] **Björkman, E.**, (1991). Decomposition of Ammonia over Dolomite and Related Compounds, *Energy&Fuels*, 5, 753-760.
- [16] **Leppalahti J., Simell P. ve Kurkela E.** (1991). Catalytic Conversion of Nitrogen Compounds in Gasification Gas, *Fuel Processing Technology*, 29, 43-56.
- [17] **Simell P.A., Hepola J.O., Krasue A.O.I.** (1997). Effects of gasification gas components on tar and ammonia decomposition over hot gas cleanup catalysts, *Fuel*, 76(12), 1117-1127.
- [18] **Choudhary T.V., Sivadinarayana C., Goodman D.W.**, (2001). Catalytic Ammonia Decomposition: CO_x Free Hydrogen Production for Fuel Cell Applications, *Catalysis Letters*, 72 (3-4), 197-201.
- [19] **Yin S.F., Xu B.Q., Zhou X.P. ve Au C.T.** (2004). A mini-review on ammonia decomposition catalysts for on-site generation of hydrogen for fuel cell applications, *Applied Catalysis A: General*, 277, 1-9.
- [20] **Dou B., Zhang M., Gao J., Shen W. ve Sha X.** (2002). High-Temperature Removal of NH₃, Organic Sulfur, HCl, and Tar Component from Coal-Derived Gas, *Ind. Eng.Chem.Res.* 41, 4195-4200.
- [21] **Pansare S. S., Torres W., Goodwin J. G.**, (2007). Ammonia Decomposition on Tungsten Carbide, *Catalysis Communications*, 8, 649-654.
- [22] **Mojtahedi W., Ylitalo M., Maunula T., Abbasian J.**, (1995). Recent advances in catalysts for hot-gas removal of tar and NH₃ from biomass gasification, *Fuel Processing Technology*, 45, 221-236.
- [23] **Yung, M.M., Jablonski, W.S., Magrini-Bair, K.A.** (2009). Review of Catalytic Conditioning of Biomass- Derived Syngas, *Energy&Fuels*, 23, 1874–1887.
- [24] **Pinto, F., André, R.N., Franco, C., Lopes, H., Gulyurtlu, İ., Cabrita, I.**, (2009). Co-gasification of Coal and Wastes in a Pilot-scale Installation 1: Effect of Catalysts in Syngas Treatment to Achieve Tar Abatement, *Fuel*, 88, 2392–2402.
- [25] **Ohtsuka, Y., Tsubouchi, N., Kikuchi, T., Hashimoto, H.**, (2009). Recent progress in Japan on hot gas cleanup of hydrogen chloride, hydrogen sulfide and ammonia in coal derived fuel gas, *Powder Technology*, 190, 340-347.
- [26] **Sharma, S.D., Dolan, M., Morpeth, L., Ilyushechkin, A., McLennan, K., Harris D.J., Thambimuthu, K.V.** (2008). A critical review of syngas cleaning technologies — fundamental limitations and practical problems, *Powder Technology*, 180 (1), 115-121.
- [27] **Rönkkönen E. H.**, (2014). *Catalytic clean-up of biomass derived gasification gas with zirconia based catalysts*, (doktora tezi), Department of Biotechnology and Chemical Technology, Aalto University (154/2014).
- [28] **Chambers, A., Yoshii, Y., Inada, T., Miyamoto, T.**, (1996). Ammonia Decomposition in Coal Gasification Atmospheres, *the Canadian Journal of Chemical Engineering*, 74, 929-34.

