



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**METANIN OKSİ-CO₂ REFORMLAMASI İÇİN Ni VE Ni-Cu
KATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

Meral HACIOĞLU

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

Danışman

Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK

II. Danışman

Yrd. Doç. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ

Haziran, 2015

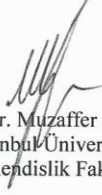
İSTANBUL

Bu çalışma 03/06/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

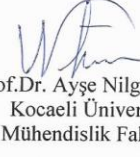
Tez Jürisi:



Prof. Dr. M. Ali GÜRKAYNAK (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Ayşe Nilgün AKIN
Kocaeli Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Serkan Naci KOÇ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. M. A. Faruk ÖKSÜZÖMER
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliđinin 49083 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Öncelikle eğitimim süresince bilgi, tecrübe ve güler yüzü ile çalışmama ışık tutan, desteğini esirgemeyen çok değerli hocam Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca tavsiye ve yardımlarını eksik etmeyen sayın hocalarım Yrd. Doç. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ, Doç. Dr. M. Ali Faruk ÖKSÜZÖMER, Yrd. Doç. Dr. Gülşen ALBAYRAK ARI' ya, çalışmalarım boyunca sağladıkları yardımlardan, gösterdikleri sabır ve fedakârlıktan dolayı Araş. Gör. Vedat SARIBOĞA ve Araş. Gör. Hasan ÖZDEMİR' e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca bugüne dek üzerimde emeği olan tüm hocalarıma, tez çalışmam süresince benden dostluklarını esirgemeyen Zehra ÖZCAN, Büşra ÇALIŞ, Tugay PEHLİVAN, Öznur YOLAÇAN, Kübra DAYIOĞLU ve Emel ENGİNTEPE' ye teşekkür ederim. Beni bu yaşa kadar büyütüp yetiştiren aileme, en az ailem kadar değerli canım arkadaşlarım Serkan AVKAN, Sedef DİLBER, Nevzat ÖZMEN, Emre AYGÜN, Türker ÇAKMAK, Nihan UĞUR, Koray KANTEKİN, Sinem ÜNAL ve Çağrı ESKİN' e ve diğer çok sevgili arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 213M381 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Burs desteği sağlayan TÜBİTAK'a ve desteklerinden dolayı BAP'a da teşekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2015

Meral HACIOĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	viii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1.HİDROJEN VE HİDROJEN ENERJİSİ	2
1.2.METANIN HİDROJEN VE SENTEZ GAZI ÜRETİMİNDE KULLANIMI	4
2. GENEL KISIMLAR	6
2.1.METANIN CO ₂ REFORMİNGİ VE TERMODİNAMİK AÇIDAN İNCELENMESİ	6
2.1.1.Metanın CO ₂ Reformlamasında Kullanılan Katalizörler	8
2.2.METANIN KISMİ OKSİDASYONU VE TERMODİNAMİK AÇIDAN İNCELENMESİ	12
2.2.1.Metanın Kısmi Oksidasyonunda Kullanılan Katalizörler	14
2.3.METANIN OKSİ-CO ₂ REFORMLAMASI VE TERMODİNAMİK AÇIDAN İNCELENMESİ	17
2.3.1.Metanın Oksi-CO ₂ Reformlaması için Kullanılan Katalizörler	19
2.4.METANIN OKSİ-CO ₂ REFORMLAMASI İÇİN Nİ VE Nİ-CU ESASLI KATALİZÖRLERİN KULLANILMASI.....	21
2.5. KATALİZÖR SENTEZİNDE KULLANILAN DESTEKLER	23
2.6. KATALİZÖR HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ	25
2.6.1. Islak Emdirme Yöntemi	25
2.6.2. Birlikte Çöktürme Yöntemi	26
2.6.3. Poliol Yöntemi	26
3. MALZEME VE YÖNTEM	28
3.1. MALZEME.....	28
3.2. KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI	28

3.2.1.Emdirme Yöntemiyle %15 Ni/Al ₂ O ₃ Katalizörünün Hazırlanması.....	28
3.2.2.Emdirme Yöntemiyle %15 Ni/SiO ₂ Katalizörünün Hazırlanması.....	29
3.2.3.Emdirme Yöntemiyle %15 Ni/TiO ₂ Katalizörünün Hazırlanması	29
3.2.4.Emdirme Yöntemiyle %15 Ni/ZrO ₂ Katalizörünün Hazırlanması	29
3.2.5.Emdirme Yöntemiyle %15 Ni/CeO ₂ Katalizörünün Hazırlanması.....	30
3.2.6.Emdirme Yöntemiyle %15 Ni/MgO Katalizörünün Hazırlanması.....	30
3.2.7.Emdirme Yöntemiyle %15 Ni/MgAl ₂ O ₄ Katalizörünün Hazırlanması	30
3.2.8.Emdirme Yöntemiyle %15 Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _99-1 Katalizörünün Hazırlanması	30
3.2.9.Emdirme Yöntemiyle %15 Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _95-5 Katalizörünün Hazırlanması	31
3.2.10.Emdirme Yöntemiyle %15 Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _90-10 Katalizörünün Hazırlanması.....	31
3.2.11.Emdirme Yöntemiyle %15 Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _80-20 Katalizörünün Hazırlanması.....	31
3.2.12.Emdirme Yöntemiyle %15 Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _50-50 Katalizörünün Hazırlanması.....	32
3.3. KULLANILAN YÖNTEMLER.....	32
3.3.1. X-Işını Kırınım (XRD) Ölçümleri	32
3.3.2. Brunauer–Emmett–Teller (BET) Yüzey Alan Ölçümleri.....	33
3.3.3.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	33
3.3.4.Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (HRTEM) Analizi ...	34
3.3.5.Sıcaklık Programlamalı İndirgeme (TPR) Ölçümleri	34
3.3.6.Aktivite, Seçimlilik ve Stabilite Ölçümleri.....	35
3.3.6.1. Reaksiyon Sistemi Konfigürasyonu	36
3.3.6.2. GC Sistemi Konfigürasyonu	37
3.3.6.3. Dönüşüm ve Seçimlilik Hesabı	37
4. BULGULAR.....	40
4.1. SENTEZLENEN KATALİZÖRLERİN XRD SONUÇLARI	40
4.1.1. %15Ni/Al ₂ O ₃ Katalizörünün XRD Sonucu	40
4.1.2. %15 Ni/SiO ₂ Katalizörünün XRD Sonucu	41
4.1.3. %15 Ni/TiO ₂ Katalizörünün XRD Sonucu	41
4.1.4. %15 Ni/ZrO ₂ Katalizörünün XRD Sonucu.....	42
4.1.5. %15 Ni/CeO ₂ Katalizörünün XRD Sonucu	43
4.1.6. %15 Ni/MgO Katalizörünün XRD Sonucu	43
4.1.7. %15 Ni/MgAl ₂ O ₄ Katalizörünün XRD Sonucu.....	44
4.1.8. %15 Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _99-1 Katalizörünün XRD Sonucu	45

4.1.9. %15 Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _95-5 Katalizörünün XRD Sonucu	45
4.1.10. %15 Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _90-10 Katalizörünün XRD Sonucu	46
4.1.11. %15 Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _80-20 Katalizörünün XRD Sonucu	46
4.1.12. %15 Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _50-50 Katalizörünün XRD Sonucu	47
4.1.13. Sentezlenen Katalizörlerin Kristalit Büyüklüğü, Kafes Parametreleri ve d- kayma Değerleri	48
4.2. BET YÜZEY ALANI SONUÇLARI	50
4.3. SICAKLIK PROGRAMLAMALI İNDİRGEME (TPR) SONUÇLARI	50
4.4. SEM ANALİZ SONUÇLARI	51
4.5. HRTEM ANALİZ SONUÇLARI	61
4.6. SICAKLIK PROGRAMLAMALI YÜKSELTGEME (TPO) SONUÇLARI	63
4.7. AKTİVİTE, SEÇİMLİLİK VE STABİLİTE SONUÇLARI	64
4.7.1. Katalizörlerin Aktivite Sonuçları	64
4.7.1.1. Aktivite Üzerinde Destek Etkisinin İncelenmesi	67
4.7.1.2. Cu İlavesinin Katalizör Aktivitesi Üzerine Etkisi	70
4.7.2. Kararlılık Testi	73
4.7.2.1. Kararlılık Testleri Sonrası Katalizörlerin Karakterizasyonu	74
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	79
KAYNAKLAR	85
ÖZGEÇMİŞ	93

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Metanın kısmi oksidasyonunun diyagram olarak gösterimi.....	14
Şekil 3.1: BET cihazı.....	33
Şekil 3.2: Mikroreaktör-MS sistemi.	35
Şekil 3.3: Reaksiyon sistemi.....	37
Şekil 4.1: Ni/Al ₂ O ₃ katalizörünün XRD sonucu.....	40
Şekil 4.2: Ni/SiO ₂ katalizörünün XRD sonucu.....	41
Şekil 4.3: Ni/TiO ₂ katalizörünün XRD sonucu.	41
Şekil 4.4: Ni/ZrO ₂ katalizörünün XRD sonucu.	42
Şekil 4.5: Ni/CeO ₂ katalizörünün XRD sonucu.	43
Şekil 4.6: Ni/MgO katalizörünün XRD sonucu.....	43
Şekil 4.7: Ni/MgAl ₂ O ₄ katalizörünün XRD sonucu.	44
Şekil 4.8: Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _99-1 katalizörünün XRD sonucu.	45
Şekil 4.9: Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _95-5 katalizörünün XRD sonucu.	45
Şekil 4.10: Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _90-10 katalizörünün XRD sonucu.	46
Şekil 4.11: Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _80-20 katalizörünün XRD sonucu.	46
Şekil 4.12: Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _50-50 katalizörünün XRD sonucu.	47
Şekil 4.13: Ni-Cu/Al ₂ O ₃ katalizörlerinin lattice parametreleri.	49
Şekil 4.14: a.) alüminyum b.) bakır c.) nikel d.) indirgenmiş Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _99-1 katalizörü EDS harita görüntüleri.....	52
Şekil 4.15: İndirgenmiş Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _99-1 katalizörü EDS spektrumu.	52
Şekil 4.16: İndirgenmiş Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _99-1 katalizörünün SEM görüntüsü.....	53
Şekil 4.17: a.) alüminyum b.) bakır c.) nikel d.) indirgenmiş Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _95-5 katalizörü EDS harita görüntüleri.....	54
Şekil 4.18: İndirgenmiş Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _95-5 katalizörü EDS spektrumu.	54

Şekil 4.19: İndirgenmiş Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _95-5 katalizörünün SEM görüntüsü.....	55
Şekil 4.20: a.) alüminyum b.) bakır c.) nikel d.) indirgenmiş Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _90-10 katalizörü EDS harita görüntüleri.....	56
Şekil 4.21: İndirgenmiş Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _90-10 katalizörü EDS spektrumu.	56
Şekil 4.22: İndirgenmiş Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _90-10 katalizörünün SEM görüntüsü.....	57
Şekil 4.23: a.) alüminyum b.) bakır c.) nikel d.) indirgenmiş Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _80-20 katalizörü EDS harita görüntüleri.....	58
Şekil 4.24: İndirgenmiş Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _80-20 katalizörünün EDS sptektrumu.	58
Şekil 4.25: İndirgenmiş Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _80-20 katalizörünün SEM görüntüsü.....	59
Şekil 4.26: a.) alüminyum b.) bakır c.) nikel d.) indirgenmiş Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _50-50 katalizörü EDS harita görüntüleri.....	60
Şekil 4.27: İndirgenmiş Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _50-50 katalizörünün EDS spektrumu.	60
Şekil 4.28: İndirgenmiş Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _50-50 katalizörünün SEM görüntüsü.....	61
Şekil 4.29: İndirgenmiş Ni/Al ₂ O ₃ katalizörünün HRTEM görüntüleri.	62
Şekil 4.30: İndirgenmiş Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _95-5 katalizörünün HRTEM görüntüleri.	63
Şekil 4.31: Ni/Al ₂ O ₃ katalizörünün sıcaklığa bağlı olarak metan dönüşümü.....	65
Şekil 4.32: Ni/Al ₂ O ₃ katalizörünün sıcaklığa bağlı olarak CO ₂ dönüşümü.....	65
Şekil 4.33: Ni/Al ₂ O ₃ katalizörünün sıcaklığa bağlı olarak H ₂ seçimliği.	66
Şekil 4.34: Ni/Al ₂ O ₃ katalizörünün sıcaklığa bağlı olarak CO seçimliği.	66
Şekil 4.35: Katalizörlerin 800°C’de CH ₄ dönüşümleri.....	67
Şekil 4.36: Katalizörlerin 800°C’de CO ₂ dönüşümleri.....	68
Şekil 4.37: Katalizörlerin 800°C’de H ₂ seçimliği.....	68
Şekil 4.38: Katalizörlerin 800°C’de CO seçimliği.	69
Şekil 4.39: Katalizörlerin 800°C’de H ₂ /CO oranları.	69
Şekil 4.40: Katalizörlerin 800°C’de CH ₄ dönüşümleri.....	70
Şekil 4.41: Katalizörlerin 800°C’de CO ₂ dönüşümleri.....	71
Şekil 4.42: Katalizörlerin 800°C’de H ₂ seçimliği.....	71
Şekil 4.43: Katalizörlerin 800°C’de CO seçimliği.	72
Şekil 4.44: Katalizörlerin 800°C’de H ₂ /CO oranları.	72

Şekil 4.45: Ni/Al ₂ O ₃ katalizörünün kararlılık sonucu.	73
Şekil 4.46: Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _95-5 katalizörünün kararlılık sonucu.	73
Şekil 4.47: Kararlılık testi sonrası Ni/Al ₂ O ₃ katalizörünün SEM görüntüsü.....	74
Şekil 4.48: Kararlılık testi sonrası Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _95-5 katalizörünün SEM görüntüsü.....	74
Şekil 4.49: Kararlılık testi sonrası Ni/Al ₂ O ₃ katalizörünün TPO sonucu.....	75
Şekil 4.50: Kararlılık testi sonrası Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _95-5 katalizörünün TPO sonucu.....	75
Şekil 4.51: Kararlılık testi sonrası Ni/Al ₂ O ₃ katalizörünün XRD sonucu.....	77
Şekil 4.52: Kararlılık testi sonrası Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _95-5 katalizörünün XRD sonucu.....	77

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 1.1: Bazı enerji kaynaklarının H/C oranları.....	5
Tablo 2.1: DRM reaksiyonu için limit sıcaklıklar.....	7
Tablo 2.2: Metanın CO ₂ reformlaması için farklı kinetik modeller.	8
Tablo 2.3: Kombine (metanın oksijen-CO ₂ reformlaması) reaksiyonunda sıcaklığa göre baskın reaksiyonlar.	19
Tablo 3.1: GC analiz koşulları.	36
Tablo 3.2: GC’de gazların kolonda kalma süreleri ve kalibrasyon faktörleri.	38
Tablo 4.1: Katalizörlerin Ni kristalit büyüklüğü.....	48
Tablo 4.2: Katalizörlerin XRD piklerine göre hkl:111 için d-kayma değerleri.	49
Tablo 4.3: Destek malzemelerin BET yüzey alanları.	50
Tablo 4.4: Katalizörlerin BET yüzey alanları.	50
Tablo 4.5: Katalizörlerin maksimum indirgenme sıcaklıkları.....	51
Tablo 4.6: Katalizörlerin aktivite sonuçları.	64

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler Açıklama

gr	: Gram
nm	: Nanometre

Kisaltmalar Açıklama

DRM	: Metanın Kuru Reformlama Reaksiyonu
OCRM	: Metanın Oksi-CO ₂ Reformlama Reaksiyonu
POM	: Metanın Kısmi Oksidasyon Reaksiyonu
rWGS	:Ters Su Gazı Reaksiyonu
SRM	: Metanın Buhar Reformlama Reaksiyonu
WGS	: Su Gazı Reaksiyonu

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

METANIN OKSİ-CO₂ REFORMLAMASI İÇİN Ni VE Ni-Cu KATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Meral HACIOĞLU

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK

II. Danışman : Yrd. Doç. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ

Karbon dioksit (CO₂) ve metanın (CH₄) değerlendirilmesi için en ilgi çekici kimyasal yaklaşımlardan biri metanın katalitik oksî-CO₂ reformlama yöntemi ile sentez gazı (H₂ ve CO'nun bir karışımı) üretimidir. Geçtiğimiz yıllar boyunca, birçok araştırmacı metanın sentez gazına dönüştürülmesi için metanın CO₂ reformlaması ve kısmi oksidasyonu üzerine odaklanmıştır. CO₂ (kuru) reformlaması oldukça endotermik olup yüksek enerji girdisi gerektirirken, kısmi oksidasyon kısmen ekzotermik olup operasyon esnasında sıcak noktaların oluşumu sebebiyle tehlikeli olabilmektedir. Endotermik reformlama reaksiyonu ve ekzotermik yanma veya kısmi oksidasyon reaksiyonunun birleştirilmesi ile süreç için gerekli ısı içsel olarak sağlanabilir ve sıcak nokta oluşumu azaltılabilir.

Metan reformlaması Pt, Pd, Ru, Rh, Ni ve Co gibi bazı 8. Grup metalleri tarafından katalizlenebilir. Soy metal esaslı katalizörler yüksek aktivite ve kararlılık göstermelerine rağmen, bulunabilirliklerinin düşük ve maliyetlerinin yüksek olması endüstride geniş çapta kullanımlarını sınırlamaktadır. Bu nedenle, nikel (Ni) esaslı katalizörler metan reformlama süreçleri için uygun katalitik aktivite, bulunabilirlik ve soy metal esaslı katalizörlere kıyasla karşılanabilir fiyatıyla çok fazla dikkat çekmeye başlamıştır. Ancak, metan reformlama süreçlerine ait en önemli problemlerden biri Ni esaslı

katalizörlerde hızlı deaktivasyona neden olan karbon birikimidir. Bu sorun katalizörlerin modifikasyonu ile minimize edilebilir.

Reaksiyon için uygun özelliklerinden dolayı Ni esaslı katalizörler hazırlanmıştır. Öncelikle, uygun katalizör desteğinin belirlenmesi için Al_2O_3 , MgO, ZrO_2 , CeO_2 , TiO_2 , $MgAl_2O_4$ ve SiO_2 destekli katalizörler sentezlenerek desteğin performans üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sonuçlar Ni/ Al_2O_3 katalizörünün en iyi performansı ve hidrojen üretimini gerçekleştirdiğini göstermiştir. Ardından bu katalizör üzerindeki koklaşmayı önlemek için Cu katkılı Ni/ Al_2O_3 katalizörleri sentezlenmiştir. Cu katkısı %1-%50 aralığında değişmektedir. Aktivite ve seçicilik ölçümleri 60000 l/kg s'lik besleme hızı altında ($CH_4/CO_2/O_2/N_2=3/1/1/4$) gaz karışımı ile gerçekleştirilmiştir. Test edilen katalizörler içerisinde Cu katkılı Ni-Cu/ Al_2O_3 _95-5 katalizörü yüksek dönüşüm (%97) ve kararlılık göstermiştir.

Haziran 2015, 106 Sayfa

Anahtar kelimeler: katalizör, oksî-CO₂ reformlama, nikel, metan, sentez gazı

SUMMARY

M.Sc. THESIS

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF Ni AND Ni-Cu BASED CATALYSTS FOR OXY-CO₂ REFORMING OF METHANE

Meral HACIOĞLU

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK

Co-Supervisor : Assistant Prof. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ

One of the most attractive chemical approaches for the utilization of carbon dioxide (CO₂) and methane (CH₄) could be the catalytic oxy-CO₂ reforming of methane to produce syngas (a mixture of H₂ and CO). During the past decades, many researchers have focused on converting methane to synthesis gas by CO₂ reforming and partial oxidation of methane. The CO₂ (dry) reforming is highly endothermic requiring a large energy input, while partial oxidation is mildly exothermic and could be hazardous due to the formation of hot spots during operation. With the combination of the endothermic reforming reaction and the exothermic combustion or partial oxidation reaction the heat required for the process could be supplied internally and the formation of hot spots could be reduced.

Methane reforming can be catalyzed over some group VIII metal, i.e. Pt, Pd, Ru, Rh, Ni and Co. Although noble metal based catalysts exhibit high activities and stabilities, their limited availabilities and high costs confine their wide spread application in industry. So nickel (Ni)-based catalyst became commercially more attractive for the methane reforming processes due to it is reasonable catalytic activity, availability and affordable price compared to noble metal-based catalysts. But the carbon deposition which causes rapid deactivation on the Ni based catalysts is one of the important problems associated with the methane reforming processes. This problem could be minimized by modification of the catalysts.

In this study due to their suitable properties Ni based catalysts were prepared. First of all, the effect of support type on oxy-CO₂ reforming of methane using Ni supported over Al₂O₃, MgO, ZrO₂, CeO₂, TiO₂, MgAl₂O₄ and SiO₂ catalysts was investigated. The results revealed that the Ni/Al₂O₃ catalysts exhibited better activity and higher hydrogen production. Then we try to improve the ability to prevent coking of this Ni/Al₂O₃ catalyst by doping Cu in the range of %1-%50. All of the catalysts were prepared by the wet impregnation method with a %15 Ni loading and calcined at 800°C. XRD, BET, TPR, TPO, SEM and HRTEM techniques were used to characterization the prepared catalysts. The activity and selectivity measurements were performed with a gas mixture (CH₄/CO₂/O₂/N₂=3/1/1/4) with a flow rate of 60000 l/kg h. Among the catalyst tested Ni-Cu/Al₂O₃_95-5 catalyst exhibited the higher activity (%97) and stability.

June 2015, 106 Pages

Keywords: catalyst, oxy-CO₂ reforming, nickel, methane, syngas

1. GİRİŞ

Teknolojinin ilerlemesi, nüfusun artması, insanın dünyaya hâkim olma düşüncesi enerjiye olan talebin hızını artırmaktadır. Mutlaka ki her enerji elde etme türünün çevreye belli oranda negatif etkisi olmaktadır. Diğer taraftan gelecek nesiller için fosil yakıt yataklarından, kömürün ve petrolün tükeneyeceği düşünüldüğünde bunların yerine yeni enerji kaynaklarının ikame edilmesinin ne kadar gerekli olduğu ortaya çıkmaktadır (Devlet Planlama Teşkilatı, 2000).

Enerji, ekonomik ve sosyal kalkınma için temel girdilerden birisi durumundadır. Artan nüfus, şehirleşme, sanayileşme, teknolojinin yaygınlaşması ve refah artışına bağlı olarak enerji tüketimi kaçınılmaz bir şekilde büyümektedir. Buna karşılık enerji tüketiminin mümkün olan en alt düzeyde tutulması, enerjinin en tasarruflu ve verimli bir şekilde kullanılması gerekmektedir.

Türkiye’de planlı kalkınma döneminde, büyüyen ekonomiye, gelişen ve çeşitlenen sanayi faaliyetlerine ve değişen demografik yapıya paralel olarak ülkemizin birincil enerji ve elektrik tüketiminde önemli artışlar kaydedilmiştir (Devlet Planlama Teşkilatı, 2001).

Yenilenebilir enerji kaynağı, doğanın kendi evrimi içinde bir sonraki gün aynen mevcut olabilen enerji kaynağıdır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının en büyük özellikleri, çevrenin korunmasına yardımcı olmaları, yerli kaynaklar oldukları için enerjide dışa bağımlılığın azalmasına ve istihdamın artmasına katkıda bulunmaları ve kamuoyundan yaygın ve güçlü destek almalarıdır. Bu nedenlerden dolayı güneş, rüzgar, hidrolik, hidrojen, biokütle, jeotermal ve okyanus termal enerjisi vb. gibi alternatif enerjilere olan ilgi artmıştır. Elbette ki bu kaynakların tamamı şartlar çerçevesinde önem taşımaktadır. Yani, verimlilik, düşük maliyet, amaca uygunluk gibi kriterleri optimize eden çözüm bu şartları oluşturur. Bu anlamda hidrojen enerjisi, yani hidrojen kaynaklı enerji de bu alternatiflerden birisini oluşturmaktadır. Doğada bileşikler halinde bol miktarda bulunan hidrojen, serbest olarak bulunmadığından doğal bir enerji kaynağı değildir. Hidrojen birincil enerji kaynakları ile değişik hammaddelerden üretilmektedir. Bu nedenle,

geleceğin alternatif enerji kaynağı olarak yorumlanan bir enerji taşıyıcısıdır. Isınmadan elektrik üretimine kadar çeşitli alanların ihtiyacına cevap verebilecektir. Hidrojenin yakıt olarak kullanılması aynı zamanda yeni teknolojilerin gelişmesine neden olmuştur (Şenol, 2010).

Bu çalışmada, hidrojen üretimi için farklı katalizörlerin sentezlenmesi, en uygun katalizörün seçilmesi ve prosesin uygun koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

1.1.HİDROJEN VE HİDROJEN ENERJİSİ

Yalnızca bir proton ve bir elektrondan oluşan ve periyodik tablonun başında yer alan hidrojen, en hafif elementtir. Hidrojen evrendeki en bol bulunan elementlerden biridir. Dünyadaki görünür maddelerin % 90'ından fazlası hidrojenden oluşmuştur. Güneş ise tamamıyla hidrojenden oluşmuş bir yıldızdır. Dünyamızın güneşten aldığı enerji, hidrojenin füzyon tepkimesi sonucunda helyuma dönüşmesiyle ortaya çıkan enerjidir. Renksiz kokusuz, tatsız ve zehirsiz özelliklere sahip hidrojen, içten yanmalı motorda yakıldığında neredeyse hiç zararlı emisyon açığa çıkarmaz ve tek yan ürün sudur. Hidrojen saf haliyle ve oda sıcaklığında iki atomlu bir gaz oluşturmaktadır. Bu gaz, havanın 14'te biri yoğunluğa sahip olduğundan, havada hızla dağılmaktadır. Hidrojenin sıvı hale getirilmesi, enerji yoğun bir süreçtir ve hidrojenin -253°C 'ye kadar soğutulmasını gerektirmektedir (Johston ve diğ. 2005).

Evrendeki en bol bulunan element olmasına karşın, hidrojen gezegenimizde saf halde bulunmamaktadır. Hidrojen, suda oksijenle birleşik olarak ve fosil yakıtlarda ve sayısız hidrokarbon bileşiklerde, karbon ve diğer elementlerle birleşik halde bulunmaktadır (Penner, 2006).

Bir enerji taşıyıcısı ve yakıt olarak hidrojenin taşıdığı potansiyel, uzun yıllardan beri bilinmektedir. 1805 yılında Isaac de Rivaz tarafından icat edilen erken içten yanmalı motor, hidrojenle çalışmaktadır. Bundan yaklaşık 90 yıl sonra Alman mucit Rudolf Diesel, toz haline getirilmiş kömürü (karbon ve hidrojen) kullanan dizel motoru icat etmiş ve mükemmelleştirmiştir. Gelecek bilimci Jules Verne, hidrojenle ilgili görüşünü "Gizemli Ada" adlı romanında ortaya koymuştur. Jules Verne'nin kitabının basımından

yüzyıl sonra, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler enerji, ekonomi ve çevre güvenliği sorunlarına potansiyel çözüm olarak, hidrojen ekonomisinin evrimini hızlandırmayı kabul etmişlerdir (Dixon, 2007). Hidrojen birincil enerji kaynağı değil, bir enerji taşıyıcısıdır. Elektriğe benzemektedir, fakat ondan daha verimli bir şekilde enerjiyi taşıyabilir. Hidrojen için geleceğin ideal yakıtı denilmektedir. İdeal bir yakıtta bulunması istenen özellikler ise şöyle sıralanabilir. Kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilmeli, taşınırken enerji kaybı hiç veya çok az olmalı, her yerde kullanılabilmesi, depolanabilmesi, tükenmez olmalı, temiz olmalı, birim kütle başına yüksek kalori değerine sahip olmalı, değişik şekillerde, örneğin, doğrudan yakarak veya kimyasal yolla kullanılmalı, güvenli olmalı, ısı, elektrik veya mekanik enerjiye kolaylıkla dönüşebilmeli, çevre üzerinde hiç olumsuz etkisi olmamalı, çok yüksek verimle enerji üretebilmeli, karbon içermemeli, ekonomik ve çok hafif olmalıdır (Şahin, 2006).

Hidrojenin hızla dağılma özelliğinden dolayı, herhangi bir tehlike anında hızla yukarı doğru uçtuğundan, diğer gazlar gibi tehlikeli değildir. Bir yangın olayında, hidrojen gazı hemen yanar ve hızla yukarı çıkar. Diğer gaz ve yakıtlar ise yanarken çevrelerinde tahribata yol açarlar. 1 kg sıvı hale getirilmiş hidrojenin ısı değeri 120 milyon joule'dir. 1 kg sıvı uçak yakıtının ısı değeri ise 44 milyon joule'dir. Hidrojenin ısı değeri tüm yakıtlardan fazladır. Hidrojenin bu özelliğinden dolayı, uzay araçlarında sıvı hidrojen kullanılmaktadır (İTO, 2005). Hidrojen, yenilenebilir enerji kaynaklarının girişini kolaylaştırmak doğrultusunda kullanılabilir. Çünkü hem bir enerji taşıyıcısı, hem de pek çok yenilenebilir kaynağın aralıklı olma özelliğini dengelemek için bir depolama aracı olarak kullanılabilir. Yenilenebilir kaynakları ve hidrojeni kullanarak, hem elektrik sektörüne, hem de ulaştırma sektörüne hizmet sunulabilir (Clark, 2006).

Hidrojen bir elektrik santralinde, içten yanmalı motorda veya bir yakıt hücresinde kullanılırsa, tek yan ürün sudur. Fakat bu durum, hidrojenin kirliliğe yol açmayan bir şekilde üretildiği anlamına gelmemektedir. Hidrojenin çevresel etkileri, hidrojenin üretilmesi sırasında, hidrojen yakıt döngüsünün başında belirlenmektedir.

Su, hidrojen kaynağı olarak kullanıldığında, çevresel problemler daha az ortaya çıkmaktadır. Çünkü suyun içerisindeki hidrojenden sonraki diğer tek element oksijendir. Su dışında bir hidrojen kaynağı kullanıldığında, çevresel kaygılar artabilir. Bütün

biyolojik temelli ve fosil kaynaklar, hidrojen üretildiğinde serbest kalan çok sayıda farklı molekül içermektedir. Genellikle bunlar, aynı kirleticileri özellikle de karbondioksiti meydana getirmektedir (Waegel, 2006).

Alternatif olarak, nükleer enerji kullanarak hidrojen üretimine, dünya çapında ilgi uyanmaktadır. Buna karşın, elektrik üretmek için nükleer enerji kullanımının etkileri oldukça iyi bilinirken, nükleer reaktörleri kullanarak hidrojen üretmenin etkileri belirsizlik arz etmektedir (Forsberg, 2005). Karbonsuzlaştırmaya yönelik eğilim, birçok enerji tahmincisinin, hidrojenin gelecekte yakıt tercihi olacağı iddiasını yansıtmaktadır. Bu tahminçiler, güç tesislerinin ve motorlu araçların, hidrojenle çalışacağına inanmaktadırlar. Ortaya çıkan ekonomiler, hidrojene dayalı olacak ve hidrojen ekonomileri olarak adlandırılacaktır. Hidrojen ekonomisi kavramı yeni değildir. Ulusal ekonomiyi sürükleyen önemli bir yakıt kaynağı olarak hidrojenin kullanımı, ilk defa 20. yy'ın ortalarında büyük ölçekli nükleer elektrik üretme kapasitesinin kabul edilmesinde tamamlayıcı olarak keşfedilmiştir. Küresel ısınmayla ilgili kaygılar ve sürdürülebilir kalkınmaya ulaşma isteği, hidrojenin yakıt olarak kullanımına ilişkin ilgiyi canlandırmıştır (Fanchi, 2005).

1.2.METANIN HİDROJEN VE SENTEZ GAZI ÜRETİMİNDE KULLANIMI

Doğalgazın en önemli bileşenini oluşturan metanın, doğalgaz içerisindeki oranı dünyada bölgesel olarak %45'ten %99'a kadar değişmektedir. Son yıllarda ortaya çıkarılan doğalgaz rezervleri düşünüldüğünde, dünyada petrol rezervlerinden %50 daha fazla olduğu ve toplam rezervin yaklaşık 2.3×10^{14} m³ olduğu öngörülmektedir. Ek olarak biyokütle ve metal hidrat kaynaklarından elde edilebilecek metan miktarı da düşünülürse çok daha fazla bir orana ulaşılacağı tahmin edilmektedir. Bu durum 21.yüzyılın enerji kaynağı olarak nitelendirilen hidrojenin üretimi için önemli ölçüde kaynağın sağlanabileceğini göstermektedir.

Metan doğası gereği fosil yakıtlar içerisinde en yüksek Hidrojen/Karbon (H/C) oranına sahiptir.

Tablo 1.1: Bazı enerji kaynaklarının H/C oranları.

Kaynak	Bitümlü kömür	Linyit	Ham petrol	Hafif Nafta	LPG ¹	LNG ²	Metan
H/C	0,80	0,86	1,71	2,18	2,67	3,43	4
¹ Sıvılaştırılmış petrol gazı; ² Sıvılaştırılmış doğalgaz							

Metandan hidrojen üretimi, reforming (yeniden düzenleme) reaksiyonları ile yapılmaktadır. Bu reaksiyonlar; metanın, hidrojen ve diğer değerli kimyasallara dönüştürülmesinde ilk ve en önemli adımı teşkil etmektedir. Buna karşın bugün için uygulanan ticari reforming prosesleri oldukça pahalı ve enerji gereksinimi yüksektir (Özdemir, 2009).

