

**ESKİŞEHİR
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ**



**BİLECİK
ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

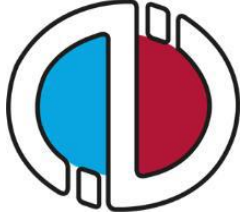
**METAL İÇERİKLİ SİLİKA MİKRO KÜRELERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

**Gamze GÜNDÜZ MERİÇ
Doktora**

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Levent DEĞİRMENCİ**

**2. Tez Danışmanı
Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU**

**BİLECİK, 2019
Ref.No: 10239825**



**ESKİŞEHİR
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ**



**BİLECİK
ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

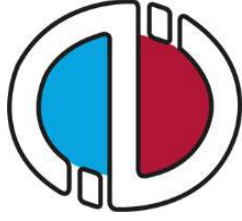
**METAL İÇERİKLİ SİLİKA MİKRO KÜRELERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

**Gamze GÜNDÜZ MERİÇ
Doktora**

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Levent DEĞİRMENCİ**

**2. Tez Danışmanı
Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU**

BİLECİK, 2019



**ESKİŞEHİR
ANADOLU ÜNİVERSİTY**



**BİLECİK
SEYH EDEBALI ÜNİVERSİTY**

**Graduate School of Sciences
Department of Chemical Engineering**

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF METAL
CONTAINING SILICA MICRO-SPHERES AND
INVESTIGATION OF THEIR ACTIVITIES**

**Gamze GÜNDÜZ MERİÇ
Doctoral Thesis**

**Thesis Advisor
Assoc. Prof. Dr. Levent DEĞİRMENCİ**

**2. Thesis Advisor
Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU**

BİLECİK, 2019



BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA
JÜRİ ONAY FORMU

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 31.01.2019 tarih ve sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 01.03.2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Gamze GÜNDÜZ MERİÇ'in, "Metal İçerikli Silika Mikro Kürelerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Aktivitelerinin İncelenmesi" başlıklı tez çalışması Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında DOKTORA tezi olarak oy birliği/ ~~çok oy birliği~~ ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç.Dr. Levent DEĞİRMENCI

ÜYE: Prof.Dr. Nuray OKTAR

ÜYE: Doç.Dr. Yeşim GÜÇBİLMEZ

ÜYE: Doç.Dr. Dilek VARİŞLİ

ÜYE: Doç.Dr. Hüseyin ARBAĞ

ONAY

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun

..... tarih ve sayılı kararı

İMZA/ MÜHÜR

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren sayın hocalarım Doç. Dr. Levent DEĞİRMENCİ ve Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU'na, ayrıca tez izleme komiteleri başta olmak üzere her daim kıymetli tecrübelerinden faydalandığım ve akademisyen olma yolunda daima kendime örnek aldığım saygıdeğer hocam Prof. Dr. Nuray OKTAR ve engin bilgi birikiminden faydalandığım sayın hocam Doç. Dr. Yeşim GÜÇBİLMEZ'e, ayrıca çalışmalarımızın başlangıç aşamasında yardım ve desteğini esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Gönülden desteklerinden ve sabırlarından dolayı her zaman yanımda olan, gittiğim her yolda ve attığım her adımda beni yüreklendiren, doktora sürecimin en büyük destekçileri, en değerlilerim başta canım eşim Erdem MERİÇ'e, babam Mustafa GÜNDÜZ'e, annem Ayfer GÜNDÜZ'e ve ağabeyim Mehmet GÜNDÜZ'e, ayrıca sevgili eşi Esin İNCE GÜNDÜZ ve ailemizin en küçük bireyi biricik yeğenim Can Batu GÜNDÜZ'e her zaman yanımda oldukları ve manevi desteklerini esirgemedikleri için teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım esnasında desteklerini ve ilgilerini her daim hissettiğim mesai arkadaşlarım, yakın dostlarım Dr. Öğr. Üyesi Adife Şeyda YARGIÇ, Dr. Öğr. Üyesi Rahmiye Zerrin YARBAY ŞAHİN, Dr. Öğr. Üyesi Elif YAMAN, Dr. Öğr. Üyesi Nihan KAZAK ÇERÇEVİK ve Araş. Gör. Duygu KURU ve sevgili arkadaşım Derya ULUĞ'a, ayrıca Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kinetik Araştırma Laboratuvarı'ndaki deneylerin yürütülmesinde yardımcı olan yüksek lisans öğrencisi Şahika ÖZEL'e,

Lisans dönemim boyunca bana mesleğimi öğretip bu yolda ilk adımlarımı atmamı sağlayan Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü saygıdeğer hocalarıma,

Ayrıca çalışmalarımızda maddi destek sağlayan Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ve çalışmalarımın başlamasında ve ilerlemesinde laboratuvar imkânlarını sunan ve yüksek lisans dönemimde beni yetiştiren, akademisyenliği bana sevdiren Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kinetik Araştırma Grubu'na ve hocalarına teşekkürü bir borç bilirim.

BEYANNAME

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kılavuzu'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında, tez içindeki tüm verileri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun olarak sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu Üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

11/03/2019

Gamze GÜNDÜZ MERİÇ

ÖZET

Bu çalışmada, metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile kullanılabilir kimyasal ürün olarak hidrojen ve karbonmonoksit eldesi için aktif, seçici, sürdürülebilir, reaksiyon sonucunda kok oluşumuna duyarlı katalizörler geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla monometalik Ni, bimetalik Ni-Co, Ni-Fe ve Ni-Pd yüklü silika mikro küreler sol-jel mikroenkapsülasyon ve sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme sentez yöntemleriyle hazırlanmışlardır. Farklı Ni yüklü mono metalik silika mikro küre katalizörlerin aktivite ve kararlılık sonuçlarına bakılarak toplamda % 5 Ni-M (M:Co, Fe, Pd) olacak şekilde belirlenen katalizörler eşit Ni- M, düşük Ni- yüksek M ve yüksek Ni- düşük M olacak şekilde (1Ni-1M, 1Ni-2M, 2Ni-1M ve 4Ni-1M) sentezlenmişlerdir. Hazırlanan katalizörlerin fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla katalizörlere ICP-OES, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için, çalışılacak uygun reaksiyon sıcaklığı 750°C ve besleme oranı CH₄/CO₂/N₂: 1/1/1 belirlenerek deneyler yapılmıştır. Toplamda kütlece % 5 metal içeren bimetalik mikro küre katalizörler varlığında gerçekleştirilen katalitik aktivite deneylerinde en yüksek (% 88- metan) aktiviteyi ve 0,92 H₂/CO oranını sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemiyle sentezlenen 1Ni-2Pd yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörü göstermiştir. Ni-Pd yüklü bimetalik silika mikro kürelerin yanı sıra Ni-Co yüklü bimetalik silika mikro kürelerin de aktivite testlerinden bu reaksiyon için oldukça aktif oldukları ve kararlılıklarını 3 saat boyunca korudukları tespit edilmiştir. Katalizörlerin reaksiyon sonrası yapısal ve fiziksel değişimlerinin belirlenebilmesi amacıyla SEM, XRD, TGA ve Raman spektroskopisi analizleri gerçekleştirilmiştir. Ni-Fe yüklü silika mikro küre katalizörlerde reaksiyon sonrası kok oluşumu tespit edilmiştir. Ni-Co ve Ni-Pd yüklü mikro kürelerin yapılarında kok oluşumu tespit edilmemiştir. En yüksek aktiviteyi ve H₂/CO oranını sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni-Pd ve Ni-Co yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörler vermiştir. 12 saat uzun ömürlülük aktivite testlerinde de bu katalizörler için kok oluşumu ve aktivite kaybı tespit edilmemiştir.

Anahtar Kelimeler: Metanın Kuru Reformlanması; Nikel; Nikel- Kobalt; Nikel-Demir; Nikel-Paladyum; Mikro Küre Katalizör; Hidrojen Üretimi

ABSTRACT

In this study, it is aimed to develop coke formation sensitive catalysts as a result of active, selective, sustainable, reaction to hydrogen and carbon monoxide as chemical product which can be used with dry reforming of methane reaction. For this purpose, monometallic Ni, bimetallic Ni-Co, Ni-Fe and Ni-Pd silica microspheres were prepared by sol-gel microencapsulation and sol-gel microencapsulation-impregnation synthesis methods. The catalysts determined to be 5% Ni-M (M: Co, Fe, Pd) will be equal Ni-M, low Ni-high M and high Ni-low M (1Ni-1M, 1Ni-2M, 2Ni-1M and 4Ni-1M) based on the activity and stability results of different Ni-based mono metallic silica microsphere catalysts. In order to determine the physical and structural properties of the prepared catalysts, ICP-OES, N₂ adsorption-desorption, XRD and SEM analyzes were performed.

For the dry reforming of methane reaction, the appropriate reaction temperature was determined as 750 °C and the feed rate was determined as CH₄/CO₂/N₂: 1/1/1. The effect of determined optimum conditions on the catalytic activity of catalysts was investigated. In the catalytic activity experiments carried out in the presence of total 5% metal-containing bimetallic microsphere catalysts, 1Ni-2Pd sol-gel microencapsulation-impregnation bimetallic silica microspheric catalyst showed the maximum activity (88 % methane) and maximum H₂/CO ratio (0,92). In addition to the Ni-Pd loaded bimetallic silica microspheres, Ni-Co loaded bimetallic silica microspheres were found to be very active for this reaction from activity tests and were stable for 3 hours. SEM, XRD, TGA and Raman spectroscopy analyzes were performed in order to determine the structural and physical changes of the catalysts after the reaction. Coke formation was observed in the Ni-Fe bimetallic silica microsphere catalysts after the reaction. Coke formation was not detected in the structures of Ni-Co and Ni-Pd bimetallic microspheres. Ni-Pd and Ni-Co bimetallic silica microspheres showed the highest activity, stability and H₂/CO ratio. Coke formation and activity loss were not detected for these catalysts during 12 hours long life activity tests.

Key Words: Dry Reforming of Methane; Nickel; Nickel- Cobalt; Nickel- Iron; Nickel- Palladium; Microsphere Catalyst; Hydrogen Production

4.1.2. Ni-Co, Ni-Fe ve Ni-Pd içerikli bimetalik silika mikro kürelerin karakterizasyon sonuçları	55
4.2. Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonu Aktivite Sonuçları	86
4.2.1. Ni içerikli monometalik silika mikro küre katalizörlerin aktivite deneyleri ve reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçları.....	86
4.2.2. Uzun ömürlülük aktivite deneyleri ve reaksiyon sonrası analiz sonuçları	96
4.2.3. SiC oluşumuna yönelik yapılan çalışmalar ve incelenen katalizörlerin reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçları	101
4.2.4. Ni-Co, Ni- Fe ve Ni-Pd yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki aktivite deneyleri ve reaksiyon sonrası analiz sonuçları.....	107
4.3. Asetik Asit Buharlı Reformlanma Reaksiyonu Aktivite Sonuçları.....	175
4.3.1. 1.25, 2.5, 5 ve Ni yüklü monometalik silika mikro küre katalizörlerin asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu sonrası karakterizasyon çalışmaları	180
5. GENEL SONUÇLAR	187
KAYNAKLAR	194
EKLER.....	204
ÖZGEÇMİŞ.....	