- [29] **Van Der Drift, A., Van Doorn, J., Vermeulen, J.W.,** (2001). Ten Residual Biomass Fuels for Circulating Fluidized-Bed Gasification, *Biomass and Bioenergy*, 20, 45-56.
- [30] **Zhou J., Masutani S.M., Ishimura D.M., Turn S.Q., Kinoshita C.M.,** (2000). Release of Fuel-Bound Nitrogen during Biomass Gasification, *Ind Eng Chem Res*, 39(3) 626-634.
- [31] **Leppalahti, J., Koljonen, T.,** (1995). Nitrogen evolution from coal, peat and wood during gasification: Literature review, *Fuel Processing Technology*, 43, 1-45.
- [32] **Ohtsuka, Y., Wu, Z.,** (1999). Nitrogen Release during Fixed-Bed Gasification of Several Coals with CO₂: Factors Controlling Formation of N₂, *Fuel*, 78, 521-527.
- [33] **Xie, K.C., Lin, J.Y., Li, W.Y., Chang, L.P., Feng, J., Zhao, W.** (2005). Formation of HCN and NH₃ during Coal Macerals Pyrolysis and Gasification with CO₂, *Fuel*, 84, 271-277.
- [34] **Chang, L., Xie, Z., Xie K.C., Pratt, K.C., Hayashi, J., Chiba, T., Li, C.Z.,** (2003). Formation of NO_x Precursors during the Pyrolysis of Coal and Biomass. Part VI. Effects of Gas Atmosphere on the Formation of NH₃ and HCN, *Fuel*, 82, 1159-1166.
- [35] **Chang, L.P., Xie, K.C., Li, C.Z.,** (2004). Release of Fuel-Nitrogen during the Gasification of Shenmu Coal in O₂, *Fuel Processing Technology*, 85, 1053-1063.
- [36] **McKenzie, L.J., Tian, F.J., Gou, X., Li, C.Z.,** (2008). NH₃ and HCN Formation during the Gasification of Three Rank-Ordered Coals in Steam and Oxygen, *Fuel*, 87, 1102-1107.
- [37] **Kurkela E., Kurkela M.,** (2009). Advanced Biomass Gasification for High Efficiency Power, Final Activity Report of BIGPower Project, VTT Research Notes 2511, ISBN 978-951-38-7537-4 (URL: <http://www.vtt.fi/publications/index.jsp>).
- [38] **Spath P.L. ve Dayton D.C.,** (2003). Preliminary screening-technical and economical assessment of synthesis gas to fuels and chemicals with emphasis on the potential for biomass-derived syngas. Golden, CO:National Renewable Energy Laboratory; <http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/34929.pdf>.
- [39] **Bui T., Loofand R., Bhattacharya S.C.,** (1994). Multi-stage reactor for thermal gasification of wood, *Energy*, 19, 397-404.
- [40] **Mudge L.K., Baker E.G., Mitchell D.H., Brown M.D.,** (1985). Catalytic steam gasification of biomass for methanol and methane production, *J. Solar Energ. Eng.*, 107, 88-92.
- [41] **Durak-Çetin Y., Sarioğlu A., Sarioğlu Ş., Okutan H.** (2016). The Effect of Support Type on the Activity of Zeolite Supported Iron Catalysts for the Decomposition of Ammonia, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 118 (2) 683–699.
- [42] (http://www.engineeringtoolbox.com/gases-solubility-water-d_1148.html)
- [43] **Woolcock P.J., Brown R. C.,** (2013). A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas, *Biomass and Bioenergy*, 52, 54-84.

- [44] **Torres W., Pansare S.S., Goodwin J.J.G.,** (2007). Hot gas removal of tars, ammonia, and hydrogen sulfide from biomass gasification gas, *Catal Rev*, 49(4) 407-456.
- [45] **Gang L.,** (2002). *Catalytic Oxidation of Ammonia to Nitrogen*, Eindhoven University of Technology, (doktora tezi), ISBN 90-386-2653-3.
- [46] **Shioya Y., Miyaki Y.,** (2009). Ammonia decomposition catalyst and process for decomposition of ammonia using the catalyst, *European patent application*. **EP1872852A1**.
- [47] **Jabłońska M., Chmielarz L., Węgrzyn A.,** (2013). Selective catalytic oxidation (SCO) of ammonia into nitrogen and water vapour over hydrotalcite originated mixed metal oxides – a short review, *CHEMIK*, 67, 8, 701-710.
- [48] **Long R. Q., Yang R. T.** (2001). Selective catalytic oxidation (SCO) of ammonia to nitrogen over fe-exchanged zeolites, *Journal of Catalysis*, 201, 145–152.
- [49] **Mojtahedi, W., Abbasian, J.,** (1995). Catalytic Decomposition of Ammonia in a Fuel Gas at High Temperature and Pressure, *Fuel*, 74, 1698-1703.
- [50] **Zheng W., Zhang J., Xu H.** (2007). NH₃ Decomposition Kinetics on Supported Ru Clusters: Morphology and Particle Size Effect, *Catalysis Letters*, 119, 311-318.
- [51] **Mudge L.K., Baker E.G., Mitchell D.H., Brown M.D.,** (1985). Catalytic Steam Gasification of Biomass for Methanol and Methane Production, *J. Solar Energ. Eng.*, 107, 88-92.
- [52] **Hansgen D. A., Vlachos D. G., Chen J. G.,** (2010). Using first principles to predict bimetallic catalysts for the ammonia decomposition reaction, *Nature Chemistry*, 2, 484-489.
- [53] **Li L., Morishita K., Takarada T.,** (2007). Light fuel gas production from nascent coal volatiles using a natural limonite ore, *Fuel*, 86, 1570-1576.
- [54] **Tsubouchi N., Hashimoto H., Ohtsuka Y.,** (2015). High catalytic performance of magnesium cations-added limonite in the decomposition of ammonia in a simulated syngas-rich fuel gas, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 407, 75-80.
- [55] **Xu C., Tsubouchi N., Hashimoto H., Ohtsuka Y.,** (2005). Catalytic decomposition of ammonia gas with metal cations present naturally in low rank coals, *Fuel*, 84, 1957-1967.
- [56] **Tsubouchi N., Hashimoto H., Ohtsuka Y.,** (2005). High catalytic performance of fine particles of metallic iron formed from limonite in the decomposition of a low concentration of ammonia, *Catalysis Letters*, 105 (3–4), 203-208.
- [57] **Simell P., Kurkela E., Ståhlberg P., Hepola J.,** (1996). Catalytic hot gas cleaning of gasification gas, *Catal Today*, 27(1 – 2) 55-62.
- [58] **Ozawa Y., Tochiwara Y.,** (2007). Catalytic decomposition of ammonia in simulated coal-derived gas, *Chem Eng Sci*, 62(18 – 20), 5364-5367.
- [59] **Gangwal, S. K., Portzer, J. W., Gupta, R., Turk, B. S.** (1997). Sulfur Recovery in Advanced IGCC Systems. Proceedings of the 12th Korea-U.S. Joint Workshop on Energy and Environment, Korea Institute of Energy Research and Federal Energy Technology Center, Taejon, Korea, Oct 6-11, p186.