Kömür madenciliğinin en önemli sorunlarından biri üretim sırasında açığa çıkan metan gazının neden olduğu grizu patlamaları ile başa çıkabilmek olmuştur. Bu nedenle kömürle birlikte metan gazının da bulunduğu çok eskiden beri bilinmektedir. Bu şekilde bulunan metan çok yakın bir geçmişe kadar sadece bir sorun olarak görülmüştür. Son yıllarda alternatif enerji kaynaklarına duyulan gereksinim ve en önemlisi birçok önde gelen doğal gaz yatağının ana kayasının (kökeninin) kömür olduğunun anlaşılması, kömürle birlikte bulunan “doğal gazın” ekonomik bir enerji kaynağı olarak gözetilmesine neden olmuştur. Yapılan araştırmalarda, sadece Zonguldak taşkömürü havzasında ülkemizin 10-20 yıllık doğal gaz ihtiyacını karşılayabilecek kadar kömür gazı rezervi (12 cm³/gr kömür) tespit edilmiştir. Enerji üretimi için dışarıya bağımlı olan ülkemizin, bu tip kaynakları değerlendirmesi ile hem alternatif enerji üretim kaynağı oluşacak hem de ekonomik olarak ülkemize bir katkı sağlanacaktır.

Kömür yatağı gazı içeriği başlıca metandan (CH₄) oluşmaktadır. Kömür gazı içeriğinin %60-99 CH₄, %0,1-15 CO₂, %0,1-35 N₂ ve diğer gazlardan (O₂, C₂-C₅) oluşabileceği gösterilmiştir. Dolayısı ile insanlar için öldürücü olan bu gazların kömür çıkarılırken havaya salınması gerekmektedir. Ancak, sera etkisinin en büyük aktörleri olan CH₄ ve CO₂'nin havaya salınması hem çevre kirliliğine hem de ekonomik kayba yol açmaktadır. Hâlbuki bu gazları yakarak enerji elde edilebileceği gibi, kıymetli kimyasal ürünlere dönüştürebilmek de mümkündür.

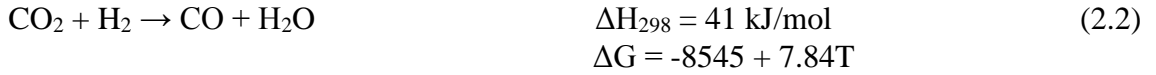
2. GENEL KISIMLAR

2.1.METANIN CO₂ REFORMİNGİ VE TERMODİNAMİK AÇIDAN İNCELENMESİ

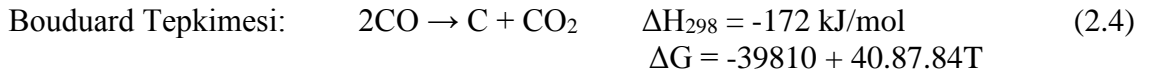
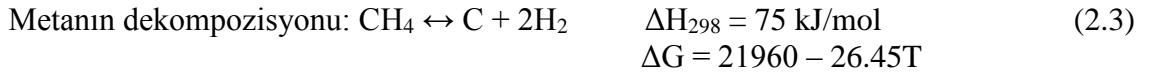
Metanın kuru reformlama reaksiyonu (DRM) çok miktarda CO₂ ve CH₄'dan yararlanabilmek için uygun bir yöntemdir. Reaktanların her ikisi de önemli sera gazları olarak bilinmektedir. DRM reaksiyonu aşağıdaki şekilde gösterilebilir:



Reaksiyon oldukça endotermiktir ve düşük basınçta gerçekleşmektedir. Reaksiyon eşzamanlı olarak ters su gazı (rWGS) tepkimesinden etkilenmektedir. Bu tepkime sonunda H₂/CO oranı 1'den küçük ve CO₂ dönüşümünün metan dönüşümünden yüksek olduğu hesaplanmıştır. rWGS reaksiyonu aşağıdaki şekilde gösterilebilir:



Yüksek endotermikliğinden dolayı DRM reaksiyonu yüksek sıcaklıklarda meydana gelir. Yüksek sıcaklık metanın dekompozisyonuna ve Boudouard (CO disproporsiyonlaşması) tepkimesinin oluşumuna yardım eder.



Standart enerjiler kullanılarak DRM için gerekli limit sıcaklıklar hesaplanmıştır. Sonuçlar bize şunları göstermektedir:

- DRM reaksiyonu metan dekompozisyonuna bağlı olarak 640⁰C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşir.
- rWGS ve Boudouard tepkimeleri 820⁰C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gözlenmez.

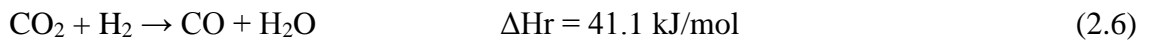
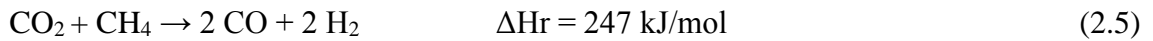
- Karbon oluşum sıcaklığı büyük olasılıkla 557-700°C arasındadır. Karbon oluşumları hem metan dekompozisyonundan hem de Boudouard tepkimelerinden meydana gelmektedir.

Tablo 2.1: DRM reaksiyonu için limit sıcaklıklar.

Reaksiyon	Sıcaklık (°C)	
	Alt Limit	Üst Limit
DRM	640	-
rWGS	-	820
Metanın Bozunması	557	-
Boudouard	-	700

Zhang ve diğ. (2007) yaptıkları çalışmalarda gösterdiler ki metanın dekompozisyonu ve Boudouard reaksiyonları aynı zamanda katalizör üzerinde karbon oluşumuna neden olabilmektedir. Buna ek olarak reaksiyon denge sabitinin sıcaklıkla değiştiği bilinmektedir. Yüksek endotermikliğinden dolayı DRM reaksiyonu denge sabiti sıcaklığın artmasıyla birlikte önemli ölçüde artmaktadır. Böylece, yüksek dönüşümlere yüksek sıcaklıklara çıkılarak ulaşılabilir. Ayrıca metanın bozunmasının ve rWGS reaksiyonlarının denge sabitleri de sıcaklıkla birlikte artmaktadır. Buna karşın, Boudouard tepkimesi ekzotermik olduğundan yüksek sıcaklıklar için uygun değildir. Böylece 750°C ve üzeri yüksek sıcaklıklarda DRM reaksiyonunun denge dönüşümü yan reaksiyonlara göre daha fazla artar.

CO₂ reformingi tepkimesinin anlaşılması için yayınlanan pek çok makaleye rağmen konu hala tartışılmaktadır. Bu tartışmanın nedeni katalizör için kullanılan desteğin ve metalin farklılığıdır. Fakat pek çok yayın genel olarak temel bir mekanizma üzerinde anlaşmışlardır. Genel olarak metanın CO₂ reformingini şu şekilde gösterebiliriz:



İkinci reaksiyon ters su gazı reaksiyonu olarak bilinmektedir (rWGS).

Genel olarak metanın ve karbon dioksitin ayrı ayrı disosiyasyona uğradığı kabul edilmektedir. Metanın aktivasyonu genel olarak aktif metal sitesinde gerçekleşir ve kısa süreli CH_X ve karbon oluşumu gözlenir.



Yukarıdaki reaksiyon termodinamik olarak endotermiktir. Böylece denge sabiti sıcaklığın artmasıyla birlikte artmaktadır. Bu arada, karbon dioksit disosiyasyonu katalizör desteğine göre gerçekleşmektedir.

Kinetik model ise seçilen metale ve desteğe bağlıdır. Aşağıda literatürdeki bazı kinetik modeller gösterilmiştir (Oemar, 2011).

Tablo 2.2: Metanın CO_2 reformlaması için farklı kinetik modeller.

Model	Catalyst
$r_{CH_4} = \frac{\hat{k}_1 P_{CH_4} P_{CO_2}}{(k_{-1} K / \hat{k}_7) P_{CO} P_{H_2}^{(4-x)/2} + [1 + (k_1 / \hat{k}_7) P_{CH_4}] P_{CO_2}}$	Ni/MgO Ni/TiO ₂ Pt/TiO ₂
$-r_{CH_4} = \frac{k(P_{CH_4})^n}{1 + K_1 \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} + K_2 (P_{H_2})^m}$	CeO ₂
$r_{CH_4} = \frac{k_R [P_{CH_4} - (P_{H_2}^2 P_{CO}^2 / K_R P_{CO_2})]}{1 + (P_{CO}^2 / K_{R,C} P_{CO_2})}$	Ir/Al ₂ O ₃

2.1.1. Metanın CO_2 Reformlamasında Kullanılan Katalizörler

Ruckenstein ve Hu (1996) Ni üzerine Al₂O₃, SiO₂ ve TiO₂ destekli katalizörler üzerine çalışmalar yapmışlardır. Ni-destek katalizörleri ile yapılan aktivite ve seçicilik çalışmalarında Ni/Al₂O₃ > Ni/SiO₂ > Ni/TiO₂ sıralaması gözlenmiştir. Yüksek metal desteği etkileşimine rağmen Ni/TiO₂ katalizörünün düşük aktivitesi vardır. İndirgeme boyunca TiO_x molekülleri Ni partiküllerinin yüzeyinden göç eder ve böylece bloklar

aktifleşir, sistemin yüzeydeki serbest enerjisi azalmaya başlar. Karbon birikiminin nikel yüklemesiyle oldukça bağlantılı olduğu da tespit edilmiştir. 13.6 wt% Ni/SiO₂ katalizörü 1 wt% Ni/SiO₂ katalizöründen daha yüksek karbon birikimi gösterir. Ancak Ni ve Al₂O₃'ün fiziksel karışımı yüksek miktarda karbon birikimine neden olurken, Ni ve SiO₂'nin fiziksel karışımı karbon birikimini minimize eder. Bu karşılaştırma şunu gösterir ki; Al₂O₃ yüzeyi karbon birikimini destekler (Oemar, 2011).

NiAl₂O₄'ün, kalsinasyon boyunca Ni-Al₂O₃'ün kuvvetli etkileşiminin bir sonucu olarak, Ni/Al₂O₃ katalizöründeki karbon birikimini baskıladığını bilinmektedir. Bunun nedeninin NiO kristaline kıyasla NiAl₂O₄ komponentindeki Ni-O arasındaki güçlü bağlanma olduğu düşünülmektedir (Sridhar ve diğ. 1994). Güçlü Ni-O bağı Ni²⁺ dan Ni⁰'a indirgenebilirliği azaltmaktadır ve bu da katalizör yüzeyinde daha küçük Ni kristalleriyle sonuçlanmaktadır. Bu kristaller karbon birikim hızını düşürmektedir (Bhattacharyya ve Chang, 1994).

Aynı sonuçlar ayrıca Wang ve Lu (1998) tarafından da ortaya konulmuştur. Yaptıkları çalışmalar göstermiştir ki Ni/Al₂O₃ katalizörü Ni/CeO₂ ile kıyaslandığında yüksek aktiviteye ve kararlılığa sahiptir.

Bradford ve Vannice (1996) ayrıca MgO, TiO₂, SiO₂ ve aktif karbon destekleri kullanarak Ni katalizörleriyle ilgili çalışmalar yapmışlardır. Farklı katalizör desteklerinin katalizör aktivitesi ve karbon birikimine karşı direnç bakımından kayda değer farklılıklar sağladığını öne sürmüşlerdir. Ni/SiO₂ katalizörü Ni/C katalizörüyle benzer katalitik aktiviteye sahiptir. Diğer taraftan yapılan tüm testlerde en düşük aktiviteyi Ni/MgO katalizörü göstermiştir. İyi bilindiği gibi MgO basit bir metal oksittir ve NiO ile aynı kristal yapısına sahiptir. MgO ve NiO kombinasyonu bir katı çözelti olarak gerçekleşir.

Tomishige ve diğ. (1999) Ni_{0.003}Mg_{0.97}O katı çözelti katalizörü 3 mol % Ni/MgO ve 3 mol % NiO-Al₂O₃ katalizörü ile kıyaslandığında karbon birikimine karşı yüksek dirençte olduğunu göstermişlerdir. Karbon birikiminin katalitik aktiviteyle doğrudan bir ilişkisinin olmadığını farklı katalizörler üzerinde yaptıkları çalışmalarını sonucu iddia etmişlerdir.

CeO₂'in Ni katalizörleri için uygun bir destek olmadığına bilinmesine rağmen redoks davranışı ve oksijen kafesi için yüksek mobilite özelliği Laosiripojana ve Assabumrungrat'ı (2005) bu malzemeyi kullanarak sentez yapmaya itmiştir. Yüksek yüzey alanlı destekle düşük yüzey alanlı Ce ile yapılan çalışmalardan iki kat daha fazla metan dönüşümü elde edilebileceğini göstermişlerdir. Ek olarak yüksek yüzey alanlı seryum için karbon birikimi ihmal edilebilecek düzeydedir.

Katalizör sistemleri için kullanılan diğer bir eşsiz destek ZrO₂'tir. Hally ve diğ. (1994) zirkonyum destekli Ni katalizörlerinin kararlılıkları hakkında çalışmışlardır. Düşük metal yüklemeli (<2%) Ni/ZrO₂ katalizörlerinin yüksek metal yüklemeli katalizörlere göre daha kararlı olduğunu rapor etmişlerdir. Ancak Li ve diğ. (1994) yaptıkları çalışmalarda yüksek metal yüklemeli (13.2%) zirkonyum destekli Ni katalizörlerinin 750⁰C'de 30 saat ve 850⁰C'de 20 saat boyunca aktivitelerinde önemli ölçüde bir azalma olduğunu göstermişlerdir. TPSR analizi ile indirgenmiş katalizör üzerinde karbon birikimi hızını tespit etmişler ve 700⁰C sıcaklıktaki reaksiyon boyunca karbon birikiminin sabit kaldığı belirtmişlerdir.

Lercher ve diğ. (1996) karbonlaşma hızı ve Ni partikül boyutları arasındaki oranla ilgili Ni/ZrO₂ katalizörü üzerine çalışmalar yapmışlardır. Ni partikül boyutu küçüldükçe (d<2nm) karbonlaşma önemli derece azalmaktadır. Böylece Ni/ZrO₂ katalizörü yüksek kararlılık göstermektedir.

Soy metaller DRM gibi pek çok reaksiyonda katalizör olarak kullanılmaktadırlar. DRM reaksiyonu için yapılan çalışmalar göstermiştir ki soy metal katalizörleri soy olmayan metallere göre daha yüksek aktivite ve kararlılığa sahiptir. Son zamanlarda araştırmacılar bu konu üzerinde çalışmalar yapmaktadırlar. Rodyum (Rh), İridyum (Ir), Palladyum (Pd) ve Platin (Pt) metallerini kullanmışlardır.

Rodyum esaslı katalizörler Zhang ve diğ. (1995) gibi pek çok araştırmacı tarafından araştırılmıştır. Rh katalizörünün spesifik aktivitesinin katalizör desteğine ve metal partikül büyüklüğüne karşı duyarlı olduğu bulunmuştur. Aktivitenin artan partikül büyüklüğü ile azaldığı gözlenmiştir. Deaktivasyon hızları şu şekilde azalmaktadır: Rh/TiO₂>>Rh/Al₂O₃>Rh/SiO₂.

Pt katalizörü de ayrıca DRM reaksiyonu için üzerinde araştırma yapılan katalizörler arasındadır. Nagaoka ve diğ. (2001) Pt/Al₂O₃ ve Pt/ZrO₂ katalizörlerindeki karbon birikimiyle alakalı çalışmalar yapmışlardır. Hem Pt partikülünün hem de Al₂O₃ desteğinin koklaşmaya neden olduğunu tespit etmişlerdir. Ancak Pt katalizörü üzerindeki koklaşma kolay bir şekilde CO₂ yardımıyla oksitlenebilmektedir. Fakat Al₂O₃ üzerindeki kok her zaman reaktif değildir. Ek olarak ZrO₂ desteği üzerinde koklaşmanın zor olduğunu tespit etmişlerdir. Pt katalizörüyle gerçekleştirilen CO₂ ve CH₄ arasındaki ana reaksiyon için kullanılan desteğin kayda değer bir önemi gözlenmemiştir.

Pt/Al₂O₃ ve Pt/ZrO₂ katalizörleri üzerine araştırmalar yapan Souza ve diğ. (2001) kullanılan desteğin katalizörün aktivitesi ve kararlılığı üzerinde büyük etkisi olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca Pt/Al₂O₃ katalizörünün DRM reaksiyonunda yüksek koklaşmanın bir sonucu olarak hızlı bir deaktivasyon gösterdiği belirtilmiştir (Souza ve diğ. 2002).

CO₂ reformingi için Pd esaslı katalizörler hakkında derin araştırmalar yapan Erdöhelyi ve diğ. (1994) karbon dioksitin ayrışmasının metanın varlığı ile desteklendiğini göstermişlerdir. Ayrıca metanın dekompozisyonu yüksek hidrojen hızıyla ve düşük etan ve etilen miktarıyla başlamaktadır. Çalışmalarda Pd katalizörlerinin yüksek sıcaklarda verilen hidrojen ve karbon monoksit ile yüksek aktivitede olduğu sonucuna varılmıştır.

Soy metaller iyi performans göstermesine rağmen soy olmayan metallere göre daha pahalıdır. Tüm bimetalik katalizörler koklaşmaya karşı yüksek direnç göstermektedirler. Koklaşmaya karşı yüksek direncine sahip olduklarından dolayı Co/TiO₂ katalizörlerinin kararlılıklarının artırılmasıyla alakalı da çalışmalar yapılmıştır (Oemar, 2011).

Chen ve diğ. (1996) katı solüsyon Ni/MgO katalizörlerinin DRM reaksiyonu için sabit bir aktivite gösterdiğini rapor etmişlerdir. Düşük miktarlarda Pt, Pd veya Rh eklenmesiyle Ni/MgO katalizörünün aktivite ve kararlılığının önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir.

2.2.METANIN KISMİ OKSİDASYONU VE TERMODİNAMİK AÇIDAN İNCELENMESİ

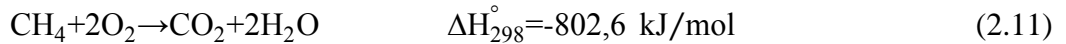
Metanın kısmi oksidasyonu, metanın oksijen ile kısmen reaksiyona girmesi sonucu gerçekleşir. Kısmen ekzotermik bir reaksiyondur. Konvansiyonel istim reformlmasına göre avantajları;

- Üretim ve yatırım maliyetinin daha düşük olması
- Mekanik olarak daha basit olması ve dışarıdan ısı gereksinimi olmaması
- CO₂, SO_x ve NO_x gibi istenmeyen maddelerin salınımının olmaması
- Metanol ve Fischer-Tropsch sentezi için uygun H₂/CO oranı eldesi

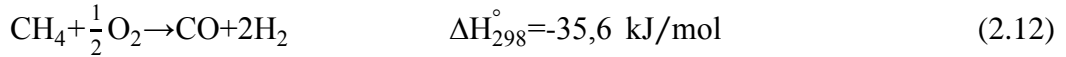
olarak gösterilebilir. Proses katalizörsüz yüksek sıcaklık (>1130°C) ve basınçlarda (50-70 atm) başarıyla gerçekleştirilebilirken, katalizör kullanımı ile daha düşük sıcaklıklarda (<730°C) ve basınçlarda (1-8 atm) gerçekleştirilebilir.

Metanın oksijen ile reaksiyonu esnasında aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelebilir:

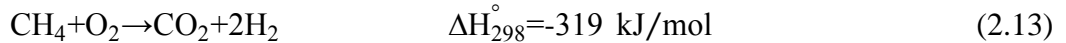
- Metan oksijen ile tam yanma reaksiyonu gerçekleştirilebilir.



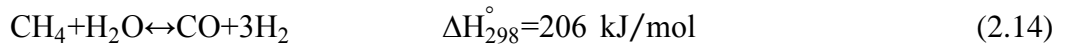
- Metanın direkt kısmi oksidasyonu gerçekleştirilebilir.



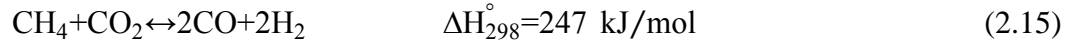
- Metan aynı oranda oksijen ile reaksiyona girebilir.



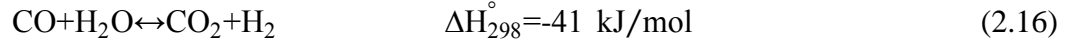
- Metan oluşan su buharı ile reaksiyona girebilir. (İstim Reformingi)



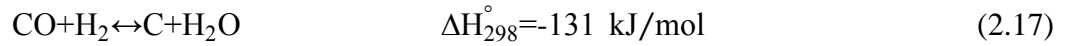
- Metan oluşan CO₂ ile reaksiyona girebilir. (CO₂ Reformingi)



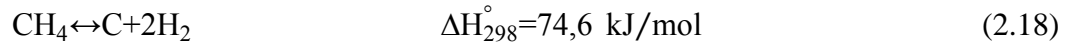
- Oluşan CO ve H₂O reaksiyona girerek CO₂ ve H₂ verebilir. (Shift Reaksiyonu)



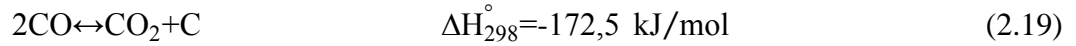
- Oluşan CO ve H₂ reaksiyona girerek C ve H₂O verebilir.



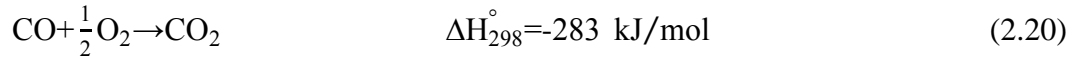
- Metan krakinge uğrayabilir.



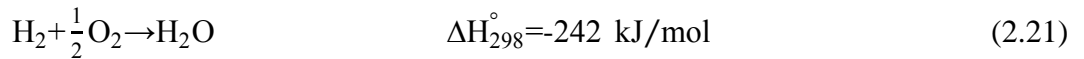
- Oluşan CO, CO₂ ve C'ye disproporsiyonlaşabilir. (Boudouard Reaksiyonu)



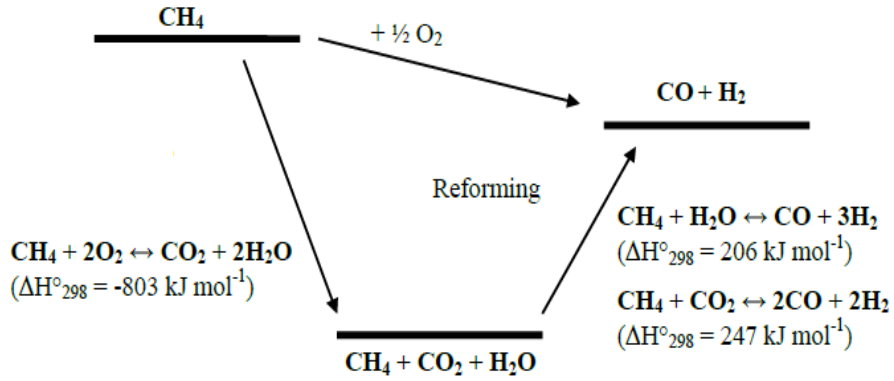
- Oluşan CO, CO₂'ye yükseltgenebilir.



- Oluşan H₂ ve O₂ birleşerek su oluşturabilir..



Reaksiyon (2.12), direkt yolla sentez gazı üretimini göstermektedir ve teoride mümkündür. Ancak yapılan araştırmalarda metan kısmi oksidasyonu için diğer reaksiyonların da önemli rol oynadığı görülmüştür (Özdemir, 2009).



Şekil 2.1: Metanın kısmi oksidasyonunun diyagram olarak gösterimi.

2.2.1. Metanın Kısmi Oksidasyonunda Kullanılan Katalizörler

Basile ve diğ. (1998) yaptıkları çalışmaya göre, metanın kısmi oksidasyonu için aktivite sıralamasını $\text{Rh} > \text{Ru} \sim \text{Ir} > \text{Pt} > \text{Pd}$ olarak bulmuşlardır. En iyi katalitik performansı %1 Rh içerikli katalizör göstermiştir.

Claridge ve diğ. (1998), yaptıkları çalışmaya göre atmosferik basınçta Mo_2C ve WC katalizörleri deaktivasyona uğramıştır. Ancak 8 atm basınçta, 900°C ve $\text{CH}_4/\text{hava}=2.5$ oranında yapılan denemelerde 72 saat boyunca deaktivasyon göstermemişlerdir. Zhu ve diğ. (2004) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 'e Ni eklenerek performansın artırılabilceğini göstermiştir.

Demir esaslı katalizörler total oksidasyon için oldukça yüksek aktivite gösterirken, kısmi oksidasyon reaksiyonu için düşük aktivite ve seçicilik göstermişlerdir (Torniainen ve diğ. 1994).

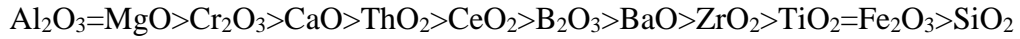
Kobalt esaslı katalizörler ise $550-900^\circ\text{C}$ 'de denge dönüşümü ve seçicilik açısından yakın sonuçlar vermesine rağmen nikel esaslı katalizörlere göre daha yüksek sıcaklıkta deaktive olmaktadır. Bu da kobaltın nikel göre daha yüksek sıcaklıkta yükseltgenmesinden kaynaklanmaktadır (Slagtern ve diğ. 1998).

Wang ve Ruckenstein (2001) yaptığı çalışmaya göre %24 (ağırlıkça) $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 850°C 'de oldukça yüksek aktivite, seçicilik ve kararlılık göstermiştir. Co-MgO de benzer sonuçlar göstermiştir (Wang ve Ruckenstein, 2001).

Nikel esaslı katalizörler, düşük maliyetleri, yüksek aktivite ve seçicilikleri ile metanın kısmi oksidasyonu için en uygun katalizörler olarak gösterilebilir. Ancak karbon depozisyonu, sinterleşme ve metal uçuculuğu gibi problemler nedeniyle araştırmalar sürmektedir. Bu problemlerin giderilmesi amacıyla birçok çalışma yapılmıştır.

Liao ve diğ. (1998) yaptıkları çalışmaya göre metanın farklı geçiş metalleri üzerindeki dissosiyasyon entalpisinin $Rh \approx Ni < Ru < Ir < Pt < Pd \ll Cu < Au < Ag$ sırasıyla arttığı tespit edilmiştir. Rh ve Ni'nin toplam dissosiyasyon entalpisinin kısmen ekzotermik olması dissosiyasyonun bu metaller üzerinde daha kolay ve hızlı gerçekleşmesine yol açmaktadır. Baharadwaj ve Schmidt'in (1994) yaptığı denemelerde aynı şartlarda Rh ve Ni üzerinde %80 CH₄ dönüşümü, Ir üzerinde %73 CH₄ dönüşümü, Pt üzerinde %67 ve Pd üzerinde %56 CH₄ dönüşümü bu sıralamayı doğrular niteliktedir. Bu nedenle Ni veya Rh, metanın kısmi oksidasyonu için en iyi geçiş metalleri olarak gösterilebilir. Ancak dissosiyasyon hızının yüksek olması Ni üzerinde karbon birikimini de hızlandırmaktadır. Araştırmacılar Ni partiküllerinin büyüklüğünün <2 nm'den küçük olması halinde karbon depozisyonunun azaltılabileceğini öngörmüşlerdir.

Nikelin iyi dağıtılması, kararlılığının ve performansının artırılması için birçok katalizör desteği sınanmıştır. Metan dönüşümüne göre desteğin aktivite üzerinde etkisi;



şeklinde sıralandırılabilir.

Metal-destek etkileşiminin, metal dispersiyonu ve kararlılığı üzerinde büyük etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Çok kuvvetli etkileşimler yüzeyde kimyasal bağlarla sonuçlanır böylece metal iyi dağıtılmış ve kararlı halde bulunmuş olur (Ör: NiAl₂O₄, NiMgO₂). Ancak metalin indirgenmesi kuvvetli etkileşimden dolayı yüksek sıcaklık gerektirir ve bu da destek yüzey alanı ve aktif faz kayıplarına neden olur. Çok zayıf etkileşimler ise metalin kolaylıkla indirgenmesine olanak verir ancak reaksiyon esnasında sinterleşme sonucunda oluşan büyük metal parçacıkları kolaylıkla karbon depozisyonuna uğrarlar (Ör: Ni/ZrO₂, Ni/SiO₂).

γ -Al₂O₃ destekli nikel katalizörler yüksek performansları nedeniyle en çok incelenen katalizör sistemleri olmuşlardır. Örneğin, Ayabe ve diğ. (2003) yaptığı çalışmada %10

(ağırlıkça) nikel içeren Ni/Al₂O₃, Ni/ZrO₂ ve Ni/SiO₂ katalizör sistemi metanın oto-termal reformingi için incelenmiş, Al₂O₃ ve ZrO₂ destekli olan katalizörler dengeye yakın sonuç verirken SiO₂ destekli olan çok düşük aktivite göstermiştir. Ancak yüksek sıcaklıklarda NiAl₂O₄ spinel formunun oluşması Ni'nin indirgenabilirliğini dolayısıyla kısmi oksidasyonun gerçekleşme sıcaklığını yükselttiğinden dezavantaj yaratmaktadır. Ayrıca γ -Al₂O₃'ün asiditesinden dolayı katalizör yüzeyinde karbon oluşumunun arttığı da bilinmektedir. Bu da yüzeyde giderilemeyen karbon nanotüp oluşumuna yol açmakta, aktiviteyi ve katalizörün mekanik dayanımını düşürmektedir (Twig, 1997).

J. Reques ve diğ. (2006), Ni/Al₂O₃ katalizör sistemine bazik özellikteki Ca veya Mg ekleyerek daha iyi Ni dispersiyonu, daha az C oluşumu ve sinterleşme eğilimi tespit etmişlerdir. Ayrıca Mg ile modifiye edilmiş katalizördeki Ni partiküllerinin daha kararlı yapıda olduğu bulunmuştur. Katalizör sisteminin bazik metal oksitlerle modifiye edilmesi karbon oluşumunu azaltmaktadır (Rostrup-Nielsen, 1984).

%10 (molce) NiO-MgO katalizör sistemi, Hu ve Ruckenstein (1998) tarafından incelenmiş, yüksek aktivite, seçicilik ve karbon oluşumuna karşı dayanım göstermiştir. NiO-MgO katı çözelti oluşturarak nikel parçacıklarını stabilize etmiş ve karbon depozisyonunu engellemiştir.

Choudhary ve diğ. (1997) %11,8 SiO₂-%86,1 Al₂O₃ içeren destek üzerine ağırlıkça sırasıyla %5 MgO ve %13,6 NiO emdirerek kısmi oksidasyon performansını incelemişler ve oldukça yüksek aktivite ile seçicilik gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Guo ve diğ. (2004) metanın karbon dioksit reformingi için MgAl₂O₄ spinel destekli Ni katalizörleri incelemişler ve katalizörün oldukça aktif olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca MgAl₂O₄ oluşumunun, nikelin NiAl₂O₄'e dönüşümünü etkin bir şekilde bastırıldığını rapor etmişlerdir.

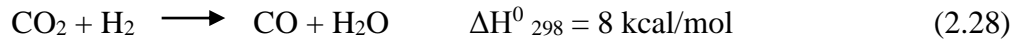
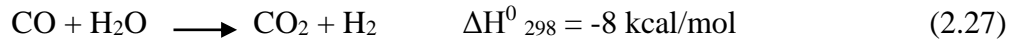
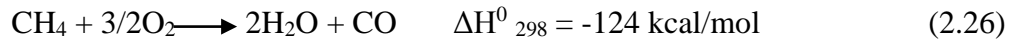
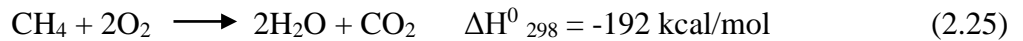
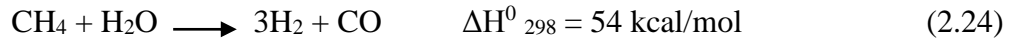
Choudhary ve diğ. (1997) nikel esaslı katalizörlere kobaltın ikinci metal olarak etkisini incelemişler ve aktivitenin biraz düşerken karbon birikiminin etkin bir şekilde bastırıldığını tespit etmişlerdir.

2.3.METANIN OKSİ-CO₂ REFORMLAMASI VE TERMODİNAMİK AÇIDAN İNCELENMESİ

Kömür yatağı gazlarının katalitik olarak reformlanması ile hidrojen ve karbon monoksit karışımı (sentez gazı) eldesi oldukça ilgi çekici bir yöntemdir. Günümüzde en önemli endüstriyel hidrojen üretim prosesi olan buhar reforming, uzun yıllardır kullanılmasına ve önemli ölçüde optimize edilmiş olmasına rağmen yüksek sıcaklık ve basınç gerektirdiğinden üretim sistemi oldukça karmaşıktır ve hala yüksek yatırım ve işletme maliyetine sahiptir. Son yıllarda değerli kimyasal üretimi için sentez gazı üretimi büyük ilgi görmüş ve metandan sentez gazı üretiminde alternatif yöntemlerden kısmi oksidasyon ve karbondioksit reformlama reaksiyonları sıkça incelenmiştir. Metanın karbondioksit ile reformlanması endotermik bir reaksiyondur ve yüksek oranda enerjiye ihtiyaç vardır. Karbondioksitle metan reformlama reaksiyonu sera gazı etkisine sahip gazların kullanıldığı reaksiyon olmasından dolayı önemlidir. Bunun yanı sıra en önemli problem reaksiyon sırasında yüksek karbon birikme hızı ve metal sinterlenmesi ile katalizörlerin kolayca deaktive olmasıdır. Metanın kısmi oksidasyonu ise ekzotermiktir. Fakat reaksiyon esnasında oluşan sıcak noktalar (hot spots) ve patlama riski nedeni ile hala ticarileştirileşememiştir (Ruckenstein, 1998; Xu, 2005). Endotermik kuru reformlama ve ekzotermik kısmi oksidasyon reaksiyonunun birleştirilmesi ile kuru reformlama reaksiyonu için gerekli olan ısı, kısmen kısmi oksidasyon reaksiyonu tarafından sağlanabilir ve böylece dışardan ihtiyaç duyulan ısıyı azaltır. Birleştirilen prosesi diğer avantajları: Daha etkili ısı transfer yönetimi, kısmi oksidasyondan kaynaklanan sıcak nokta oluşumunun engellenmesi, kuru reformlama reaksiyonunda oksijen ekleyerek metan dönüşümünü arttırma ve karbon oluşumunu azaltma, H₂/CO oranını sentez gazının kullanım amacına göre istenilen şekilde ayarlama imkanı sağlamasıdır. Ana hedef oksı-CO₂ reaksiyonunda aktif ve kararlı katalizörler geliştirmektir. Al₂O₃, MgO, ZrO₂ ve SiO₂ gibi destek etkisini inceleyen birçok çalışma yapılmıştır ve oksı-CO₂ reaksiyonunda nanokristalin desteğin katalitik aktivite ve kararlılıkta önemli rol oynadığı bulunmuştur (Meshkani, 2013).