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1. Ni, Ni-Co, Ni-Fe ve Ni-Pd içerikli katalizörler ile literatürde son yıllarda yapılan çalışmalar	19
Çizelge 3.1. Çalışma kapsamında uygulanan asidik sentez prosedürleri.....	30
Çizelge 3.2. Çalışma kapsamında uygulanan bazik sentez prosedürleri.....	30
Çizelge 3.3. Asidik ve bazik prosedür ile sentezlenen mikro kürelerin BET analiz sonuçları.....	33
Çizelge 3.4. Monometalik Ni yüklü silika mikro küre katalizörlerin sembolleri ve sentez yöntemleri	36
Çizelge 3.5. Bimetalik silika mikro küre katalizörlerin sembolleri ve sentez yöntemleri	38
Çizelge 3.6. Ni, Ni-Co, Ni-Fe, Ni-Pd yüklü silika mikro küre katalizörler için yapılan karakterizasyon çalışmaları.....	42
Çizelge 4.1. Ni içerikli monometalik silika mikro küre katalizörlerin fiziksel özellikleri	47
Çizelge 4.2. Ni yüklü monometalik silika mikro küre katalizörlerine ait ICP-OES sonuçları.....	54
Çizelge 4.3. Bimetalik Ni-Co silika mikro küre katalizörlerin fiziksel özellikleri	55
Çizelge 4.4. Bimetalik Ni-Fe silika mikro küre katalizörlerin fiziksel özellikleri.....	56
Çizelge 4.5. Bimetalik Ni-Pd silika mikro küre katalizörlerin fiziksel özellikleri	58
Çizelge 4.6. Ni-Co bimetalik silika mikro küre katalizörlerine ait ICP-OES sonuçları	67
Çizelge 4.7. Ni-Fe bimetalik silika mikro küre katalizörlerine ait ICP-OES sonuçları.	68
Çizelge 4.8. Ni-Pd bimetalik silika mikro küre katalizörlerine ait ICP-OES sonuçları.	68
Çizelge 4.9. Ni yüklü monometalik silika mikro küreler ile farklı reaksiyon şartlarında katalitik aktivite testleri	108
Çizelge 4.10. Ni-M (M:Co, Fe, Pd) yüklü bimetalik silika mikro küreler ile farklı reaksiyon şartlarında katalitik aktivite testleri	109

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 3.1. Mikro küre oluşumunun şematik görüntüsü (Zhang, H., vd., 2010).....	30
Şekil 3.2. Demir içerikli mikro kürelerin SEM görüntüleri	31
Şekil 3.3. Demir içerikli mikro kürelerin geniş açı XRD sonuçları	32
Şekil 3.4. Asidik prosedür ile sentezlenen mikro kürelerin hidrojen peroksitin bozunma reaksiyonundaki aktivite sonuçları (Reaksiyon koşulları; T: 25°C, t: 240 dk., 0,1 g mikro küre varlığında)	34
Şekil 3.5. Bazik prosedür ile sentezlenen mikro kürelerin hidrojen peroksitin bozunma reaksiyonundaki aktivite sonuçları (Reaksiyon koşulları; T: 25°C, t: 240 dk., 0,1 g mikro küre varlığında).....	34
Şekil 3.6. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu deney sistemi şematik görünümü ..	41
Şekil 4.1. Gözenek sınıflandırması.....	47
Şekil 4.2. Farklı Ni yüklü monometalik silika mikro kürelerin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	48
Şekil 4.3. Farklı Ni yüklü monometalik silika mikro kürelerin gözenek boyut dağılımları	49
Şekil 4.4. Adsorpsiyon izotermi sınıflandırılması.....	50
Şekil 4.5. Adsorpsiyon histerezisleri	50
Şekil 4.6. 1.25, 2.5, 5 ve 10 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörün yüksek açı XRD deseni	51
Şekil 4.8. (a) Ni-Co sol-jel mikroenkapsülasyon (çekirdek-çekirdek) yöntemi ile (b) Ni-Co sol-jel mikroenkapsülasyon, emdirme (çekirdek-duvar) yöntemi ile hazırlanmış malzemelerin azot ads.-des. izotermi	59
Şekil 4.9. (a) Ni-Co sol-jel mikroenkapsülasyon (çekirdek-çekirdek) yöntemi ile (b) Ni-Co sol-jel mikroenkapsülasyon, emdirme (çekirdek-duvar) yöntemi ile hazırlanmış malzemelerin gözenek boyut dağılımları	60
Şekil 4.10. (a) Ni-Fe sol-jel mikroenkapsülasyon (çekirdek-çekirdek) yöntemi ile (b) Ni-Fe sol-jel mikroenkapsülasyon, emdirme (çekirdek-duvar) yöntemi ile hazırlanmış malzemelerin azot ads.-des. izotermi	62

- Şekil 4.11.** (a) Ni-Fe sol-jel mikroenkapsülasyon (çekirdek-çekirdek) yöntemi ile (b) Ni- Fe sol-jel mikroenkapsülasyon, emdirme (çekirdek-duvar) yöntemi ile hazırlanmış malzemelerin gözenek boyut dağılımları63
- Şekil 4.12.** (a) Ni-Pd sol-jel mikroenkapsülasyon (çekirdek-çekirdek) yöntemi ile (b) Ni- Pd sol-jel mikroenkapsülasyon, emdirme (çekirdek-duvar) yöntemi ile hazırlanmış malzemelerin azot ads.-des. izotermi64
- Şekil 4.13.** (a) Ni-Pd sol-jel mikroenkapsülasyon (çekirdek-çekirdek) yöntemi ile (b) Ni- Pd sol-jel mikroenkapsülasyon, emdirme (çekirdek-duvar) yöntemi ile hazırlanmış malzemelerin gözenek boyut dağılımları66
- Şekil 4.14.** (a) Ni-Co sol-jel mikroenkapsülasyon (b) Ni-Co Ni sol-jel mikroenkapsülasyon, Co emdirme ile hazırlanan mikro kürelerin XRD grafiği69
- Şekil 4.15.** (a) Ni-Fe sol-jel mikroenkapsülasyon (b) Ni-Fe Ni sol-jel mikroenkapsülasyon, Fe emdirme ile hazırlanan mikro kürelerin XRD grafiği71
- Şekil 4.16.** (a) Ni-Pd sol-jel mikroenkapsülasyon (b) Ni-Pd Ni sol-jel mikroenkapsülasyon, Pd emdirme ile hazırlanan mikro kürelerin XRD grafiği72
- Şekil 4.17.** (a) 1Ni-1Co (b) 1Ni-2Co (c) 2Ni-1Co (d) 4Ni-1Co sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan katalizörlerin SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme).....74
- Şekil 4.18.** (a) 1Ni-1Co (b) 1Ni-2Co (c) 2Ni-1Co (d) 4Ni-1Co sol-jel mikroenkapsülasyon ve emdirme ile hazırlanan katalizörlerin SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme)76
- Şekil 4.19.** (a) 1Ni-1Fe (b) 1Ni-2Fe (c) 2Ni-1Fe (d) 4Ni-1Fe sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan katalizörlerin SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme).....78
- Şekil 4.20.** (a) 1Ni-1Fe (b) 1Ni-2Fe (c) 2Ni-1Fe (d) 4Ni-1Fe sol-jel mikroenkapsülasyon ve emdirme ile hazırlanan katalizörlerin SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme)80

- Şekil 4.21.** (a) 1Ni-1Pd (b) 1Ni-2Pd (c) 2Ni-1Pd (d) 4Ni-1Pd sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan katalizörlerin SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme).....82
- Şekil 4.23.** 750°C’ da indirgenmiş 1.25 ve 2.5 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CH₄ ve CO₂ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/Ar=1/1/1).....87
- Şekil 4.24.** 750°C’ da indirgenmiş 5 ve 10 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CH₄ ve CO₂ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/Ar=1/1/1).....88
- Şekil 4.25.** Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için termodinamik denge eğrisi (CH₄/CO₂/Ar=1/1/1)89
- Şekil 4.26.** 1.25 ve 2.5 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörlerin metana göre H₂ ve CO seçiciliklerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/Ar=1/1/1)90
- Şekil 4.27.** 5 ve 10 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörlerin metana göre H₂ ve CO seçiciliklerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/Ar=1/1/1).....90
- Şekil 4.28.** 1.25- 2.5 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörlerin H₂ ve CO verimlerinin zamana göre değişimi91
- Şekil 4.29.** 5- 10 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörlerin H₂ ve CO verimlerinin zamana göre değişimi92
- Şekil 4.30.** SiC, 1.25 Ni, 2.5 Ni, 5 Ni ve 10 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörlerine ait TGA analizi93
- Şekil 4.31.** Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda denenmiş olan (a) 1.25 Ni (b) 2.5 Ni (c) 5 Ni (d) 10 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörlerinin SEM fotoğrafları.....94
- Şekil 4.32.** Kırıldıktan sonra çekilen silika mikro kürelerin SEM görüntüsü.....95
- Şekil 4.33.** Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda denenilen 1.25, 2.5, 5 ve 10 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörlerinin XRD analizi96

Şekil 4.34. 5 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörün uzun ömürlülük aktivite deney sonucu (Reaksiyon koşulları: T: 750°C, 0.1 g katalizör, CH ₄ /CO ₂ /Ar: 1/1/1)	97
Şekil 4.35. 5 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizör için metana göre CO ve H ₂ seçicilik değerleri	98
Şekil 4.36. 5 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizör için CO ve H ₂ verim değerleri	99
Şekil 4.37. 5 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörün 18 saat sonundaki TGA-DTA analizi	100
Şekil 4.39. Katalizörlerin aynı koşullardaki CH ₄ ve CO ₂ dönüşümleri (Reaksiyon koşulları: T: 750°C, 0,1 g katalizör; CO ₂ /CH ₄ /Ar=1/1/1)	101
Şekil 4.40. (a) Boş silika mikro küre (b) 5 Ni silika mikro küre (c) 5 Ni MCM-41 (d) SiC toz numunelerine ait reaksiyon sonrası SEM görüntüleri	103
Şekil 4.41. (a) Boş silika mikro küre (b) 5 Ni silika mikro küre (c) 5 Ni MCM-41 katalizörlerinin reaksiyon sonrası Raman spektroskopisi analizleri	104
Şekil 4.42. (a) Boş silika mikro küre (b) 5 Ni silika mikro küre (c) 5 Ni MCM-41 katalizörlerinin reaksiyon sonrası TGA analizleri	105
Şekil 4.43. Reaksiyon öncesi katalizörlerin XRD analiz sonuçları (1200°C’de 16 saat azot geçirilmiş) (a) Boş silika mikro küre (b) 5 Ni silika mikro küre (c) 5 Ni MCM-41 (*= β - SiC)	106
Şekil 4.44. Reaksiyon sonrası katalizörlerin XRD analiz sonuçları (1200°C’de 16 saat azot geçirilmiş) (a) Boş silika mikro küre (b) % 5 Ni silika mikro küre (c) % 5 Ni MCM-41 (*= β - SiC)	106
Şekil 4.45. 750°C’ da indirgenmiş sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen Ni-Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CH ₄ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO ₂ /CH ₄ /N ₂ =1/1/1).....	112
Şekil 4.46. 750°C’ da indirgenmiş sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen Ni-Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CO ₂ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO ₂ /CH ₄ /N ₂ =1/1/1).....	113

- Şekil 4.47.** Ni-Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin H_2/CO oranları (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; t: 3 saat, $CO_2/CH_4/N_2=1/1/1$) (Sol-jel mikroenkapsülasyon) 114
- Şekil 4.48.** Ni-Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin H_2 ve CO verimlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; $CO_2/CH_4/N_2=1/1/1$) (Sol-jel mikroenkapsülasyon) 114
- Şekil 4.49.** 750°C’ da indirgenmiş sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CH_4 dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; $CO_2/CH_4/N_2=1/1/1$)..... 116
- Şekil 4.50.** 750°C’ da indirgenmiş sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CO_2 dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; $CO_2/CH_4/N_2=1/1/1$)..... 117
- Şekil 4.51.** Ni-Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin H_2/CO oranları (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; t: 3 saat, $CO_2/CH_4/N_2=1/1/1$) (Sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme)..... 118
- Şekil 4.52.** Ni-Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin H_2 ve CO verimlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; $CO_2/CH_4/N_2=1/1/1$) (Sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme)..... 118
- Şekil 4.53.** (a) 4Ni-1Co (b) 1Ni-1Co sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme)..... 120
- Şekil 4.54.** (a) 4Ni-1Co (b) 1Ni-1Co sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM görüntüsü (10.00 KX büyütme)..... 121
- Şekil 4.55.** Ni-Co sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası XRD grafiği (a) 1-1 Ni-Co (b) 1-2 Ni-Co (c) 2-1 Ni-Co (d) 4-1 Ni-Co 122
- Şekil 4.56.** Ni-Co sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası TGA analizi..... 123
- Şekil 4.57.** Ni-Co sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası Raman spektroskopisi analizi (a) 1-1 Ni-Co (b) 1-2 Ni-Co (c) 2-1 Ni-Co (d) 4-1 Ni-Co 124