- [60] **Ohtsuka, Y., Xu, C., Kong, D., Tsubouchi, N.,** (2004). Decomposition of Ammonia with Iron and Calcium Catalysts Supported on Coal Chars, *Fuel*, 83, 685-692.
- [61] **Donald J., Xu C.C., Hashimoto H., Byambajav E., Ohtsuka Y.** (2010). Novel carbon-based Ni/Fe catalysts derived from peat for hot gas ammonia decomposition in an inert helium atmosphere, *Applied Catalysis A: General*, 375, 124-133.
- [62] <http://www.lenntech.pl/zeolites-structure-types.htm>
- [63] <https://research.cbc.osu.edu/dutta.1/wp-content/uploads/2012/11/zeolites.jpg>
- [64] **Wang L., Murata K., Inaba M.,** (2004). 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.
- [65] **Simon L.J., Van Ommen J.G., Jentys A., Lercher J.A.,** (2001). Sulfur-tolerant Pt supported zeolite catalysts for benzene hydrogenation I. Influence of the support, *Journal of Catalysis*, 201, 60-69.
- [66] **Simon L.J., Van Ommen J.G., Jentys A., Lercher J.A.,** (2001). Sulfur-tolerant Pt supported catalysts for benzene hydrogenation II. Influence of cation exchange level for Pt/MOR based catalysts, *Journal of catalysis*, 203, 434-442.
- [67] **Lee J.K., Rhee H.K.,** (1998). Sulfur tolerance of zeolite beta supported Pd-Pt catalysts for the isomerization of n-hexane, *Journal of Catalysis*, 177, 208-216.
- [68] **Tang T., Yin C., Wang L., Ji Y., Xiao F.S.,** (2008). Good sulfur tolerance of a mesoporous Beta zeolite supported palladium catalyst in the deep hydrogenation of aromatics, *Journal of Catalysis*, 257, 125-133.
- [69] **Liu H.** (2013). Ammonia Synthesis Catalysts: Innovation and Practice, Zhejiang University of Technology, World Scientific, China, http://www.worldscientific.com/doi/pdf/10.1142/9789814355780_fmattter, Chapter 1, page 16.
- [70] **Li X.K., Ji W.J., Zhao J., Wang S.J., Au C.T.** (2005). Ammonia decomposition over Ru and Ni catalysts supported on fumed SiO₂, MCM-41, and SBA-15, *Journal of Catalysis*, 236, 181-189.
- [71] **Liu H., Wang H., Shen J., Sun Y., Liu Z.** (2008). Promotion effect of cerium and lanthanum oxides on Ni/SBA-15 catalyst for ammonia decomposition *Catalysis Today*, 131 (1-4), 444-449.
- [72] **Hashimoto K., Toukai N.,** (2000). Decomposition of ammonia over a catalyst consisting of ruthenium metal and cerium oxides supported on Y-form zeolite, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 161, 171-178.
- [73] **Chen J. L., Zhu Z.H., Wang S. B., Ma Q., Rudolph V., Lu G.Q.** (2010). Effects of nitrogen doping on the structure of carbon nanotubes (CNTs) and activity of Ru/CNTs in ammonia decomposition, *Chemical Engineering Journal*, 156, 404-410.
- [74] **Lutz W.,** (2014). Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties—A Case Revisited, *Advances in Materials Science and Engineering*, Article ID 724248, 20 pages.
- [75] **Triantafillidis C. S., Vlessidis A. G., Evmiridis N. P.,** (2000) Dealuminated H-Y Zeolites: Influence of the Degree and the Type of Dealumination Method on the Structural and Acidic Characteristics of H-Y Zeolites, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 307-319.