DRM reaksiyonundaki problemi çözenin bir yolu metan kuru reformlama reaksiyonunu kısmen ekzotermik olan metan kısmi oksidasyon reaksiyonu ile birleştirmek olabilir. Birleştirilmiş reaksiyon sistemi, Metanın Oksı-CO₂ Reformlaması

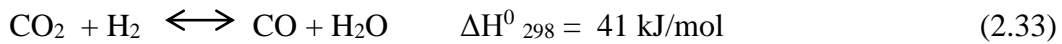
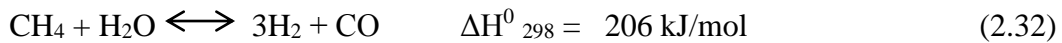
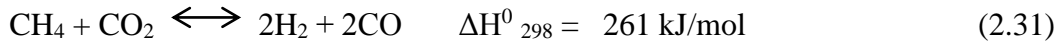
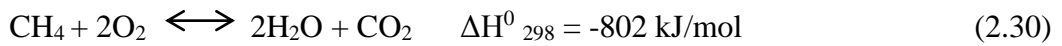
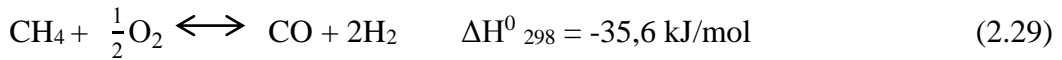
(OCRM) olarak adlandırılır. Proses koşullarına bağlı olarak metanın oksî-CO₂ reformlaması reaksiyonunda aşağıdaki reaksiyon denklemleri görülebilir;



(2.22) numaralı reaksiyon metanın CO₂ (kuru) reformlama reaksiyonunu (DRM), (2.23) ve (2.24) numaralı reaksiyon ise sırası ile metanın kısmî oksidasyonu reaksiyonunu (POM) ve metanın buhar reformlaması (SRM) reaksiyonunu temsil eder. (2.25) ve (2.26) numaralı reaksiyonlar birleşik reformlama reaksiyonu için gerekli enerjiyi üretir. (2.27) ve (2.28) numaralı reaksiyonlar ise su gazı (WGS) ve ters su gazı (rWGS) reaksiyonlarıdır. Metanın Oksî-CO₂ reformlaması reaksiyonuna ait kesin mekanizma henüz net değildir. Fakat sentez gazı üretiminin eş zamanlı kısmî oksidasyon ile olduğu veya metanın tam yanmasını takip eden buhar ve CO₂ reformlaması ile gerçekleştiği kabul edilmektedir (Engintepe, 2014).

Tablo 2.3: Kombine (metanın oksî-CO₂ reformlaması) reaksiyonunda sıcaklığa göre baskın reaksiyonlar.

SICAKLIK	BASKIN REAKSİYONLAR
700-850	2.29 ve 2.31 reaksiyonlar eş zamanlı olarak
≤ 700	2.29 ve 2.30 reaksiyon baskın olarak meydana gelir.
> 700	2.29, 2.30 ve 2.31 reaksiyonlar eş zamanlı olarak
450-600	Reaksiyon 2.30 baskın olarak meydana gelir 2.90 ve 2.33 reaksiyonlarıyla birlikte
600-800	2.30, 2.31 ve 2.32 reaksiyonlar baskın olarak gerçekleşir.
≤ 850	Reaksiyon 2.30 ana reaksiyon olarak gerçekleşir.
> 850	Reaksiyon 2.29, 2.31 ve 2.32 baskın şekilde meydana gelir.
≤ 650	Reaksiyon 2.30 baskın şekilde gerçekleşir.



2.3.1. Metanın Oksî-CO₂ Reformlaması için Kullanılan Katalizörler

Metanın oksî-CO₂ reformlaması reaksiyonu için katalizörler geliştirirken göz önünde bulundurulması gereken iki önemli nokta vardır;

- 1- Katalizörler ayrı ayrı hem metanın kısmi oksidasyonu hem de CO₂ reformlaması reaksiyonlarında yüksek aktiviteye sahip olmalıdırlar.
- 2- Katalizörler yüksek termal kararlılığa sahip olmalıdır ve katalizörün hızlı deaktivasyonuna sebep olan karbon birikimi direncinin yüksek olması istenir.

İlk çalışmalar Ashcroft ve diğ. (1991) tarafından yapılmış ve katalizörlerin etkinlik sırası: Ir/Al₂O₃ = Ni/Al₂O₃ > Rh/Al₂O₃ > Pd/Al₂O₃ > Ru/Al₂O₃ olarak bildirilmiştir. Bu sıra içinde en çok karbon birikimi Ni/Al₂O₃ katalizöründe görülmüştür. Ir/Al₂O₃ katalizörü en iyi katalizör olarak görünse de yüksek maliyeti Ni esaslı katalizörleri en iyi alternatif olarak öne çıkartmaktadır. Jing ve diğ. (2004) Ni/SiO₂ ve SrO katkılı Ni/SiO₂ katalizörlerini incelemişlerdir. SrO ilavesi ile Ni yığılmasına karşı direnç artmış ve OCRM reaksiyonu için daha yüksek ve kararlı bir aktivite elde edilmiştir. Bu pozitif etkiyi SrO katkılanmış destek ile Ni parçacıkları arasındaki etkileşimin artmasının sağladığı belirtilmiştir. Ayrıca bir başka çalışmada Ni/SiO₂ katalizörlerine La₂O₃ ilavesi ile destek ile metal arasında Ni-La₂O₃/SiO₂ oluşumu ile güçlü bir etkileşim sağlanmıştır (Yu ve diğ. 2012). He ve diğ. (2009) kullanılan başlangıç Ni maddelerinin etkisini incelemiş ve nikel sitrat başlangıç tuzu ile hazırlanan katalizörlerinde Ni kristalitleri daha küçük olmuş bu da daha iyi metal destek etkileşimi ve daha iyi katalitik aktivite sağlamıştır. Benzer sonuçlar Ni/SiO₂ ve Ni-Al₂O₃/SiO₂ katalizörlerinde de elde edilmiştir (He ve diğ. 2009). Ruckenstein ve Hu (1998) Ni/MgO, Ni/Al₂O₃ ve Ni/SiO₂ katalizörlerini incelemişler ve Ni/MgO katalizörünün NiO/MgO katı katı çözeltisi oluşumu sayesinde daha iyi aktivite ve kararlılık gösterdiğini bildirmişlerdir. Bunun yanı sıra artan O₂/CO₂ oranı ile CH₄ dönüşümü artmış ve benzer sonuçlar CoO/MgO katı katı çözeltisi için de elde edilmiştir (Ruckenstein ve Wang, 2001). Choudhary ve Mamman (1998) çalışmalarında Co/MgO ve NiO/MgO katalizörlerinin iyi sonuçlarını birleştirecek yönde NiO-MgO katalizörüne CoO eklemiş ve katalizörlerin performanslarının ve koklaşmaya karşı dayanımlarının arttığını belirtmişlerdir. Ayrıca NiCoMgCeO_x/Zr-Hf katalizör yapısında seryum oksit bulunması sadece oksijen depolama kapasitesini arttırmamış aynı zamanda katalizör içindeki kafes oksijen hareketliliğini desteklemiş ve böylelikle katalizör yüzeyini karbon birikiminden korumuştur (Choudhary ve diğ. 2006). Goldwasser ve diğ. (2005) perovskit yapılı LaFe_{1-x}Co_xO₃ katalizörünü sitrat sol-jel metodu ile hazırlamışlar ve homojen düzgün kristal yapılı katılar elde etmişlerdir. Katalizör indirgendikten sonra Fe

ile stabilize edilmiş ve iyi dağılmış metalik Co partikülleri metal yığılması ve kok oluşumunu engellemiştir. Değerli metal katalizörlerinden Pt/ZrO₂ katalizörünün OCRM reaksiyonu için performansı Wang. ve diğ. (2004) tarafından incelenmiş ve ancak CeO₂ katkılı katalizörler oksijen depolama kapasiteleri arttığı buna bağlı olarak metal yüzeyinden karbon uzaklaştırılmasının daha kolay olduğu için daha aktif ve kararlı olduklarını belirtmişlerdir. Oemar ve diğ. (2011) farklı destekler kullanarak ıslak emdirme yöntemi ile PdO-NiO içeren katalizörler hazırlamışlar ve Al₂O₃, TiO₂, La₂O₃, CeO₂ desteklerinin içinde en iyi aktivite ve kararlılığı PdO-NiO/Y₂O₃ katalizörü ile elde etmişlerdir. Bütün bu literatür bilgileri de göz önüne alındığında endüstriyel olarak doğalgazdan hidrojen üretimi en düşük maliyet ile ancak Ni esaslı katalizörler ile mümkündür. Ni esaslı katalizörlerde deaktivasyona neden olan sinterleşme, kok oluşumu, faz değişimi gibi sorunlar hala birçok araştırma grubu tarafından incelenmeye devam edilmektedir.

2.4.METANIN OKSİ-CO₂ REFORMLAMASI İÇİN Ni VE Ni-Cu ESASLI KATALİZÖRLERİN KULLANILMASI

Karbon dioksit (CO₂) ve metanın (CH₄) değerlendirilmesi için en ilgi çekici kimyasal yaklaşımlardan biri metanın katalitik oksidatif CO₂ reformlama yöntemi ile sentez gazı (H₂ ve CO'nun bir karışımı) üretimidir. Metanın oksidatif CO₂ reformlaması sadece esas sera gazlarının değerlendirilmesinde değil, temiz ve ekonomik enerji kaynağı olan sentez gazı üretiminde de etkin bir yol sağlamaktadır.

Bilindiği üzere, metan reformlaması Pt, Pd, Ru, Rh, Ni ve Co gibi bazı 8. Grup metalleri tarafından katalizlenebilir. Soy metal esaslı katalizörler yüksek aktivite ve kararlılık göstermelerine rağmen, bulunabilirliklerinin düşük ve maliyetlerinin yüksek olması endüstride geniş çapta kullanımlarını sınırlamaktadır. Bu nedenle, nikel (Ni) esaslı katalizörler metan reformlama süreçleri için uygun katalitik aktivite, bulunabilirlik ve soy metal esaslı katalizörlere kıyasla karşılanabilir fiyatıyla çok fazla dikkat çekmeye başlamıştır. Ancak, metan reformlama süreçlerine ait en önemli problemlerden biri Ni esaslı katalizörlerde hızlı deaktivasyona neden olan karbon birikimidir. Bu sorun katalizörlerin modifikasyonu ile minimize edilebilir.

Ni katalizörünün sinterlenme yüzünden deaktivasyonu her zaman reaksiyon için önemli bir problem olarak düşünülmüştür. Bu yüzden sadece yüksek kararlılığa sahip değil aynı zamanda karbon birikimine karşı dirençli katalizörler üretilmesi üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bunun için Ni bazlı katalizörlerin aktivitesini Cu ekleyerek artırma yönünde pek çok çalışma yapılmıştır. (Choudray ve diğ. 2005; Requier ve diğ. 2008). Bakırın karbon birikimi için güçlü bir inhibitör olduğu bilindiği için, Ni-Cu bimetalik katalizörler dizayn edilmiştir. Ni-Cu katalizörlerinin karbonlaşmaya karşı oldukça dirençli olduğu görülmüştür (Huang ve Jhao 2006; Sun ve diğ. 2004). Huang ve diğ. (2006) samaria doplu seria (SDC) için Ni üzerine Cu ekleyerek metanın reformlaması için aktivitenin artmasını sağlamışlardır. Ni-Cu etkileşiminin reaksiyon aktivitesi üzerinde olumlu etkisi gözlenmiştir. Cu, karbon dioksit varlığında ters su gazı reaksiyonu aktivitesini arttırmış ve bu artış muhtemelen Cu-Ni parçacıklarının miktarına bağlı olarak değişmiştir. Ayrıca Reshetenko ve diğ. (2003) Cu ekleyerek Ni esaslı katalizörlerin gelişimini üzerine çalışmalar yapmışlardır. Metanın bozunmasının 625°C'den 675°C'ye kadar olan reaksiyonlarda Cu eklenen (8wt%Cu-15wt%Cu) katalizörler için arttığını gözlemlemişlerdir. Carrero ve diğ. (2007) hidrojen üretimi için etanol reformlama prosesini ve bu proses için Cu-Ni/SBA-15 katalizörünü kullanmışlardır.

Sentez gazı üretimi için kullanılan Cu/Ni katalizörlerinin kararlılığı reaksiyon sıcaklığına ve Cu/Ni oranına bağlı olarak değişmektedir. Bakır, metanın reaksiyonu için Ni üzerindeki aktif sitelerin kararlılığını, sinterlenme ya da nikel kristallerinin kaybindan doğan deaktivasyonu önleyerek sağlayabilmektedir. Ni üzerine Cu eklemesi söz konusu reaksiyon için gerekli aktiviteyi iyi derecede sağlamaya yardımcı olurken, Ni partikülleri üzerindeki karbon birikimini azaltmaktadır. Bu durumda kararlı bir aktivite gösteren Cu/Ni katalizörleri üzerinde bir karbon tabakası oluştuğunu söylemek zordur (Hisu-Wei ve diğ. 2004).

Cu/Ni katalizörlerinin kimyasal, fiziksel ve katalitik özellikleri literatürde belirtilmiştir. Bu tip katalizörler etilenin hidrojenasyon reaksiyonu gibi pek çok reaksiyonlarda kullanılabilir. Aktivite açısından değerlendirildiğinde çoğu zaman saf Ni katalizörünün Ni/Cu katalizörüne göre daha düşük olduğu gözlenmiştir (Campbell ve

Emmet, 1967). Van Barneveld ve V. Ponc (1978) yaptığı çalışmalar bu katalizörlerin davranışlarının incelenmesine olanak sağlamıştır.

Metanın oksijen-CO₂ reformlaması için Ni esaslı katalizörler geliştirmedeki temel noktalar fiyat ve uygunluktur. Ancak termodinamik çalışmalara göre 600-850°C arasındaki sıcaklıklarda metal katalizörü üzerinden, özellikle Ni üzerinden karbon uzaklaştırılması oldukça zordur. (Aschoft ve diğ., 1991; Wang ve diğ., 1996). Ni katalizörü üzerindeki karbonlaşma hızı VIII grup metal katalizörleri arasında en yüksek olanıdır. Bu sorun endüstride büyük yer kaplamaktadır.

Karbon birikiminin engellenmesi yalnızca Cu/Ni katalizörünün stabilitesinden sorumlu değildir. Cu eklenen Ni yapısının stabilizasyonu, metanın bozunma reaksiyonu ve karbon dioksitin ayrışması, C oluşum yolu ve Cu/Ni katalizörü yüzeyindeki C yüzey reaktivitesinin tümü Cu/Ni katalizörlerinin anti-deaktivasyon davranışı üzerinde önemli etkiye sahiptir.

Ni katalizörleri üzerine Cu eklenmesi pek çok faktöre bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Yüzey geometrisi, Ni-Cu arasındaki elektronik yapı gibi faktörler Cu/Ni katalizörlerinin aktivitesi üzerinde farklılık yaratabilir. Hsiu-Wei Chen ve diğ. (2004) yaptıkları çalışmaya göre 1 wt % Cu 8 wt % Ni/SiO₂ metanın CO₂ reformlaması için 760°C ve üzeri sıcaklıklarda mükemmel kararlılığa sahiptir. Bu kararlılık artan Cu ekleme miktarıyla dereceli olarak düşmektedir.

2.5. KATALİZÖR SENTEZİNDE KULLANILAN DESTEKLER

Bu çalışmada destek malzemeleri ile Ni/MgO, Ni/Al₂O₃, Ni/SiO₂, Ni/CeO₂, Ni/ZrO₂, Ni/TiO₂ ve Ni/MgAl₂O₄ katalizörleri hazırlanacaktır. Belirtilen taşıyıcıların seçilme nedenlerini aşağıda maddeler halinde kısaca özetleyecek olursak;

Kullanılacak bu destekler metanın CO₂ reformlaması ve kısmi oksidasyonu için yüksek aktivite ve seçicilik göstermektedirler. Dolayısı ile metanın oksijen-CO₂ reformlaması için benzer performans gösterecekleri düşünülmektedir. Ancak kararlılıklarının nasıl olacağı deneysel sonuçlar ışığında belirlenecektir.

SiO_2 , ZrO_2 , MgAl_2O_4 ve Al_2O_3 gibi taşıyıcılar endüstride birçok katalitik reaksiyon için sıklıkla kullanılmakta olup yüksek yüzey alanı, yüksek mekanik dayanım gibi arzu edilen özelliklere sahiptirler. Ancak SiO_2 ve Al_2O_3 yüksek yüzey asiditesi neticesinde istenmeyen kriting reaksiyonlarına ve dolayısıyla yüzeyde karbonlaşmaya sebep olabilmektedirler. Ancak metanın oksijen- CO_2 reformlamasında farklı reaksiyon parametrelerinde nasıl davranış gösterecekleri hakkında net bir sonuç ifade etmek mümkün değildir.

MgO 'nun yüksek yüzey bazikliği nedeniyle karbon birikimini oldukça azalttığı bilinmektedir. Ayrıca NiO ile katı-katı çözelti oluşturması indirgeme sonrasında Ni 'nin dağılımının oldukça yüksek olmasına ve parçacık büyüklüğünün düşük olmasına (<20 nm) katkı sağlamaktadır. Ancak düşük mekanik dayanımı nedeniyle endüstride çok tercih edilmemektedir.

CeO_2 , yüzeyinde yüksek oranda oksijen türleri ihtiva etmesi, bu türleri kolaylıkla transfer edebilmesi neticesinde reformlama reaksiyonlarında sıklıkla incelenmiş ve karbon birikimini minimize ettiği ve metal dispersiyonunu da arttırdığı gözlemlenmiştir.

ZrO_2 ve TiO_2 gibi yüzeylerin amfoterik özellik gösterdiği desteklerin Al_2O_3 ve SiO_2 'ye kıyasla daha az karbon birikimi sağladığı bilinmektedir. Ancak NiO , TiO_2 ile reaksiyon sonucunda NiTiO_3 yapısı oluşturmakta ve deaktive olabilmektedir. Ancak metanın oksijen- CO_2 reformlaması için nasıl bir performans gösterecekleri üzerine net bir yorum yapılamaz.

MgAl_2O_4 destek yapısı yüksek mekanik dayanımı ve yüksek yüzey alanı elde edilebilmesi nedeniyle endüstride sıklıkla kullanılmaktadır. Yüzeyinin kısmen nötr olması sebebiyle asidik desteklere oranla daha düşük karbon birikimi sağlamaktadır.

2.6. KATALİZÖR HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ

2.6.1. Islak Emdirme Yöntemi

Kendi içerisinde bir çok çeşidi olmakla beraber, metal tuzlarının uygun bir çözücü içerisinde çözümlenip destek üzerine belirli bir sıcaklıkta karıştırma uygulanarak yüklenmesini içeren ıslak emdirme yöntemi en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Yükleme yavaş olduğu için uzun süreler gerektirir. Fazla miktardaki çözücü buharlaştırma ile uzaklaştırılır. Homojen dağılım elde edebilmek mümkündür. Katalizör özelliklerini etkileyen parametreler şunlardır;

- pH (İyonizasyonu etkiler)
- Çözücünün yapısı (Çözünürlüğü etkiler)
- Çözünen maddenin yapısı ve konsantrasyonu (Çözünürlüğü etkiler)

Bu yöntem kullanılarak hazırlanan Ni/ γ -Al₂O₃ katalizörlerin yüzeyinde hazırlama parametrelerine bağlı olarak nikel, 3 farklı şekilde bulunabilmektedir. Bunlar;

- Etkileşimde bulunmayan NiO fazı
- Kısmen etkileşimde olan NiO fazı
- Al₂O₃ ile kimyasal bağ yapmış olan NiO fazı

olarak nitelendirilmektedir. Etkileşimde olmayan NiO fazı kolaylıkla indirgenebilirken kolay sinterlenmektedir.

Oldukça basit bir yöntem olup, karıştırma altında metal tuzu çözeltisine desteğin katılması suretiyle metal içeriğinin konsantrasyon farkından dolayı destek yüzeyine difüzyonu ve tutunmasını kapsamaktadır. Normalde bu işlem emdirme sonrası, filtrasyon işlemini içermektedir. Bu nedenle kuvvetli adsorbsiyon olmaması durumunda metal tuzunun çoğu yüzeyden uzaklaşmaktadır. Bu nedenle, yükleme esnasında çözeltinin sıcaklığı artırılarak çözücünün buharlaşması ile tüm tuz içeriğinin yüzeyde tutturulması sağlanacaktır.

Hazırlanan katalizörler için bu yöntem seçilmiştir ve Ni ve Cu tuzlarıyla hazırlanan katalizörlerde aynı anda emdirme işlemi uygulanmıştır.

2.6.2. Birlikte Çöktürme Yöntemi

Geçiş elementleri grubunda yer alan metaller, metal tuzlarının sulu çözelti ortamında indirgenmesi ya da farklı metal tuzlarının birlikte çöktürülmesi ile elde edilebilir. Katalizör hazırlama metodları incelendiğinde birlikte çöktürme yönteminin çok iyi disperse olmuş, aktif katalizörler sentezlenmesini sağlayacağı söylenebilir. Bu metod katalitik aktiviteyi arttıran destek üzerinde %30-40 oranında yüksek Ni yüklemesi yapabilmeyi sağladığı için; Ni-Al₂O₃ katalizörleri hazırlamada uygun bir metoddur.

Bu yöntemde metal tuzu uygun bir çözücü seçilerek bunun içerisinde çözündürülür ve bu metal tuzunun hidroksit formları oluşturulur. Bu yöntem, çözelti ortamının asidik-bazikliğinin çöktürmeyi sağlayıcı ajanlar aracılığıyla değiştirilerek metal tuzundan metalin çökmesi temeline dayanmaktadır. Metallerin var olan parametrelere bağlı olarak çökme hızlarının farklı olması yüzünden homojen bir çökelti elde etmek zordur.

2.6.3. Poliol Yöntemi

Poliol yöntemi temel olarak toz metal ve oksit materyal sentezlemede kullanılan, bunların yanı sıra destekli katalizör, ferromanyetik metal partikülleri, bimetallik yapılar, oksitler, hidroksipatitler, metal-polimer nanokompozitler ile farklı özellikte nanoteknolojik materyal hazırlanmasına da imkan veren bir prosestir. Solvotermal prosesler dahilinde çalışılan bir prosestir. Basit bir hazırlama prosedürü içeren bu proses; polihidroksi alkol içerisinde metal tuzlarının çözündürülmesi ve daha sonra bu metal tuzlarının sıfır değerliğe indirgenmesi için reflüks altında kademeli olarak ısıtılmasından oluşmaktadır. Kullanılan metal tuzunun rengine göre; eğer Cu tuzu kullanılırsa çözeltinin renginin mavi-yeşil renkten siyaha, eğer Ni tuzu kullanılırsa çözeltinin renginin yeşilden siyaha dönmesi ile reaksiyonun tamamlandığı anlaşılabilir. Glikol içerisinde gerçekleşen bu reaksiyon tamamlandıktan sonra etanol ya da aseton gibi organik bir çözücü ve su ile yıkanarak vakum ya da hava altında 12-24 saat arası kurutulur.

Poliol çözültisi hazırlanırken polihidroksi alkol olarak, etilen glikol, trietilen glikol, dietilen glikol, propandiol, bütandiol, etanol gibi farklı türde glikoller kullanılabilir. Literatür incelendiğinde en çok karşılaşılan glikol türü etilen glikol olup, bunu dietilen glikol ve etilen glikol-dietilen glikol karışımı takip etmektedir. Başlangıç metal tuzu olarak da hidroksit, oksit, nitrat, klorür, sülfat ya da yaygın olarak asetat tuzu tercih edilmektedir.

Belirtilen türde tuzlardan ve glikollerden uygun olanlar kullanılarak gerçekleştirilen bir reaksiyon için genel mekanizma; metal tuzunun glikolde çözünmesi, çözelti içerisinde indirgenmesi, homojen olarak çekirdeklenmenin gerçekleşmesi ve oluşan çekirdeklerin büyümesi kademelerinden oluşmaktadır. Kullanılan glikol ilk aşamada metal tuzu için çözücü görevi görürken, daha sonraki aşamada metal tuzunun indirgenmesi için uygun ortam sağlamaktadır. Yapılan çalışmalarda etilen glikolün indirgen özelliği oksidasyon ile ortaya çıkan uçucu bileşenlerin incelenmesi ile anlaşılmıştır. En belirgin oksidasyon ürünü diasetildir. Diasetil'in etilen glikolün dehidrasyonu ile ortaya çıkan diasetaldehitin oksidasyonu ile ortaya çıktığı açıklanabilir. Polioliol çözültisi kendisi okside olurken ortamdaki metali de kademeli olarak indirger.

Uniform partikül eldesi sağlayan bu proseste çekirdeklenme ve büyüme adımlarını takip etme esastır. Yöntem gerçekleştirilirken meydana gelen heterojen çekirdeklenme, çekirdeklenme ve büyüme adımları arasındaki ayrımı açıkça ortaya koyar. Çekirdeklenme aşamasının kontrolü sonuçta elde edilecek partiküllerin boyutunun ölçülmesine imkan tanımaktadır.

Polioliol metodu büyüme adımını kinetik açıdan denetleyerek partikül büyümesinin doğru olarak kontrol edilmesine izin verirken, reaksiyon sıcaklığı uygun kaynama sıcaklığına sahip likid polioliol seçilmesiyle geniş bir aralıkta ayarlanabilir. Likid polioliol; çözücü ve redüksiyon ajanı olmasının yanı sıra bazı durumlarda metal katyonu için kompleksleşme ajanıdır. Bunlara ek olarak, kullanılan glikol stabilizatör görevi görmekte ve partiküllerin aşırı büyümesi ile aglomerasyonunu engellemektedir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEME

Nikel nitrat hekzahidrat	(Merck)
Bakır (II) nitrat trihidrat	(Sigma-Aldrich)
Metan (%99,50)	(Linde)
Kuru hava (%99,99)	(Linde)
Azot (%99,99)	(Linde)
Argon (%99,99)	(Linde)
Hidrojen-Azot (%5-%94,50)	(Linde)
CO ₂ (%99,99)	(Linde)
H ₂ (%99,99)	(Linde)
γ -Al ₂ O ₃	(Alfa Aesar)
MgO	(Alfa Aesar)
SiO ₂	(Alfa Aesar)
TiO ₂	(Alfa Aesar)
MgAl ₂ O ₄	(Alfa Aesar)
ZrO ₂	(Alfa Aesar)

3.2. KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI

Katalizörler ıslak emdirme (wet impregnation) yöntemi kullanılarak hazırlanmışlardır. Hazırlanan bütün katalizörlerde başlangıç maddeleri son üründe ağırlıkça %15 metal içerecek şekilde hesaplanmıştır.

3.2.1. Emdirme Yöntemiyle %15 Ni/Al₂O₃ Katalizörünün Hazırlanması

5'er gram katalizör hazırlanması planlanmıştır. Bu amaçla 25 ml saf su içerisinde önce 3.7 gram Ni(NO₃)₂.6H₂O (Ni tuzu) çözdürülmüştür. Ardından hesaplanan 4.2 gr Al₂O₃ karıştırma altında eklenip, 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 60⁰C'ye çıkarılarak çamur kıvamına gelinceye kadar bekletilmiştir. 1 gece 120⁰C'de etüvde

kurutulmuştur. 800⁰C'de 5 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizörler preslenerek pellet haline getirilmiş, ardından öğütülerek 0.25-0.355 mm boyutlarına getirilmişlerdir.

3.2.2. Emdirme Yöntemiyle %15 Ni/SiO₂ Katalizörünün Hazırlanması

5'er gram katalizör hazırlanması planlanmıştır. Bu amaçla 25 ml saf su içerisinde önce 3.7 gram Ni(NO₃)₂.6H₂O (Ni tuzu) çözdürülmüştür. Ardından hesaplanan 4.2 gr SiO₂ karıştırma altında eklenip, 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 60⁰C'ye çıkarılarak çamur kıvamına gelinceye kadar bekletilmiştir. 1 gece 120⁰C'de etüvde kurutulmuştur. 800⁰C'de 5 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizörler preslenerek pellet haline getirilmiş, ardından öğütülerek 0.25-0.355 mm boyutlarına getirilmişlerdir.

3.2.3. Emdirme Yöntemiyle %15 Ni/TiO₂ Katalizörünün Hazırlanması

5'er gram katalizör hazırlanması planlanmıştır. Bu amaçla 25 ml saf su içerisinde önce 3.7 gram Ni(NO₃)₂.6H₂O (Ni tuzu) çözdürülmüştür. Ardından hesaplanan 4.2 gr TiO₂ malzemesi karıştırma altında eklenip, 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 60⁰C'ye çıkarılarak çamur kıvamına gelinceye kadar bekletilmiştir. 1 gece 120⁰C'de etüvde kurutulmuştur. 800⁰C'de 5 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizörler preslenerek pellet haline getirilmiş, ardından öğütülerek 0.25-0.355 mm boyutlarına getirilmişlerdir.

3.2.4. Emdirme Yöntemiyle %15 Ni/ZrO₂ Katalizörünün Hazırlanması

5'er gram katalizör hazırlanması planlanmıştır. Bu amaçla 25 ml saf su içerisinde önce 3.7 gram Ni(NO₃)₂.6H₂O (Ni tuzu) çözdürülmüştür. Ardından hesaplanan 4.2 gr ZrO₂ malzemesi karıştırma altında eklenip, 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 60⁰C'ye çıkarılarak çamur kıvamına gelinceye kadar bekletilmiştir. 1 gece 120⁰C'de etüvde kurutulmuştur. 800⁰C'de 5 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizörler preslenerek pellet haline getirilmiş, ardından öğütülerek 0.25-0.355 mm boyutlarına getirilmişlerdir.

3.2.5. Emdirme Yöntemiyle %15 Ni/CeO₂ Katalizörünün Hazırlanması

5'er gram katalizör hazırlanması planlanmıştır. Bu amaçla 25 ml saf su içerisinde önce 3.7 gram Ni(NO₃)₂.6H₂O (Ni tuzu) çözdürülmüştür. Ardından hesaplanan 4.2 gr CeO₂ karıştırma altında eklenip, 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 60⁰C'ye çıkarılarak çamur kıvamına gelinceye kadar bekletilmiştir. 1 gece 120⁰C'de etüvde kurutulmuştur. 800⁰C'de 5 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizörler preslenerek pellet haline getirilmiş, ardından öğütülerek 0.25-0.355 mm boyutlarına getirilmişlerdir.

3.2.6. Emdirme Yöntemiyle %15 Ni/MgO Katalizörünün Hazırlanması

5'er gram katalizör hazırlanması planlanmıştır. Bu amaçla 25 ml saf su içerisinde önce 3.7 gram Ni(NO₃)₂.6H₂O (Ni tuzu) çözdürülmüştür. Ardından hesaplanan 4.2 gr MgO karıştırma altında eklenip, 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 60⁰C'ye çıkarılarak çamur kıvamına gelinceye kadar bekletilmiştir. 1 gece 120⁰C'de etüvde kurutulmuştur. 800⁰C'de 5 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizörler preslenerek pellet haline getirilmiş, ardından öğütülerek 0.25-0.355 mm boyutlarına getirilmişlerdir.

3.2.7. Emdirme Yöntemiyle %15 Ni/MgAl₂O₄ Katalizörünün Hazırlanması

5'er gram katalizör hazırlanması planlanmıştır. Bu amaçla 25 ml saf su içerisinde önce 3.7 gram Ni(NO₃)₂.6H₂O (Ni tuzu) çözdürülmüştür. Ardından hesaplanan 4.2 gr MgAl₂O₄ karıştırma altında eklenip, 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 60⁰C'ye çıkarılarak çamur kıvamına gelinceye kadar bekletilmiştir. 1 gece 120⁰C'de etüvde kurutulmuştur. 800⁰C'de 5 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizörler preslenerek pellet haline getirilmiş, ardından öğütülerek 0.25-0.355 mm boyutlarına getirilmişlerdir.

3.2.8. Emdirme Yöntemiyle %15 Ni-Cu/Al₂O₃_99-1 Katalizörünün Hazırlanması

5'er gram katalizör hazırlanması planlanmıştır. Bu amaçla 25 ml saf su içerisinde önce 3,6 gram Ni(NO₃)₂.6H₂O (Ni tuzu) ve 0,028 gram CuN₂O₆.3H₂O (Cu tuzu) çözdürülmüştür. Ardından hesaplanan 4,2 gram destek Al₂O₃ karıştırma altında eklenip 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 60⁰C'ye çıkarılarak çamur kıvamına gelinceye kadar bekletilmiştir. 1 gece 120⁰C'de etüvde kurutulmuştur.

800°C'de 5 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizörler preslenerek pellet haline getirilmiş, ardından öğütülerek 0.25-0.355 mm boyutlarına getirilmişlerdir.

3.2.9. Emdirme Yöntemiyle %15 Ni-Cu/Al₂O₃_95-5 Katalizörünün Hazırlanması

5'er gram katalizör hazırlanması planlanmıştır. Bu amaçla 25 ml saf su içerisinde önce 3,5 gram Ni(NO₃)₂.6H₂O (Ni tuzu) ve 0,14 gram CuN₂O₆.3H₂O (Cu tuzu) çözündürülmüştür. Ardından hesaplanan 4,2 gram destek Al₂O₃ karıştırma altında eklenip 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 60°C'ye çıkarılarak çamur kıvamına gelinceye kadar bekletilmiştir. 1 gece 120°C'de etüvde kurutulmuştur. 800°C'de 5 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizörler preslenerek pellet haline getirilmiş, ardından öğütülerek 0.25-0.355 mm boyutlarına getirilmişlerdir.