- Şekil 4.58.** (a) 4Ni-1Co (b) 1Ni-1Co sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM görüntüsü (10.00 KX büyütme)..... 125
- Şekil 4.59.** (a) 4Ni-1Co (b) 1Ni-1Co sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile hazırlanan katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM görüntüsü (10.00 KX büyütme)..... 126
- Şekil 4.60.** Ni-Co sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası XRD grafiği (a) 1-1 Ni-Co (b) 1-2 Ni-Co (c) 2-1 Ni-Co (d) 4-1 Ni-Co..... 127
- Şekil 4.61.** Ni-Co sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası TGA analizi 128
- Şekil 4.62.** Ni-Co sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası raman spektroskopisi analizi (a) 1-1 Ni-Co (b) 1-2 Ni-Co (c) 2-1 Ni-Co (d) 4-1 Ni-Co 129
- Şekil 4.63.** 4Ni-1Co (sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme) yüklü bimetalik mikro küre katalizörün uzun ömürlülük aktivite deney sonucu (Reaksiyon koşulları: T: 750°C, 0.1 g katalizör, CH₄/CO₂/N₂: 1/1/1)..... 130
- Şekil 4.64.** 4Ni-1Co yüklü bimetalik mikro küre katalizör için CO ve H₂ verim değerleri..... 131
- Şekil 4.66.** 750°C’ da indirgenmiş sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen Ni-Fe yüklü bimetalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CH₄ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1)..... 134
- Şekil 4.67.** 750°C’ da indirgenmiş sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen Ni-Fe yüklü bimetalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CO₂ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1)..... 134
- Şekil 4.68.** Ni-Fe yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin H₂/CO oranları (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; t: 3 saat, CO₂/CH₄/N₂=1/1/1) (Sol-jel mikroenkapsülasyon) 135
- Şekil 4.69.** Ni-Fe yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin H₂ ve CO verimlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1) (Sol-jel mikroenkapsülasyon) 136

- Şekil 4.70.** 750°C’ da indirgenmiş sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Fe yüklü bimetalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CH₄ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1)..... 136
- Şekil 4.71.** 750°C’ da indirgenmiş sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Fe yüklü bimetalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CO₂ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1)..... 137
- Şekil 4.72.** Ni-Fe yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin H₂/CO oranları (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; t: 3 saat, CO₂/CH₄/N₂=1/1/1) (Sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme)..... 138
- Şekil 4.73.** Ni-Fe yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin H₂ ve CO verimlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1) (Sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme)..... 139
- Şekil 4.74.** (a) 4Ni-1Fe (b) 1Ni-2Fe sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme)..... 140
- Şekil 4.75.** (a) 4Ni-1Fe (b) 1Ni-2Fe sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM görüntüsü (10.00 KX büyütme)..... 141
- Şekil 4.76.** Ni-Fe sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası XRD grafiği (a) 1-1 Ni-Fe (b) 1-2 Ni-Fe (c) 2-1 Ni-Fe (d) 4-1 Ni-Fe. 142
- Şekil 4.77.** Ni-Fe sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası TGA analizi..... 143
- Şekil 4.78.** Ni-Fe sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası Raman spektroskopisi analizi (a) 1-1 Ni-Fe (b) 1-2 Ni-Fe (c) 2-1 Ni-Fe (d) 4-1 Ni-Fe..... 144
- Şekil 4.80.** (a) 4Ni-1Fe (b) 1Ni-2Fe sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile hazırlanan katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM görüntüsü (10.00 KX büyütme)..... 145
- Şekil 4.81.** Ni-Fe sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası XRD grafiği (a) 1-1 Ni-Fe (b) 1-2 Ni-Fe (c) 2-1 Ni-Fe (d) 4-1 Ni-Fe 148

- Şekil 4.82.** Ni-Fe sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası TGA analizi 149
- Şekil 4.83.** Ni-Fe sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası Raman spektroskopisi analizi (a) 1-1 Ni-Fe (b) 1-2 Ni-Fe (c) 2-1 Ni-Fe (d) 4-1 Ni-Fe 150
- Şekil 4.84.** 4Ni-1Fe (sol-jel mikroenkapsülasyon) yüklü bimetalik mikro küre katalizörün uzun ömürlülük aktivite deney sonucu (Reaksiyon koşulları: T: 750°C, 0.1 g katalizör, CH₄/CO₂/N₂: 1/1/1)..... 151
- Şekil 4.85.** 4Ni-1Fe yüklü bimetalik mikro küre katalizör için CO ve H₂ verim değerleri 152
- Şekil 4.86.** 4Ni-1Fe sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan katalizörün uzun ömürlülük testi sonrası SEM görüntüsü (10.00 KX büyütme) 152
- Şekil 4.87.** 750°C’ da indirgenmiş sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen Ni-Pd yüklü bimetalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CH₄ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1)..... 155
- Şekil 4.88.** 750°C’ da indirgenmiş sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen Ni-Pd yüklü bimetalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CO₂ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1)..... 156
- Şekil 4.89.** Ni-Pd yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin H₂/CO oranları (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; t: 3 saat; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1) (Sol-jel mikroenkapsülasyon) 157
- Şekil 4.90.** Ni-Pd yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin H₂ ve CO verimlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1) (Sol-jel mikroenkapsülasyon) 157
- Şekil 4.91.** 750°C’ da indirgenmiş sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Pd yüklü bimetalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CH₄ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1)..... 158

- Şekil 4.92.** 750°C’ da indirgenmiş sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen Ni-Pd yüklü bimetalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CO₂ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1)..... 159
- Şekil 4.93.** Ni-Pd yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin H₂/CO oranları (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; t: 3 saat; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1) (Sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme)..... 160
- Şekil 4.94.** Ni-Pd yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin H₂ ve CO verimlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1) (Sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme)..... 160
- Şekil 4.95.** (a) 1Ni-2Pd (b) 4Ni-1Pd sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme)..... 161
- Şekil 4.96.** (a) 1Ni-2Pd (b) 4Ni-1Pd sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM görüntüsü (10.00 KX büyütme)..... 162
- Şekil 4.97.** Ni-Pd sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası XRD grafiği (a) 1-1 Ni-Pd (b) 1-2 Ni-Pd (c) 2-1 Ni-Pd (d) 4-1 Ni-Pd 164
- Şekil 4.98.** Ni-Pd sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası TGA analizi..... 165
- Şekil 4.99.** Ni-Pd sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası Raman spektroskopisi analizi (a) 1-1 Ni-Pd (b) 1-2 Ni-Pd (c) 2-1 Ni-Pd (d) 4-1 Ni-Pd 166
- Şekil 4.100.** (a) 1Ni-2Pd (b) 4Ni-1Pd sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme ile hazırlanan katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme)..... 167
- Şekil 4.102.** Ni-Pd sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası XRD grafiği (a) 1-1 Ni-Pd (b) 1-2 Ni-Pd (c) 2-1 Ni-Pd (d) 4-1 Ni-Pd 169
- Şekil 4.103.** Ni-Pd sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası TGA analizi 170

- Şekil 4.104.** Ni-Pd sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası Raman spektroskopisi analizi (a) 1-1 Ni-Pd (b) 1-2 Ni-Pd (c) 2-1 Ni-Pd (d) 4-1 Ni-Pd 171
- Şekil 4.105.** 1Ni-2Pd (sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme) yüklü bimetalik mikro küre katalizörün uzun ömürlülük aktivite deney sonucu (Reaksiyon koşulları: T: 750°C, 0,1 g katalizör, CH₄/CO₂/N₂: 1/1/1) 172
- Şekil 4.106.** 1Ni-2Pd yüklü bimetalik mikro küre katalizör için CO ve H₂ verim değerleri..... 173
- Şekil 4.107.** 1Ni-2Pd sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme ile hazırlanan katalizörün uzun ömürlülük testi sonrası SEM görüntüsü (10.00 KX büyütme)..... 173
- Şekil 4.108.** Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu sonrası AA dönüşümü (T: 750°C, besleme oranı, AA/H₂O: 1/2.5, toplam hacimsel akış hızı: 82,5 ml/min, katalizör miktarı: 0,1 g) 176
- Şekil 4.109.** Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu sonrası ürün seçicilikleri (a) 1.25 Ni (b) 2.5 Ni (c) 5 Ni (d) 10 Ni (T: 750°C, besleme oranı, AA/H₂O: 1/2.5, toplam hacimsel akış hızı: 82.5ml/min, katalizör miktarı: 0,1 g) 177
- Şekil 4.110.** Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu sonrası ürün mol yüzdeleri (T: 750°C, besleme oranı, AA/H₂O: 1/2.5, toplam hacimsel akış hızı: 82.5ml/min, katalizör miktarı: 0,1 g, t: 180 dk.) 179
- Şekil 4.111.** Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu sonunda katalizörlerin XRD grafiği 180
- Şekil 4.112.** Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu sonunda katalizörlerin SEM görüntüsü (a) 1.25 Ni (b) 2.5 Ni (c) 5 Ni (d) 10 Ni (40.00 KX büyütme) . 181
- Şekil 4.113.** 1.25 Ni, 2.5 Ni, 5 Ni ve 10 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörlerine ait asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu sonucu TGA analizi 184
- Şekil 4.114.** 1.25 Ni, 2.5 Ni, 5 Ni ve 10 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörlerine ait asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu sonucu Raman spektroskopisi analizi 185

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

kj	: Kilojoule
°C	: Santigrat derece
Å	: Angstrom
g	: Gram
dk	: Dakika
t	: Zaman
ml	: Mililitre
rpm	: Karıştırma hızı
dk	: Dakika
nm	: Nanometre
m ²	: Metrekare
cm ³	: Santimetreküp

Kısaltmalar

SiC	: Silisyum Karbür
CTAB	: Setiltrimetil amonyum bromür
BET	: Brauner Emmett Teller
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
DRM	: Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonu
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
TEOS	: Tetraetil orto silikat
TGA	: Termogravimetrik Analiz

1. GİRİŞ

Metanın kuru reformlanma reaksiyonu ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$), reaksiyon sonucu oluşan sentez gazındaki H_2/CO oranının 1'e yakın olması (Zhang, J., vd., 2007; San-Jose-Alonso, D., vd., 2009; Rahemi, N., vd., 2013), CO_2 içeriğinin yüksek olduğu doğal gaz kaynaklarının kullanımına olanak sağlaması (Xu, J., vd., 2009), pahalı ve karmaşık gaz ayırma prosesini önlemesi, biyogaz kullanımı için farklı bir yol sağlaması ayrıca biyokütle'nin anaerobik parçalanmasından oluşan % 40-70 metan ve % 30-60 karbon dioksit içerikli yenilenebilir kaynaklara olanak sağlaması (Aldashukurova, G., vd., 2011) ve sera gazı etkisine sebep olan CO_2 ve CH_4 gazlarının tüketimine katkı sağlaması açısından son yıllarda araştırılmasına halen devam edilen bir reaksiyon türüdür (Zhu, J., vd., 2011). Ancak, metanın kuru reformlanma reaksiyonu sırasında metanın parçalanması, "Boudouard" reaksiyonu, ters su gazı reaksiyonu gibi ürün dağılımını olumsuz etkileyecek yan reaksiyonlar da oluşabilmektedir (Arbağ, H., vd., 2010; Yaşyerli, S., vd., 2011; Arbağ, H., vd., 2013). Metanın kuru reformlanma reaksiyonu sırasında metanın parçalanması ile oluşan kok, türüne bağlı olarak, katalitik aktiviteyi düşürebilmekte ve reaktörün tıkanmasına yol açabilmektedir. Ters su gazı reaksiyonu ise ürün dağılımını etkileyerek H_2 derişimini düşürmektedir (Hou, Z., vd., 2006). Literatürde yapılan çalışmalar metanın kuru reformlanma reaksiyonu için 8, 9 ve 10. grupta özellikle de Rh, Ru, Pt ve Pd metallerinin çok daha aktif olduğunu göstermiştir (Djinovic, P., vd., 2012). Ancak bu metallerin oldukça pahalı ve kullanılabilirliklerinin sınırlı olması endüstriyel ölçekli proseslerde kullanımlarını sınırlandırmaktadır (Djinovic, P., vd., 2012). Diğer taraftan Ni, Co ve Fe gibi metallerin bu reaksiyon için aktivite verdikleri, ucuz ve uygun oldukları görülmüştür (Zumreoglu-Karan, B., vd., 2012). Bu da araştırmacıların metanın kuru reformlanma reaksiyonu için bu metaller üzerine yoğunlaşmalarını sağlamıştır. Ancak Co ve Ni içerikli katalizörlerin ana sorunu reaksiyon ilerledikçe kok oluşumuna bağlı olarak aktivitelerini kaybetmeleridir (He, J., vd., 2006). Kok oluşumu, Eş. 1.1 ve Eş. 1.2' de verilen reaksiyonlar sonucunda meydana gelmektedir ve bu reaksiyonlar sonucu oluşan karbon katalizörün aktif bölgelerini kaplayarak, katalizör deaktivasyonuna sebep olmaktadır (Nalawade, P., vd., 2009).