- [76] **Al-Zaidi B. Y. S.** (2011). *The Effect of Modification Techniques on the Performance of Zeolite-Y Catalysts in Hydrocarbon Cracking Reactions*, (doktora tezi), School of Chemical Engineering and Analytical Science, The University of Manchester, UK.
- [77] **Salman N., Rüschler C.H., Buhl J.-Chr., Lutz W., Toufar H., Stöcker M.**, (2006). Effect of temperature and time in the hydrothermal treatment of HY zeolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 90, 339–346.
- [78] **Giudici R.**, (1999). *Synthesis, Dealumination, and Adsorption Behavior of Mordenite Extrudates*, (doktora tezi), Swiss Federal Institute of Technology Zurich.
- [79] **Fan Y., Bao X., Lin X., Shi G., Liu H.**, (2006). Acidity Adjustment of HZSM-5 Zeolites by Dealumination and Realumination with Steaming and Citric Acid Treatments, *J. Phys. Chem. B*, 110, 15411-15416.
- [80] **Amiridis M. D., Roberts K. L., Pereira C. J.**, (1997). The selective catalytic reduction of NO by propylene Pt supported on dealuminated Y zeolite, *Applied Catalysis B: Environmental*, 14, 203-209.
- [81] **Baran R., Onfroy T., Grzybek T., Dzwigaj S.**, (2013). Influence of the nature and environment of vanadium in VSiBEA Zeolite on selective catalytic reduction of NO with ammonia, *Applied Catalysis B:Environmental*, 136–137, 186–192.
- [82] **Sarioğlu A., Savaşçı Ö. T., Erdem-Şenatalar A., Ha V. T., Sapaly G., Ben Taarit Y.**, (2007). Activities of MFI-Supported Rhenium Catalysts for the Aromatization of Methane: Effect of Cationic Form of the Inorganic Carrier, *Catal Lett*, 118,123–128.
- [83] **Bartholomew C. H.**, (1976). Chemistry of Nickel-Alumina Catalysts, *Journal of catalysis*, 45, 41-53.
- [84] **Baranak M., Gürünlü B., Sarioğlu A., Ataç Ö., Atakül H.**, (2013). Low acidity ZSM-5 supported iron catalysts for Fischer-Tropsch synthesis, *Catalysis Today*, 207, 57-64.
- [85] **Tsubouchi N., Hashimoto H., Ohtsuka Y.**, (2008). Sulfur tolerance of an inexpensive limonite catalyst for high temperature decomposition of ammonia, *Powder Technology*, 180, 184-189.
- [86] **Devi L., Craje M., Thüne P., Ptasinski K. J., Janssen F.**, (2005). Olivine as tar removal catalyst for biomass gasifier: Catalyst characterization, *Applied Catalysis A: General*, 294, 68-79.
- [87] **Wang W., Olofsson G.**, (2002). Reduction of Ammonia and Tar in Pressurized Biomass Gasification, The present paper is the result of one EU project “Advanced combustion and gasification of fuel blends and diagnostics of alkali and heavy metal release (JOF3-CT95-0010)” and a multi-client project “Gasification of fuel blends from biomass and wastes” financed by the Swedish Energy Agency and seven companies.
- [88] **Cooper D.A., Ljungström E.B.** (1988). Decomposition of NH₃ over quartz sand at 840–960°C, *Energy Fuel*, 2(5), 716–719.