3.2.10. Emdirme Yöntemiyle %15 Ni-Cu/Al₂O₃_90-10 Katalizörünün Hazırlanması

5'er gram katalizör hazırlanması planlanmıştır. Bu amaçla 25 ml saf su içerisinde önce 3,3 gram Ni(NO₃)₂.6H₂O (Ni tuzu) ve 0,28 gram CuN₂O₆.3H₂O (Cu tuzu) çözündürülmüştür. Ardından hesaplanan 4,2 gram destek Al₂O₃ karıştırma altında eklenip 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 60°C'ye çıkarılarak çamur kıvamına gelinceye kadar bekletilmiştir. 1 gece 120°C'de etüvde kurutulmuştur. 800°C'de 5 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizörler preslenerek pellet haline getirilmiş, ardından öğütülerek 0.25-0.355 mm boyutlarına getirilmişlerdir.

3.2.11. Emdirme Yöntemiyle %15 Ni-Cu/Al₂O₃_80-20 Katalizörünün Hazırlanması

5'er gram katalizör hazırlanması planlanmıştır. Bu amaçla 25 ml saf su içerisinde önce 2,9 gram Ni(NO₃)₂.6H₂O (Ni tuzu) ve 0,57 gram CuN₂O₆.3H₂O (Cu tuzu) çözündürülmüştür. Ardından hesaplanan 4,2 gram destek Al₂O₃ karıştırma altında eklenip 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 60°C'ye çıkarılarak çamur kıvamına gelinceye kadar bekletilmiştir. 1 gece 120°C'de etüvde kurutulmuştur. 800°C'de 5 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizörler preslenerek pellet haline getirilmiş, ardından öğütülerek 0.25-0.355 mm boyutlarına getirilmişlerdir.

3.2.12. Emdirme Yöntemiyle %15 Ni-Cu/Al₂O₃_50-50 Katalizörünün Hazırlanması

5'er gram katalizör hazırlanması planlanmıştır. Bu amaçla 25 ml saf su içerisinde önce 1,8 gram Ni(NO₃)₂.6H₂O (Ni tuzu) ve 1,42 gram CuN₂O₆.3H₂O (Cu tuzu) çözündürülmüştür. Ardından hesaplanan 4,2 gram destek Al₂O₃ karıştırma altında eklenip 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 60⁰C'ye çıkarılarak çamur kıvamına gelinceye kadar bekletilmiştir. 1 gece 120⁰C'de etüvde kurutulmuştur. 800⁰C'de 5 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizörler preslenerek pellet haline getirilmiş, ardından öğütülerek 0.25-0.355 mm boyutlarına getirilmişlerdir.

3.3. KULLANILAN YÖNTEMLER

3.3.1. X-Işını Kırınım (XRD) Ölçümleri

Hazırlanan katalizörlerin kristalinitesinin araştırılması için İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku D/Max-2200 marka XRD cihazı kullanılmıştır. 1,54 Å dalga boyuna sahip Cu/K_α ışını altında, 2θ 20-90° arasında çekim yapılmıştır.

Ortalama kristalit boyutu hesabı için Scherrer denklemi (3.1) kullanılmıştır.

$$d = \frac{0,9 \times \lambda_{K\alpha Cu}}{B_{2\theta} \times \cos\theta_{max}} \quad (3.1)$$

Burada;

d : Kristalit boyutu (Å)

$\lambda_{K\alpha Cu}$: X-ışını dalga boyu (1,54056 Å)

θ_{max} : Ni (200) pikine ait maksimum açı değeri

B_{2θ} : Ni (200) pikinin yarı yükseklikteki genişliği (FWHM değeri) (Radyan)

Ni % dispersiyonunun bulunması için;

$$D(\%) = \frac{971}{d_{Ni}} \quad (3.2)$$

formülü kullanılmıştır. Burada;

D : % Ni dispersiyonu

d_{Ni} : XRD analizi ile tespit edilen Ni (200) partikül boyutu (Å)

3.3.2. Brunauer–Emmett–Teller (BET) Yüzey Alan Ölçümleri

Katalizörlerin yüzey alanlarının ölçümü için çok noktalı Brunauer- Emmet- Teller (BET) metodu uygulanmıştır. Ölçümler Quantachrome Autosorb 1C cihazında 300 °C’da 3 saat süre ile 10^{-6} Torr’a kadar vakum uygulanarak yapılmıştır. Bu şekilde katalizör yüzeyinde fiziksel olarak adsorplanan safsızlıkların uzaklaştırılması amaçlanmıştır.



Şekil 3.1: BET cihazı.

3.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Temel olarak taramalı elektron mikroskobu, Tungsten, Lantan hekza borit katottan veya alan emisyonlu (FEG) gun’dan ortaya çıkan elektronların kullanımı incelenecek malzeme yüzeyine gönderilmesi sonucu oluşan etkileşimlerden yararlanılması esasına dayanır. SEM’ler genel olarak bu elektron enerjisi 200-300 eV dan 100 keV a kadar değişebilir. Bu amaçla, yoğunlaştırıcı elektromanyetik mercekle (condenser lense)

toplanan, objektif merceklerle odaklanan elektron demeti, yine elektromanyetik saptırıcı bobinlerle örnek yüzeyinde tarama işlemini (scanning) gerçekleştirir. Bir taramalı elektron mikroskopunda görüntü oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşimlerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır. Numunelerimizin SEM analizi laboratuvarımızda bulunan FEI Quanta FEG-450 marka SEM cihazı kullanılarak yapılmıştır.

3.3.4. Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (HRTEM) Analizi

Yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronlar bir numune üzerine gönderilirse, elektronlar ile numune atomları arasında çeşitli etkileşimler olur ve numuneden değişik enerjide elektronlar ve x-ışınları çıkar. Bu etkileşimlerden yararlanılarak numunenin incelenmesi elektron mikroskobunun prensibini oluşturur. Eğer hızlandırılmış elektronlar ince numune üzerine gönderilmiş ise, elektronların bir kısmı etkileşmeden diğer kısmı da Bragg şartları sonucu kırınımına uğrayarak numunenin alt yüzünden dışarı çıkar. Bu tür elektronları kullanarak numunenin iç yapısının incelenmesi geçirmeli elektron mikroskopunda yapılır. Transmission Electron Microscope veya kısaca (TEM) olarak bilinir. Elektron mikroskopları temel olarak ve fonksiyonel olarak, optik mikroskopların aynısıdır. Yani her iki mikroskopta çıplak gözle görülemeyen cisimleri büyütme için kullanılır. İkisi arasındaki fark ise, optik mikroskopta ışık ışını, elektron mikroskopunda elektron kullanılmasıdır. 300 KV luk bu elektron mikroskobu ile alaşımların, metallerin, ince filmlerin, vb. nin iç yapısı hakkında 1cm nin 1/100.000.000 mertebesinde inceleme yapılabilir. Tez çalışmasında TÜBİTAK'ta bulunan Jeol 2100 LaB₆ HRTEM Marka elektron mikroskobu kullanılmıştır. Atomik düzeyde yüksek çözünürlükte görüntüler alabilen bu sistem aynı zamanda yarı kantitatif EDS ünitesine ve taban girişli bir CCD kameraya sahiptir.

3.3.5. Sıcaklık Programlamalı İndirgeme (TPR) Ölçümleri

TPR yöntemi ile katalizörlerdeki metal oksitlerin metalik forma hangi sıcaklıklarda dönüştüğü bulunmaktadır. TPR denemeleri şu şekilde yapılmıştır; 100±5 mg kadar katalizör, laboratuvarımızda bulunan sabit yataklı Hiden marka "CATLAB" mikroreaktör sistemine yerleştirilerek önce 300°C'de 30 dk. adsorblanmış gazların giderilmesi azot ile süpürülmüştür (flushing). Örnek oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, bu sıcaklıktan

başlayarak 20 ml/dk hızla, %5 H₂/N₂ (20 ml/dk) karışımı ile 20°C/dk hızla 950°C'ye kadar ısıtılmıştır. Tüketilen H₂ miktarı mikroreaktör sistemine bağlı Hiden marka QIC-20 MS (Kütle spektrometresi) cihazı ile analiz edilmiştir. Oluşan su, 150°C'de tutulan kuvars kapiler örnekleme girişi sayesinde yoğunlaşmadan MS cihazına gönderilmiştir. Analiz esnasında suyun fraksiyonlaşması sebebiyle oluşan H₂'nin yapılan ölçümlerde ihmal edilebilir seviyede olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.2: Mikroreaktör-MS sistemi.

3.3.6. Aktivite, Seçimlilik ve Stabilite Ölçümleri

Katalizörlerin aktivite ve seçimlilik tayini gaz kromatografisinin (GC) ile gerçekleştirilmiştir.

Aktivite ve seçimlilik ölçümleri şu şekilde gerçekleştirilmiştir;

130 mg katalizör (0.25-0.35 mm boyutları arasında) her katalizör için eşit hacim sağlanacak şekilde kuvars parçacık ile seyreltilerek mikroreaktör sistemine yüklenmiştir. İndirgenme sıcaklığına çıkılıncaya dek N₂ ile süpürülmüş ve ardından TPR ölçümleri sonucunda bulunan indirgenme sıcaklığında 1 saat boyunca %20 H₂/N₂ karışımı ile indirgenmiştir. CH₄/O₂/CO₂/N₂=3/1/1/4 olacak şekilde toplam gaz besleme hızı 130 ml/dk (GHSV=60000 L/kg hr⁻¹) tutularak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Çıkış gazlarının analizi GC ile sağlanmıştır. Farklı sıcaklıklar için denemeler yapılarak en iyi reaksiyon şartları belirlenmiştir.

Tablo 3.1: GC analiz koşulları.

Dedektör	TCD
T _{dedektör} (°C)	250
Ayrışma (split) oranı	30/1
Ayırma kolonu	HP Plot Q ve Molesieve 5A
Taşıyıcı gaz	Argon
Taşıyıcı gaz hızı	2 ml/dk
Numune miktarı	1 ml
Numune vanası sıcaklığı (°C)	150
Fırın sıcaklığı (°C)	40
Analiz süresi (dk)	8

3.3.6.1. Reaksiyon Sistemi Konfigürasyonu

Sistem 3 ana komponentten oluşmaktadır. Bunlar; gaz besleme sistemi, CATLAB mikroreaktör sistemi ve GC sistemidir.

Reaksiyon sistemine gönderilen gazlar; metan, karbon dioksit, oksijen ve azottur. Bu gazlar bilgisayar vasıtasıyla otomatik kontrol edilebilen, kalibre edilmiş kütle akış kontrol edicilerinden istenilen miktarlarda geçirilerek mikroreaktöre gönderilirler. Bu gazlar mikroreaktör sisteminde bulunan 3 yollu vana ile reaktör kısmına veya direkt GC'ye gönderilebilmektedir. Reaksiyon sistemi Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3: Reaksiyon sistemi.

Mikroreaktör-MS çıkışının kapatılıp, havalandırma çıkışlarına 3 yollu vana ve 1/8 inch paslanmaz çelik boru bağlanarak çıkış gazlarının tamamının GC'ye yönlendirilmesi sağlanmıştır. Reaksiyon sonunda açığa çıkan suyun yoğunlaşmasını engellemek için borular ısıtıcı bant ile sarılarak belirli sıcaklıkta tutulmuştur. Bu borulardan geçen gaz karışımı -7°C 'de tutulan etilen glikol banyosu içerisine daldırılmış cam kondenserden geçirilerek açığa çıkan suyun GC kolonlarına zarar vermesini engellemek için karışımdan ayrılması sağlanmıştır. Gaz karışımı gaz enjeksiyon sistemi bulunan GC ile analiz edilmiştir.

3.3.6.2. GC Sistemi Konfigürasyonu

Analiz edilecek gazların ayrımı HP Plot Q ve Molecular Sieve 5A kolonları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu iki kolon arasında bulunan 6-yollu valf kullanılarak Molecular Sieve 5A kolonuna zarar verecek CO_2 'nin Plot Q kolonundan çıktığı gibi TCD dedektöre gönderilmesi sağlanmıştır.

3.3.6.3. Dönüşüm ve Seçimlilik Hesabı

Reaksiyon sonunda basınç sabit olduğu için hacmin artması sebebiyle ürün kompozisyonu mol sayısı başlangıca göre artmaktadır. Bu değişiklikten kaynaklanan ölçüm hatalarının azaltılması için azot dahili (internal) standart olarak seçilmiştir ve her bir komponent azota göre kalibre edilmiştir. Bu faktörler Tablo 3.2'de mevcuttur.

Tablo 3.2: GC’de gazların kolonda kalma süreleri ve kalibrasyon faktörleri.

GAZ	DEDEKTÖR	KOLON	KALMA SÜRESİ (dk)	KALİBRASYON FAKTÖRÜ
CO ₂	TCD	HP Plot Q	2,57-2,75	1,03
H ₂	TCD	Molesieve 5A	5,74-6,15	9,26
O ₂	TCD	Molesieve 5A	6,2-6,45	1,34
N ₂	TCD	Molesieve 5A	6,94-7,25	1
CH ₄	TCD	Molesieve 5A	8-8,4	4,32
CO	TCD	Molesieve 5A	11,25-11,55	0,98

Kütle akış kontrol edicileri standart sıcaklık ve basınca (STP) göre yani 0°C’ye ve 1 atm’ye göre kalibre edilmiş olup CATLAB yazılımı ile kontrol edilmektedir. Yapılan hesaplar her zaman STP’ye göre verilmiştir. Çünkü gazların mol sayısı sıcaklık ve basınca göre değiştiğinden belirli bir referans alınmak zorundadır.

Azot reaksiyona girmediğinden azot mol sayısı değişmemektedir. Bu özellik kullanılarak diğer komponentlerin mol sayıları aşağıdaki formül ile bulunmuştur;

$$n_{i(STP)} = \frac{A_i \times n_{N_2(STP)}}{A_{N_2} \times R_{rf}} \quad (3.3)$$

A_i : i komponentine ait GC ile ölçülen pik alanı

A_{N_2} : N₂’ye ait GC ile ölçülen pik alanı

R_{rf} : i komponentinin N₂’ye göre faktörü

$n_{N_2(STP)}$: N₂’nin STP’deki mol sayısı (mol/dk)

Metan dönüşümü (%);

$$X_{CH_4} = \frac{n_{CH_4(g)} - n_{CH_4(\zeta)}}{n_{CH_4(g)}} \times 100 \quad (3.4)$$

CO₂ dönüşümü (%);

$$X_{CO_2} = \frac{n_{CO_2(g)} - n_{CO_2(\zeta)}}{n_{CO_2(g)}} \times 100 \quad (3.5)$$

H₂ seçimliliği (%);

$$S_{H_2} = \frac{n_{H_2(STP)}}{n_{H_2(STP)} + n_{H_2O(STP)}} \times 100 \quad (3.6)$$

CO seçimliliği (%);

$$S_{CO} = \frac{n_{CO(STP)}}{n_{CO(STP)} + n_{CO_2(STP)}} \times 100 \quad (3.7)$$

formülleri kullanılarak hesaplanmıştır. Bu formüllerde;

$n_{CO_2(\zeta)}$: Reaksiyondan çıkan CO₂'nin mol sayısı

$n_{CO_2(g)}$: Reaksiyona giren CO₂'nin mol sayısı

$n_{CO(STP)}$: Reaksiyon sonucu oluşan CO'nun mol sayısı

$n_{CO_2(STP)}$: Reaksiyon sonucu oluşan CO₂'nin mol sayısı

$n_{CH_4(STP)}$: Reaksiyona girmeden çıkan CH₄'ün mol sayısı

$n_{H_2O(STP)}$: Reaksiyon sonucu oluşan H₂O'nun mol sayısı

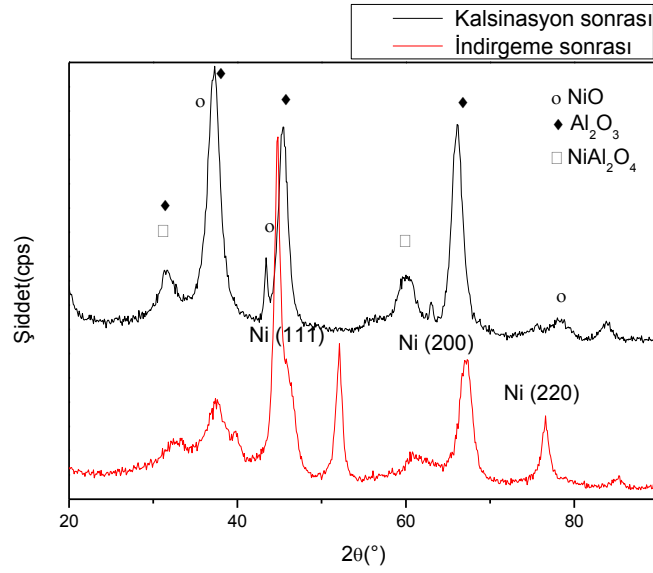
$n_{H_2(STP)}$: Reaksiyon sonucu oluşan H₂'nin mol sayısı

4. BULGULAR

4.1. SENTEZLENEN KATALİZÖRLERİN XRD SONUÇLARI

Bu yöntemle katalizörde bulunan fazların tespiti amaçlanmıştır.

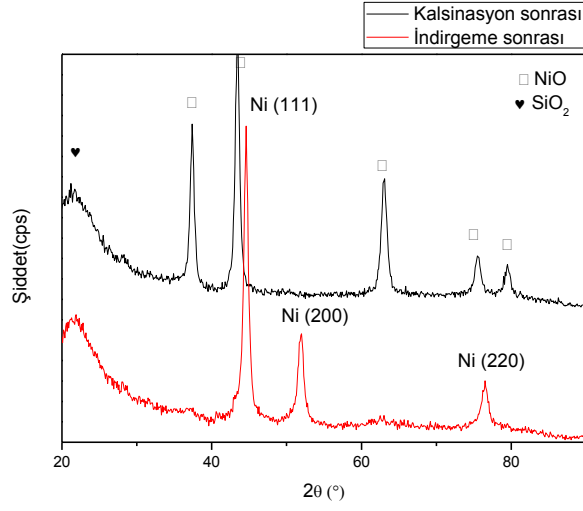
4.1.1. %15Ni/Al₂O₃ Katalizörünün XRD Sonucu



Şekil 4.1: Ni/Al₂O₃ katalizörünün XRD sonucu.

19,5, 31,8, 37,2, 45,5 ve 66,3°'de γ -Al₂O₃ (PDF 04-0880) ile 19,5, 37,2, 45,5, 60,4 ve 66,3°'de NiAl₂O₄'a ait (PDF 10-0339) fazların varlığı görülmektedir. NiO'e ait (PDF 47-1049) fazların varlığı tespit edilmiştir. 1 saat indirgemenin ardından oluşan Ni fazlarının varlığı (PDF 04-0850) tespit edilmiştir.

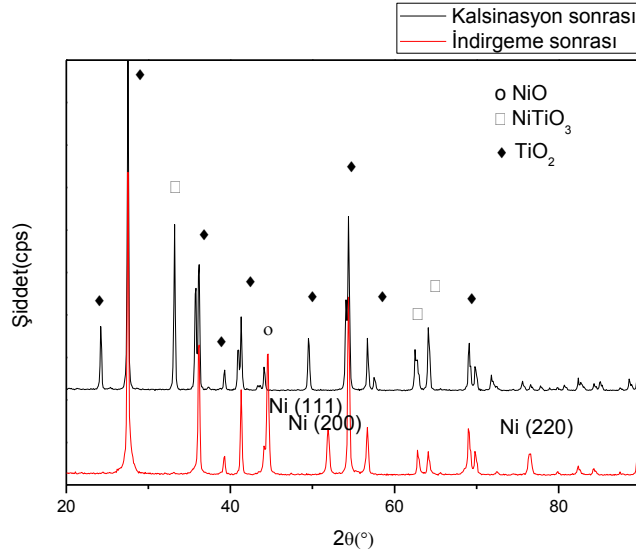
4.1.2. %15 Ni/SiO₂ Katalizörünün XRD Sonucu



Şekil 4.2: Ni/SiO₂ katalizörünün XRD sonucu.

NiO'e ait fazların varlığı (PDF 47-1049) ve SiO₂' ye ait fazlar (PDF 27-0605) gözlenmektedir. 1 saat indirgemenin sonrasındaki oluşan Ni fazlarının varlığı (PDF 04-0850) tespit edilmiştir.

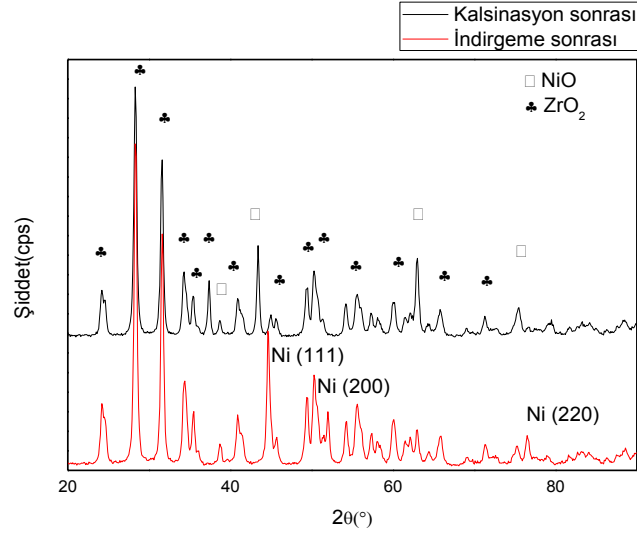
4.1.3. %15 Ni/TiO₂ Katalizörünün XRD Sonucu



Şekil 4.3: Ni/TiO₂ katalizörünün XRD sonucu.

NiO'e ait fazların varlığı (PDF 47-1049) ve TiO₂' ye ait fazlar (PDF 78-2486) tespit edilmiştir. 1 saat indirgemededen sonra oluşan Ni fazlarının varlığı (PDF 04-0850) tespit edilmiştir.

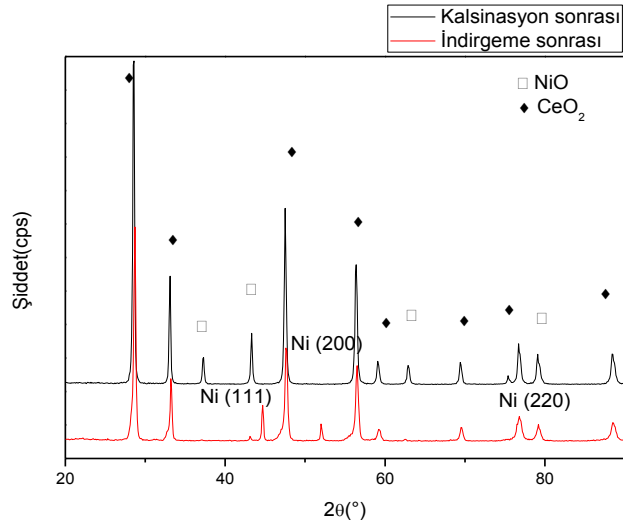
4.1.4. %15 Ni/ZrO₂ Katalizörünün XRD Sonucu



Şekil 4.4: Ni/ZrO₂ katalizörünün XRD sonucu.

NiO'e ait fazların varlığı (PDF 47-1049) ve ZrO₂' ye ait fazlar (PDF 37-1484) tespit edilmiştir. 1 saat indirgemededen sonra oluşan Ni fazlarının varlığı (PDF 04-0850) tespit edilmiştir.

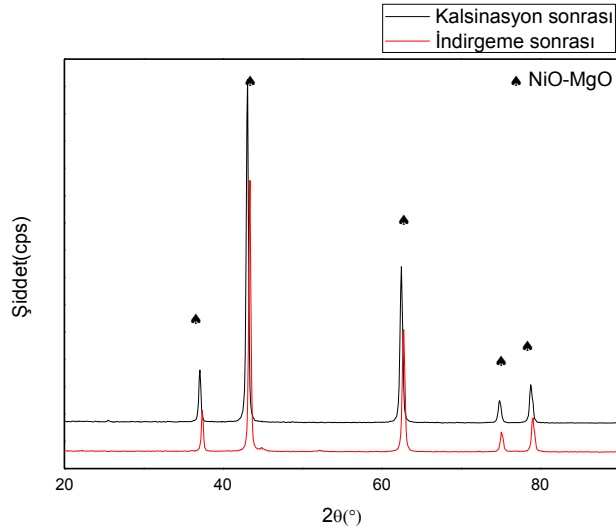
4.1.5. %15 Ni/CeO₂ Katalizörünün XRD Sonucu



Şekil 4.5: Ni/CeO₂ katalizörünün XRD sonucu.

Ni/CeO₂ katalizörüne ait CeO₂ faz pikleri (PDF 81- 0792) ve NiO fazına ait pikler (PDF 47-1049) gözlenmiştir. 1 saat indirgemenin ardından oluşan Ni fazlarının varlığı (PDF 04-0850) tespit edilmiştir.

4.1.6. %15 Ni/MgO Katalizörünün XRD Sonucu

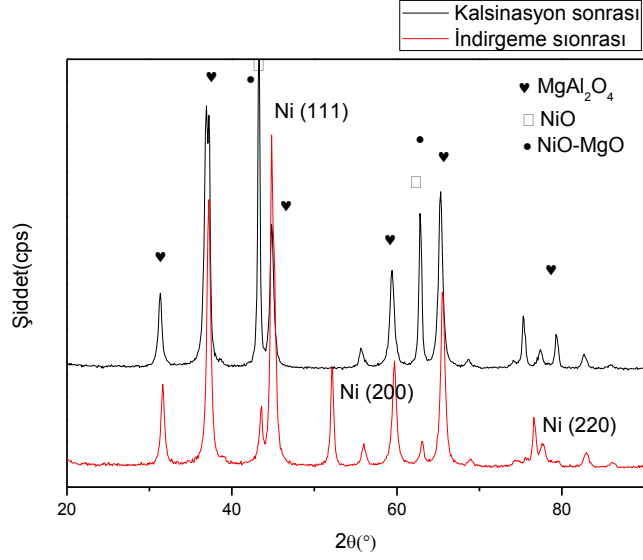


Şekil 4.6: Ni/MgO katalizörünün XRD sonucu.

Ni/MgO katalizörüne ait kırınım deseninde NiMgO₂ (PDF 24-0712) katı çözelti fazı bulunmaktadır. Sonuçlar incelendiğinde her iki durum için de aynı piklerin söz konusu

olduğu görülmektedir. Bu durum da indirgenmenin çok az gerçekleştiğini veya hiç gerçekleşmediğini göstermektedir.

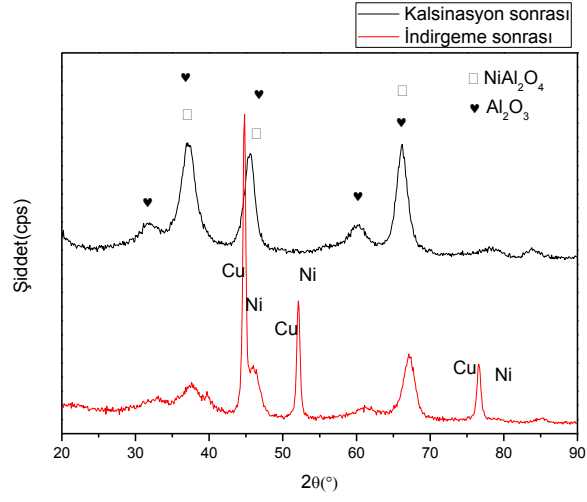
4.1.7. %15 Ni/MgAl₂O₄ Katalizörünün XRD Sonucu



Şekil 4.7: Ni/MgAl₂O₄ katalizörünün XRD sonucu.

Ni/MgAl₂O₄ katalizöre ait XRD sonuçları şekilde görülmektedir. MgAl₂O₄ (PDF 21-1152), MgO (PDF 77-2179) NiO-MgO (PDF 24-0712) fazları tespit edilmiştir. 1 saat indirgemenin sonra oluşan Ni fazlarının varlığı (PDF 04-0850) tespit edilmiştir.

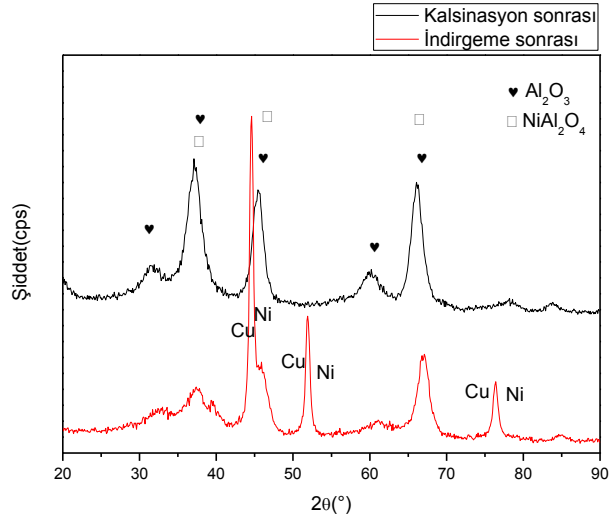
4.1.8. %15 Ni-Cu/Al₂O₃_99-1 Katalizörünün XRD Sonucu



Şekil 4.8: Ni-Cu/Al₂O₃_99-1 katalizörünün XRD sonucu.

19,5, 31,8, 37,2, 45,5 ve 66,3°'de γ -Al₂O₃ (PDF 04-0880) ile 19,5, 37,2, 45,5, 60,4 ve 66,3°'de NiAl₂O₄'a ait (PDF 10-0339) fazların varlığı görülmektedir.

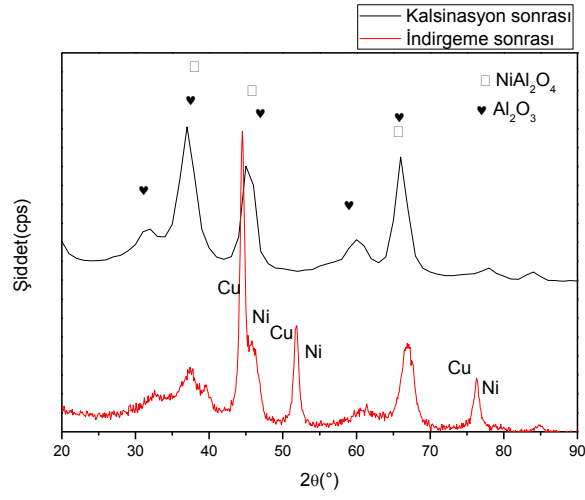
4.1.9. %15 Ni-Cu/Al₂O₃_95-5 Katalizörünün XRD Sonucu



Şekil 4.9: Ni-Cu/Al₂O₃_95-5 katalizörünün XRD sonucu.

19,5, 31,8, 37,2, 45,5 ve 66,3°'de γ -Al₂O₃ (PDF 04-0880) ile 19,5, 37,2, 45,5, 60,4 ve 66,3°'de NiAl₂O₄'a ait (PDF 10-0339) fazların varlığı görülmektedir.

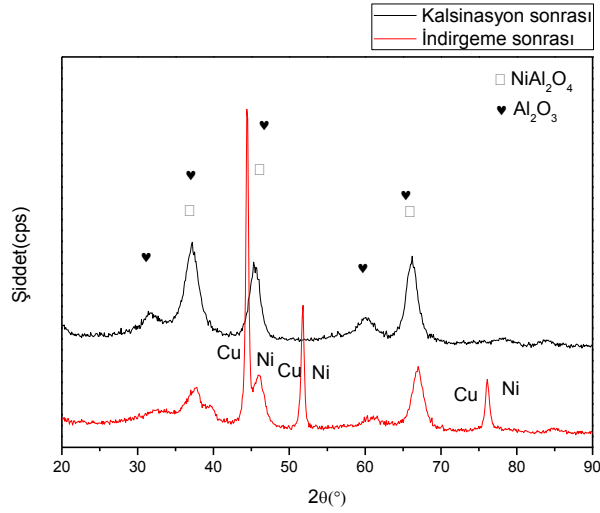
4.1.10. %15 Ni-Cu/Al₂O₃_90-10 Katalizörünün XRD Sonucu



Şekil 4.10: Ni-Cu/Al₂O₃_90-10 katalizörünün XRD sonucu.

19,5, 31,8, 37,2, 45,5 ve 66,3°'de γ -Al₂O₃ (PDF 04-0880) ile 19,5, 37,2, 45,5, 60,4 ve 66,3°'de NiAl₂O₄'a ait (PDF 10-0339) fazların varlığı görülmektedir.

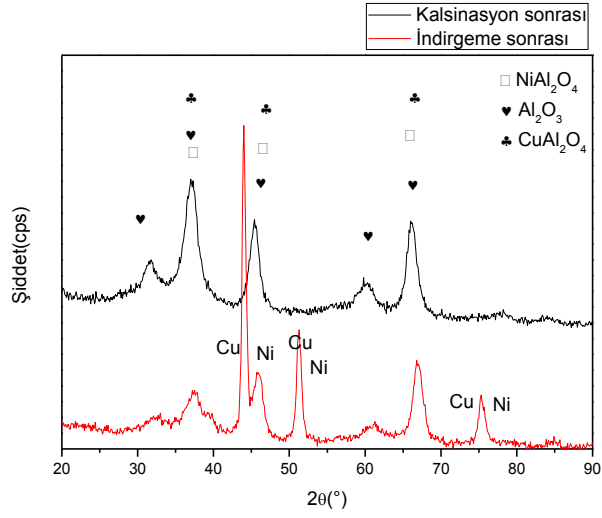
4.1.11. %15 Ni-Cu/Al₂O₃_80-20 Katalizörünün XRD Sonucu



Şekil 4.11: Ni-Cu/Al₂O₃_80-20 katalizörünün XRD sonucu.

19,5, 31,8, 37,2, 45,5 ve 66,3°'de γ -Al₂O₃ (PDF 04-0880) ile 19,5, 37,2, 45,5, 60,4 ve 66,3°'de NiAl₂O₄'a ait (PDF 10-0339) fazların varlığı görülmektedir.

4.1.12. %15 Ni-Cu/Al₂O₃_50-50 Katalizörünün XRD Sonucu



Şekil 4.12: Ni-Cu/Al₂O₃_50-50 katalizörünün XRD sonucu.