Karbon oluşumunu önlemek için katalizörün destek malzemesinin özellikleri (Tonelli, D., vd., 2013; Li, F., vd., 2006; Fan, G., vd., 2014) metal bileşimi (Takehira, K., vd., 2004; Bhattacharyya, A., vd., 1998) katalizör hazırlama metodu (Long, H., vd., 2013) vb. birçok değişken araştırmacılar tarafından incelenmektedir. Co ve Ni içeren katalizörlerde reaksiyon koşulları altında metalin oksidasyonundan dolayı katalizör deaktivasyonu olduğu söylenebilmektedir (Benitez-Guerrero, M., vd., 2014; Renuka, N., vd., 2012). Ruckenstein'a (2015) göre, yüksek Co (kütlece % 12-20) yüklemelerinde kok oluşumundan kaynaklı deaktivasyon olduğu, düşük Co (kütlece % 2) yüklemelerinde ise deaktivasyonun kobaltın oksidasyonundan kaynaklı olduğu gözlemlenmiştir. Kobalt, nikel gibi metallerin oksidasyonunu engellemek üzere (i) katalizördeki Co, Ni bileşiminin optimizasyonu (Zamorategui, A., vd., 2012), (ii) az miktarlarda Ru, Pt, Pd gibi soy metallerin eklenmesi (Feng, J-T., vd., 2009), (iii) Ni- Co bimetalik katalizörlerin kullanımı gibi iki metal arasında sinerji oluşumunu sağlayan (Guil-Lopez, R., vd., 2011) farklı yaklaşımlar geliştirilmiştir.

Belirtildiği gibi Ni vb. bazı katalizörler ucuz oldukları için endüstriyel uygulamalarda tercih sebebidir. Ancak kok oluşumuna karşı dirençli olmamaları reformlanma reaksiyonlarında verimlerini düşürmektedir. Ni vb. içerikli katalizörlerin katalitik seçiciliğini ve reaksiyondaki kararlılığını bu metallerin yüklenme prosedürü, kullanılan destek materyali, katalizörün sentezlenme prosedürü ve deneysel koşullar gibi pek çok parametre etkilemektedir. Bu sebeple Ni vb. içerikli katalizörlerin geliştirilmesine yönelik çalışmaların artarak devam ettiği görülmüştür. Tüm bu araştırmaların ışığında literatürde reformlanma reaksiyonları ile ilgili Ni, Co, Fe ve soy metal (Pd) içerikli katalizörler üzerine yapılmış çalışmalar belirlenmiştir.

Son yıllarda nano boyuttaki malzemelerden ileri ve kullanıldıkları reaksiyonlara göre aktiviteleri yüksek nanogözenekli katalizörler olarak faydalanılmaktadır. Katalizör olarak kullanılacak malzemenin en önemli özelliklerinden biri, yüksek yüzey alanı ve ürün seçiciliğini sağlayan gözenek yapısına sahip olmasıdır. Nanogözenekli malzemeler, IUPAC tarafından mikrogözenekli (< 2 nm), mezogözenekli (2-50 nm) ve makrogözenekli (> 50 nm) şeklinde sınıflandırılmıştır. Çalışma kapsamında metanın kuru reformlanma reaksiyonu için mezogözenekli boyutta mono metalik Ni ve bimetalik Ni-Co, Ni-Fe ve Ni-Pd içeren silika mikro küre katalizörler sol-jel

mikroenkapsülasyon yöntemi ile hazırlanarak katalitik aktivite deneyleri yürütülmüştür. Mikroenkapsülasyon yöntemi, özellikleri bilinen bir maddenin mikro küre içine entegre edilmesine bağlı olarak yeni fonksiyonel maddelerin sentezine olanak sağlamaktadır (Ciriminna, R., vd., 2011). Son yıllarda mezogözenekli mikro kürelerin başlıca uygulama alanları arasında katalizör sentezi de olduğu görülmüştür. Katalizör uygulamalarında mikroküreler aktif madde için taşıyıcı görevi görmektedir. Aktif maddenin mikroküre içindeki pozisyonu uygulanan sentez yöntemine göre değişmektedir. Mezogözenekli silika küreler izole bir ortamda yer alan emülsiyon damlacıkları ile meydana gelmektedir. Söz konusu damlacıklar silikayı oluşturan ve ardışık olarak gerçekleşen hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonları için bir mikroreaktör görevi görmektedir. Emülsiyonlar birbiriyle karışmayan su/yağ veya yağ/su fazlarından oluşmaktadır. Mezogözenekli silika mikrokürelerin oluşumunda suda çözünen silika kaynağı su fazında yer alırken aktif faz sudaki ve yağdaki çözünürlüğüne bağlı olarak herhangi bir fazda yer alabilmektedir (Majewski, A.J., vd., 2013; Pal, R., vd., 2009; Bean, K., vd., 2012; Mohamed, F., vd., 2008).

Çalışma kapsamında sentezlenen farklı Ni yüklü mono metalik mikro küre katalizörlerin aktivite ve kararlılık sonuçlarına göre belirlenen metal yükleme oranında hazırlanan katalizörlerin fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla, ICP-OES (indüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi), XRD (X-ışını kırınım difraktometresi), N₂ adsorpsiyon analizi (yüzey alanı, gözenek boyutu, gözenek boyut dağılımı, gözenek hacmi), SEM (taramalı elektron mikroskobu), TGA (termogravimetrik analiz) ve Raman spektroskopisi analizleri yapılmıştır. Toplamda % 5 Ni-M (M:Co, Fe, Pd) olacak şekilde belirlenen katalizörler eşit Ni- M, düşük Ni-yüksek M ve yüksek Ni- düşük M olacak şekilde (1Ni-1M, 1Ni-2M, 2Ni-1M ve 4Ni-1M) sentezlenmişlerdir. Sırasıyla Ni-M sol-jel mikroenkapsülasyon ve Ni sol-jel mikroenkapsülasyon- M emdirme yöntemleri sentez prosedürü olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada Ni-Co, Ni-Fe ve Ni-Pd bimetallik mikro küre katalizörler için belirlenen optimum reaksiyon sıcaklığı ve besleme molar oranında metanın kuru reformlanma reaksiyonunda deneyler gerçekleştirilmiş ve en iyi aktivite sonucunu ve en düşük karbon oluşumunu veren metal-metal kombinasyonu ve oranı belirlenerek reaksiyon sonuçları ve karakterizasyon sonuçları ayrıntıları ile sunulmuştur.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Tez kapsamında yapılan literatür araştırması üç temel başlık altında düzenlenmiştir. İlk bölümde katalizör olarak kullanımına karar verilen mikro küreler ile ilgili literatürde yapılmış çalışmalar, ikinci bölümde metanın kuru reformlanma reaksiyonu ve bu reaksiyon için kullanılan katalizörler ve bu konuda yapılmış reaksiyon çalışmaları ve üçüncü bölümde ise mikro küre katalizör sentezinde metal çifti olarak literatür araştırmaları ışığında belirlenen Ni-Co, Ni-Fe ve Ni-Pd bimetallik katalizörleri ile ilgili yapılmış çalışmalar alt başlıklar halinde özetlenmiştir.

2.1. Mikro Küre Sentezi ile İlgili Yapılmış Çalışmalar

Mikro küreler ile ilgili ilk araştırmalar gözenekli silika mikro kürelerin katalizör, kromatografi, sensör, kontrollü ilaç salımı, enerji verimliliği vb. birçok alanda potansiyel bir kullanıma sahip olduklarını göstermiştir. Çalışmalarda katalizör olarak genellikle farklı metal kombinasyonları içeren silika mikro kürelerin sentezlendiği görülmüştür. Katalizörün etkin maddesinin yapı içine hapsedilmesi ve böylelikle yapıdan ayrılmasının engellenmesi, sentez koşullarının modifikasyonu sonucunda istenen gözenek çapının elde edilerek deaktivasyonun önüne geçilebilmesi mikro kürelerin katalizör olarak tercih edilmesinde en önemli nedenlerdir. Yapılan literatür taraması sonucunda mikrokürelerin katalizör olarak kullanımlarının son yıllarda önem kazandığı ve mezogözenekli mikro kürelerin başlıca uygulama alanları arasında katalizör sentezinin yanı sıra kontrollü ilaç salınımı ve su arıtım işlemlerinin de yer aldığı görülmüştür.

Su arıtımında mikroküre katalizörlerin kullanımına ilişkin bir çalışma Wang ve ark. (2015) tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada manyetik mezogözenekli mikrokürelerin sentezi destek maddesi olarak poliüretan ve aktif madde olarak Fe_3O_4 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen mikroküreler atık sudan civa arıtımında kullanılmıştır. Sonuçlar kullanılan mikroküreler ile % 99.1 civa adsorpsiyon verimine ulaşıldığını göstermiştir. Adsorpsiyon sonrası % 0.1 HNO_3 çözeltisi kullanılarak yeniden elde edilen mikroküreler ardışık 10 işlem boyunca başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Wang, F.H., vd., 2015)

Fe_3O_4 yüklene SiO_2 mikroküreler ile yapılan diğer bir çalışmada mikrokürelerin lizozim bağlama kapasiteleri incelenmiştir. Sentezlenen mikrokürelerin

yüzey modifikasyonları poliakrilik asit ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar yüzey modifikasyonu sonucunda lizozim bağlanma kapasitesinin önemli ölçüde arttığını göstermiştir (Shao, D., vd., 2009).

Demir bileşiklerinin yanısıra farklı metal içeriklerinin kullanıldığı mikro kürelerin sentezi ile ilgili çalışmalar da mevcuttur. Bu çalışmalardan birinde NiCl_2 içeren mikrokürenin termal dayanımı poliüre mikroküreler ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar inorganik metal tuzunun eklenmesiyle mikrokürenin termal dayanımının arttığını göstermiştir. NiCl_2 içeren poliüre mikroküreler 110°C 'de etanol, toluen ve su ile 5 saat süresince karıştırılmıştır. Uygulanan işlemler sonucunda mikroküre içinden NiCl_2 kaybının olmadığı bulunmuştur (Ji, H. B., vd., 2005).

Mikrokürelerin farklı amaçlar için kullanıldığı bir başka çalışmada di amonyum hidrojen fosfatın poliüretan içinde mikroenkapsülasyonu gerçekleştirilmiştir. Mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen mikroküreler ile kaplanan pamuklu kumaşlara uygulanan TG/DTA analizi mikrokürelerin alev geciktirici özelliğini ortaya koymak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar mikrokürelerin alev geciktirici olarak kullanımda önemli bir potansiyele sahip olduklarını göstermiştir (Giraud, S., vd., 2002).

Mikrokürelerin katalizör olarak kullanımları son yıllarda önem kazanmıştır. Ji ve ark. (2010) tarafından yapılan çalışmada bakır (Cu) içeren $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ mikroküreler iki aşamalı bir sentez yöntemi ile elde edilmiştir. İlk etapta $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ mikroküreler sentezlenmiş sonrasında Cu, impregnasyon ile mikroküre yapısına eklenmiştir. Sentezlenen mikrokürelerin aktivitesi düşük derişimli formaldehitden H_2 eldesinde test edilmiştir. Sonuçlar oda sıcaklığında yüksek verimle H_2 elde edildiğini göstermiştir. Reaksiyon ortamından alınan katalizörler ile gerçekleştirilen tekrarlı reaksiyonlarda katalizörün aktivitesini kaybetmeden aynı deneysel koşullarda 8 kez kullanılabildiği görülmüştür (Ji, J., vd., 2010).

Degirmenci ve ark. (2013) tarafından yapılan bir diğer çalışmada aktif madde olarak kullanılan silikotungstik asit (STA) içeren silika mikro kürelerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin aktivitesi ve yeniden kullanımı sıvı fazda gerçekleştirilen etil asetat reaksiyonu ile test edilmiştir. Sonuçlar etanol gibi polar bir çözücü varlığında bile aktif maddenin reaksiyon çözeltisi içine göç etmediğini ve aktivitenin tekrarlı kullanımlarda korunduğunu göstermiştir (Degirmenci, L., vd., 2013).