- [89] **Storck S., Bretinger H., Maier W.F.** (1998). Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis, *Applied Catalysis A: General*, 174, 137-146.
- [90] **Huang Z., Su J.F., Guo Y.H., Su X.Q., Teng L.J.** (2009). Synthesis of well-crystallized zeolite beta at large scale and its incorporation into polysulfone matrix for gas separation, *Chemical Engineering Communications*, 196 (9), 969-986.
- [91] **Auerbach S.M., Carrado K.A., Dutta P.K.** (2005). *Handbook of Zeolite Science and Technology*, ISBN 0-203-91116-4:27, 94,106.
- [92] **Van Ness D.J.S.**, (2010). UMI Number: 3433620:3 (doktora tezi) (<http://gradworks.umi.com/34/33/3433620.html>)
- [93] **Eliana Misi S.E., Ramli A., Rahman F.H.** (2011). Characterization of the Structure Feature of Bimetallic Fe-Ni Catalysts, *Journal of Applied Sciences*, 11(8), 1297-1302.
- [94] **Kazansky V.B.** (1988). On the nature of lewis acidic sites in high silica zeolites and the mechanism of their dehydroxylation, *Catalysis Today*, 3, 367-372.
- [95] **Ren-Yuan T., Su Z., Chengyu W., Dongbai L., Liwu L.** (1987). An in situ combined temperature-programmed reduction-Mössbauer spectroscopy of alumina-supported iron catalysts, *Journal of Catalysis*, 106, 440-448.
- [96] **Jennings J.R.**, Catalytic Ammonia Synthesis: Fundamentals and Practice, Chapter 4, Page 164, ISBN 0-306-43628-0.
- [97] **Lee H.T., Rhee H.K.** (1999). Stability of Fe/ZSM-5 de-NO_x catalyst: effects of iron loading and remaining Brønsted acid sites, *Catalysis Letters*, 61 (1), 71-76.
- [98] **Yuen S., Chen Y., Kubsh J.E., Dumesic J.A., Topsoe N., Topsoe H.** (1982). Metal oxide-support interactions in silica-supported iron oxide catalysts probed by nitric oxide adsorption, *Journal of Physical Chemistry*, 86 (15), 3022-3032.
- [99] **Lobree L.J., Hwang I.C., Reimer J.A., Bell A.T.** (1999). Investigations of the State of Fe in H-ZSM-5, *Journal of Catalysis*, 186, 242-253.
- [100] **Dong H., Xie M., Xu J., Li M., Peng L., Guo X., Ding W.** (2011). Iron oxide and alumina nanocomposites applied to Fischer-Tropsch synthesis, *Chem.Commun.*, 47(13), 4019-4021.
- [101] **Park J.Y., Lee Y.J., Khanna P.K., Jun K.W., Bae J.W., Kim Y.H.** (2010). Alumina-supported iron oxide nanoparticles as Fischer-Tropsch catalysts: Effect of particle size of iron oxide, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 323, 84-90.
- [102] **Greenwood, Norman N., Earnshaw, Alan** (1997). *Chemistry of the Elements* (2nd ed.). Butterworth-Heinemann. ISBN 0080379419.
- [103] **Li G., Pidko E.A., Santen R.A.V., Li C., Hensen E.J.M.**, (2013). Stability of Extraframework Iron-Containing Complexes in ZSM-5 Zeolite, *The Journal of Physical Chemistry*, 117 (1), 413-426.
- [104] **Guo W., Vlachos D.G.**, (2015). Patched bimetallic surfaces are active catalysts for ammonia decomposition, *Nature Communications DOI: 10.1038/ncomms9619*, 1-7.