19,5, 31,8, 37,2, 45,5 ve 66,3°'de γ -Al₂O₃ (PDF 04-0880) ile 19,5, 37,2, 45,5, 60,4 ve 66,3°'de NiAl₂O₄'a ait (PDF 10-0339), CuAl₂O₄ (PDF 33-0448) fazların varlığı görülmektedir.

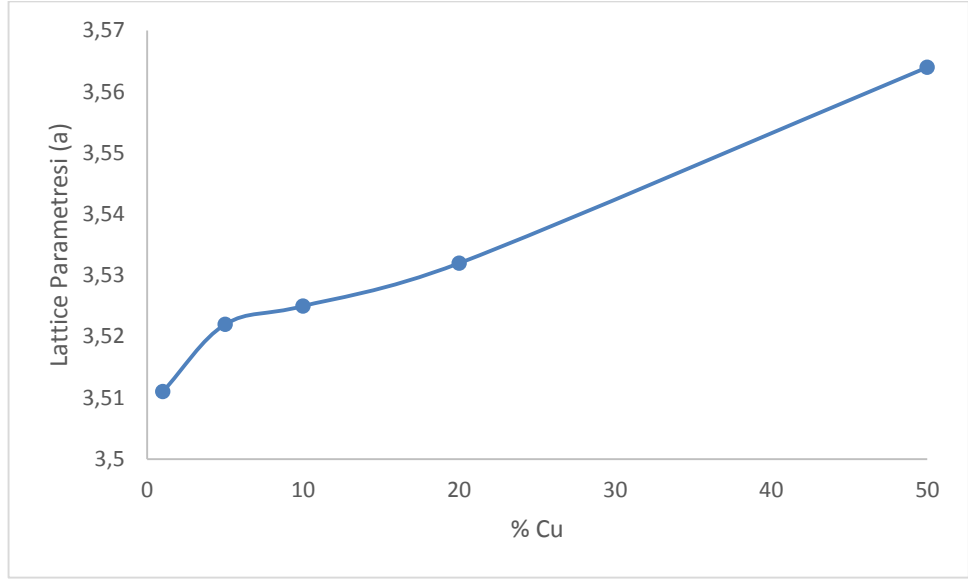
4.1.13. Sentezlenen Katalizörlerin Kristalit Büyüklüğü, Kafes Parametreleri ve d-kayma Değerleri

Tablo 4.1: Katalizörlerin Ni kristalit büyüklüğü.

Katalizör	Ni kristalit büyüklüğü (nm)
Ni/Al ₂ O ₃	9,9
Ni/TiO ₂	32,8
Ni/ZrO ₂	18,4
Ni/SiO ₂	12,9
Ni/CeO ₂	37,2
Ni/MgAl ₂ O ₄	38,7
Ni/MgO	Belirlenemedi
NiCu/Al ₂ O ₃ _99-1	19,7
NiCu/Al ₂ O ₃ _95-5	14,6
NiCu/Al ₂ O ₃ _90-10	9,5
NiCu/Al ₂ O ₃ _80-20	19,7
NiCu/Al ₂ O ₃ _50-50	16,8

Tablo 4.1’de Oksi-CO₂ reformlama reaksiyonlarında kullanılacak olan katalizörlerin uygun sıcaklıkta indirgendikten sonraki Ni partikül büyüklükleri verilmiştir. Denklem 3.1 kullanılarak Ni partikül boyutu tespit edilmiştir.

NiO/MgO katalizörü uygun sıcaklıkta 1 saat indirgenmesine rağmen XRD sonuçlarında Ni⁰’ye ait piklere rastlanmamıştır. Bu da XRD ile tespit edilemeyecek boyutta olabileceklerini veya indirgenmelerinin çok az seviyede olabileceğini göstermektedir. Bu nedenle Tablo 4.1’de belirlenememişlerdir.



Şekil 4.13: Ni-Cu/Al₂O₃ katalizörlerinin lattice parametreleri.

Yapılan hesaplamalar sonucu Cu eklenmesiyle birlikte katalizörlerin kafes parametrelerinde artış gözlenmiştir. Saf Ni için bu parametre 3,5238 Å iken; Cu için 3,615 Å olarak bilinmektedir (Malheiro ve diğ. 2007). Parametrelerdeki bu artışın sebebi de eklenen Cu ile birlikte hesaplanan sabitin saf bakıra doğru kaymasıdır. Sentezlenen katalizörler için de bu durum Şekil 4.13'te görülmektedir.

Tablo 4.2: Katalizörlerin XRD piklerine göre hkl:111 için d-kayma değerleri.

Katalizör	d değeri
Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _99-1	2,0217
Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _95-5	2,0301
Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _90-10	2,0343
Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _80-20	2,0377
Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _50-50	2,0563
Metalik Ni (PDF: 04-0850)	2,034
Metalik Cu (PDF: 04-0836)	2,088

Ni-Cu/Al₂O₃ katalizörleri için Cu eklenmesiyle birlikte d değerlerinin artarak metalik bakırın aralığına yaklaştığı görülmüştür.

4.2. BET YÜZEY ALANI SONUÇLARI

Tablo 4.3: Destek malzemelerin BET yüzey alanları.

Destek Malzemesi	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	CeO ₂	MgO	MgAl ₂ O ₄
Yüzey Alanı (m²/g)	240,3	131,7	155,3	103,7	3,5	3,5	63

Tablo 4.4: Katalizörlerin BET yüzey alanları.

Katalizör	Yüzey Alanı (m ² /g)
Ni/TiO ₂	8,7
Ni/Al ₂ O ₃	138,5
Ni/CeO ₂	5,5
Ni/SiO ₂	100,5
Ni/MgAl ₂ O ₄	33,6
Ni/ZrO ₂	24,1
Ni/MgO	21,7
Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _99-1	144,5
Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _95-5	151,3
Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _90-10	154,5
Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _80-20	141,3
Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _50-50	139

Bazı desteklerde emdirme sonrası yüzey alanı artışı gözlemlenirken, bazı desteklerde ise yüzey alanında azalma gözlenmiştir. CeO₂ ve MgO desteklerine NiO'in emdirilmesi ve kalsinasyonu sonrası yeni gözenek oluşumu ve yapıdaki değişiklikler (yeniden düzenlenme, yeni fazların oluşumu gibi) BET yüzey alanındaki artışlara sebebiyet vermiştir. Diğer desteklerin oldukça yüksek yüzey alanına sahip olması neticesinde NiO'nun emdirilmesi ile gözeneklerin tıkanması, yüksek sıcaklıkta kalsinasyon sonucu sinterlenme eğilimi, yeniden yapılanma sonucu gözeneklerin çöküşü ile BET yüzey alanlarında düşüş gözlemlenmiştir. Katalizörlere Cu eklenmesi yüzey alanlarında artışlara sebep olsa da belirgin değişikliklere yol açmamıştır.

4.3. SICAKLIK PROGRAMLAMALI İNDİRGEME (TPR) SONUÇLARI

NiO için İndirgeme reaksiyonunun;



şeklinde gerçekleşmektedir. Literatürde saf NiO'nun indirgenme piki maksimumu 385°C'lerde olduğu bilinmektedir. Bu sıcaklık üzerinde oluşan indirgenme pikleri NiO ile destek arasındaki etkileşimden ya da yeni bir yapının oluşmasından kaynaklandığı bilinmektedir (Amin ve Yaw, 2007).

Emdirme metoduyla hazırlanan farklı katalizörlere ait TPR sonuçları Tablo 4.5'de verilmiştir.

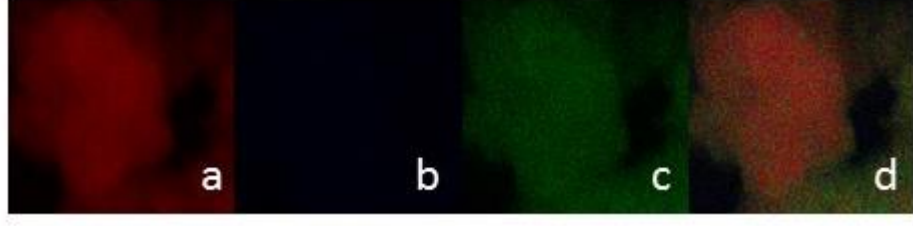
Tablo 4.5: Katalizörlerin maksimum indirgenme sıcaklıkları.

Katalizör	İndirgenme Sıcaklıkları (°C)
Ni/TiO ₂	390, 700, 840
Ni/Al ₂ O ₃	820
Ni/CeO ₂	390, 540, 860
Ni/SiO ₂	540
Ni/MgAl ₂ O ₄	510, 770
Ni/ZrO ₂	440, 550
Ni/MgO	615, 860
Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _99-1	375, 880
Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _95-5	370, 880
iNi-Cu/Al ₂ O ₃ _90-10	360, 850
Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _80-20	310, 830
Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _50-50	250, 820

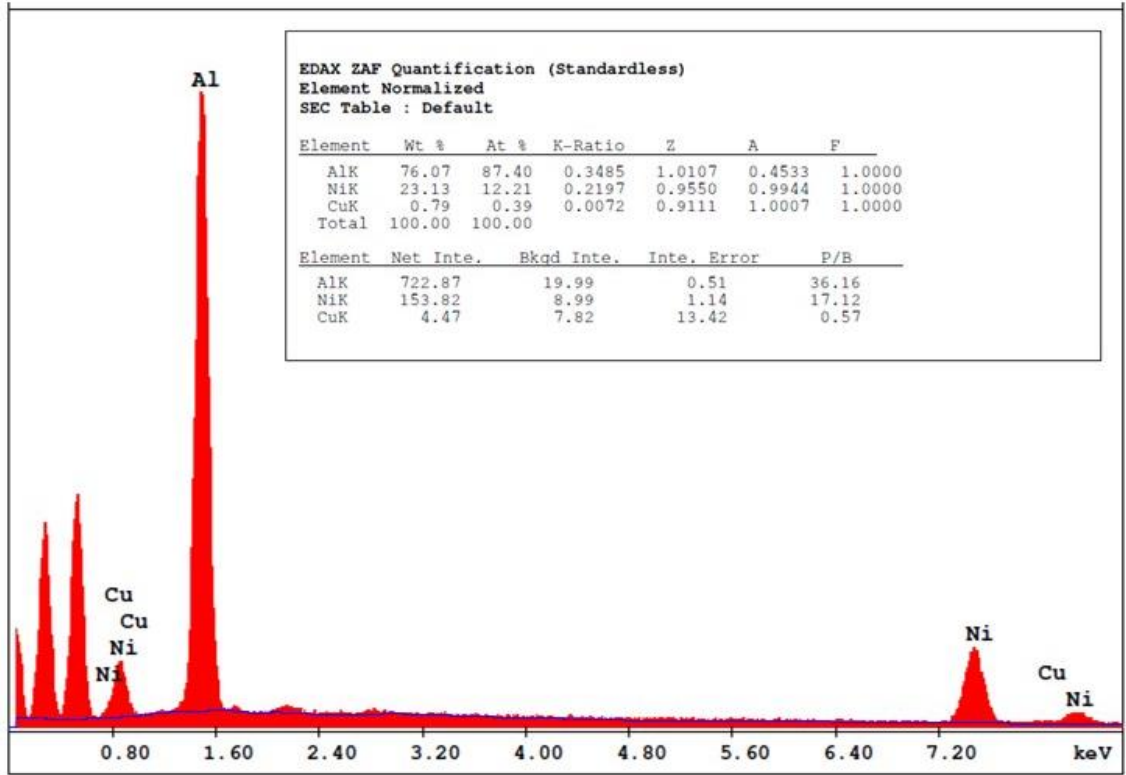
NiO'nin Ni⁰'a indirgenme sıcaklığı 400 °C'ler civarındadır. Ancak hazırlanan katalizörlerin neredeyse tamamı çok daha fazla yüksek sıcaklıklarda indirgenme göstermiştir. Bu sonuçlar destek yüzeyinde serbest NiO, destek ile etkileşimde olan NiO veya NiO ile destek reaksiyonu sonucu oluşmuş yeni yapıların var olabileceğini işaret etmektedir.

4.4. SEM ANALİZ SONUÇLARI

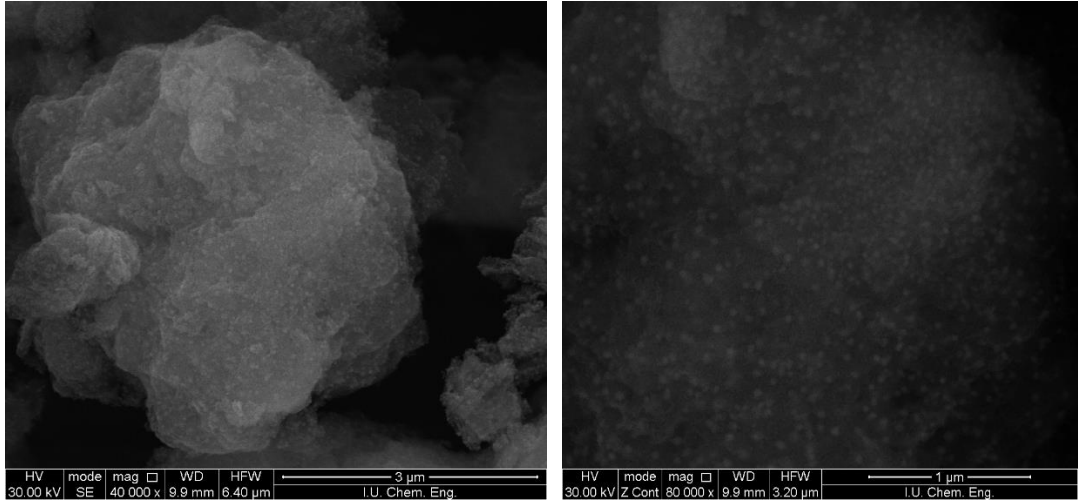
Farklı oranlarda Cu içeren Ni-Cu/Al₂O₃ katalizörleri 1 saat boyunca TPR sonuçlarından elde edilen maksimum indirgenme sıcaklığında indirgenmişlerdir. Ardından SEM analizleri yapılmıştır.



Şekil 4.14: a.) alüminyum b.) bakır c.) nikel d.) indirgenmiş Ni-Cu/Al₂O₃_99-1 katalizörü EDS harita görüntüleri.



Şekil 4.15: İndirgenmiş Ni-Cu/Al₂O₃_99-1 katalizörü EDS spektrumu.



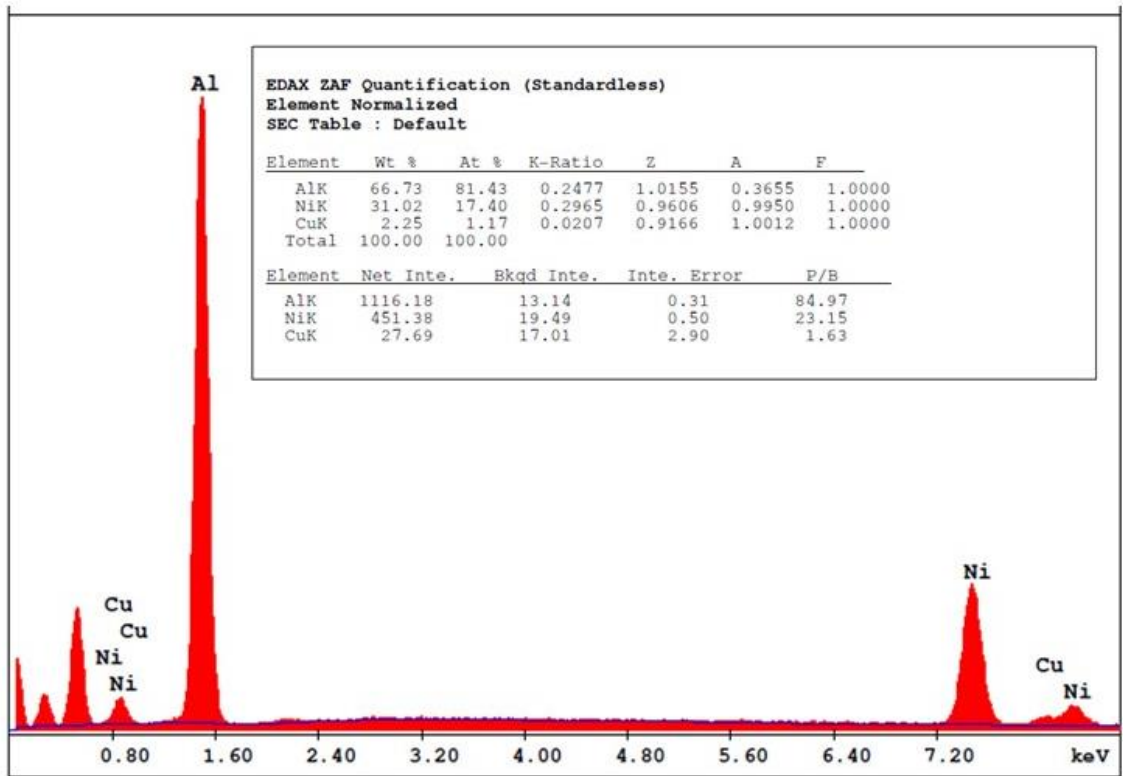
Şekil 4.16: İndirgenmiş Ni-Cu/Al₂O₃_99-1 katalizörünün SEM görüntüsü.

Taramalı elektron mikroskobu katalizör çalışmaları için önemli bir analizdir. Yüksek gerilim işlemleri metal parçacıkların belirlenmesi için önem arz etmektedir. Küçük ve nano boyutlu parçacıkları görüntülemek için SEI (secondary electron imaging), daha iyi bir görüntüleme için BEI (back scattered electron imaging) kullanılmaktadır. Liu'nun yaptığı çalışmada belirttiği gibi SEM kullanılarak yalnızca destek üzerindeki metal partikülleri değil, iç bölgelere yerleşmiş parçacıklar bile BEI görüntüleme sistemi kullanılarak çok hassas bir şekilde görüntülenebilir (Liu, 2000). İki veya daha fazla metal kullanılması ve bunların dağılımı söz konusu olduğunda metallerin ayrı ayrı belirlenmesi zordur. Fakat atom numaralarındaki farklılıktan yararlanarak SEM analizini gerçekleştirmek mümkündür.

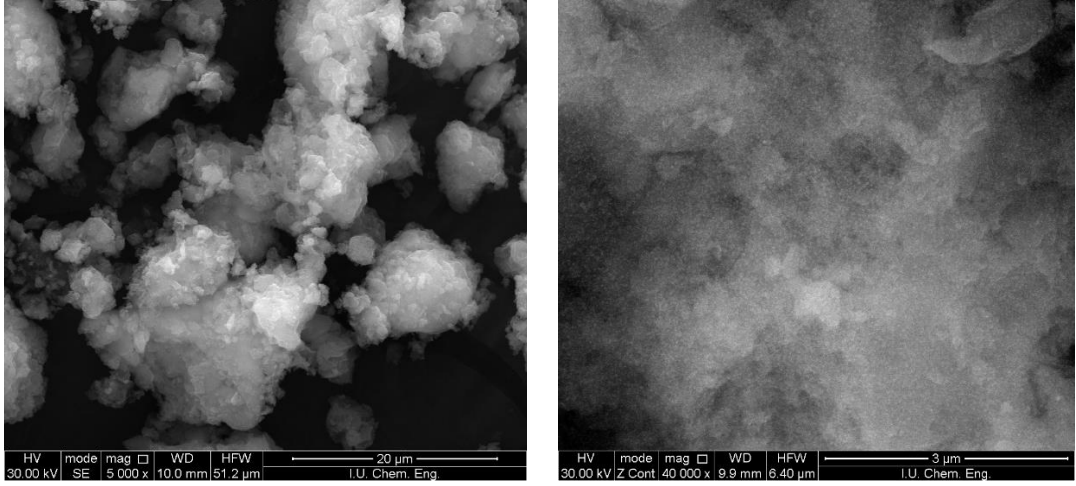
Sentezlenen Ni-Cu/Al₂O₃_99-1 katalizörü için SEM görüntüleri incelendiğinde metal dağılımının homojen bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir Ni-Cu/Al₂O₃ katalizörleri için Ni ve Cu metallerini ayırt etmek atom numaraları birbirine yakın olduğundan zor olabilmektedir.



Şekil 4.17: a.) alüminyum b.) bakır c.) nikel d.) indirgenmiş Ni-Cu/Al₂O₃_95-5 katalizörü EDS harita görüntüleri.

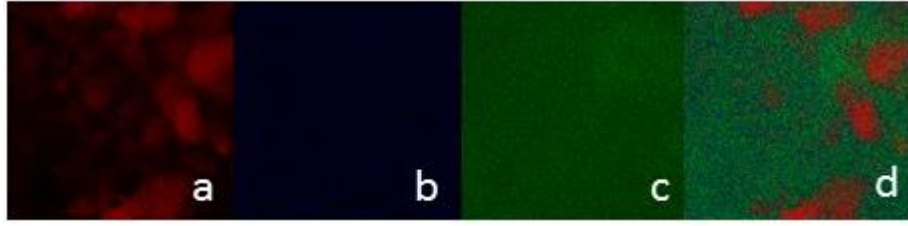


Şekil 4.18: İndirgenmiş Ni-Cu/Al₂O₃_95-5 katalizörü EDS spektrumu.

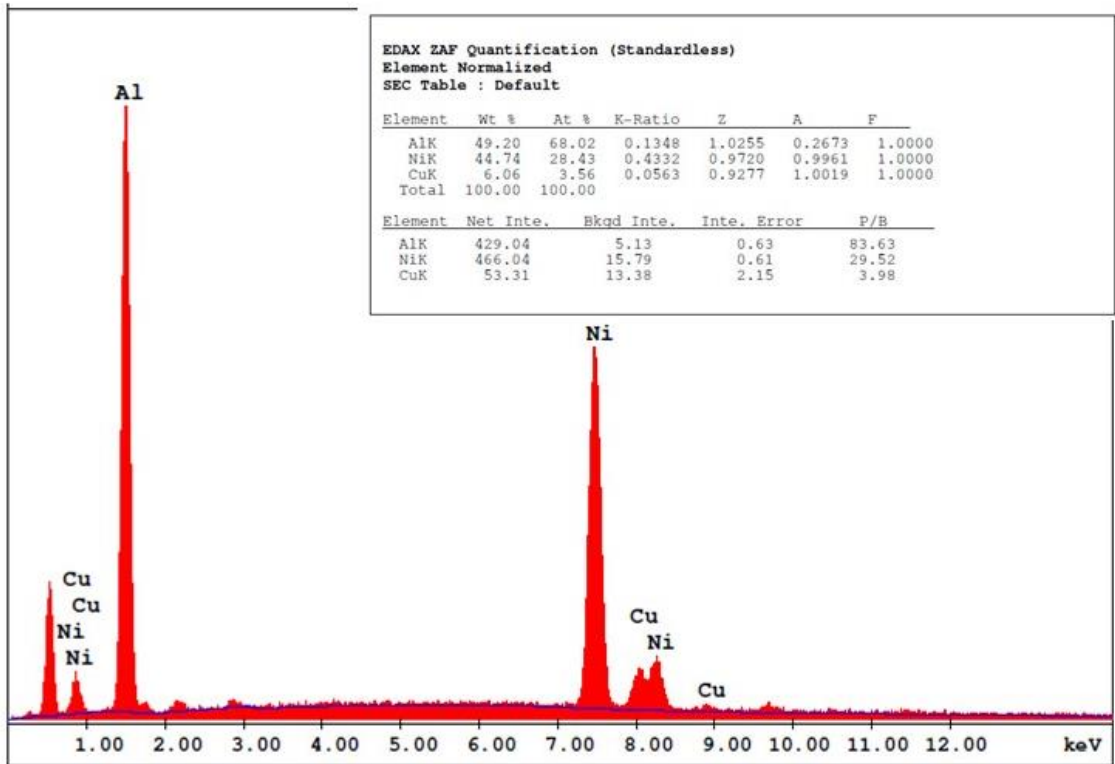


Şekil 4.19: İndirgenmiş Ni-Cu/Al₂O₃_95-5 katalizörünün SEM görüntüsü

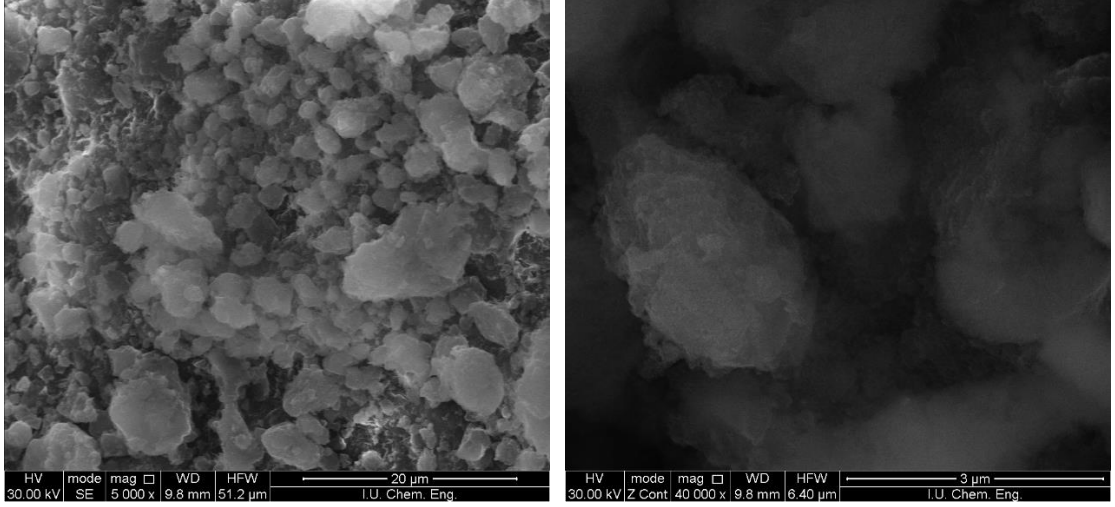
Ni-Cu/Al₂O₃_95-5 katalizörü için destek üzerinde iyi bir metal dağılımı olduğu görülmektedir.



Şekil 4.20: a.) alüminyum b.) bakır c.) nikel d.) indirgenmiş Ni-Cu/Al₂O₃_90-10 katalizörü EDS harita görüntüleri.

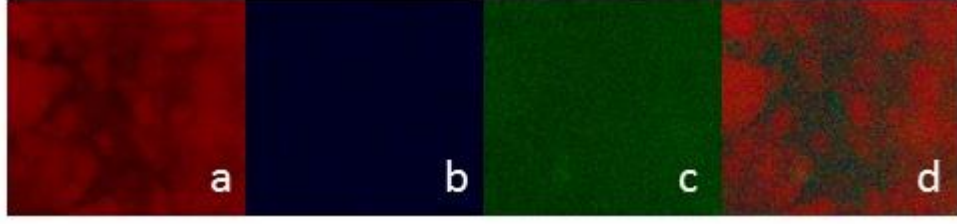


Şekil 4.21: İndirgenmiş Ni-Cu/Al₂O₃_90-10 katalizörü EDS spektrumu.

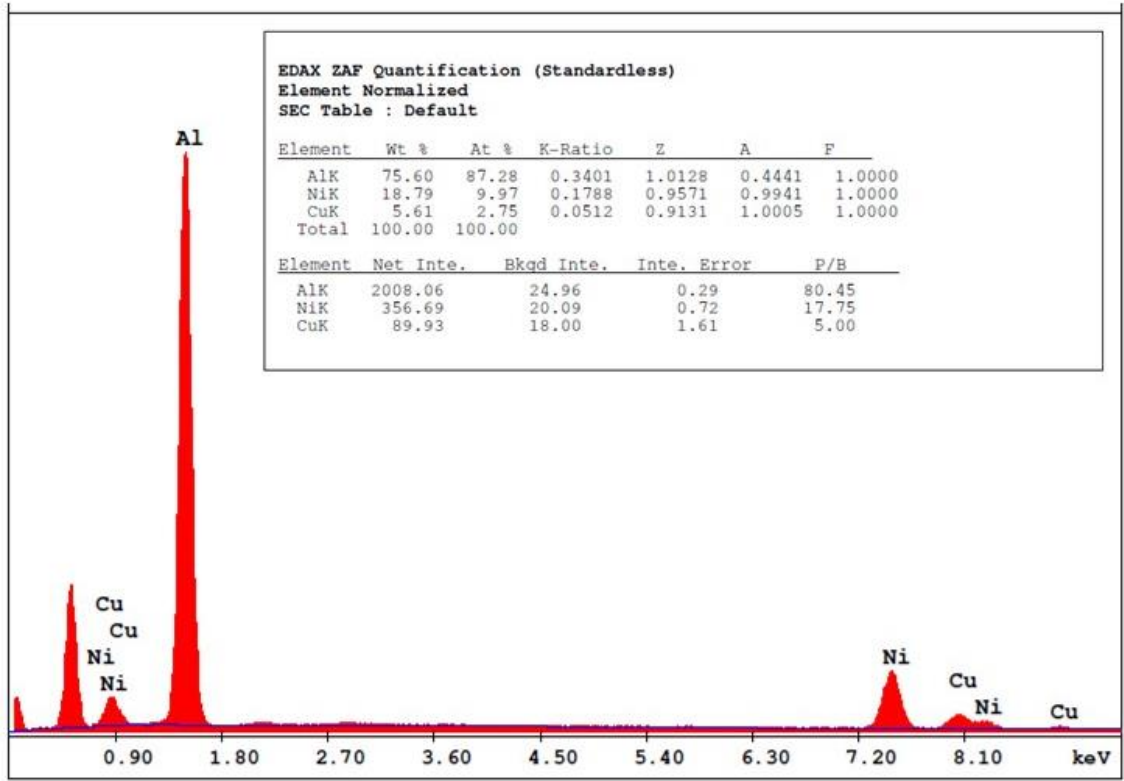


Şekil 4.22: İndirgenmiş Ni-Cu/Al₂O₃_90-10 katalizörünün SEM görüntüsü.

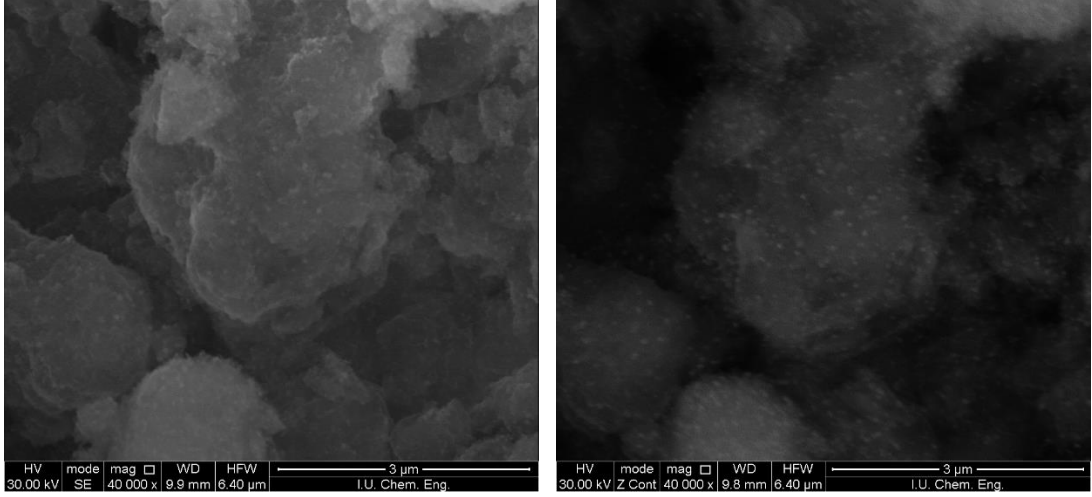
EDS haritaları ve SEM görüntüleri Ni ve Cu dağılımının homojen bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.23: a.) alüminyum b.) bakır c.) nikel d.) indirgenmiş Ni-Cu/Al₂O₃_80-20 katalizörü EDS harita görüntüleri.

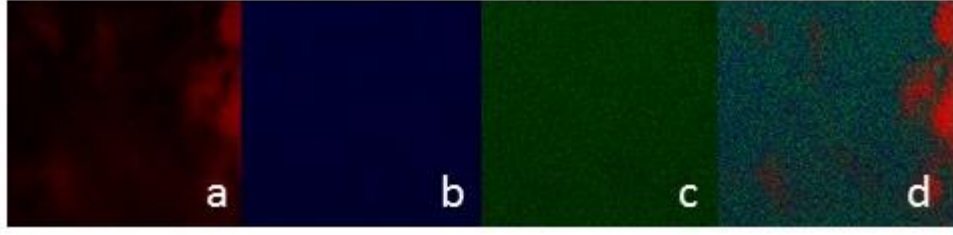


Şekil 4.24: İndirgenmiş Ni-Cu/Al₂O₃_80-20 katalizörünün EDS spektrumu.