Bazı durumlarda aktif madde sentezlenen mikrokürenin dışında yer almaktadır. Bu konuyla ilgili Majewski ve ark.(2013) tarafından yapılan bir çalışmada Ni-silika mikroküreler biriktirme-çöktürme metoduyla sentezlenmiştir. Sentez yöntemi öncelikle silika mikrokürenin sentezini, sonrasında metal tuzunun mikroküre yüzeyinde çöktürülmesini içermektedir. Sentezlenen katalizörlerin aktiviteleri metanın buhar reformlanma reaksiyonunda test edilmiştir. % 11 nikel yüklemesi ile sentezlenen mikrokürelerde 750°C’de % 85 aktivite elde edilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin koklaşmaya karşı direnç gösterdikleri ve ilk 4 saatin sonunda metan dönüşümünün değişmeden kaldığı elde edilen sonuçlar arasındadır (Majewski, A. J., vd., 2013).

Zhang ve ark. (2015) tarafından yapılan bir başka çalışmada, Fe_3O_4 ve silika içeren çoklu katmanlı mikro küreler Pd nanoparçacıklar ve ZIF-8 ile desteklenmiştir. Sentezler geleneksel Stöber metodu ile magnetik çekirdek üzerine silika düzlemini ve silika yüzeyine Pd nanoparçacıklarının immobilizasyonunu ve bunun üzerine de ZIF-8 düzleminin eklenmesini içermektedir. Silika duvar ve gözenekli ZIF-8 duvar arasına Pd nanoparçacıkları girmiştir. İkiz duvarlı çekirdek yapıları mikro küreler süper paramanyetik davranış göstermektedirler. Bu yolla sentezlenen mikro kürelerin heterojen katalizör ve adsorpsiyon alanlarında potansiyel bir kullanım alanına sahip oldukları belirtilmiştir (Zhang, T., vd., 2015).

Farklı bir kullanım alanı olarak , Tao ve ark. (2014) tarafından Mn_2O_3 mikro küreleri hazırlanmış ve ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanımı hedeflenmiştir. Adsorbent konsantrasyonu, iyon konsantrasyonu ve karışma hızının adsorpsiyona etkileri incelenmiştir. Sentezlenen mikro kürelerin gözenekli yapısının ağır metal iyonlarını uzaklaştırmada etkili olduğu belirlenmiştir (Tao, P., vd., 2014).

He ve ark. (2014) tarafından yapılan bir diğer çalışmada, silika kaynağı olarak sodyum silikat kullanılarak gerçekleştirilen sol- jel sentezinde n-oktadekan faz değişim materyali olarak geliştirilmeye çalışılmıştır. Silika mikro küreler içerisinde n-oktadekanın iyi bir kristalliniteye sahip olduğu belirlenmiştir. Kalın duvarlı silika yapı içerisine n-oktadekanın enkapsülasyonu ile malzemenin termal kararlılığının önemli ölçüde arttığı görülmüştür. Sodyum silikatın düşük maliyetinden dolayı endüstriyel olarak bu tekniğin kullanışlı olduğu belirtilmiştir (He, F., vd., 2014).

Michel ve ark. (2015) oda sıcaklığında lantanyum nitrat ve formik asit reaksiyonu ile nano yapıdaki lantanyum format mikro kürelerini hazırlamışlardır. Pektin

çözeltisi eklenerek kalsinasyon sırasında mikro kürenin şeklinin korunması sağlanmıştır. Sentez esnasında kristal fazlar oluşmuştur ancak tek faz hegzagonal La_2O_3 650°C ' de belirlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının yüzey morfolojisine etkisi ve çözeltide lantanyum nitrat miktarının etkisi incelenmiştir. Kalın filmler üzerinde gaz sensör karakterizasyonlarına bakılmıştır ve lantanyum içerikli mikro kürelerin sensör olarak kullanılabilecekleri görülmüştür (Michel, C. R., vd., 2015).

N-oktadekan ve kalsiyum karbonat bazlı yeni bir faz değişim materyali olan mikro kapsüller Yu ve ark. (2014) tarafından sentezlenmiştir. Termal kararlılığı sağlamak adına yapılan sentezler sonucunda ilk olarak SEM görüntülerinden mikro kapsüllerin morfolojilerinin ve mikro yapılarının korunduğu belirlenmiştir. N-oktadekanın mikroenkapsülasyonu sonucunda iyi bir faz değişim performansına ve yüksek termal depolama kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Kalsiyum karbonatın ucuz olması ve kolay elde edilmesinden dolayı bu sentez tekniğinin endüstriyel açıdan da kullanışlı olduğu yazarlar tarafından ifade edilmiştir (Yu, S., vd., 2014).

Wang ve ark. (2015) tarafından CuO - NiO mikro küreleri iki aşamalı hidrotermal sentez metoduyla gaz sensörü olarak kullanılmak üzere hazırlanmıştır. Kristal yapısı ve morfolojisi XRD ve SEM analizleriyle belirlenen CuO - NiO mikro kürelerinin gaz sensörü olarak kullanımları araştırılmıştır. Sonuçlar mikro kürelerin H_2S gazını algılamada iyi bir performansa sahip olduklarını göstermiştir (Wang, Y., vd., 2015).

Değerli metal nano parçacıkların silika mikro küreler üzerine immobilizasyonu ile katalizör sentezi Wang ve ark. (2010) tarafından incelenmiştir. 350 nm boyutundaki mikro küreler Stöber metodu ile sentezlenmiştir. 5.1 nm Pd, 6.1 nm Au ve 5.7 nm Ag nano parçacıklarının polimer bazlı silika mikro küreye immobilize olabileceği karakterizasyon analizleriyle belirlenmiştir. Söz konusu katalizörlerin aktivite testi sinnamil alkolün su içerisinde hidrojenasyonu ile 300 K ' de gerçekleştirilmiştir. Pd katalizörü ile sentezlenen mikro küre için yapılan tekrarlı deneylerde aktivite kaybının olmadığı görülmüştür (Wang, S., vd., 2010).

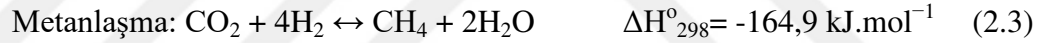
Yapılan araştırmalar neticesinde mikro kürelerin katalizör olarak kullanımlarının yanı sıra kontrollü ilaç salımı, metal giderimi için adsorpsiyon ajanı, sensör v.b. birçok alanda geniş kullanıma sahip oldukları görülmüştür.

2.2. Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonu ve Kullanılan Katalizörler

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda, küresel ısınmaya neden olan sera gazları (CH_4 ve CO_2) kullanılarak, H_2 ve CO elde edilebilmektedir. Bu reaksiyon sonucunda elde edilen sentez gazındaki H_2/CO oranı yaklaşık 1/1' dir. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda elde edilen gazlar “Fischer-Tropsch” sentezinde hammadde olarak değerlendirilmektedir (Ma, Q., vd., 2013). Metanın kuru reformlanması endotermik yürüyen bir reaksiyondur ve aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir (Eş. 2.1) (Arbag, H., vd., 2010; Yasyerli, S., vd., 2011; Arbag, H., vd., 2013; Hou, Z., vd., 2006).



Reaksiyon sonrasında ürün olarak elde edilen H_2 , CO_2 ile reaksiyona girerek aşağıda yer alan reaksiyonlar uyarınca yan ürün oluşumuna neden olmaktadır (Eş. 2.2 ve Eş. 2.3). Bu yan reaksiyonlar, reaksiyon sonucunda elde edilen H_2 derişimini dolayısıyla da H_2/CO oranını etkilemektedirler:



Ayrıca yan reaksiyonlarla oluşan su, metan ile aşağıdaki reaksiyon uyarınca karbonmonoksit ve hidrojen oluşumunu sağlamaktadır (Eş. 2.4):



Metanın kuru reformlanma reaksiyonunun önemli bir dezavantajı elementel karbon oluşumudur. Karbon birikimi katalizörün aktivitesini düşürmektedir. Elementel karbon, CH_4 parçalanması (methane cracking) (Eş. 2.5) ve/veya CO 'in elementel karbon ve karbondioksit dönüşüm (CO disproportionation-Boudouard) (Eş. 2.6) reaksiyonlarıyla oluşabilmektedir (Arbag, H., vd., 2010; Yasyerli, S., vd., 2011; Arbag, H., vd., 2013; Hou, Z., vd., 2006):



Literatürde Fe, Co, Ni, Pt, Ru, Rh ve Pd gibi VIII B metallerinin metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktivite gösterdiği belirtilmektedir (Hou, Z., vd., 2006; Ozkara-Aydinoglu, S., vd., 2010). Bu metallerden rodyum (Rh), rutenyum (Ru) gibi soy metaller metanın kuru reformlanma reaksiyonunda yüksek aktivite ve kok oluşumuna karşı iyi direnç göstermektedirler. Fakat bu metaller maliyetlerinin yüksek olması ve az bulunabilir olmalarından dolayı endüstriyel çalışmalarda tercih edilmemektedirler. Literatür çalışmalarının çoğunda metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kolay bulunabilirliği ve ucuz olması bakımından Ni, Co gibi metallerin tercih sebebi olduğu ancak kok oluşumuna karşı direnç sağlayamadıkları için bu metallerin kullanıldığı katalizörlerin sentez koşullarının geliştirilmelerine yönelik çalışmaların devam ettiği görülmüştür (Wisniewski, M., vd., 2005).

Son yıllarda metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile ilgili katalizör geliştirilmesine yönelik yapılmış pek çok çalışma bulunmaktadır. Yang ve ark. (2016) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada Ni@SiO₂ katalizörleri Stöber metoduyla hazırlanmış ve reaksiyonda kullanılan katalizörlerin özellikleri TEM, XRD, TG-DSC analizleriyle karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonuçlarında katalizörlerin morfolojisi, kristallik özellikleri ve karbon oluşumlarına bakılmıştır. HR-TEM görüntülerinden Ni nanoparçacıkları ve silika duvarı görüntülenmiştir. XRD sonuçlarından Ni nanoparçacıklarının kristal yapısı görülmüştür. Katalizörler ilk olarak 500°C’de 2 saat boyunca H₂/Ar ortamında indirgenmişler sonrasında 1/1 CH₄:CO₂ reaktan molar oranında gerçekleştirilen reaksiyon deneylerinde kullanılmışlardır. Reaksiyon sonucunda kullanılan katalizörlerin karbon oluşumunu belirlemek üzere TG-DSC ve Raman spektroskopisi analizleri yapılmıştır. TG-DSC analizi sonucunda, reaksiyonda kullanılan katalizörlerin kütle kaybından karbon oluşumu, filament formunda ve % 43 olarak belirlenmiştir. 700°C’de gerçekleştirilen reaksiyon deneyleri sonucunda % 49 CH₄ ve % 60 CO₂ dönüşümüne ulaşılmış ve 100 saat boyunca sürdürülen reaksiyon sonucunda aktivitenin sabit kaldığı gözlenmiştir (Yang, W., vd., 2016).

Zhao ve ark. (2016) tarafından yapılan bir diğer çalışmada, metanın kuru reformlanma reaksiyonu sonucunda oluşan koku engellemek ve sinterleşmeyi azaltmak amacıyla farklı yükleme oranlarında NiCe@m-SiO₂ katalizörleri sentezlenmiştir. Katalizörde CeO₂ modifiyeli Ni nanoparçacıkları katalizörün çekirdek, mezogözenekli

SiO₂ ise katalizörün duvar kısmını oluşturmaktadır. CeO₂ kullanımının katalizörde aktif oksijen bölgelerini arttırdığı ve Ni nanoparçacıklarının katalizör yüzeyinde iyi bir dağılım sağladığı, buna bağlı olarak katalizörün reaksiyonda yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Katalitik testler reaktan molar oranının (CH₄:CO₂) 1/1 olduğu durumda, 0.15 g katalizör varlığında ve 450-800°C reaksiyon sıcaklığı aralığında yapılmıştır. 750°C’ de 2400 dk. boyunca reaksiyona devam edilmiş ve reaksiyon sonucunda CH₄ dönüşümün % 90.5 ve CO₂ dönüşümünün ise % 95.2 olduğu görülmüştür. Silika yüzeyinde oluşan Ni-Ce-O bölgelerinden dolayı katalizörün aktivitesinin korunduğu belirtilmiştir. Reaksiyon sonrasında reaktörden alınan katalizörlerin Raman spektroskopisine bakıldığında Ce kullanımına bağlı olarak sinterleşmenin ve kok oluşumunun azaldığı belirlenmiştir (Zhao, X., vd., 2016).