- [105] **Fickel D.W., D'Addio E., Lauterbach J.A., Lobo R.F.,** (2011). The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites, *Applied Catalysis B: Environmental*, 102 (3-4), 441-448.
- [106] **Raj K.J.A., Viswanathan B.,** (2011). Synthesis of nickel nanoparticles with fcc and hcp crystal structures, *Indian Journal of Chemistry*, Vol. 50A, 176-179.
- [107] **Smirnov A., Hausner D., Laffers R., Strongin D. R., Schoonen M. AA,** (2008). Abiotic ammonium formation in the presence of Ni-Fe metals and alloys and its implications for the Hadean nitrogen cycle, *Geochemical Transactions*, 9:5, DOI:10.1186/1467-4866-9-5.
- [108] **Meng F., Zhong P., Li Z., Cui X., Zheng H.,** (2014). Surface Structure and Catalytic Performance of Ni-Fe Catalyst for Low-Temperature CO Hydrogenation, Hindawi Publishing Corporation, Journal of Chemistry, Volume 2014, Article ID 534842, 7 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/534842>.
- [109] **Tang R. Y., Zhang S., Wang C., Liang D., Lin L.,** (1987). An in Situ Combined Temperature-Programmed Reduction-Mössbauer Spectroscopy of Alumina-Supported Iron Catalysts, *Journal of Catalysis*, 106, 440-448.
- [110] **Beyerlein R. A., Choi-Feng C., Hall J.B., Huggins B.J., Ray G.J.** (1997). Effect of steaming on the defect structure and acid catalysis of protonated zeolites, *Topics in Catalysis*, 4, 27-42.
- [111] **Scherzer J., Bass J.L.** (1973). Infrared spectra of ultra stabil zeolites derived from type Y zeolites, *Journal of Catalysis*, 28(1), 101-115.
- [112] **Singhal S. C., Worrell W. L.,** (2002). High Temperature Materials, A Symposium n Honor of the 65th Birthday of Professor Wayne L. Worrell, Edt. by S.C. Singhal, The electrochemical Society, Proceedings Volume 5 248.
- [113] **Kai-yu Y., Wei X., Yu Z., Wei-tao Z., Xin W.,** (2010). Synthesis and Characteristics of Fe₃C Nanoparticles Embedded in Amorphous Carbon Matrix, *Chem. Res. Chinese Universities*, 26(3), 348-351.
- [114] **Manoj B., Kunjomana A.G.,** (2012). Study of Stacking Structure of Amorphous Carbon by X-Ray Diffraction Technique, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 3127-3134.
- [115] **Diefenbach M., Bronstrup M., Aschi M., Schroder D., Schwarz H.,** (1999). HCN synthesis from methane and ammonia: Mechanism of Pt⁺-mediated C-N coupling, *J. Am. Chem. Soc*, 121, 10614-10625.
- [116] **Faraji F., Safarik I., Strausz O.P., Yildirim E., Torres M.E.,** (1998). The direct conversion of hydrogen sulfide to hydrogen and sulfur, *Int. J. Hydrogen Energy*, 23 (6), 451-456.
- [117] **Hongrapipat J., Yip A.C.K., Marshall A. T., Saw W. L., Pang S.,** (2014). Investigation of simultaneous removal of ammonia and hydrogen sulphide from producer gas in biomass gasification by titanomagnetite, *Fuel*, 135, 235-242.

- [118] **Duan K., Tang X., Yi H., Ning P., Wang L.** (2010). Rare earth oxide modified Cu-Mn compounds supported on TiO₂ catalysts for low temperature selective catalytic oxidation of ammonia and in lean oxygen. *Journal of Rare Earths*, 28, 338-342.



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : YELİZ DURAK ÇETİN
Doğum Yeri ve Tarihi : MANİSA-Akhisar, 21.08.1981
E-Posta : yeliz.durak@tubitak.gov.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2004, Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
- **Yükseklisans** : 2007, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

2004-2007 Araştırma Görevlisi, Hacettepe Üniversitesi-Kimya Mühendisliği Bölümü

2007-Halen Uzman Araştırmacı, TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Sarioğlu A., Üresin Ş., **Çetin Y.**, Akgün F., Okutan H., 2013. Catalytic Hot Gas Clean-Up for Gasification. *11th European Congress on Catalysis - EuropaCat-XI*, September 06-09, 2013 Lyon, France.
- **Durak-Çetin Y.**, Sarioğlu A., Sarioğlu Ş., Okutan H., 2016. The Effect of Support Type on the Activity of Zeolite Supported Iron Catalysts for the Decomposition of Ammonia, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **118** (2) 683–699.
- Sarioğlu A., **Durak-Çetin Y.**, Okutan H., Akgün F. Decomposition of Ammonia: The Effect of Syngas Components on the Activity of Zeolite H β Supported Iron Catalyst, *Chemical Engineering Science* dergisinde hakem değerlendirmesi aşamasında.
- **Durak-Çetin Y.**, Sarioğlu Ş., Sarioğlu A., Okutan H., 2016. Ammonia Decomposition Reaction Over Zeolite Y Supported Iron Catalysts: Effect of Dealumination, 6. *Ulusal Kataliz Kongresi (NCC-6)*, 27-30 Nisan 2016, Bursa Teknik Üniversitesi Yıldırım Yerleşkesi, Bursa. Book of Abstracts, Sf: 239.
- **Yeliz Durak-Çetin**, Alper Sarioğlu, Hasancan Okutan, 2016. Comparison of Catalytic Activities Both for Selective Oxidation and Decomposition of Ammonia Over Fe/HZ β Catalyst, 28. *Ulusal Kimya Kongresi (Uluslararası Katılımlı)*, 15-21 Ağustos 2016, Mersin Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-MERSİN, Book of Abstracts, Sf: 509-510.