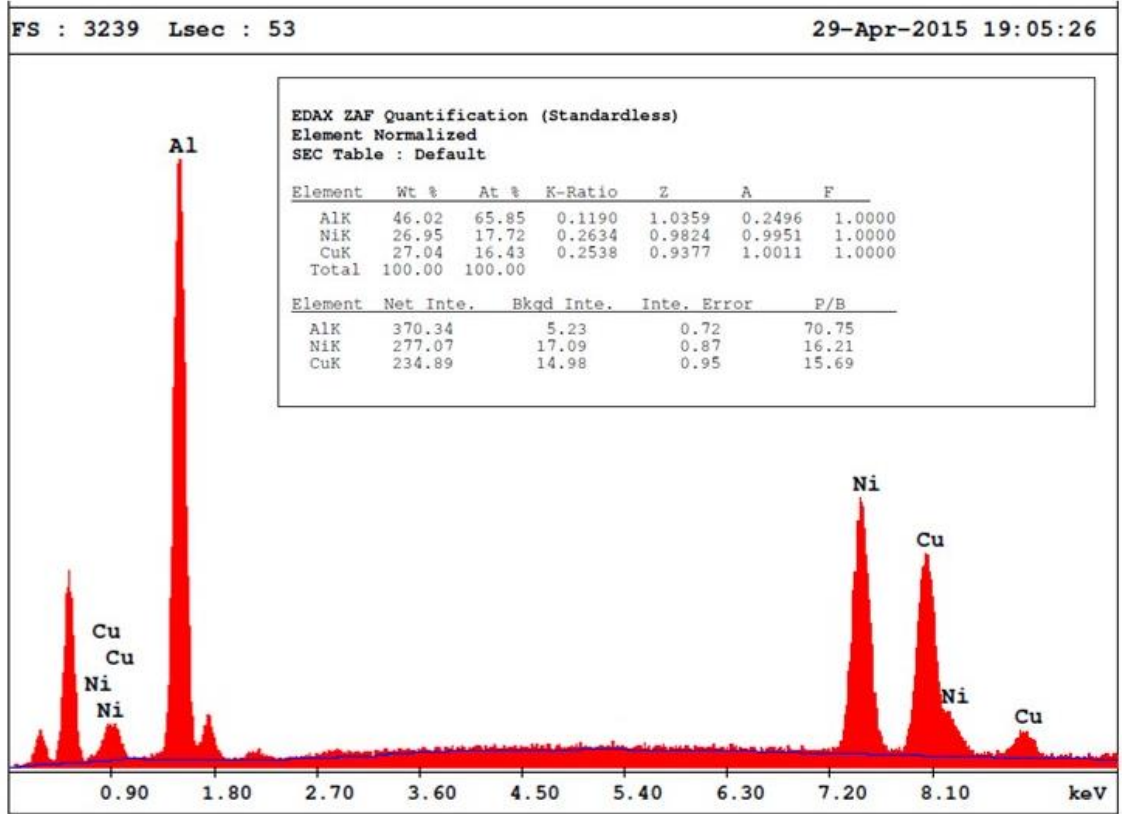


Şekil 4.25: İndirgenmiş Ni-Cu/Al₂O₃_80-20 katalizörünün SEM görüntüsü.

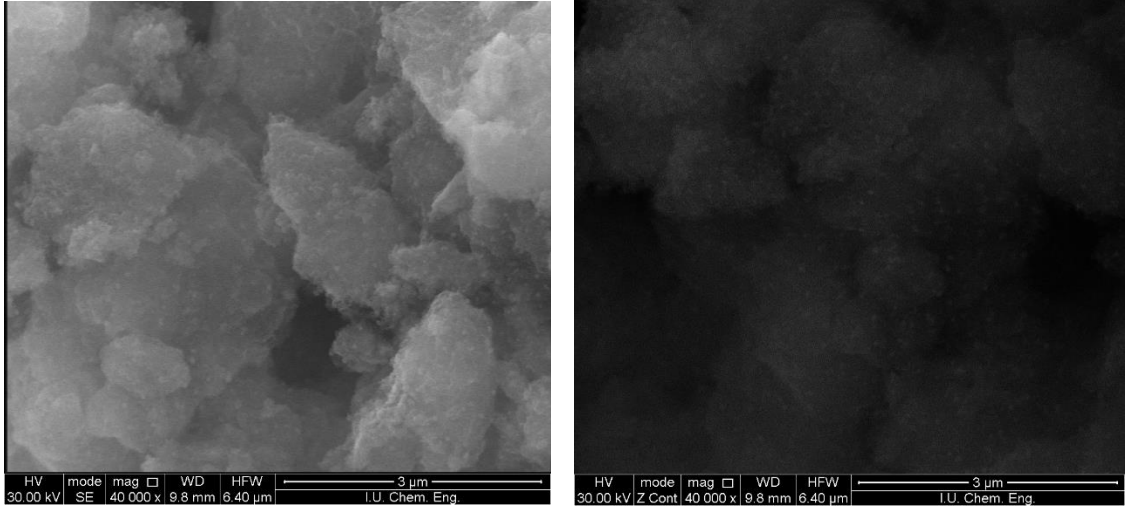
SEM analizinde Ni-Cu/Al₂O₃_80-20 katalizörü üzerinde metal parçacık dağılımlarının oldukça iyi olduğu görülmektedir. Destek malzemesi yüzeyinde bulunan Ni ve Cu partikülleri katalizörün EDS haritalarıyla da gösterilmiştir.



Şekil 4.26: a.) alüminyum b.) bakır c.) nikel d.) indirgenmiş Ni-Cu/Al₂O₃_50-50 katalizörü EDS harita görüntüleri.



Şekil 4.27: İndirgenmiş Ni-Cu/Al₂O₃_50-50 katalizörünün EDS spektrumu.

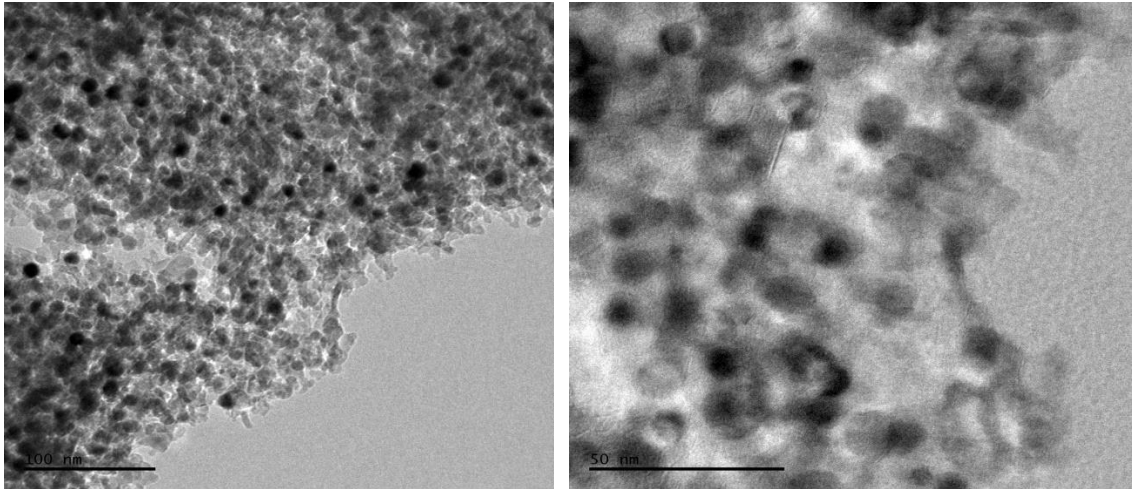


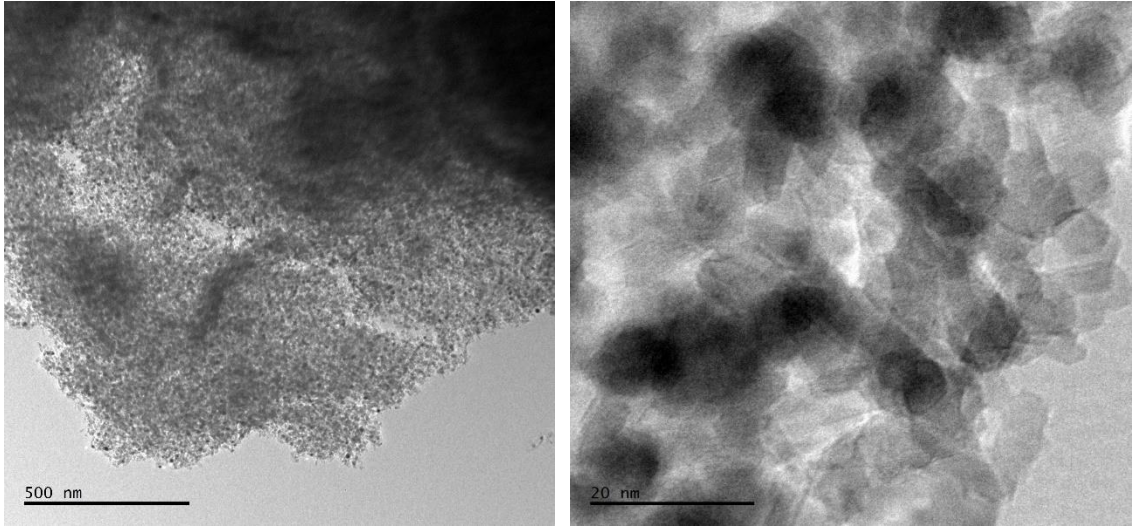
Şekil 4.28: İndirgenmiş Ni-Cu/Al₂O₃_50-50 katalizörünün SEM görüntüsü.

SEM görüntülerinde iyi bir metal dağılımı görülmektedir. EDS spektrumunda Ni-Cu/Al₂O₃_50-50 katalizörünün söz konusu partikül üzerindeki Al, Cu ve Ni dağılım oranları görülmektedir.

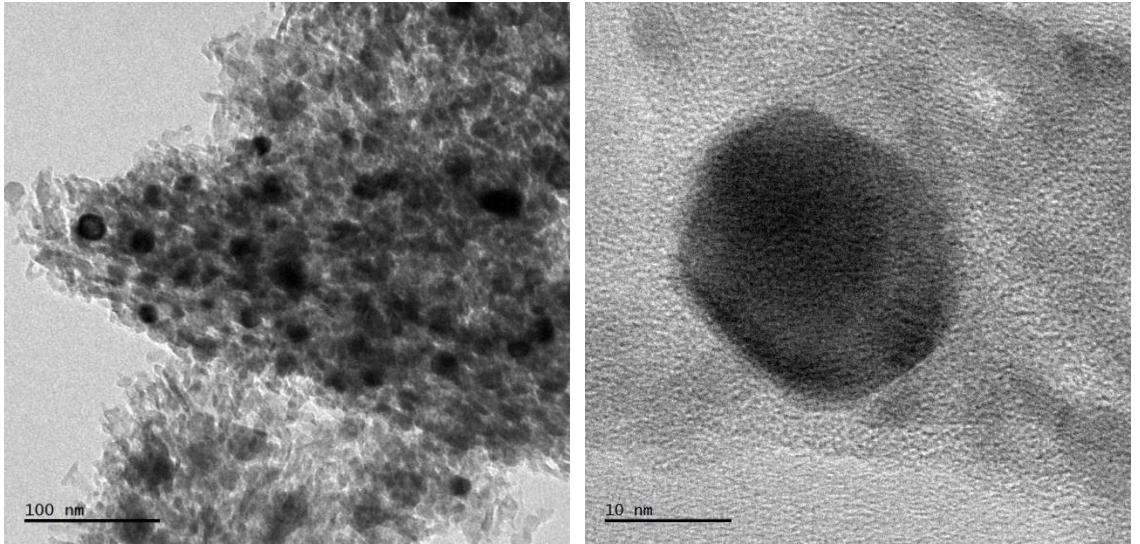
4.5. HRTEM ANALİZ SONUÇLARI

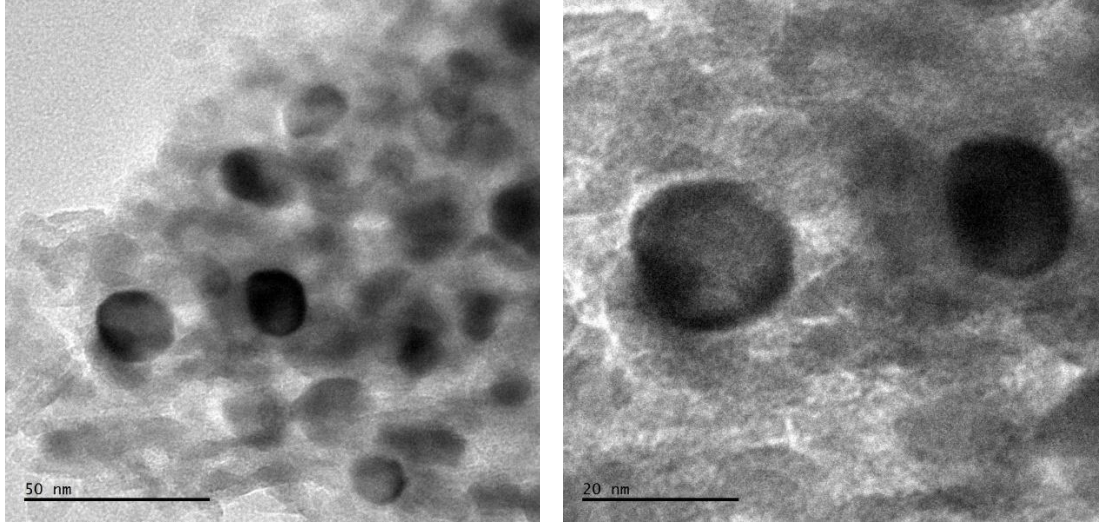
Aktivite performansları için yapılan testler sonrasında seçilen Ni/Al₂O₃ katalizörü ve Cu katkısı için metal oranı sabit tutularak %5 Cu katkısı yapılarak sentezlenen Ni-Cu/Al₂O₃_95-5 katalizörü 1 saat boyunca TPR analizi sonucu elde edilen maksimum indirgenme sıcaklığında indirgenmiş ve HR-TEM analizleri gerçekleştirilmiştir.





Şekil 4.29: İndirgenmiş Ni/Al₂O₃ katalizörünün HRTEM görüntüleri.





Şekil 4.30: İndirgenmiş Ni-Cu/Al₂O₃_95-5 katalizörünün HRTEM görüntüleri.

HRTEM analizleri incelendiğinde destek üzerinde oldukça homojen metal dağılımına sahip bir yapı gözlenmiştir. 10-20 nm’de yapılan çekimlerde partikül boyutlarının 20 nm’ye yaklaştığı görülmektedir.

4.6. SICAKLIK PROGRAMLAMALI YÜKSELTGEME (TPO) SONUÇLARI

TPO yöntemi kullanılarak, stabilite testleri sonucunda katalizör yüzeyinde biriken karbon niteliğinin ve miktarının tayini sağlanmıştır. TPO ölçümleri şu şekilde uygulanmıştır; 800°C’de 10 saat boyunca reaksiyona tabi tutulan katalizörden 50 mg alınarak mikroreaktör sistemine yüklenmiştir. 300°C’de 30 dk. N₂ ile süpürülmüş (flushing) ve ardından %10 O₂/N₂ (50 ml/dk) akışı altında 20°C/dk. hızla 900°C’ye kadar ısıtılarak CO₂ oluşumu takip edilmiştir. Açığa çıkan CO₂ miktarı mikroreaktör sistemine bağlı MS cihazı kullanılarak tayin edilmiştir.

4.7. AKTİVİTE, SEÇİMLİLİK VE STABİLİTE SONUÇLARI

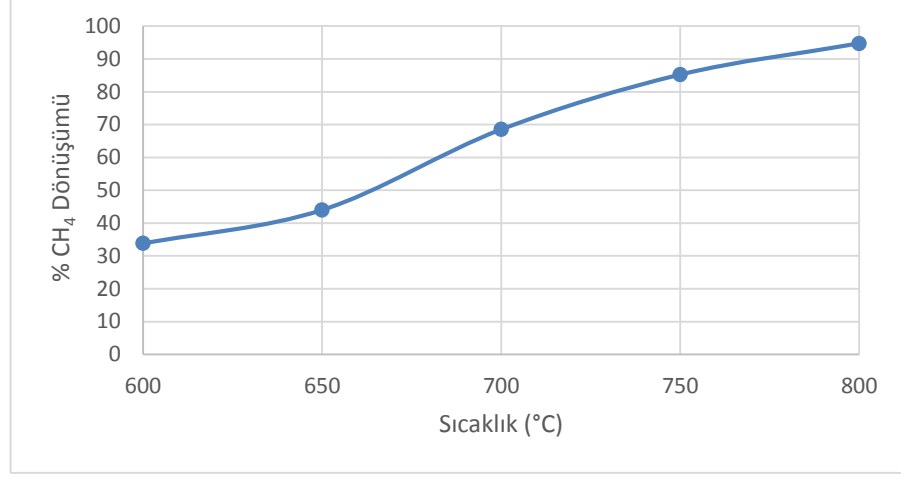
4.7.1. Katalizörlerin Aktivite Sonuçları

Tablo 4.6: Katalizörlerin aktivite sonuçları.

Katalizör	Sıcaklık (°C)	%CH ₄ Dönüşümü	%CO ₂ Dönüşümü	% H ₂ Seçimliliği	% CO Seçimliliği	H ₂ /CO
Ni/Al ₂ O ₃	700	85,2	74,3	95,1	91,4	1,58
	800	94,8	90,2	98,1	91,6	1,59
Ni/ZrO ₂	700	21	0	30	99	1,54
	800	33,2	0	51,3	93	1,15
Ni/TiO ₂	700	47,8	12	75,4	91	1,5
	800	69	48,7	88,2	91	1,54
Ni/SiO ₂	700	79,5	65,4	94,4	92,6	1,58
	800	89,7	76,7	99	99	1,59
Ni/CeO ₂	700	25,7	0	44,3	99	0,86
	800	30	0	46,6	89,9	1,21
Ni/MgAl ₂ O ₄	700	39,2	0	66,4	90,5	1,53
	800	50,7	25,5	77,5	92,3	1,42
Ni/MgO	700	13	0	8	6	2,48
	800	18,5	0	5	8	1,23
Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _99-1	700	53,6	12,1	83,4	18	0,8
	800	93,4	89,5	96,3	90,7	1,58
Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _95-5	700	88,7	80,7	95,1	90,7	1,58
	800	97,9	95,3	97,7	90,9	1,59
Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _90-10	700	77,1	60,6	93,4	91,9	1,58
	800	96,8	93,8	98,7	92	1,58
Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _80-20	700	80,5	66,1	92,9	90,9	1,57
	800	96,6	86	98,5	93,5	1,59
Ni-Cu/Al ₂ O ₃ _50-50	700	31,3	0	54,7	77,5	2
	800	79,9	65,7	93	90,5	1,58

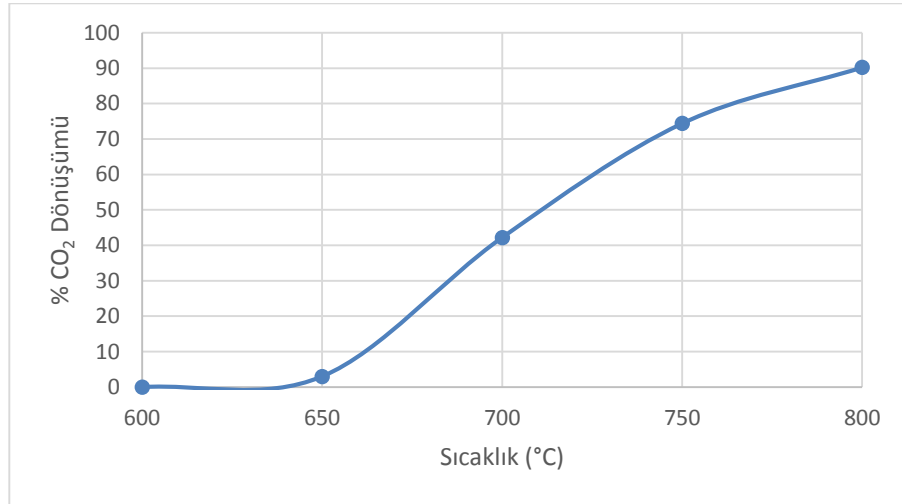
60000 l/ kg s besleme hızında, CH₄/O₂/CO₂/N₂=3/1/1/4 oranında, 1 atm, 700 ve 800°C yapılan aktivite testleri değerlendirildiğinde tüm katalizörler için 800°C’de daha yüksek dönüşüm ve seçimlilik gözlenmiştir. En düşük performansı Ni/MgO katalizörü göstermiştir. Bunun nedeni yüzeyinde bulunan az miktardaki aktif Ni’in olduğu düşünülmektedir. En iyi performansı gösteren katalizörün Ni/Al₂O₃ olduğuna karar

verilmiştir. Toplam metal oranı sabit tutularak Cu yüklemesi bu destek üzerine yapılmıştır.



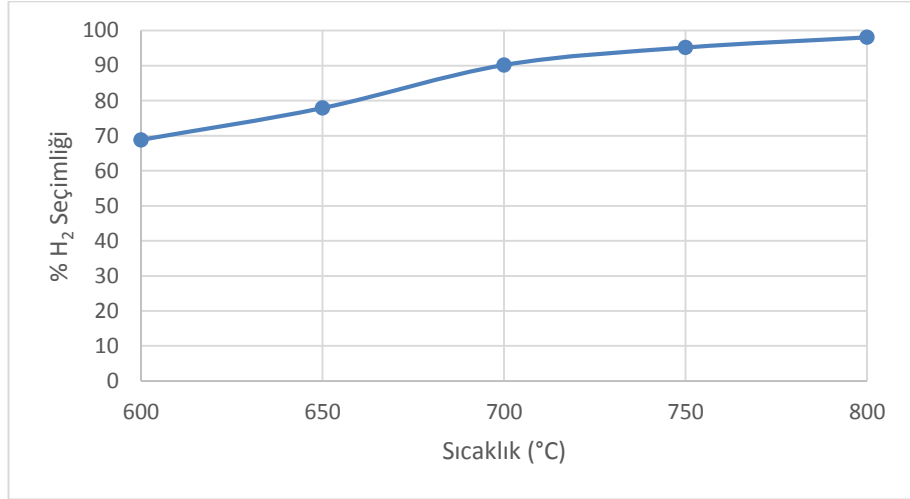
Şekil 4.31: Ni/Al₂O₃ katalizörünün sıcaklığa bağlı olarak metan dönüşümü.

Ni/Al₂O₃ katalizörü için aktivite testi 5 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla CH₄ dönüşümünün arttığı gözlenmiştir.



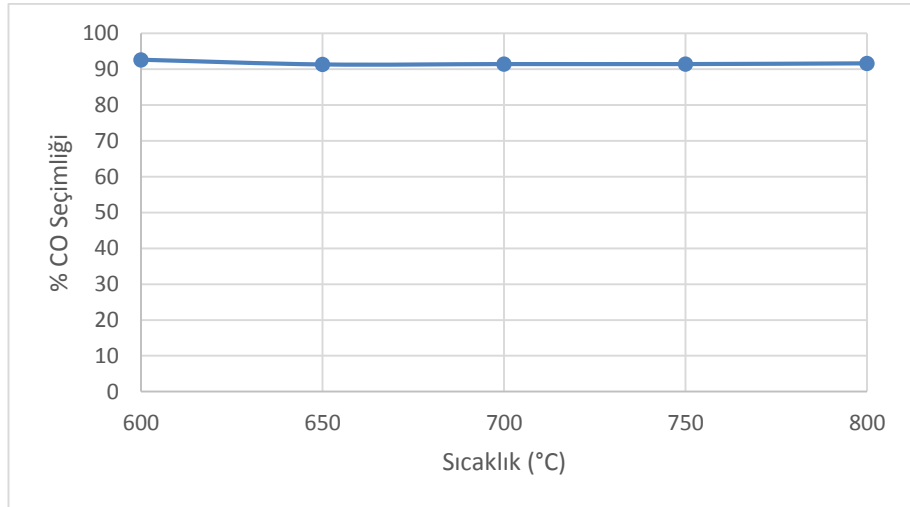
Şekil 4.32: Ni/Al₂O₃ katalizörünün sıcaklığa bağlı olarak CO₂ dönüşümü.

Ni/Al₂O₃ katalizörü için aktivite testi 5 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla CO₂ dönüşümünün arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.33: Ni/Al₂O₃ katalizörünün sıcaklığa bağlı olarak H₂ seçimliliği.

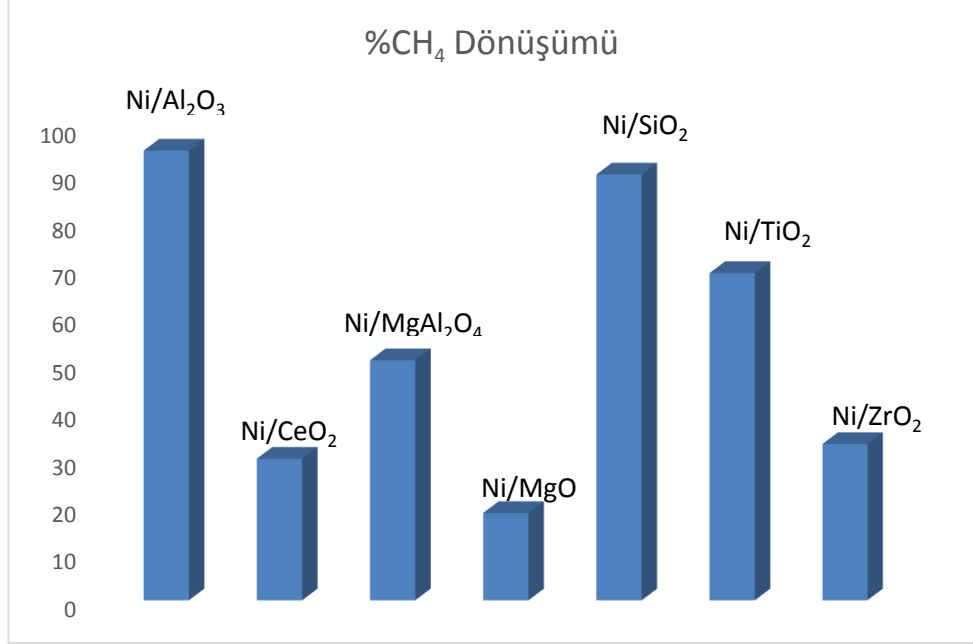
Ni/Al₂O₃ katalizörü için aktivite testi 5 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla H₂ seçimliliğinin arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.34: Ni/Al₂O₃ katalizörünün sıcaklığa bağlı olarak CO seçimliliği.

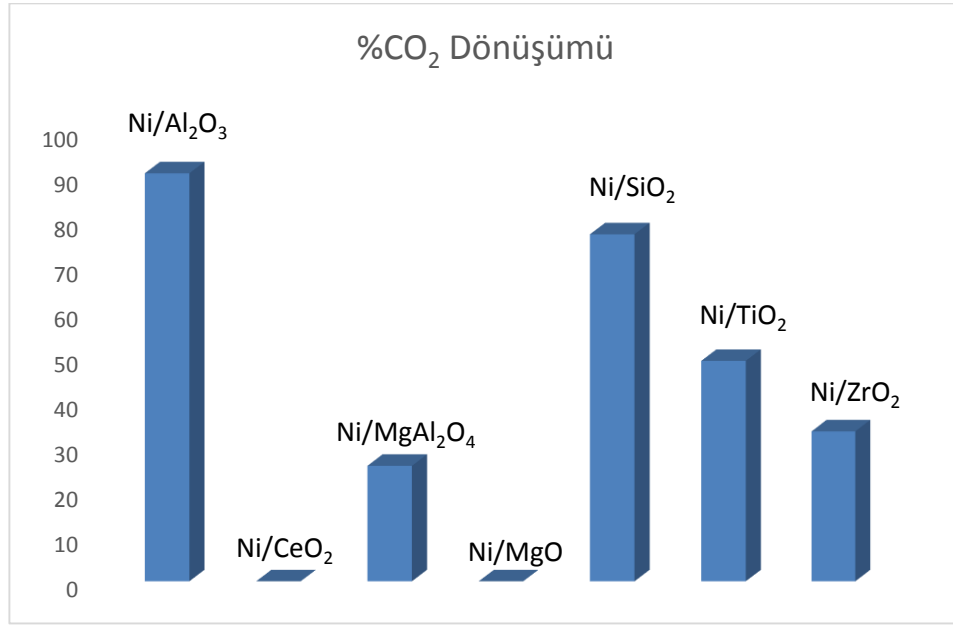
Ni/Al₂O₃ katalizörü için aktivite testi 5 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla CO dönüşümünün yaklaşık aynı değerde sabit kaldığı gözlenmiştir.

4.7.1.1. Aktivite Üzerinde Destek Etkisinin İncelenmesi



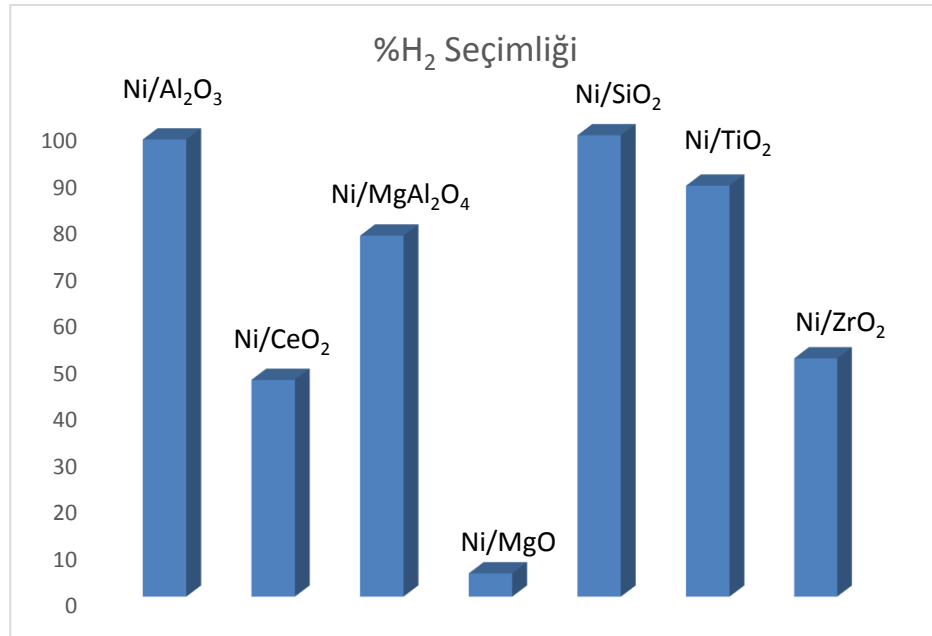
Şekil 4.35: Katalizörlerin 800°C’de CH₄ dönüşümleri.

Katalizörlerin 800°C’deki CH₄ dönüşümüne göre aktivitesi Ni/Al₂O₃ > Ni/SiO₂ > Ni/TiO₂ > Ni/MgAl₂O₄ > Ni/ZrO₂ > Ni/CeO₂ > Ni/MgO şeklinde azalmaktadır. En düşük performansı Ni/MgO göstermiştir. Metan dönüşümünün %18,5 seviyelerinde olması başlıca tam yanma reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermiştir. Bu da yüzeyinde NiO varlığına işaret etmektedir.



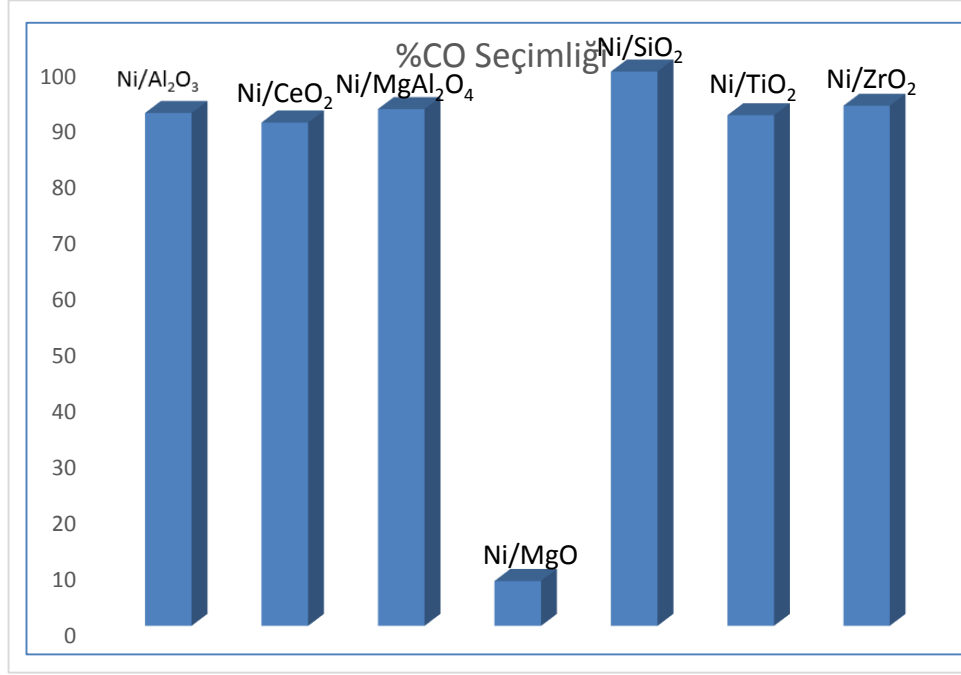
Şekil 4.36: Katalizörlerin 800°C’de CO₂ dönüşümleri.

Katalizörlerin 800°C’deki CO₂ dönüşümüne göre aktivitesi Ni/Al₂O₃ > Ni/SiO₂ > Ni/TiO₂ > Ni/MgAl₂O₄ > Ni/ZrO₂ = Ni/CeO₂ = Ni/MgO şeklinde azalmaktadır.



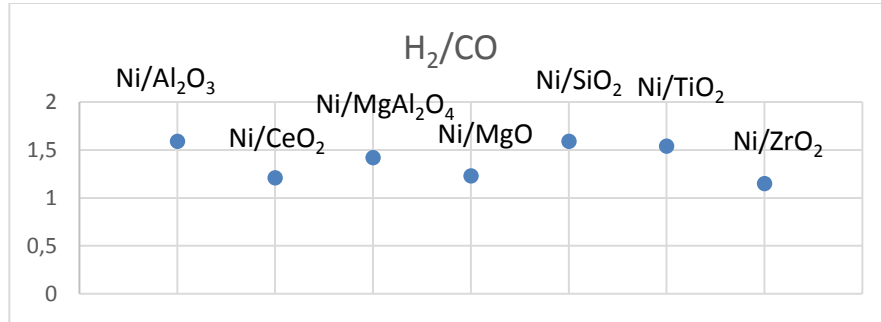
Şekil 4.37: Katalizörlerin 800°C’de H₂ seçimliği.

Katalizörlerin 800°C'deki H₂ seçimliği Ni/Al₂O₃ \cong Ni/SiO₂ > Ni/TiO₂ > Ni/MgAl₂O₄ > Ni/ZrO₂ > Ni/CeO₂ > Ni/MgO şeklinde azalmaktadır.



Şekil 4.38: Katalizörlerin 800°C'de CO seçimliği.