NiCeMgAl yapısındaki katalizörlerin sentezlenip metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanıldıkları bir başka çalışmada aktif bileşen Ni-O’in yüklenme oranı, sentez sonrası elde edilen katalizörün kalsinasyon sıcaklığı, indirgeme sıcaklığı ve reaktan gaz karışımının toplam hacimsel akış hızının optimizasyonu hedeflenmiştir. 750°C reaksiyon sıcaklığında yapıya kütlece % 15 NiO yüklemesinin metan dönüşümü (% 96.5) için yeterli olduğu bulunmuştur. Katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası karakterizasyonları BET, XRD, TEM ve TGA analizleriyle gerçekleştirilmiştir. Yüksek (850 °C) ve düşük (550 °C) sıcaklıklarda indirgenen katalizörlerin benzer katalitik aktivite verdikleri ve Ni aktif bölgelerinin NiO bölgelerinden daha uzun süre aktiviteyi korudukları gözlenmiştir. Grafit tipi karbon oluşumunun katalizörün mikro gözeneklerini tıkadığı ve bunun da katalizörün deaktivasyonuna sebep olduğu görülmüştür (Bao, Z., vd., 2015).

Ce-Zr destekli Ni katalizörlerinin sentezlendiği bir çalışmada, Ni nanoparçacıkları CeO₂ ve ZrO₂ farklı destek malzemeleri kullanılarak (Ni-ZrO₂ ile Ni-CeO₂ gibi) sentezlenmiştir. Bu çalışmada metanın kuru reformlanma reaksiyonu, katalizör sentezinde kullanılan oksitlerin katalizörün yüzey kimyasını ve aktivitelerini belirlemek amacıyla seçilmiştir. Kullanılan bu oksitlerin katalizörde yüksek yüzey alanı sağladığı gözlenmiştir. Katalizörlerin yapısal özelliklerinin N₂ adsorpsiyonu ve XRD analizleriyle belirlendiği çalışmada, Ni-ZrO₂ katalizörünün, CeZr destekli Ni katalizörüne kıyasla benzer aktivite gösterdiği buna karşılık reaksiyon sonucunda olarak fark olmadığı ancak söz konusu katalizörün kullanımı sonucunda karbon oluşumunun

yaklaşık 100 kat azaldığı gözlenmiştir. Yapıdaki CeZr fazlarının Ni partikülleri etrafındaki oksijen varlığını etkilediği bunun da metal- destek ara yüzeyindeki karbon uzaklaştırılmasında etkili olduğu görülmüştür. Filament karbon oluşumu etkili bir şekilde düşürülmüş bunun da reaktördeki tıkanıklığı azalttığı gözlenmiştir (Wolfbeisser, A., vd., 2016).

Bir başka çalışmada, silika destekli NiFe_2O_4 katalizörleri sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş ve metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktiviteleri test edilmiştir. BET, XRD, EDS, TEM, XPS ve Raman teknikleriyle katalizörlerin karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Sentezde kullanılan izopropanol varlığından dolayı katalizörde hem asidik hem de redoks bölgeleri tespit edilmiştir. Silika destekli NiFe_2O_4 katalizörünün asit- baz özelliklerinden dolayı hem aktif hem de seçici özellikte olduğu gözlenmiştir (Benrabaa, R., vd., 2015).

Taufiq-Yap ve ark. (2013) yapmış oldukları çalışmada çift destek malzemesi kullanarak nikel içerikli katalizörler sentezlenmişlerdir. Katalizörlerde destek maddesi olarak CeO_2 - SiO_2 kullanılmış, aktif madde olan nikel farklı yükleme oranlarında destek üzerine emdirilmiştir. Katalizörler sentez gazı üretimine yönelik metanın kuru reform reaksiyonunda kullanılmışlardır. Katalizörler ile gerçekleştirilen karakterizasyon analizleri sonucunda parçacık boyutu, nikel dağılımı, indirgenbilirlik ve bazik özellik göstermeleri açısından Ce ve Si çift destek malzemelerinin üstün özellikler gösterdiği görülmüştür. Ce eklenmesinin katalitik performansı iyi yönde etkilediği ve karbon oluşumunu azalttığı belirlenmiştir. Optimum koşullarda (kütlece % 9) Ce eklenmesinin en iyi sonuçları verdiği, CeO_2 ' nin yüksek yüzey alanına sahip bir destek malzemesi olduğu, katalizörün oksijen depolama kapasitesini, redoks aktivitesini ve metal dağılımını iyi sağladığı görülmüştür. Ce ve Si arasında yüksek bir etkileşim olduğu elde edilen sonuçlar arasındadır (Taufiq- Yap, Y.H., vd., 2013).

Lotina ve ark. (2014) tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada, La-NiMgAlO katalizörler metanın kuru reform reaksiyonunda kullanılmak üzere sentezlenmiştir. 700 °C' de 200 saat süreyle gerçekleştirilen reaksiyon sonunda katalizörlerde hiçbir aktivite kaybı gözlenmemiştir. Metan parçalanması ve metanın su buharı ile reformu yan reaksiyonlarının gerçekleşmesi neticesinde termodinamik dengede hesaplanandan daha yüksek dönüşümde CH_4 ve CO_2 dönüşümleri elde edildiği görülmüştür. Ters su gazı reaksiyonu sebebiyle CO_2 dönüşümünün CH_4 dönüşümünden

yüksek olduğu gözlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça karbon oluşumu 700 ve 650 °C sıcaklıklarda karbon şerit ve karbon nanokapsüller şeklinde, 750 °C’ de ise çoklu duvarlı karbon nanotüpler, fiberler ve karbon şeritler olarak gerçekleşmiştir. Katalizörlerde 200 saat sonunda gözlenen aktivite kaybının oluşan bu karbon çeşitlerinden kaynaklı olduğu belirtilmektedir (Lotina, A. S., vd., 2014).

Aktif madde olarak kobalt ve nikelin kullanıldığı bir başka çalışmada, düşük metal (Co ve Ni) içerikli alümina destekli katalizörler hazırlanmış, karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiş ve aktiviteleri metanın kuru reform reaksiyonunda test edilmiştir. Çalışmanın amacı en iyi metal yükleme oranını belirlemektir. Optimum metal yükleme oranının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmada reaksiyon sıcaklığı 700 °C olarak belirlenmiş ancak çalışma kapsamında daha yüksek sıcaklıklar da denenmiştir. Co ve Ni yükleme oranları (kütlece % 1 veya % 2.5) düşük tutulduğunda karbon oluşumunun da düşük olduğu bununla birlikte CH₄ ve CO₂ dönüşümlerinin de azaldığı gözlenmiştir. Co (kütlece % 1) yüklendiğinde CoAl₂O₄ oluşumuna bağlı olarak katalizörün ilk dakikalardan itibaren aktivitesini kaybettiği ancak Co (% 2.5) ve Ni (% 1) yüklendiğinde metan dönüşümü için aktivite gösterdiği ve düşük karbon oluşumu gözlemlendiği elde edilen sonuçlar arasındadır (Alonso, D., vd., 2013).

Birden fazla destek maddesi kullanılarak sentezlenen katalizörlere bir başka örnek olan Ni içerikli çift destekli (Mg- Al oksitleri ve SBA-15) katalizörler yine metanın kuru reform reaksiyonunda kullanılmışlardır. 800 °C reaksiyon sıcaklığında ve atmosferik koşullarda metandan sentez gazı üretiminin gerçekleştirildiği çalışmada elde edilen sonuçlar katalizörün endüstriyel kullanımının uygun olduğunu göstermiştir. Bu katalizörlerin karbon oluşumu ve kararlılık olarak (500 saat sonunda) iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Güçlü bir metal- destek etkileşiminin metalin sinterleşmesine karşı etkili olduğu çalışmada elde edilen önemli sonuçlar arasındadır (Zuo, Z., vd., 2013).

Nikel metalinin kullanıldığı bir çalışmada, Ni yüklü Al₂O₃@ZrO₂ destekli çekirdek-duvar yapılı nanokompozit katalizörler emdirme yöntemiyle hazırlanmışlardır. Çalışmadaki amaç, desteğin gözenek yapısının ve alümina yüzeyine zirkonyanın dağılımının CO metanlaşmasına etkisinin incelenmesidir. Reaksiyon deneyleri 300-500 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda tetragonal zirkonyanın kararlı yapıda olduğu ve alümina destek üzerine homojen

dağılımının sağlandığı gözlenmiştir. Zirkonyanın destek yüzeyindeki dağılımı nikel türlerinin indirgenmesini etkilemiş ve CO zirkonya tarafından absorplandığından reaksiyon sırasında karbon oluşumu azaltılmıştır. Zirkonya bileşiğinin arttırılmasıyla katalitik performansında arttığı gözlenmiştir (Yang, X., vd., 2013).

Wang ve ark. (2013) yapmış oldukları çalışma ile metanın kuru reform reaksiyonunda NiO/CeO₂ nano katalizörlerin mikro yapısının ve gaz akış hızının karbon oluşumundaki etkilerini incelemişlerdir. NiO içeriğinin artması ile katalizör mikro yapısının değiştiği SEM görüntüleriyle belirlenmiştir. NiO ve CeO₂ oksijen hareketliğini arttırarak karbon oluşumunu engellediği belirlenmiştir (Wang, Z., vd., 2013).

NiCe@m-SiO₂ mikro küre katalizörler, modifiye olmuş Ni nano partiküller ve CeO₂ çekirdek yapısını ve mezogözenekli SiO₂ duvar yapısını oluşturmak üzere hazırlanmışlardır. Metanın kuru reform reaksiyonunda çok iyi aktivite gösterdikleri belirtilmiştir. Yüksek katalitik aktivitenin yanında kararlı bir yapıya da sahip oldukları görülmüştür. Katalizörün CeO₂ ile modifikasyonu ile aktif oksijen türleri arttırılarak Ni dağılımını homojen bir şekilde sağladığı ve bu sayede karbon oluşumunu da azalttığı belirlenmiştir (Zhao, X., vd., 2016).

Yang ve ark. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, Ni@SiO₂ mikro küre katalizörler Stöber metoduyla sentezlenmiştir. Ni partikülleri SiO₂ ile kaplanarak katalizörler hazırlanmış ve metanın kuru reform reaksiyonunda denenmiştir. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında katalizörlerin aktivite ve kararlılıkları test edilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarıyla katalizörlerin morfolojisine, kristal yapısına ve karbon oluşumuna bakılmıştır. 800 °C reaksiyon sıcaklığında bile katalizörlerin kararlı yapıda oldukları ve karbon oluşumuna karşı dirençli oldukları gözlenmiştir (Yang, W., vd., 2016).

Metanın kuru reformlanma reaksiyonu üzerine Gündüz Meriç ve ark. tarafından doktora tezi kapsamında gerçekleştirilen çalışmada katalizör olarak farklı Ni yükleme oranlarında silika içerikli mikro küre katalizörler sentezlenmiştir. Sol-jel mikrokapsülasyon yöntemiyle % 1.25, 2.5, 5 ve 10 Ni yüklü mikro küre katalizörler reaksiyon deneyleri öncesinde 750°C’ de 3 saat hidrojen gazı ile indirgenmiş sonrasında katalizörler ile 750°C sıcaklıkta metanın kuru reformlanma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla indirgemenin sonra XRD, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, SEM

analizleri gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonrası kullanılmış katalizörlerin XRD, TGA, SEM ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri gerçekleştirilmiş ve reaksiyon sonrası oluşması muhtemel karbonun analizi yapılmıştır. % 5 Ni yüklü mikro küre katalizörün daha yüksek aktivite gösterdiği (0,78 CH₄ ve 0,89 CO₂) gözlenmiştir. Reaksiyonlarda yüksek aktivite gösteren % 5 Ni yüklü mikro küre katalizör ile çalışma kapsamında 18 saatlik uzun ömürlülük aktivite deneyi yürütülmüştür. 18 saat sonunda katalizörün aktivitesinin belirgin bir şekilde değişmediği gözlenmiştir. Literatürdeki çalışmalardan farklı olarak reaksiyonlar sonrası yapılan TGA analizleri sonucunda mikro kürelerde kütle artışı olduğu saptanmıştır. Kütle artışının reaksiyon sırasında SiC oluşumundan kaynaklı olduğu görülmüştür. Katalizörlerde reaksiyon sonrası karbon oluşumunun az olduğu ve reaksiyon sırasında katalizör yapısındaki silikanın ve oluşan karbonun SiC' e dönüştüğü elde edilen sonuçlar arasındadır (Gunduz Meric, G., vd., 2017).