- **Ye1iz Durak-Çetin**, Alper Sarioğlan, Hasancan Okutan, 2017. Comparison of Catalytic Activies Both for Selective Oxidation and Decomposition of Ammonia Over Fe/HZβ Catalyst, *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry (JOTCSA)*, **4(1)** 227-242.

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

YAYINLAR:

- **Durak Y.**, Durusoy T., 2012. Comparative Combustion Study of Some Polymers with Oil Shale, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **108(3)**, 1273-1279.
- Ay Ş., Atakül H., Sarioğlan A., Akgün F., Işık-Gülsaç I., **Çetin Y.**, Üresin E., Er Ö. O., Aksoy P., 2015. Hot Gas Clean-Up with Turkish Dolomites: Effect of Gas Composition on Sulfur Removal Activity, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **93(9)**, 1643–1650.
- René Laryea-Goldsmith, Alper Sariooglan, Parvana Aksoy, Isıl Isık Gülsaç, Berrin Engin, **Yeliz Durak Çetin**, Hakan Karatas, A Comparison Study on Original and Torrefied Hazelnut Shells using a Bubbling Fluidised Bed Gasifier URL: <http://viXra.org/abs/1601.0275>.
- Isil Isik-Gulsac, **Yeliz Durak-Cetin**, Berrin Engin, Parvana Gafarova-Aksoy, Hakan Karatas, Alper Sariooglan, 2016. Thermochemical Conversion Behaviour of Different Biomass Feedstocks: Gasification and Pyrolysis. “*Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry*” (JOTCSA), **3(3)** 731-746.

ULUSAL-ULUSLARARASI BİLDİRİLER:

- **Durak Y.**, Durusoy T., 2007, Polivinil Klorür (PVC), Polietilen (PE), Turba ve İkili Karışımlarının Yanma Kinetiklerinin, Termogravimetrik Analiz Cihazı Kullanılarak İncelenmesi, ULIBTK’07, 16. Ulusal Isı Bilimi ve Tekniği Kongresi, 30 Mayıs–2 Haziran 2007, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, TÜRKİYE.
- **Durak Y.**, Durusoy T., 2008, Polipropilen (PP) Ve Nylon 66 Plastiklerinin, Turba ve Pamuk Sapı ile Karışımlarının Yanma Kinetiklerinin, Termogravimetrik Analiz Cihazı Kullanılarak İncelenmesi, UKMK8, 8. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 26–29 Ağustos 2008, İnönü Üniversitesi, Malatya, TÜRKİYE.
- Kayahan U., Gül S., Olgun H., Yazar A., Çağlayan E., Bay B., Ünlü A., **Çetin Y.**, Karataş H., Özdoğan S., Atakül H., 2009, TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsünde Kurulu 450 kW_{th} Kapasiteli Akışkan Yatak Gazlaştırma/Yakma Sistemi ve İlk Sonuçlar, Soma Havzası Linyit Rezervlerinin Enerjide Kullanımı Semineri, 16-18 Nisan 2009, Soma, Manisa, Türkiye.
- Kayahan U., Gül S., Olgun H., Bay B., **Çetin Y.**, Çağlayan E., Ünlü A., Karataş H., Yazar A., Özdoğan S., 2009, Preliminary Results with a 450 kW_{th} Bubbling Fluidized Bed Gasifier, ICPS 09, International Conference on Polygeneration Strategies, 14 Eylül 2009, Vienna, Austria.