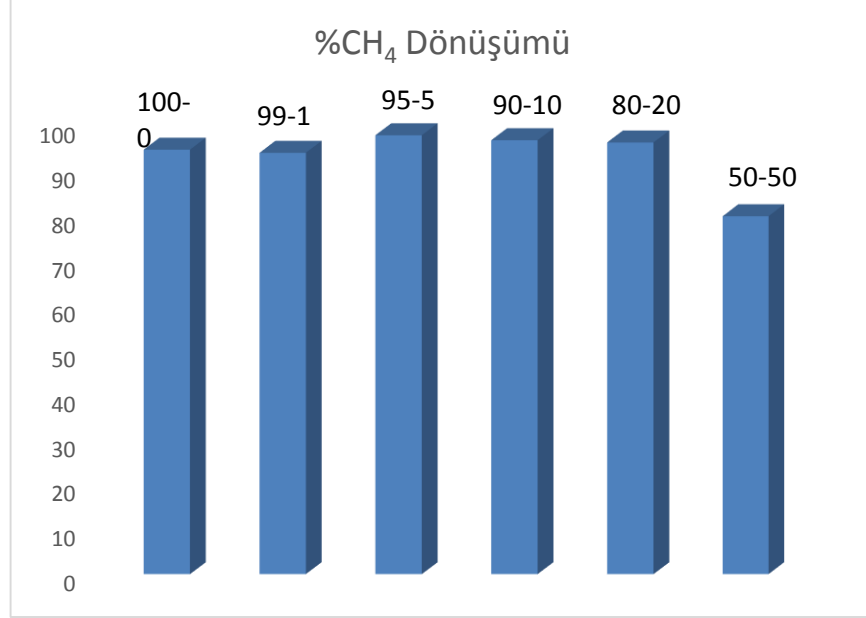
Katalizörlerin 800°C'deki CO seçimliği Ni/SiO₂ > Ni/Al₂O₃ \cong Ni/TiO₂ \cong Ni/MgAl₂O₄ \cong Ni/ZrO₂ > Ni/CeO₂ > Ni/MgO şeklinde azalmaktadır.



Şekil 4.39: Katalizörlerin 800°C'de H₂/CO oranları.

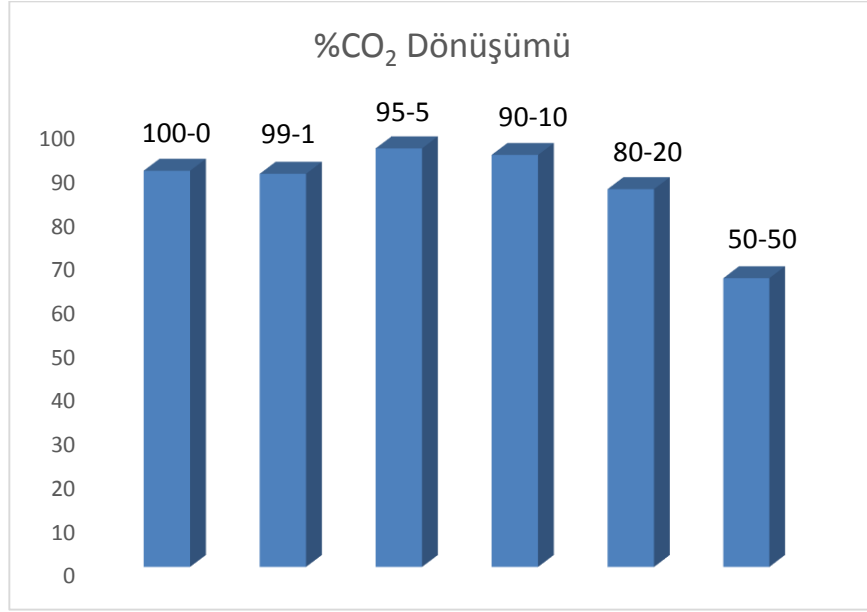
Katalizörlerin 800°C'deki H₂/CO oranlarının 1,2-1,6 arasında değiştiği gözlenmiştir.

4.7.1.2. Cu İlavesinin Katalizör Aktivitesi Üzerine Etkisi



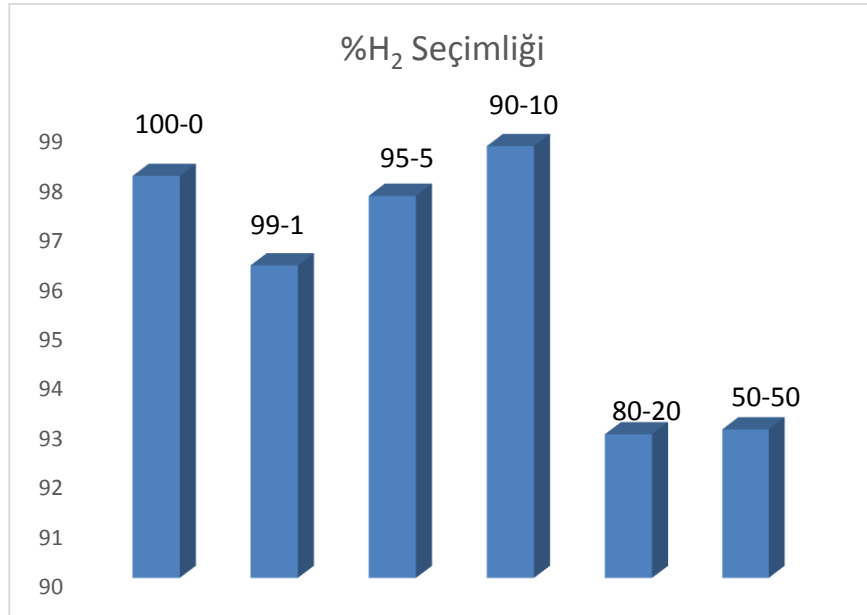
Şekil 4.40: Katalizörlerin 800°C’de CH₄ dönüşümleri.

Katalizörlerin 800°C’deki CH₄ dönüşümüne göre aktivitesi Ni-Cu/Al₂O₃_95-5 > Ni-Cu/Al₂O₃_90/10 \cong Ni-Cu/Al₂O₃_80-20 > Ni-Cu/Al₂O₃_99-1 > Ni-Cu/Al₂O₃_50-50 şeklinde azalmaktadır. CH₄ dönüşümü için Ni/Al₂O₃ katalizörüyle kıyaslandığında Cu ilavesinin %50-%50 oranı dışındakiler için genel olarak değişmediği görülmektedir. Cu etkisi incelendiğinde ise metal oranı %95 nikel, %5 bakır katkılı katalizörün diğerlerine oranla daha iyi performans gösterdiği tespit edilmiştir.



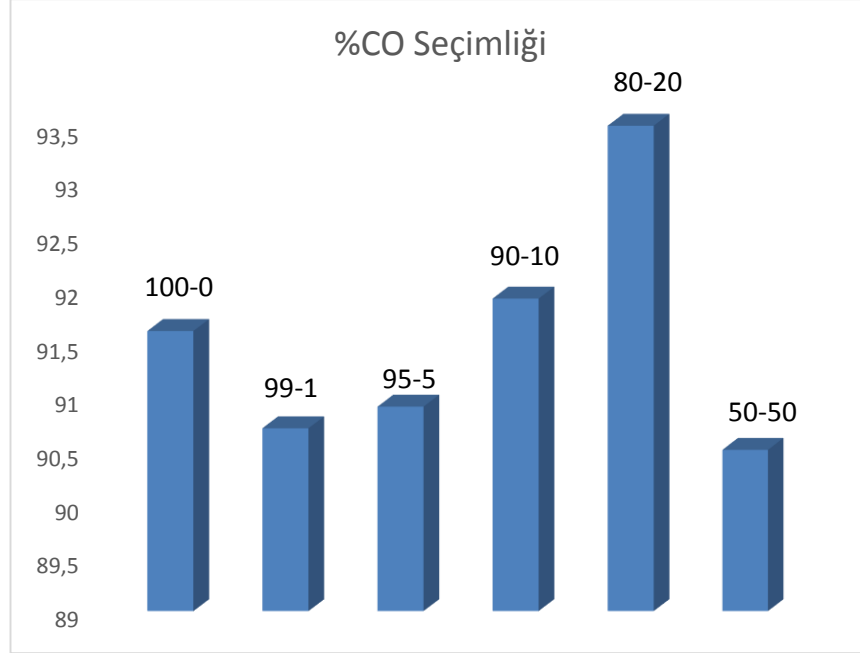
Şekil 4.41: Katalizörlerin 800°C’de CO₂ dönüşümleri.

Katalizörlerin 800°C’deki CO₂ dönüşümüne göre aktivitesi Ni-Cu/Al₂O₃_95-5 > Ni-Cu/Al₂O₃_90/10 > Ni-Cu/Al₂O₃_99-1 > Ni-Cu/Al₂O₃_80-20 > Ni-Cu/Al₂O₃_50-50 şeklinde azalmaktadır. Ni/Al₂O₃ katalizörüyle benzer CO₂ dönüşümü gösteren Ni-Cu/Al₂O₃_95-5 katalizörü en yüksek dönüşümü göstermiştir.



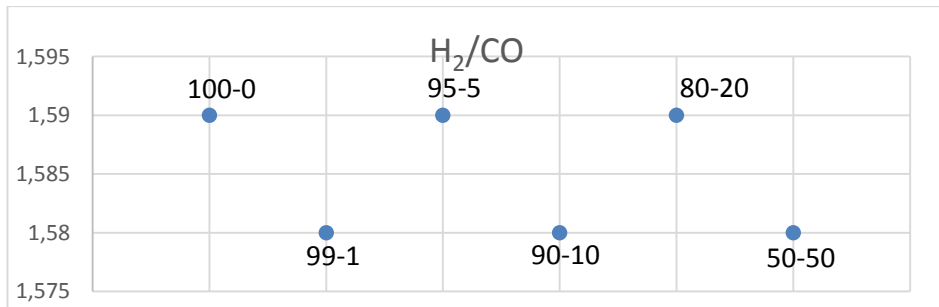
Şekil 4.42: Katalizörlerin 800°C’de H₂ seçimliği.

Katalizörlerin 800°C'deki H₂ seçimliği Ni-Cu/Al₂O₃_95-5 \cong Ni-Cu/Al₂O₃_95/5 \cong Ni-Cu/Al₂O₃_99-1 > Ni-Cu/Al₂O₃_90-10 > Ni-Cu/Al₂O₃_50-50 şeklinde azalmaktadır. Katalizörlerin H₂ seçimliliği %93-%98 aralığında değişmiştir.



Şekil 4.43: Katalizörlerin 800°C'de CO seçimliliği.

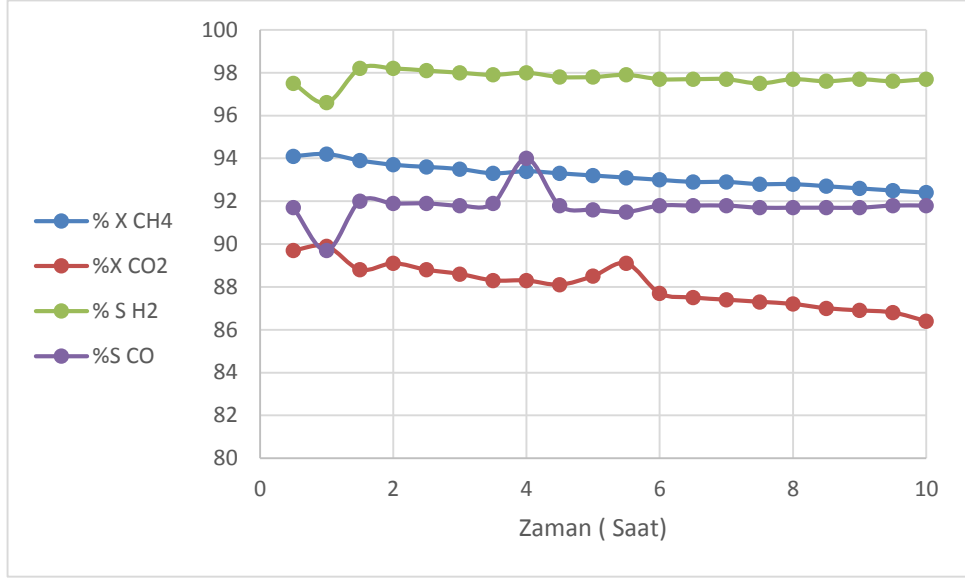
Katalizörlerin 800°C'deki H₂ seçimliliği Ni-Cu/Al₂O₃_80-20 > Ni-Cu/Al₂O₃_90-10 > Ni-Cu/Al₂O₃_99-1 \cong Ni-Cu/Al₂O₃_95-5 \cong Ni-Cu/Al₂O₃_50-50 şeklinde azalmaktadır. Katalizörlerin genel olarak CO seçimliliği %91-%93 civarındadır.



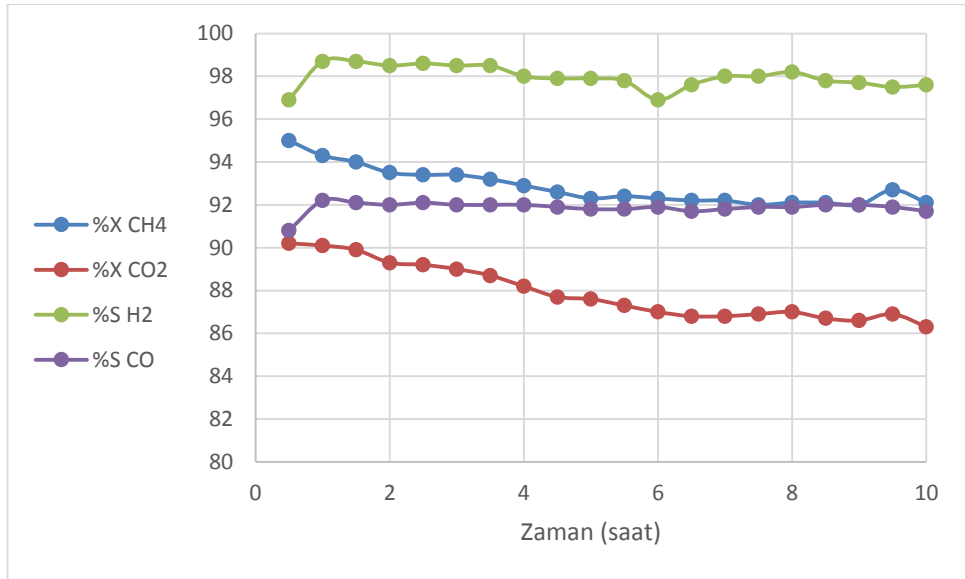
Şekil 4.44: Katalizörlerin 800°C'de H₂/CO oranları.

Katalizörlerin 800°C'deki H₂/CO oranları 1,58-1,59 olarak gözlenmiştir.

4.7.2. Kararlılık Testi



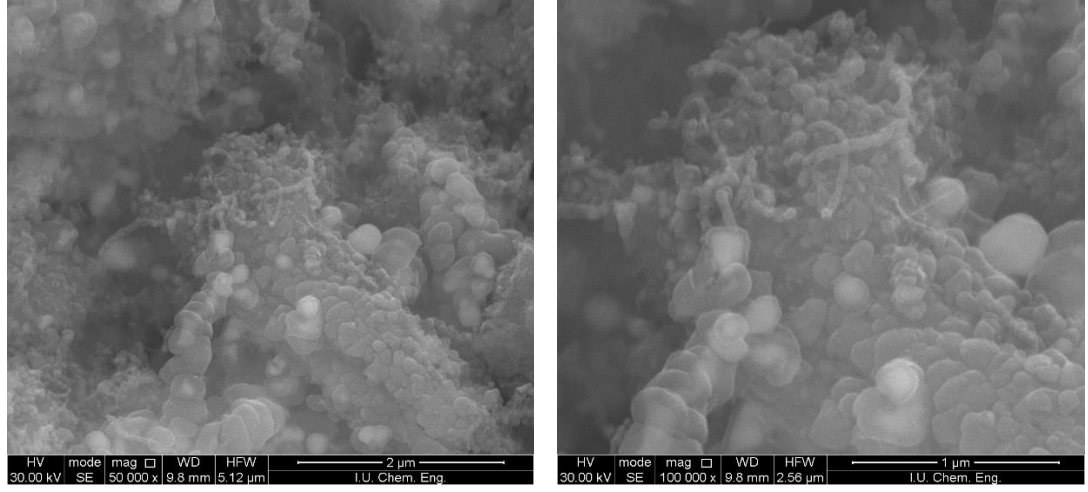
Şekil 4.45: Ni/Al₂O₃ katalizörünün kararlılık sonucu.



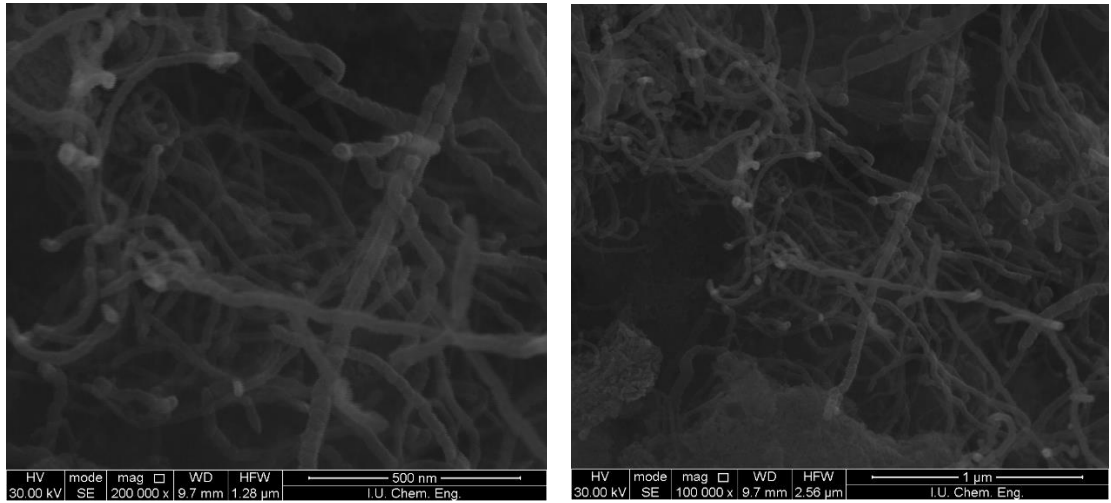
Şekil 4.46: Ni-Cu/Al₂O₃_95-5 katalizörünün kararlılık sonucu.

Kararlılık testleri en yüksek performansı gösteren Ni/Al₂O₃ ve Ni-Cu/Al₂O₃_95-5 katalizörleri üzerinde yapılmıştır. Kararlılık testi 1 atm basınç, 800°C sıcaklık, CH₄/O₂/CO₂/N₂=3/1/1/4 ve 60000 l/kg h besleme hızında gerçekleştirilmiştir. 10 saat boyunca gerçekleştirilen testlerde belirgin bir deaktivasyon etkisine rastlanmamıştır. Her iki katalizör için de metan dönüşümü %91, karbon dioksit dönüşümü % 86 civarına düşerken, H₂ seçimliği %97-98 ve CO seçimliği %91 civarında sabit kalmıştır.

4.7.2.1. Kararlılık Testleri Sonrası Katalizörlerin Karakterizasyonu



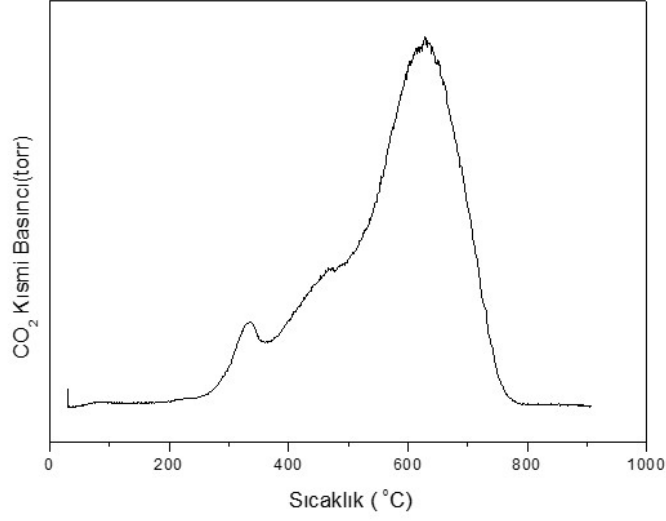
Şekil 4.47: Kararlılık testi sonrası Ni/Al₂O₃ katalizörünün SEM görüntüsü.



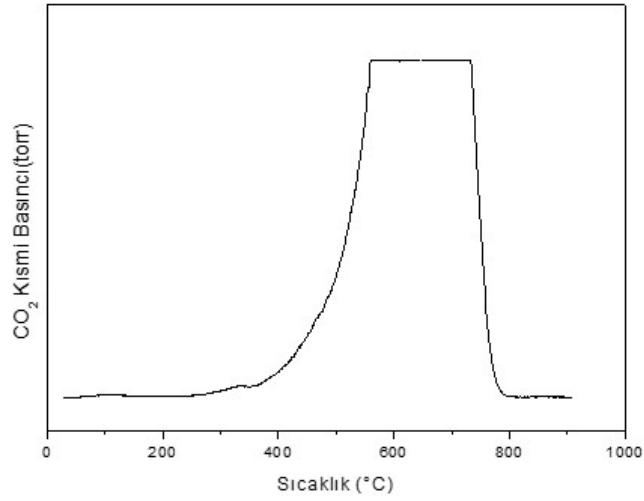
Şekil 4.48: Kararlılık testi sonrası Ni-Cu/Al₂O₃_95-5 katalizörünün SEM görüntüsü.

SEM görüntüleri 10 saatlik kararlılık testleri sonrasında çekilmiştir. Her iki katalizör için morfolojiler görülmektedir. Ni esaslı katalizörler söz konusu reaksiyon için kokuşma sorunu yaratmaktadırlar. Karbon tüplerinin oluşumu iki katalizör için de görülmektedir. Katalizörlerin kararlılıklarını etkileyen faktörlerden biri ince toz ve karbon birikintilerinin aktif merkezlerde birikmesi olarak bilinen kokuşmadır (Şenol, 2010). Sentezlenen Ni/Al₂O₃ katalizörünün karbon birikimini engellemek amacıyla bu katalizör üzerine Cu katkısı yapılmıştır. Çünkü Al₂O₃ asiditesinden dolayı katalizör

yüzeyinde karbon nanotüp oluşmasına yol açmaktadır. Bu da katalizör aktivitesi üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir.



Şekil 4.49: Kararlılık testi sonrası Ni/Al₂O₃ katalizörünün TPO sonucu.



Şekil 4.50: Kararlılık sonrası Ni-Cu/Al₂O₃_95-5 katalizörünün TPO sonucu.

Yapılan TPO testleriyle yüzeyde biriken karbon miktarı gözlenmeye çalışılmıştır. Söz konusu reaksiyon için karbon depozisyonu şu şekilde gerçekleşmektedir (Shah ve Gardner, 2014):





Kraking reaksiyonu endotermik, boudouard tepkimesi ise ekzotermik reaksiyondur. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda ikinci reaksiyon gerçekleşme ihtimali düşüktür (Moniri ve diğ. 2010). Metanın ayrışması 550°C'den daha yüksek, CO disproporsiyonlaşması ise 400°C'den daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir (Shah ve Gardner, 2014).

Yapılan testler genel olarak 800°C'de gerçekleşmiştir. Bu yüzden katalizör yüzeyindeki karbonlaşmanın temel sebebinin metanın kraking reaksiyonu olduğu düşünülmektedir. Literatürdeki çoğu bilgi biriken karbon kaynağı olarak da metanın dekompozisyonu olduğunu söylemektedir (Li ve diğ. 2006).

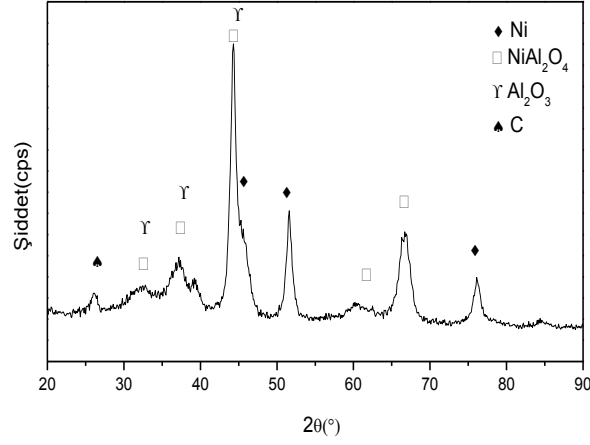
Şekil 4.49 ve Şekil 4.50'daki TPO sonuçları incelendiğinde genellikle 3 farklı sıcaklık aralığında tepelerin oluştuğu görülmektedir. İlk tepe oluşumu 250-350°C, ikinci tepe oluşumu 450-550°C ve son tepe oluşumu ise 550-750°C arasında gerçekleşmiştir.

Koerts ve diğ. (1991), metanın dekompozisyonu sonucu üç farklı karbon türünün oluştuğunu açığa çıkarmışlardır. Bunlar;

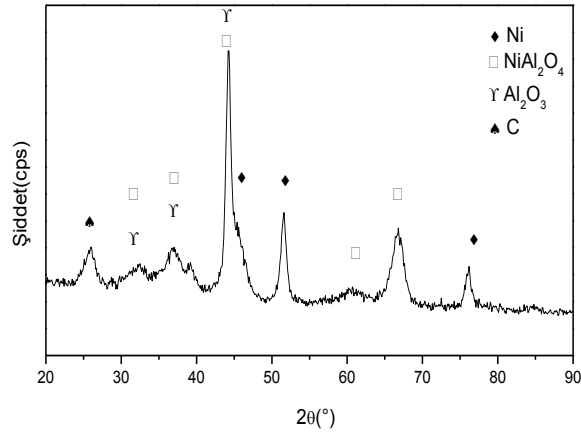
- C_α : 100°C'nin altında hidrojene olabilen karbon türü
- C_β : 100°C ile 300°C arasında hidrojene olabilen amorf karbon türü
- C_γ : 400°C'nin üzerinde hidrojene olabilen grafit karbon türü

olarak verilmiştir. Chen ve diğ. (2005) ise karbonun yanma sıcaklığının kristalinite derecesine bağlı olarak arttığını ifade etmişlerdir. Amorf karbonun (C_β) aktif olması ve kararlı olmaması sebebiyle 300°C'lerde yakılabildiğini, kristalin karbonun ise ancak 700°C'lerde yakılabildiğini öne sürmüşlerdir.

Bu bilgiler göz önünde bulundurulduğunda, 250-350°C arasında oluşan tepe amorf karbonun (C_β) varlığını, 450-550°C arasında oluşan tepe düşük kristaliniteye sahip grafit karbonun (C_γ) varlığını, 550-750°C arasında oluşan tepe daha yüksek kristaliniteye sahip grafit karbonun (C_γ) varlığını göstermektedir.



Şekil 4.51: Kararlılık testi sonrası Ni/Al₂O₃ katalizörünün XRD sonucu.



Şekil 4.52: Kararlılık testi sonrası Ni-Cu/Al₂O₃_95-5 katalizörünün XRD sonucu.

19,5, 31,8, 37,2, 45,5 ve 66,3°'de γ -Al₂O₃ (PDF 04-0880) ile 19,5, 37,2, 45,5, 60,4 ve 66,3°'de NiAl₂O₄'a ait (PDF 10-0339) fazların varlığı görülmektedir. C varlığı (PDF 75-1621) tespit edilmiştir.

Sentezlenen katalizörlerde Ni ve Cu'nun yapısal değişmelerini ve biriken karbonun yapısal özelliklerini belirlemek için XRD sonuçlarına başvurulmuştur. Metalik Ni için 44,3 ve 51,7°'de iki önemli kırınım deseni görülmektedir (sırasıyla hkl: (111) ve (200)). Ayrıca 26,3°'de grafit bazal yüzeyi (002) belirlenmektedir.

Süreç genel olarak Ni yüzeyindeki C-H bağlarının üzerinde metan adsorpsiyonu ile başlar. Teorik hesaplamalar göstermiştir ki metan kemisorpsiyonu Ni'in (110) ve (210) gibi yüksek indeksli yüzeylerinde yüksek enerjiye bağlı olarak gerçekleşir. Ancak karbon birikmesi ise grafit kafes ile düşük uyumluluk gösteren (111) ve (100) gibi düşük indeksli yüzeylerde gerçekleşmektedir (Wang ve diğ. 2004) Karbon birikimi ve lif oluşumu nikelin farklı yüzeylerinde oluşur. Biriken C bir bölgeden diğer bölgeye dekompozisyon boyunca difüze olur (Kuvshinov ve diğ. 1998; Serp ve diğ. 2003). Bu yüzeylerin Cu ile alaşım oluşturularak bloke edilmesi ve katalizörün koklaşmasının önüne geçilmesi umulmaktadır.

5.TARTIŞMA VE SONUÇ

Katalizörler toplam metal miktarı ağırlıkça %15 olacak şekilde hazırlanmıştır. Değişik destekler kullanılarak metanın oksit-CO₂ reformlama reaksiyonunda performansları test edilmiştir. Fazların ve Ni partikül boyutunun belirlenmesi için XRD, indirgenme davranışlarının belirlenmesi için TPR, yüzey alanları için BET, yüzey görüntüleri için SEM ve HRTEM, stabilite sonrası karbon birikimi için TPO yöntemleri kullanılmıştır.

XRD sonuçları katalizörlerin başarıyla sentezlediğini göstermiştir ve yapıları hakkında önemli bilgiler vermektedir. Ni/Al₂O₃ katalizörünün yüzeyinde başlıca NiAl₂O₄ yapısının olduğu görülmüştür (Özdemir ve diğ. 2010). Ni/MgO katalizörünün katı oksit çözeltisi olduğu tespit edilmiştir. Ni/MgAl₂O₄ katalizörün destek yüzeyinde zayıf ve kuvvetli etkileşimde bulunan NiO içerdiği bulunmuştur. Ni/SiO₂ katalizörün başlıca serbest NiO içerdiği tespit edilmiştir. Ni/ZrO₂ katalizöründe ise başlıca serbest NiO ve zayıf etkileşimde bulunan NiO yapısı gözlenmiştir. Ni/TiO₂ katalizörü yüzeyinde az miktarda serbest NiO, çok miktarda zayıf veya kuvvetli etkileşimde bulunan NiO ve NiTiO₃ yapısı dikkat çekmiştir. Ni/CeO₂ katalizörünün başlıca serbest NiO içerdiği ve aynı zamanda az miktarda zayıf etkileşim gösteren NiO ve Ni_xCeO_{1-x} yapısı tespit edilmiştir. Ni/Al₂O₃ katalizörüne Cu katkısı yapılarak elde edilen katalizörlerde %50-50 metal oranına sahip katalizörde CuAl₂O₄ ve NiAl₂O₄ yapıları gözlenirken, diğer katalizörlerde NiAl₂O₄ yapısı belirlenmiştir. Kalsine edilen karışık oksitler homojen dağılmış olarak bulunurlar ve düzgün olmayan meta kararlı bir yapıyı kabul etme eğilimindedirler (Puxley ve diğ 1983). Bu karma oksit fazı hem NiO'e hem de NiAl₂O₄'e sahiptir. Bakır eklenmesi ise bu yapıyı XRD sonuçlarına bakıldığında önemli ölçüde değiştirememiştir.

İndirgeme sonrası XRD sonuçlarında, Ni/MgO katalizörü hariç tüm katalizörlerin başarıyla indirgenmediği saptanmıştır. Katı-katı çözelti oluşturan NiO ve MgO'nun indirgenebilirliğinin düşük olduğu bilinmektedir (Özdemir ve diğ. 2010). Bu yüzden indirgeme sonrasında bile destek yüzeyi NiO içerebilmektedir. Ni/Al₂O₃'ün katalizörü yaklaşık 10 nm'lik Ni kristalit boyutuna sahip olduğu Scherrer denklemiyle

hesaplanmıştır. Cu eklenmesinin Ni kristalit boyutu üzerinde doğrudan bir etkisi yoktur. Ni-Cu/Al₂O₃ katalizörlerinin XRD sonuçları incelendiğinde katalizörlerin indirgendiği ve NiCu alaşım fazının oluştuğu gözlenmektedir. Bakırın ve nikelin geniş aralıkta alaşım oluşturma eğiliminde olduğu bilinmektedir (Khulbe ve Mann, 1982). Katalizöre Cu ilave edilmesi alaşım oluşarak Ni'in d orbitalini doldurma olasılığını ve bu halde iken Cu'ın elektronlarını kolay verebilme durumunu doğurur. (Rodriguez ve diğ. 1993). Bilindiği gibi Cu ve Ni benzer kafes parametrelerine sahiptirler ve bu yüzden kolayca NiCu alaşımı oluşturabilirler. Alaşım sistemi homojendir ve bu nedenle Cu için, Ni yüzeyinde ada yapılarının oluşumu olası değildir (Christensen ve diğ. 1997).

Katalizörlerin indirgenme sıcaklıklarının destek tipine göre değiştiği TPR sonuçlarıyla gözlenmiştir. Katalizörlere Cu eklenmesi ise dereceli olarak Ni-Cu katalizörlerinde nikelin indirgenme sıcaklığını düşürmüştür. Bu etki pek çok zor indirgenen katalizörün daha kolay indirgenmesi için kullanılabilir. Saf NiO'in indirgenme pikinin maksimum 385°C'de olduğu bilinmektedir (Shah ve Gardner, 2014). 385°C'nin üzerinde gözlenen indirgenme pikleri, NiO'nun yüzeyle etkileşimini veya yeni bir yapının oluştuğunu belirtmektedir. Destek ile metal arasında etkileşimin artmasıyla aktivite ve kararlılığın arttığı literatür çalışmalarında belirtilmiştir (Choudhary ve Mamman, 1998; Yu ve diğ. 2009). Serbest NiO sinterleşmeye yatkındır. Fakat etkileşim halinde bulunan ya da yeni yapı oluşturan NiO sinterleşmeye daha dayanıklıdır.

Destekli Ni katalizörlerinde, Ni'in indirgenmesi oldukça güçtür ve oksit Ni ve H₂ arasındaki denge Ni ve destek arasındaki etkileşime göre değişkenlik gösterir. Bu yüzden Ni-destek etkileşimleri Ni'in indirgenebilirliğine göre karakterize edilebilir. Şimdiye kadar yapılan çalışmalar göstermiştir ki alümina destekli Ni katalizörlerinde Ni'in kuvvetli Ni-destek etkileşiminden dolayı tamamen metalik hale indirgenememektedir. Bu zor indirgeme durumu kalsinasyon sıcaklığına ve metal yüklemesine bağlı olup, NiAl₂O₄ oluşumuna bağlanmıştır.