Son yıllarda metanın kuru reformlanma reaksiyonu üzerine yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde, Ni metalinin aktif madde olarak kullanıldığı çalışmaların yüksek sayıda olması dikkat çekicidir. Ni metalinin ucuz ve kolay bulunabilir olması çalışma sayısının yüksek olmasının en önemli nedenleri arasında yer almaktadır. Literatür araştırması sonucunda, metal içerikli mikro küre katalizörlerin sentezi ve metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktivitesinin test edilmesi ile ilgili az sayıda çalışma olduğu görülmüştür. Literatürde elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde Ni monometalik mikro küre katalizörlerin yanı sıra Ni-Co, Ni-Fe ve Ni-Pd bimetalik mikro küre katalizörlerin sinerjik etkisinin araştırılmasına ve metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktivitelerinin test edilmesine karar verilmiştir.

2.3. Ni- Co, Ni- Fe ve Ni- Pd İçerikli Katalizörler Üzerine Yapılan Çalışmalar

Çeşitli reaksiyonlarda kullanılan Ni- Co, Ni- Fe ve Ni- Pd içerikli bimetalik katalizörler üzerine son yıllarda yapılan literatür çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.

Literatürde Ni- Co bimetalik katalizörlerinin sentezi ve reaksiyonda kullanımıyla ilgili önemli sayıda çalışma olduğu görülmüştür. Örneğin Xu ve ark. (2017) yapmış olduğu çalışmada Co- Ni bimetali bazlı katalizörler metanın karbondioksitle reformlanma reaksiyonunda Co- Ni metallerinin sinerjik etkisini belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Katalitik özellikleri ve kok oluşum performansını geliştirmek üzere Mg ve Ca alkali destekli Co- Ni bimetali mezogözenekli katalizörler sentezlenmiştir. Mezogözenekli katalizörlerin karakterizasyonları XRD, N₂ ads-des., TEM, EDS, XPS

metodlarıyla belirlenmiştir. 700°C’ de kalsine edilen katalizörlerin yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi ayrıca dar gözenek boyut dağılımı verdikleri bunun da gaz halindeki reaktanların Co- Ni aktif bölgelerine etkili şekilde dağılmalarını sağladıkları görülmüştür. Mg ve Ca varlığı katalizörün yüzey alkaliliğini arttırıp CO₂’nin kemisorpsiyonunu geliştirmiştir. Bunun da CO₂’nin aktivasyonu ve kok oluşumunun eliminasyonunda etkili olduğu gözlenmiştir. Mg ve Ca destekli Ni- Co bimetal içerikli katalizörlerin yüksek katalitik aktivite verdikleri ve kok oluşumuna karşı dirençli oldukları görülmüştür (Xu, L., vd., 2017).

Igor ve ark. (2012) yapmış oldukları bir çalışmada, CeO₂ destekli Co ve Ni içerikli bimetalik katalizörleri, metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilmek üzere sentezlemişlerdir. Co/CeO₂, Ni/CeO₂ ve Co- Ni/CeO₂ katalizörleri birlikte çöktürme metodu ile hazırlanmıştır. Katalizörlerin XRD, BET yüzey alanı, TPR analizleriyle karakterizasyonları yapılmış ve 600-800°C reaksiyon sıcaklık aralığında aktiviteleri test edilmiştir. Bimetalik Co- Ni/CeO₂ içerikli katalizörün tek metal içeren katalizörden daha aktif olduğu ve 800°C’ de % 97 CH₄ dönüşümü verdiği belirlenmiştir. H₂/CO seçiciliğinin de bimetalik katalizörde yüksek olduğu tespit edilmiştir. Reaksiyon sonrası katalizör yapısındaki karbon oluşumu TGA-DTA analizi ile belirlenmiştir. 20 saat sonunda Co- Ni içerikli katalizörlerin daha kararlı olduğu ve katalitik aktivitede yalnızca % 6’ lık bir düşüş olduğu elde edilen sonuçlar arasındadır (Igor, L., vd., 2012).

Silika kaynaklı destekler yüksek yüzey alanları nedeniyle katalizör uygulamalarında tercih edilmektedir. Bu destek maddelerinde yüksek yüzey alanı bir avantajdır, ancak düşük aktif madde dağılımlarında yüksek yüzey alanı reaktanın, reaksiyon sırasında aktif yüzey ile etkileşimini güçleştirmektedir. Bu sorun destek maddesine, aktif madde ile reaktan arasında etkileşimi arttıran ve promoter olarak da bilinen metallerin kullanımıyla giderilebilmektedir. Konuyla ilgili Al-Fatesh ve ark. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada, SBA-15 desteğine Mg, La ve Sc eklenmiş mezogözenekli Co- Ni içerikli katalizörler, metanın karbondioksit ile reformlanma reaksiyonunda katalitik aktivitelerinin belirlenmesi amacıyla sentezlenmiştir (Al-Fatesh, A., vd., 2017). Katalizörlerin aktiviteleri 700- 800°C reaksiyon sıcaklıklarında araştırılmıştır. Hidrotermal yöntemle sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonları XRD, BET, TPR, TPD, TGA/DTA ve TEM analizleriyle yapılmıştır. Magnezyum (Mg) ve Skandiyum (Sc) eklenmiş SBA-15 destekli Kobalt (Co)- Nikel (Ni) bimetalik

katalizörlerinde Co ve Ni metallerinin desteğe dağılımının daha iyi sağlandığı ve güçlü metal etkileşimin olduğu gözlenmiştir. TGA/DTA analizleri sonucunda katalizörlerin Mg ve Sc destek modifikasyonu sebebiyle kok oluşumuna karşı dirençli oldukları görülmüştür. Co-Ni/Sc- SBA-15 katalizörünün 50 saat boyunca kararlılığını koruduğu ve sonuç olarak Sc'nin katalitik aktivite ve kararlılığı korumada önemli katkısı olduğu bulunmuştur.

Ay ve ark.nın (2015) serya destekli Ni- Co bimetalik katalizörlerle yapmış oldukları bir başka çalışmada, katalizörler metanın kuru reformlanma reaksiyonunda denenmek üzere emdirme metodu ile sentezlenmiştir. 700 ve 900°C' de kalsine edilen katalizörlerin testi 700°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Ni- Co/CeO₂ katalizörünün Co/CeO₂ katalizöründen daha yüksek aktivite verdiği gözlenmiştir. Güçlü metal destek etkileşimi sayesinde aktivitenin arttığı belirlenmiştir. Oluşan karbon yapısının morfolojik açıdan çeşitliliği (filament karbonların türü) tespit edilmiştir. Karbon birikimine ek olarak, deaktivasyonun karbon filamentlerinin kapladığı aktif metal bölgelerinin kaybına bağlı olarak olduğu gözlenmiştir (Ay, H., vd., 2015).

Ni-(Co, Fe)/La₂O₃ bimetalik katalizörlerinin sentezlendiği bir çalışmada, sentez sırasında lantanyum oksikarbonat oluşum hızının katalitik aktivite ve kararlılığa etkisi incelenmiştir (Athanası, T., vd., 2016). Sentezlenen katalizörlerin aktiviteleri metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilmiştir. XRD, SEM, EDX ve Raman spektroskopisi analizleri ile reaksiyon koşullarında metal- metal ve metal- destek malzemesinin etkileşimlerine bakılmıştır. Ni- Co içerikli katalizörlerin Ni- Fe içerikli katalizörlerden daha aktif ve kararlı olduğu tespit edilmiştir. Co eklenmesinin lantanyum oksikarbonat oluşumunu hızlandırdığı ve buna bağlı olarak katalizörün aktif bölgelerindeki karbon oluşumunu yavaşlattığı gözlenmiştir. Ni- Fe içerikli katalizörde düşük aktivitenin sebebinin aktif Ni partiküllerinin LaFeO₃ tarafından enkapsüle edilmesinden kaynaklı olduğu görülmüştür.

Ni- Co içerikli CeO₂ destekli katalizörler ile etanolün buharlı reformlanma reaksiyonunda katalitik testler Pinton ve ark. (2017) tarafından gerçekleştirilmiştir. Sentezde tek metal ve bimetal içeriklerinin kullanıldığı çalışmada metallerin ve kombinasyonlarının etkisi ile katalizör hazırlama metodunun etkisi üzerine çalışılmıştır. Emdirme ve birlikte çöktürme metodlarıyla hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonları BET, XRD, TPO ve HR-TEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Katalitik testler 500°C

reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen ve sadece Ni içeren katalizörün en yüksek aktiviteyi verdiği gözlenmiştir. Diğer katalizörlerin karbon oluşumundan kaynaklı aktivite kaybına uğradıkları tespit edilmiştir (Pinton, N., vd., 2017).

Literatür araştırması sırasında görülen ve yukarıda bahsedilen örneklerden ikili metal kombinasyonlarının katalizör sentezinde sıklıkla tercih edildikleri anlaşılmaktadır. Konuyla ilgili Gao ve ark. (2017) tarafından yapılan bir başka çalışmada, SiO_2 destekli Ni-Co bimetal içerikli katalizörler oleylamine/oleik asit organik asit çiftiyle yaş emdirme metoduyla hazırlanmışlardır. Katalizörlerin karakterizasyonları XRD, TEM, EDX, TPR, XPS ve TEM-EDX metotlarıyla gerçekleştirilmiştir. Mono metalik katalizörle kıyaslandığında Ni- Co içerikli bimetalik katalizörde Ni metal boyutunun Co eklenmesiyle kontrol altına alındığı ve Ni- silika etkileşiminin Co- silika etkileşiminden daha kuvvetli olduğu tespit edilmiştir. Öte yandan, Ni- Co bimetalinin silika destek ile etkileşiminin kuvvetli olduğu bunun da yüksek metan ve karbondioksit dönüşümüne sebep verdiği ve 30 saat boyunca katalizörün kararlılığını koruduğu görülmüştür (Gao, X., vd., 2017).

Ni- Co içerikli katalizörlerin yanı sıra Ni- Fe içerikli katalizörler de farklı yöntemlerle sentezlenmekte ve metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılmaktadır. Konuyla ilgili Ray ve ark. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada, Ni-Fe içerikli katalizörler Al_2O_3 destek üzerine emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Ni/Fe oranının 3/1 olarak belirlendiği çalışmada aynı oranda Ni/Co içerikli katalizörler de sentezlenmiş ve metanın kuru reformlanma reaksiyonunda Ni/Co- Al_2O_3 katalizörünün, Ni/Fe- Al_2O_3 katalizörüne kıyasla daha aktif olduğu gözlenmiştir. Diğer taraftan Ni-Fe yüklü katalizörün daha az kok oluşumuna sebebiyet verdiği tespit edilmiştir. Sonuç olarak özel kompozisyonlardaki bimetalik oluşumların en iyi katalitik performansı belirlemede ana etken olduğu anlaşılmıştır (Ray, K., vd., 2017).

Ni-Fe katalizörler ile ilgili Theofanidis ve ark. (2017) yapmış olduğu bir diğer çalışmada, MgAl_2O_4 destekli Ni-Fe katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonunda yüksek aktivite verdikleri ve karbon oluşumuna karşı da kararlı oldukları görülmüştür. Ancak katalizörlerin sinterleşme ve yapıdaki demirin değişiminden dolayı deaktivasyona uğradıkları tespit edilmiştir. Aktivite ve kararlılığı kontrol altına almak için Fe-Ni/ MgAl_2O_4 katalizörlerine Pd eklenmesi incelenmiştir. Katalizör yapısındaki

gelişimi belirlemek üzere H_2 -TPR, CO_2 -TPO ve XRD analizleri yapılmıştır. Katalizörler çekirdek-duvar yapısında sentezlenmiş ve çekirdek Fe-Ni metallerinden oluşurken duvar kısmı Fe-Ni-Pd metallerinden oluşmuştur. Kütlece % 0.2 Pd eklenmesi ve Ni/Pd molar oranının 75/1 olduğu durumda en iyi katalitik aktivitenin olduğu gözlenmiştir. Üç metalli duvar yapısında Fe metalinin değişimi az da olsa meydana gelmektedir ancak Pd eklenmesi ile karbon oluşumunun azaltıldığı ve katalitik aktivitenin bu yolla arttığı görülmüştür (Theofanidis, S.A., vd., 2017).