- Akgun F., Caglayan E., **Durak Y.**, Gul O., Gul S., Olgun H., Sarioglan A., Unlu N., 2009, Liquid Fuel Production from Biomass and Coal Blends, FLEXGAS, Co-Gasification of Coal, Biomass and Waste, 12-13 Kasım 2009, CIEMAT, Madrid, İspanya.
- **Cetin Y.**, Durusoy T., 2010, Polietilen (PE) ve Polivinil Klorür (PVC) Polimerlerinin, Turba ve Bitümlü Şist ile Karışımlarının Yanma Kinetiklerinin İncelenmesi, UKMK 9, 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 22-25 Haziran 2010, Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Ankara, Türkiye.
- Akgün F., **Çetin Y.**, Gül S., Kınayyigit Ş., Obut S., Tırıs M., 2010, Biyokütle ve Kömür Karışımlarından Sıvı Yakıt Üretimi Projesi, İTÇ-2010, İleri Teknolojiler Çalıştay ve Sergisi, 30 Nisan 2010, Kocaeli Üniversitesi Umuttepe Kampüsü, Kocaeli, Türkiye.
- **Durak-Cetin Y.**, Sarioglan A., Uresin E., Er O., Koylu-Tokgoz S., Ay S., Atakul H., Akgun F., 2010, Liquid Fuel Production From Biomass and Coal Blends: Hot-Gas Cleanup with Turkish Dolomite and Commercial Monolithic Catalyst, ICPS10, International Conference on Polygeneration Strategies, 7-9 Eylül 2010 Leipzig, Almanya.
- **Durak-Cetin Y.**, Durusoy T., 2012, “Polietilen (PE), Polipropilen (PP) ve Polistiren (PS) Polimerlerinin, Turba ile Karışımlarının Yanma Kinetiklerinin İncelenmesi”, Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 3-6 Eylül 2012, Koç Üniversitesi, İstanbul.
- Ay S., Atakul H., Sarioglan A., Ersoz A., **Durak-Cetin Y.**, Uresin E., Er O., Akgun F., 2011, *Syngas Processing :Hot Gas Clean-Up With Turkish Dolomites , Commercial Monolithic Catalyst And Gas Conditioning Operations*, European Summer School 2011, Energy And Materials From Sun, 20-23 Haziran 2011, Eindhoven University Of Technology/Eindhoven , Holland.
- P. Aksoy, I. Gulsac, O. Er, A. Sarioglan, S. Ay, E. Uresin, A. Argonul, **Y. Cetin**, F. Akgun, H. Atakul, 2012, “Integrated Hot and Cold Synthesis Gas Clean-Up”, International Pittsburgh Coal Conference, 15–18 Ekim 2012, Pittsburgh-Amerika.
- F. Akgün, A. Sarioglan, Ö. F. Gül, **Y. Çetin**, S. Gül, S. Şal, 2012, Kömürün Gazlaştırılması ve Çoklu Üretim Uygulamalarında Kullanımı, International Energy and Environment Fair and Conference (ICCI–2012), 25–27 Nisan 2012, İstanbul.
- Üresin E., Sarioglan A., Işık-Gülsaç I., Aksoy P., **Çetin Y.**, Er O., Akgün F., TÜBİTAK gas cleaning R&D activities. *2nd International Conference on Renewable Energy Gas Technology - REGATEC-2015*, May 07–08, 2015 Barcelona, Spain.
- **Durak-Cetin Y.**, Engin B., Sarioglan A., Thermogravimetric Behaviour Of Different Biomass Feedstocks And Their Pyrolysis Kinetics. *23rd European Biomass Conference and Exhibition-EUBCE-2015*, June 01-04, 2015 Vienna, Austria.
- Isik-Gulsac I., Gafarova-Aksoy P., Karatas H., **Durak-Cetin Y.**, Sarioglan A., Biomass Gasification in Bubbling Fluidized Bed: Effect of Biomass Type

on Syngas Properties. *23rd European Biomass Conference and Exhibition-EUBCE-2015*, June 01-04, 2015 Vienna, Austria.

- Isil Isik-Gulsac, **Yeliz Durak-Cetin**, Berrin Engin, Parvana Gafarova-Aksoy, Hakan Karatas, Alper Sarioglan, 2016. Thermochemical Conversion Behaviour of Different Biomass Feedstocks: Gasification and Pyrolysis, 28. *Ulusal Kimya Kongresi (Uluslararası Katılımlı)*, 15-21 Ağustos 2016, Mersin Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-MERSİN, Book of Abstracts, Sf: 166.
- **Y. Durak-Çetin**, A. Ersöz, A. Sarioğlan, A. Z. Turan, M. S. Mert, F. Yüksel, H. E. Figen, N. Ö. Güldal, M. Karaismailoğlu, S. Z. Baykara, 2016. Hydrogen Production from Biomass Gasification. *International Conference On Energy Systems (ICES2016)*. 21-23 Aralık 2016, Yıldız Technical University, Istanbul, Turkey, Proocedings, Sf: 356-367.