NiO'in alümina üzerinde morfolojisinin etkisi üzerine yapılan çalışmalarda, NiO'in iki farklı formda bulunduğu tespit edilmiştir. Bunlar (1) NiO serbest hali, (2) stokiometrik ve/veya nonstokiometrik oranlarda Ni alüminat olarak sabitlenmiş hali küçük ve büyük Ni kristallerinin hemen hemen aynı kolaylıkla indirgendiği düşünülürken destekli

katalizörlerde asıl zorluğa neden olan NiO ve Al₂O₃ destek arasındaki kimyasal etkileşimdir (Li ve Chen, 1995).

BET analizine bakılarak yüzey alanları ve aktivite arasında doğrudan bir ilişki olduğunu söylemek zordur. Fakat yüksek yüzey alanı metallerin veya metal oksitlerin destek yüzeyinde yüksek oranda dağılabilmesi için gereklidir. Cu metali eklenmesi Ni/Al₂O₃ katalizörünün yüzey alanını belirgin oranda değiştirmemiştir. BET yüzey alanlarındaki azalmaların gözenek yapısının çöküşü ve tıkanması ya da yeniden yapılandırılması, artışın yeni gözenek oluşumu ile gerçekleşmiş olabileceği tahmin edilmektedir.

Morfolojik görüntüler, kimyasal kompozisyon, Ni dağılımı ve Ni ve Cu arasındaki kimyasal ilişki için reaksiyon öncesi ve sonrasında SEM analizi yapılmıştır. Yüzey görüntüleri için başvuru SEM analizi reaksiyona girmemiş katalizör desteği üzerinde metallerin oldukça homojen dağıldığını göstermektedir. HRTEM görüntülerinde katalizör boyutu tespit edilebilir düzeyde olup, %5 Cu katkılı katalizör için ortalama 20 nm, Ni/Al₂O₃ katalizörü için 10 nm civarındadır. Kararlılık testi sonrası gerçekleştirilen SEM görüntülerinde oluşan karbon nanotüpler görülmektedir. Cu grafit yapısı ile yüksek afiniteye sahiptir ve bu yüzden Ni yüzeyinde oluşan grafit tabakasını azaltmak için uygun miktarda ek bir bileşen olarak kullanılmaktadır.

Metanın oksijen-CO₂ reformlama reaksiyonu CH₄/O₂/CO₂/N₂=3/1/1/4 oranlarında ve 60000 l/kg s besleme hızı altında 130 mg katalizör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon öncesinde katalizörlerin yapısında bulunun NiO ve NiAl₂O₄ yapısının Ni'e indirgenmesi gerekmektedir. Bunun için TPR sonuçlarındaki en yüksek sıcaklığı gösteren pik maksimumları seçilmiştir. %20 H₂/N₂ ile 1 saat indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Sıcaklığın artmasıyla metan ve karbon dioksit dönüşümünün ve CO ve H₂ seçiciliğinin de arttığı gözlemlenmiştir.



$$\Delta H^0_{298} = -192 \text{ kcal/mol (5.1)}$$



$$\Delta H^0_{298} = 61 \text{ kcal/mol (5.2)}$$



$$\Delta H^0_{298} = 54 \text{ kcal/mol (5.3)}$$



$$\Delta H^0_{298} = -8 \text{ kcal/mol (5.4)}$$



$$\Delta H^0_{298} = 8 \text{ kcal/mol (5.5)}$$

Reaksiyon 5.1 yüksek ekzotermikliktedir. 5.2 ve 5.3. reaksiyonlarının ise oldukça endotermik olduğu bilinmektedir. Reaksiyon 5.1.'in sıcaklığa bağımlılığı düşüktür. Fakat 5.2 ve 5.3'ün sıcaklığa bağımlılığı yüksektir. 5.2 ve 5.3 reaksiyonu için artan sıcaklar ile CH₄ dönüşümünü ve ürün seçiciliğini arttırmaktadır. Elde edilen sonuçlar termodinamiğe uygun olarak gerçekleşmiştir.

Tüm bu sonuçlar göz önüne alındığında Al₂O₃'ün yüksek yüzey alanına sahip olması ve destek yüzeyinde sinterleşmeyi engelleyici ve dağılımın artmasını sağlayan NiAl₂O₄ oluşumu nedeniyle yüksek Ni dağılımına sahip olabileceği düşünülürse en yüksek aktiviteye sahip olması beklenen bir sonuç olmuştur. %95 Ni, %5 Cu oranı ise en iyi performans veren Cu oranı olarak bulunmuştur.

800°C'de CH₄ dönüşümü için nikel katalizörlerinde elde edilen aktivite sonuçları şu şekilde gerçekleşmiştir: Ni/Al₂O₃ > Ni/SiO₂ > Ni/TiO₂ > Ni/MgAl₂O₄ > Ni/ZrO₂ > Ni/CeO₂ > Ni/MgO. Bu sıralamada en düşük performansı gösteren Ni/MgO katalizörü tam yanma reaksiyonu vermiştir. Katalizör yüzeyinde başlıca NiO'in varolabileceği düşünülmektedir. NiO bir tam yanma katalizörüdür. Bu yüzden bu katalizörle elde edilen sonuçlar karakterizasyon sonuçlarıyla uyumludur. Ni-Cu katalizörlerinde ise metan dönüşümü için sıralama Ni-Cu/Al₂O₃_95-5 > Ni-Cu/Al₂O₃_90/10 \cong Ni-Cu/Al₂O₃_80-20 > Ni-Cu/Al₂O₃_99-1 > Ni-Cu/Al₂O₃_50-50 şeklinde azalmıştır. 800°C'de Ni katalizörler için CO₂ dönüşümüne göre elde edilen aktivite sonuçları şu şekilde belirlenmiştir: Ni/Al₂O₃ > Ni/SiO₂ > Ni/TiO₂ > Ni/MgAl₂O₄ > Ni/ZrO₂ = Ni/CeO₂ = Ni/MgO. Ni-Cu katalizörlerinde ise sıralama şu şekilde rapor edilmiştir: Ni-Cu/Al₂O₃_95-5 > Ni-Cu/Al₂O₃_90/10 > Ni-Cu/Al₂O₃_99-1 > Ni-Cu/Al₂O₃_80-20 > Ni-Cu/Al₂O₃_50-50.

Cu eklenmesiyle aktivitenin % 3,3 oranlarında arttığı, fazla Cu eklenmesiyle ise azaldığı gözlenmiştir. Cu, Rh, Pd, Ir ve Pt katkılı Ni katalizörleri üzerinde yapılan bir çalışma sadece Pd katkılı Ni katalizörünün alayım oluşturmasıyla aktivitesinin arttığını göstermiştir (Wei ve Iglesia, 2004). Yapılan farklı çalışmalarda Cu rolünün makul açıklaması yapılmamasına rağmen Cu katkısının Ni katalizörünün performansının önemli ölçüde arttırdığını göstermiştir (Wei ve Iglesia, 2004). Genel olarak Cu'ın Ni yüzeylerinde metan kemisorpsiyonunu geliştirdiği veya Ni alayımından doğan seyreltme etkisiyle C liflerinin oluşumunu engellediği tahmin edilmektedir.

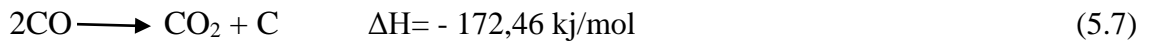
Karbon birikim hızı öncü yüzeyde karşı sitedeki karbon göçü ve filament büyümesini önleyecek kadar düşük olmalıdır. Eğer karbon birikim hızı oldukça yüksekse, karbon katalizör deaktivasyonuna sebep olacak uniform bir yapı ile katalizörü kaplar (Suelves ve diğ. 2005). Bu mekanizma üzerinde katalizörün büyüklüğü ve şekli oldukça önemlidir.

Güçlü metal-destek etkileşimi katalizörün koklaşması üzerinde etkilidir. Ni ve destek arasındaki güçlü etkileşimlerin küçük Ni kristalit büyüklüğü ile sonuçlandığı ve bunun da sinterlenme ve karbon birikimine karşı direnç sağladığı bilinmektedir. Metal ve destek arasındaki düşük etkileşimler söz konusu olduğunda karbonlaşma daha olasıdır. Ni ve destek arasında düşük etkileşimden dolayı karbon atomları kolayca Ni partikülü ve destek arasına girebilmektedir. Biriken karbon atomu kademeli olarak kümeler ya da adalar halinde polimerize olmaktadır (Rahemi ve diğ. 2014).

Pratikte potasyum gibi alkali metal promotörler asit siteleri nötralize ederek veya karbon oluşumuna önemli katkıda bulunan siteleri meşgul ederek karbon birikimini azaltmak için katalizör yapısına entegre edilirler. Fakat reaksiyon hızını düşürme gibi yan etkileri olabilir (Abild ve diğ. 2005; Rostrup, 1975). Alternatif olarak M/Ni (M: ikinci geçiş metali) bimetalik yapıları metan aktivitesi ve C birikimi engellemede yüksek performans gösterirler (Groß, 2006).

En iyi performansı gösteren %15 Ni/Al₂O₃ ve % 15 Ni-Cu/Al₂O₃_95-5 katalizörleri üzerinde stabilite testleri 60000 l/kg s'lik besleme hızıyla 10 saat boyunca gerçekleştirilmiştir (800°C, 1 atm basınç, CH₄/O₂/CO₂/N₂=3/1/1/4, 130 mg katalizör). Her iki katalizörde de yaklaşık %3'lük bir aktivasyon kaybı gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda özellikle 750°C ve üzerinde (5.6) nolu reaksiyon termodinamik açıdan desteklenirken (5.7) ve (5.8) nolu reaksiyonlar deteklenmezler. Ters durumda (5.7) ve (5.8) nolu reaksiyonların tersine çevrilebilirliği oluşan kokun yüksek sıcaklıklarda gazlaştırma ile uzaklaştırılmasını kolaylaştırmaktadır. Genellikle metan reformlama reaksiyonlarında; metan dekompozisyonu esnasında adsorblanan karbon türleri kaynaklı olarak ipliksi (filamentous) yapıda veya aktif merkezleri kapsülleyen polimerizasyon ile oluşmuş kabuksu (shell-like) yapıda karbon gözlemlenir. % 15 Ni-Cu/Al₂O₃_95-5 katalizöründe metan dekompozisyonu ile oluşan karbon türleri kaynaklı ipliksi yapıda karbon oluşumu görülmüştür. 10 saat boyunca aktivitesinde çok dramatik bir kayıp

olmaması da bu durumu desteklemektedir. Özellikle Ni esaslı katalizörlerde net karbon oluşumu Ni partikül boyutu ile doğrudan ilişkilidir. Günümüze kadar yapılan birçok çalışmada bu kritik büyüklük için 10nm, 7 nm ve hatta 2 nm gibi farklı Ni partikül büyüklükleri bildirilmiştir. Bu tez çalışmasında emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörlerde en iyi kativite gösteren katalizörlere indirgeme işlemi sonrası HRTEM görüntülemesi yapılmış ve %15 Ni/Al₂O₃ katalizöründe Ni partikül büyüklüğü yaklaşık 10 nm civarında tespit edilmiş, % 15 Ni-Cu/Al₂O₃_95-5 katalizöründe ise tespit edilen NiCu alaşım partükül büyüklüğü yaklaşık 20 nm. olmuştur. Bu yüzden gerek HRTEM görüntülerinde gerekse TPO analizlerinde Cu katkılı katalizördeki fazla karbon birikimini açıklamaktadır. Daha önceden %10 Ni katkılı Ni/MgO katalizörü metanın kısmı oksidasyonu reaksiyonunda 800°C de çok zayıf aktivite gösterirken (Özdemir ve diğ. 2010) ağırlıkça % 13.6 Ni içeren NiO/MgO katalizörü birleşik refomlama (oksi karbondioksit refomlama) reaksiyonunda yüksek aktivite ve kararlılık göstermiştir (Ruckenstein ve Hu, 1998). Bu yüzden önemli desteklerden bir olan MgO'in diğer katalizör destekleri ile daha etkin karşılaştırılabilmesi için Ni yükleme oranları yüksek bir oran olan %15 olarak belirlenmiştir. Fakat bu yükleme oranı ile özellikle Cu katkılı katalizörlerde istenilen partikül boyutuna inilememiştir. Çalışmanın devamında Ni-Cu içeriği düşürülerek en az 10nm ve altında bimetalik NiCu katalizörleri gene emdirme yöntemi ile hazırlanacak ve indirgeme işlemi esnasında oluşan NiCu alaşımları ile daha küçük boyutlarda birbirlerinden ayrı metal topluluklarının oluşumu mümkün olacaktır ki buda aktiviteden ödün vermeden karbon birikimini engelleyecektir. Ayrıca literatürde karbonlaşmayı azaltmada etkisi bilinen alkali promotörler (Ca, K vb.) hazırladığımız aümina destekli NiCu bimetalik katalizörlerine düşük oranlarda katkılanarak etkisi incelenecektir.



KAYNAKLAR

- Abild-Pedersen, F., Greeley, J., Norskov, J.K., 2005, Understanding the effect of steps, strain, poisons and alloying: methane activation on Ni surfaces, *Catalysis letters*, 105, 9.
- Abild-Pedersen, F., Lytken, O., Engbaek, J., Nielsen, G., Chorkendorff, I., Norskov, J., 2005, Methane activation on Ni (111): effects of poisons and steps defects, *Scientific journal science*, 590, 127.
- Amin, N.A.S., Yaw T.C., 2007, Thermodynamic equilibrium analysis of combined carbon dioxide reforming with partial oxidation of methane to syngas, *Hydrogen energy*, 2, 1789-1798.
- Amin, N.A.S., Yaw T.C., 2007, Thermodynamic equilibrium analysis of combined carbon dioxide reforming with partial oxidation of methane to syngas, *International journal of hydrogen energy*, 2, 1789-1798.
- Ashcroft, AT., Cheetham, AK., Green, MLH., Vernon, P.D.F., 1991, Partial oxidation of methane to synthesis gas using carbon dioxide, *Nature*, 352, 225-6.
- Ayabe, S., Omoto, H., Utaka, T., Kikuchi, R., Sasaki, K., Teraoka, Y., Eguchi, K., 2003, Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts, *Applied Catalysis A:General*, 241, 261-269.
- Barneveld W.A.A., Ponc, V., 1978, Influence of alloying on the selectivity in fischer-tropsch synthesis by nickel-copper alloys, *Journal of catalysis*, 51, 426.
- Basile, F., Basini, L., Forn Asari, G., Gazzano, M., Trifiro, F., Vaccari, A., 1998, Anionic clays as precursors of noble metal based catalysts for methane activation, *Studies in surface science and catalysis*, 118, 31.
- Bharadwaj, S.S., Schmidt, L.D., 1994, Synthesis gas formation by catalytic oxidation of methane in fluidized bed reactors, *Journal of catalysis*, 146, 11.
- Bhattacharyya, A., Chang, V.W., 1994, CO₂ reforming of methane to syngas: deactivation behavior of nickel aluminate spinel catalysts, *Studies in surface science and catalysis*, 88, 207-213.
- Bradford, M.C.J., Vannice, M.A., 1996, Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts, *Applied catalysis A: General*, 142, 73-96.
- Campbell, J.S., Emmet, P.H., 1967, The catalytic hydrogenation of ethylene on nickel-copper and nickel-gold alloys, *Journal of catalysis*, 7, 252.

- Carrero, A., Calles, J.A., Vizcaino, A.J., 2007, Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni supported catalysts, *Applied catalysis: A*, 327 (1), 82.
- Chen, L., Lu, Y., Hong, Q., Lin, J., Dautzenberg, F.M., 2005, Catalytic partial oxidation of methane to syngas over Ca-decorated- Al_2O_3 supported Ni and NiB catalysts, *Applied catalysis A: General*, 292, 295-304.
- Chen, Y-G., Yamazaki, O., Tomishige, K., Fujimoto, K., 1996, Noble metal promoted $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$ solid solution catalysts for the reforming of methane with carbon dioxide, *Catalysis letters*, 39, 91-95.
- Choudhary, V.R., Mamman, A.S., 1998, Simultaneous oxidative conversion and CO_2 or steam reforming of methane to syngas over CoO-NiO-MgO catalyst, *Chemical technology and biotechnology*, 73, 345-350.
- Choudhary, V.R., Mondal, K.C., Choudhary, T.V., 2006, Partial oxidation of methane to syngas with or without simultaneous steam or CO_2 reforming over a high-temperature stable-NiCoMgCeO_x supported on zirconia-hafnia catalyst, *Applied catalysis A: General*, 306, 45-50.
- Choudhary, V.R., Rane, V.H., Rajput, A.M., 1997, Beneficial effects of cobalt addition to Ni-catalysts for oxidative conversion of methane to syngas, *Applied catalysis, A: General*, 162, 236.
- Choudhary, V.R., Uphade, B.S., Mamman, S., 1997, Oxidative conversion of methane to syngas over nickel supported on commercial low surface area porous catalyst carriers precoated with alkaline and rare earth oxides, *Journal of catalysis*, 172, 281-293.
- Choudray, V. R., Mondal, K. C., Mamman, A.S., 2005, High temperature stable and highly active/selective supported NiCoMgCeO_x catalyst suitable for autothermal reforming of methane to syngas, *Journal of catalysis*, 233 (1), 36.
- Christensen, A., Ruban, A.V., Stoltze, P., Jacobsen, K.W., Skriver, H., Norskov, J.K., Besenbacher, F., 1997, Phase diagrams of surface alloys, *Physical review B*, 56, 5822.
- Claridge, J.B., York, A.P.E., Brungs, A.J., Alvarez, C.M., Sloan, J., Tsang, S.C., Green, M.L.H., 1998, New catalysts for the conversion of methane to synthesis gas: molybdenum and tungsten carbide, *Journal of catalysis*, 180, 85-100.
- Clark, W., W. II. Ve Rifkin J., 2006, A green hydrogen economy, *Energy. policy*, 34 (17), 2630-2639.
- Devlet Planlama Teşkilatı (DPT), 2000, Uzun Vadeli Strateji ve Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001-2005.
- Devlet Planlama Teşkilatı (DPT), 2001, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Elektrik Enerjisi Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara, DPT:2569-O.K:585.

- Dixon, R.K., 2007, Advancing towards a hydrogen energy economy: status, opportunities and barriers, *Mitigation and adaptation strategies for global change*, 12, 325-341.
- Engintepe, E., 2014, *Metanın oksî-CO₂ reformlaması için etkin katalizörlerin geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- Erdöhelyi, A., Cserényi, J., Papp, E., Solymosi, F., 1994, Catalytic reaction of methane with carbon dioxide over supported palladium, *Applied Catalysis A: General*, 108, 205-219.
- Fanchi, R. J., 2005, Energy in the 21st century, *World scientific publishing company*.
- Forsberg, C., 2005, Futures for hydrogen produced using nuclear energy, *Progress in nuclear energy*, 47 (1), 484-495.
- Goldwasser, M.R., Rivas, M.E., Lugo, M.L., Pietri, E., Pérez-Zurita, J., Cubeiro, M.L., Griboval-Constant, A., Leclercq, G., 2005, Combined methane reforming in presence of CO₂ and O₂ over LaFe_{1-x}CoxO₃ mixed-oxide perovskites as catalysts precursors, *Catalysis today*, 107-108, 106-113.
- Groß, A., 2006, Reactivity of bimetallic systems studied from first principles, *Topics in catalysis*, 37, 29.
- Guo, J., Lou, H., Zhao, H. Chai, D., Zheng, X., 2004, Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels, *Applied catalysis A: General*, 273,82.
- Hally, W., Bitter, J.H., Seshan, K.; Lercher, J.A., Ross, J.R.H., 1994, Design of stable catalysts for methane carbon dioxide reforming, *Studies in surface science and catalysis*, 88, 167-173.
- He, S., Hong, W., Yu, W., Mo, L., Lou, H., Zheng, X., 2009, Combination of CO₂ reforming and partial oxidation of methane to produce syngas over Ni/SiO₂ and Ni-Al₂O₃/SiO₂ catalysts with different precursors, *Hydrogen energy*, 34, 839-843.
- He, S., Jing, Q., Yu, W., Mo, L., Lou, H., Zheng, X., 2009, Combination of CO₂ reforming and partial oxidation of methane to produce syngas over Ni/SiO₂ prepared with nickel citrate precursor, *Catalysis today*, 148, 130-133.
- Hsiu-Wei, C., Chaing-Yang, W., Chien-Hui, Y., Lee-Ted T., Ping-Hsi, L., 2004, Carbon dioxide reforming of methane reaction catalyzed by stable nickel-copper catalysts, *Catalysis today* 97, 173-180.
- Huang, T. J., Jhao, S Y., 2006, Ni-Cu/samaria-doped ceria catalysts for steam reforming of methane in the presence of carbon dioxide, *Applied catalysis A*, 302 (2), 325.
- İTO., 2005, Hidrojen enerji sistemleri ve Türkiye açısından önemi, İstanbul, 27.

- Jing, Q., Lou, H., Fei, J., Hou, Z., Zheng, X., 2004, Syngas production from reforming of methane with CO₂ and O₂ over Ni/SrO–SiO₂ catalysts in a fluidized bed reactor, *Hydrogen energy*, 29, 1245-1251.
- Johston, B., Mayo, M.C., Ve Khare, A., 2005, Hydrogen: the energy source for the 21st century, *Technovation*, 25 (6), 569-585.
- Khulbe, K. C., and Mann, R. S., 1982, Nature of Ni-Cu alloys and their role in chemical reactions, *Catalysis review science and engineering*, 24, 311.
- Koerts, T., Santen, R.A.V., 1991, A low temperature reaction sequence for methane conversion, *Journal of the chemical society, chemical communications*, 1281.
- Kuvshinov, G.G., Mogilnykh, Y.I., Kuvshinov, D.G., 1998, Kinetics of carbon formation from CH₄-H₂ mixtures over nickel containing catalysts, *Catalysis today*, 42, 357-1140.
- Laosiripojana, N., Assabumrungrat, S., 2005, Catalytic dry reforming of methane over high surface area ceria, *Applied catalysis. B*, 60, 107-116.
- Lercher, J.A., Bitter, J.H., Halley, W., Niessen, W., Seshan, K., 1996, Design of stable catalysts for methane carbon dioxide reforming, *Studies in surface science and catalysis*, 101, 463-472.
- Li, C., Chen Y., 1995, Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method, *Thermochimica acta*, 256, 457-465.
- Li, G., Hu, L., Hill, J.M., 2006, Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and co-precipitation, *Applied Catalysis A: General*, 301, 19.
- Li, X.S., Chang, J.S., Lee, F.K., Park, S.E., 1999, Carbon dioxide reforming of methane over zirconia-supported nickel catalysts, *Catalysis letters*, 67, 375-381.
- Liao, M.S., Zhang, Q.E., 1998, Dissociation of methane on different transition metals, *Journal of Molecular Catalysis*, 136, 193.
- Liu, J., 2000, Contrast of highly dispersed metal nanoparticles in high-resolution secondary electron and backscattered electron images of supported metal catalysts, *Microscopy and microanalysis*, 6, 388.
- Malheiro, A.R., Varanda, L.C., Perez, J., Villullas, M., 2007, The aerosol OT + *n*butanol + *n*-heptane + water system: phase behavior, structure characterization and application to Pt₇₀Fe₃₀ nanoparticle synthesis, *Langmuir*, 23, 11015–11020.
- Marino, F., Baronetti, G., Jobbagy, M., Laborde M., 2003, Cu-Ni-K/Al₂O₃ supported catalysts for ethanol steam reforming: formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support interaction, *Applied Catalysis A*, 238 (1), 41.

- Meshkani, F., Rezaei, M., Andache, M., 2013, Investigation of the catalytic performance of Ni/MgO catalysts in partial oxidation, dry reforming and combined reforming of methane, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 1251-1260.
- Moniri, A., Alavi, S.M., Rezaei, M., 2010, Syngas production by combined carbon dioxide reforming and partial oxidation of methane over Ni/ α -Al₂O₃ catalysts, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 19, 638-641.
- Nagaoka, K., Seshan, K., Aika, K.-I., Lercher, J.A., 2001, Carbon deposition during carbon dioxide reforming of methane, *Journal of catalysis*, 197, 34-42.
- Oemar U., 2011, *Catalytic oxidative CO₂ reforming of methane over bimetallic Pd-Ni catalyst*, Tez (PhD), National University of Singapore.
- Oemar, U., Hidajat, K., Kawi, S., 2011, Role of catalyst support over PdO–NiO catalysts on catalyst activity and stability for oxy-CO₂ reforming of methane, *Applied catalysis A: General*, 402, 176– 187.
- Özdemir, H., 2009, *Metanın kısmi oksidasyon reaksiyonu için nikel esaslı katalizörlerin sentezlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- Özdemir, H., Öksüzömer, M.A.F., Gürkaynak M.A., 2010, Preparation and characterization of Ni based catalysts for the catalytic partial oxidation of methane: Effect of support basicity on H₂/CO ratio and carbon deposition, *International journal of hydrogen energy*, 35, 12147-12160.
- Penner, S.S., 2006, Steps toward the hydrogen economy, *Energy*, 31 (1), 33-43.
- Puxley, D. C., Kitchener, I. J., Komodromos, C., and Purkgns, N. D., 1983, The effect of preparation method upon the structures, stability and metal-support interactions in nickel-alumina catalysts, *Studies in surface science and catalysis*, 16, 227.
- Rahemi, N., Haghghi, M., Babaluo A., Allahyari, S., 2014, Syngas production from reforming of greenhouse gases CH₄/CO₂ over Ni-Cu/Al₂O₃ nanocatalyst: Impregnated vs. plasma-treated catalyst, *Energy conversion and managment*, 84, 50-59.
- Requies, J, Barrio, V. L., Cambra, J. F., Gumez M. B., Arias, P.L., La Parola, V., Pena, M. A., Fierro, J. L. G., 2008, Effects of redox additives over Ni/Al₂O₃ catalysts on syngas production via methane catalytic partial oxidation, *Fuel*, 87 (15), 3223.
- Requies, J., Cabrero, M.A., Barrio, V.L., Cambra, J.F., Guemez, M.B., Arias, P.L., Parola, V.L., Pena, M.A., Fierro, J.L.G., 2006, Nickel/alumina catalysts modified by basic oxides for the production of synthesis gas by methane partial oxidation, *Catalysis today*, 116, 304-312.
- Reshetenko, T. V., Avdeeva, L. B., Ismagilov, Z. R., Chuvilin, A. L. Ushakov, V. A., 2003, Carbon capacious Ni-Cu-Al₂O₃ catalysts for high temperature methane decomposition, *Applied catalysis A*, 347 (1), 51.

- Rodriguez, N. M., Kim, M. S., and Baker, R. T. K., 1993, Promotional effect of carbon monoxide on the decomposition of ethylene over an iron catalyst, *Journal of Catalysis*, 140, 16.
- Rostrup-Nielsen, J.R., 1975, Steam reforming catalysts, Copenhagen.
- Rostrup-Nielsen, R.J., 1984, *Catalysis*, 5. Springer, Berlin.
- Ruckenstein, E., Hu Y.H., 1998, Combination of CO₂ reforming and partial oxidation of methane over NiO/MgO solid solution catalysts. *Industrial and engineering chemistry research*, 37, 1744-7.
- Ruckenstein, E., Hu, Y. H., 1996, Role of support in CO₂ reforming of methane to syngas over Ni catalysts, *Journal of catalysis*, 162, 230-238.
- Ruckenstein, E., Hu, Y.H., 1998, Combination of CO₂ reforming and partial oxidation of methane over NiO/MgO solid solution catalysts. *Industrial and engineering chemistry research*, 37, 1744-7.
- Ruckenstein, E., Wang, H.Y., 2001, Combined catalytic partial oxidation and CO₂ reforming of methane over supported cobalt catalysts, *Catalysis letters*, 73, 99-105.
- Serp, P., Corrias, M., Kalck, P., 2003, Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis, *Applied catalysis*, 253, 337-358.
- Shah, Y.T., Gardner T.H., 2014, Dry reforming of hydrocarbon feedstocks, *Science and engineering*, 56,476–536.
- Slagtern, A., Swaan, H.M., Olsbye, U., Dahl, I.M., Mirodatos, 1998, C., Catalytic partial oxidation of methane over Ni-, Co-, and Fe-based catalysts, *Catalysis today*, 46, 107.
- Souza, M.M.V.M., Aranda, D.A.G., Schmal, M., 2001, Reforming of methane with carbon dioxide over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts, *Journal of catalysis*, 204, 498-511.
- Souza, M.M.V.M., Aranda, D.A.G., Schmal, M., 2002, Coke formation on Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts during methane reforming with carbon dioxide, *Industrial and engineering chemistry research*,. 41, 4681.
- Sridhar, S., Sichen D., Seetharaman, S.Z., 1994, Investigation of the kinetics of reduction of nickel tungstate by hydrogen, *Metallurgical and materials transactions B*, 85, 615-620.
- Suelves, I. Lazaro, M.J., Moliner, R., Corbella, B.M., Palacios, J.M., 2005, Hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane on Ni based catalysis: Influence of operation condition on catalyst deactivation and carbon characteristics, *Hydrogen energy*, 30, 1555-1567.

- Sun, J., Qiu X. P., Wu, F., Zhu W. T. i Wang, W. D., Hao S. J., 2004, Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell application, *Hydrogen energy*, 29 (10), 1075.
- Şahin, S., 2006, Nükleer hidrojen üretimi, *III. Ulusal hidrojen enerjisi bildiri kitabı*, 123-128.
- Şenol, N., 2010, *Doğal Gazdan Hidrojen Üretimi İçin Katalizör Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi.
- Tomishige, K., Chen, Y.-G., Fujimoto, K., 1999, Studies on carbon deposition in carbon dioxide reforming of methane over nickel-magnesia solid solution catalysts, *Journal of catalysis*, 181, 91-103.
- Torniainen, P.M., Chu, X., Schmidt, L.D., 1994, Comparasion of monolith-supported metals fort he direct oxidation of methane to syngas, *Journal of catalysis*, 146, 1.
- Twigg, M.V., 1997, *Catalyst Handbook*, 2nd ed., Manson Publishing, London.
- Waegel, A., Byrne J., Tobin D., Haney B., 2006, Hydrogen highways: lessons on the energy. technology-policy interface, *Bulletin of science technology & society*, 26 (4), 288-298.
- Wang, H.Y., Ruckenstein, E., 2001, Conversion of methane to synthesis gas over Co/ γ -Al₂O₃, *Catalysis letters*, 75, 1-2.
- Wang, H.Y., Ruckenstein, E., 2001, Partial oxidation of methane synthesis gas over alkaline earth metal oxide supported cobalt catalysts, *Journal of catalysis*, 199, 309-317.
- Wang, S., Lu, G.Q., 1996, Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: state of the art, *Energy fuels* 10, 896.
- Wang, S., Lu, G.Q., 1998, Role of CeO₂ in Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane, *Applied catalysis: B*, 19, 267-277.
- Wang, W., Stagg-Williams, S.M., Noronha, F.B., Mattos, L.V., Passos, F.B., 2004, Partial oxidation and combined reforming of methane on Ce-promoted catalysts, *Catalysis today*, 98, 553- 563.
- Wang, X., Jia, Y., Yao, Q., Wang, F., Ma, J., Hu, X., 2004, The calculation of the surface energy og high-index surfaces in metals at zero temperature, *Surface science*, 551, 179-188.
- Wei, M., and Iglesia, E., 2004, Structural and mechanistic requirements for methane activation and chemical conversion on supported iridium clusters, *Angewandte chemie international edition*, 43, 3685.

- Wei, M., and Iglesia, E., 2004, Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium, *Journal of catalysis*, 225, 116.
- Xu D.Y., Li W., Ge Q.J., Xu H.Y., 2005, A novel process for converting coalmine drained methane gas to syngas over nickel magnesia solid solution catalysts, *Fuel process technology*, 86, 995-1006.
- Yu, W., Xu, Y., Mo, L., Lou, H., 2012, Zheng, X., Syngas production from methane reforming with O₂ and CO₂ over Ni-La₂O₃/SiO₂ catalysts using EDTA salt precursors, *Reaction kinetics and catalysis letters*, 98, 303-309.
- Yu, W., Xu, Y., Mo, L., Lou, H., Zheng, X., 2009, Asymmetric catalysis with CO₂, *Reaction kinetics and catalysis letters*, 98, 303-309.
- Zhang, J., Wang, H., Ajay, K.D., 2007, Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming methane, *Journal of catalysis*, 249, 300–310.
- Zhang, Z.L., Verykios, X.E., 1995, A stable and active nickel-based catalyst for carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas, *Journal of the chemical society, chemical communications*, 71-72.
- Zhu, Q., Zhang, B., Zhao, J., Ji, S., Yang, J., Wang, J., Wang, H., 2004, The effect secondary metal on Mo₂C/Al₂O₃ catalyst for the partial oxidation of methane to syngas, *Journal of molecular catalysis A: Chemical*, 213, 199-205.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Meral HACIOĞLU
Uyruğu	T.C.
Doğum tarihi, Yeri	04/09/1990 BURSA
Telefon	0535 232 13 38
E-mail	mmeral.hacioglu@gmail.com

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü /Kimya Mühendisliği / Proses ve Reaktör Tasarımı	2015
Lisans	İ.Ü. Mühendislik Fakültesi / Kimya Mühendisliği	2013
Lise	Florya Tefvik Ercan Anadolu Lisesi	2009

Makaleler / Bildiriler

Preparation and characterization of Ni-based catalysts prepared by polyol method for combination of CO₂ reforming and partial oxidation of methane, 1st International Conference on Polyol Mediated Synthesis, Paris-France.

Preparation and characterization of Ni-based catalysts for oxy-CO₂ reforming of methane by using wet impregnation method, XII European Congress on Catalysis "Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources", Kazan-Russia.