Bir başka çalışmada bimetallik NiFe/ Al_2O_3 katalizörü propanın buharlı reformlanma reaksiyonunda test edilmiştir. Katalizörde nikelin redoks özelliklerini geliştirmek üzere katalizöre demir oksit eklenmesi araştırılmıştır. Bimetallik NiFe içerikli γ - Al_2O_3 destekli katalizörler hazırlanmış ve karakterizasyonları XRD, TEM, H_2 -TPR, TPO ve XPS analizleriyle gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katalizörlerde Fe bileşeninin Ni ve Al partiküllerindeki yığılmayı (aglomerasyon) engellediği gözlenmiştir. Bunun sonucunda da katalizörün aktivitesinin ve kararlılığının arttığı gözlenmiştir (Kim, K. M., vd., 2017).

Son yıllarda Ni- Co ve Ni- Fe içerikli bimetallik katalizörlerin yanı sıra Ni- Pd içerikli katalizörlerin de sentezlendiği ve katalitik testlerinin yapıldığı literatür çalışmaları ışığında görülmüştür. Ni/Pd bimetallik katalizörlerle yapılan bir çalışmada, Al_2O_3 - La_2O_3 destek malzemeleri olarak kullanılmıştır. Polietilen tereftalat (PET) plastik atıklarının buharlı reformlanma prosesiyle hidrojen üretiminin incelendiği çalışmada destek üzerine emdirme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonları XRD, BET, TPD- CO_2 , TPR- H_2 , SEM, TGA-DTA analizleriyle gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin uzun vadede kararlı oldukları ve aktivite verdikleri tespit edilmiştir. % 10 Ni- % 1 Pd/ Al_2O_3 - La_2O_3 varlığında % 93.87 dönüşüme ulaşıldığı görülmüştür. Sonuçlar Pd eklenmesi sonucunda Ni/ Al_2O_3 katalizörünün kararlılığının arttığını göstermiştir. Reaksiyon deneylerinde aktivitenin 36 saat boyunca korunmasına bağlı olarak bu sonuca ulaşıldığı belirtilmiştir (Nabgan, B., vd., 2017).

Oemar ve ark. (2017) yapmış olduğu bir çalışmada, Pd- Ni/ Y_2O_3 katalizörünün metanın karbondioksit ile reformlanmasında göstermiş olduğu performans incelenmiştir. Yttrium oksit destek olarak kullanılmış ve farklı Pd ($PdCl_2$ ve $Pd(NO_3)_2$) kaynakları ile katalizörler yaş emdirme yöntemiyle sentezlenmişlerdir. $PdCl_2$ 'nin Ni ile Pd-Ni ara yüzeyini oluşturduğu ve yüksek sıcaklıklarda yığılmayı (aglomerasyon)

önlediği gözlenmiştir. Aynı zamanda $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ile kıyaslandığında daha iyi aktivite verdiği ve Pd ile Ni arasında etkileşimi kuvvetlendirdiği tespit edilmiştir (Oemar, U., vd., 2017).

Mosayebi ve ark. (2017) yapmış oldukları bir çalışmada, Ni@Pd çekirdek-duvar yapısında katalizörler sentezlenmiş ve bütanın kısmi oksidasyonunda katalitik testleri gerçekleştirilmiştir. Çekirdek-duvar yapısı Ni çekirdeğinin Pd tarafından kaplanmasıyla oluşturulmuştur. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonları XRD, EDX, HR-TEM, BET, TPR ve XPS analizleriyle gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyonlar sonucunda Ni@Pd partiküllerinin homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür. Çekirdek- duvar yapısının yüksek bütan dönüşümü, CO seçiciliği ve H_2 verimine bakılarak katalitik aktiviteyi arttırdığı gözlenmiştir. Ni@Pd içerikli çekirdek-duvar yapısında sentezlenen katalizörlerin sentez gazı üretiminde etkili olduğu görülmüştür (Mosayebi, A.,vd., 2017).

Son yıllarda Ni, Ni-Co, Ni-Fe ve Ni-Pd içerikli katalizörler ile literatürde yapılan çalışmalar Çizelge 2.1' de özetlenmektedir.

Çizelge 2.1. Ni, Ni-Co, Ni-Fe ve Ni-Pd içerikli katalizörler ile literatürde son yıllarda yapılan çalışmalar.

Çalışma	Katalizör	Reaksiyon	Sonuç
Majewski vd. (2013)	Ni@SiO ₂ mikro küre	Metanın karbondioksitle reformlanması	% 86 CH ₄
Ding vd. (2015)	Ni@SiO ₂ mikro küre	Metanın kısmi oksidasyonu	% 99 CH ₄
Wang vd. (2016)	Ni@SiO ₂ mikro küre	Metanın karbondioksitle reformlanması	%85-90 CH ₄ 0.91 H ₂ /CO
Yang vd. (2016)	Ni@SiO ₂ mikro küre	Metanın karbondioksitle reformlanması	% 61 CH ₄ 0.60 H ₂ /CO
Goicoechea vd. (2016)	15Ni/Al ₂ O ₃	Asetik asit buharlı reformlanması	% 100 AA % 55 H ₂

Çizelge 2.1. (Devam Ediyor) Ni, Ni-Co, Ni-Fe ve Ni-Pd içerikli katalizörler ile literatürde son yıllarda yapılan çalışmalar.

Tsoukalou vd. (2016)	Ni-(Co, Fe)/La ₂ O ₃	Metanın karbondioksitle reformlanması	%60 CH ₄ H ₂ /CO: 0,5
Zhang vd. (2017)	Ni/La ₂ O ₃	Asetik asit buharlı reformlanması	% 100 AA % 80 H ₂
Ray vd. (2017)	Ni-Fe/Al ₂ O ₃	Metanın karbondioksitle reformlanması	%13 CH ₄ H ₂ /CO: 0,3
Nabgan vd. (2017)	Ni/La ₂ O ₃ (9.88 kütlece %)	Asetik asit buharlı reformlanması	% 95.7 AA % 51 H ₂
Gunduz Meric vd. (2017)	%5Ni@SiO ₂ mikro küre	Metanın karbondioksitle reformlanması	% 78 CH ₄ 0.80 H ₂ /CO
Theofanidis vd. (2017)	Ni-Fe(Pd)/MgAl ₂ O ₄	Metanın karbondioksitle reformlanması	%88 CH ₄ H ₂ /CO~ 1
Kim vd. 2017	Ni-Fe/Al ₂ O ₃	Propilenin buharlı reformlanması	%100 C ₃ H ₈ %83H ₂
Xu vd. (2017)	Ni-Co-CaO-Al ₂ O ₃ Ni-Co-MgO-Al ₂ O ₃	Metanın karbondioksitle reformlanması	%100 CH ₄ H ₂ /CO: 1
Nabgan vd. (2017)	Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃	PET buharlı reformlanma reaksiyon	%93,4 Fenol %60 H ₂
Mosayebivd.(2017)	Ni@Pd/Al ₂ O ₃	Butanın kısmi oksidasyonu	%95 C ₄ H ₁₀
Oemar vd. (2017)	Pd-Ni-Cl/Y ₂ O ₃	Metanın karbondioksitle reformlanması	%70 CH ₄

Yapılan literatür çalışmaları ışığında doktora süresince yapılan çalışmalar monometalik Ni ve bimetalik Ni-Co, Ni-Fe ve Ni-Pd içerikli silika mikro kürelerin sentezleri ve metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilmeleri üzerine şekillenmiştir. Sentezlenen mikro küre katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki katalitik testleri yapılarak metan dönüşümü, H₂ seçiciliği ve kok oluşumuna karşı en iyi sonuç veren metal-metal çifti belirlenmiştir. Çalışmalarda ayrıca monometalik Ni yüklü mikro küreler asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonunda test edilerek mikro kürelerin metanın kuru reformlanma reaksiyonu dışında farklı bir reaksiyonda aktivitelerine ve reaksiyon sonrası yapısal değişimlerine de bakılmıştır.

2.4. Asetik Asit Buharlı Reformlanma Reaksiyonu ve Kullanılan Katalizörler

Biyokütlenin pirolizi sonucunda oluşan sıvı ürün hidrojen üretiminde kaynak oluşturması açısından önemlidir (Batista, M.S., vd., 2003; Torres, J.A., vd., 2007; Richardson, Y., vd., 2010). Ancak oluşan bu sıvı ürün yapısındaki birçok organik bileşenden dolayı kompleks bir yapıdadır (Fogassy, G., vd., 2010; Nava, R., vd., 2009) ve bu sebeple buhar ile reformunun gerçekleştirilmesi zor bir süreçtir (Garcia, L., vd., 2000). Sıvı ürün içerisindeki örnek bileşenlerin buhar ile reformlanması bir nebze daha kolaydır. Bu bileşenler gerçek sıvı ürünün reaksiyon parametrelerini ve reformlanma reaksiyonunda kullanılacak katalizörleri belirlemek üzere bilgi vermektedir (Li, Z., vd., 2012). Asetik asit sıvı ürün içerisindeki ana bileşenlerden bir tanesidir (Branca, C., vd., 2003) ve doğası gereği yanıcı olmayan bir sıvı olduğu için hidrojen üretiminde potansiyel bir kaynaktır. Bu özelliğinden dolayı son yıllarda asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu birçok araştırmacı tarafından ilgi görmektedir.

Hidrojen temiz bir yakıt türüdür ve yakıt hücrelerinde potansiyel bir kullanıma sahiptir (Faroldi, B.M., vd., 2012; Maluf, S.S., vd., 2012; Solymosi, F., vd., 2008). Geleneksel olarak yüzyıllardır hidrojen, doğal gaz ve kömürden elde edilmektedir (Sa, S., vd., 2010; Hu, X., vd., 2010). Son yıllarda yenilenebilir kaynak olarak pirolizin sıvı ürününden hidrojen üretimi önem kazanmıştır (Bai, F.W., vd., 2008; Himeshima, N., vd., 2005).

Söz konusu reaksiyon ile ilgili yapılan araştırmalarda Ni ve soy metal içerikli katalizörler üzerine yapılmış çalışmalar belirlenmiştir (Li, Z., vd., 2012; Mizuna, S., vd., 2016). Ni bazlı katalizörler ucuz oldukları için endüstriyel uygulamalarda tercih sebebidir. Ancak kok oluşumuna karşı dirençli olmamaları buhar ile reformlanma reaksiyonunda verimlerini düşürmektedir. Ni içerikli katalizörlerin katalitik seçiciliğini ve reaksiyondaki kararlılığını Ni metalinin yüklenme prosedürü, kullanılan destek materyali, katalizörün sentezlenme prosedürü ve deneysel koşullar gibi pek çok parametre etkilemektedir. Bu sebeple Ni içerikli katalizörlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar artarak devam etmektedir.

Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu ve son yıllarda bu reaksiyon üzerine yapılan çalışmalarla ilgili literatür araştırmaları aşağıda özetlenmiştir.

Hidrojen, fosil yakıtlara alternatif temiz bir yakıt türüdür (Navarro, R.M., vd., 2007). Bu özelliğine rağmen dağıtım ve depolanmasında riskler bulunmaktadır. Bu

sebeple, hidrojen üretimini yerinde gerçekleştirmek daha ekonomik olduğu için tercih sebebidir (Remiro, A., vd., 2013). Araştırmalara bakıldığında yüksek hidrojen verimli ve endüstriyel ölçekli proseslerin buhar ile reformlanma, doğal gaz, nafta ve kömürün kısmi oksidasyonu gibi prosesler olduğu görülmüştür (Navarro, R.M., vd., 2007). Araştırmalar sonucunda da, biyokütleden hidrojen üretiminin temiz enerji sağlamak üzere potansiyel oluşturduğu bulunmuştur (Goicoechea, S., vd., 2016). Biyokütleden hidrojen üretimi için gelişen teknolojiler gazlaştırma ve biyokütlenin hızlı pirolizi ile sıvı ürünün reformlanmasına dayanmaktadır (Peres, A.P.G., vd., 2013). Sıvı ürün biyokütleye nazaran enerji yoğunluğu yüksek bir üründür bu özelliği de onu daha verimli kılmaktadır. Sıvı ürün oksijenli bileşiklerin kompleks bir karışımı durumundadır ve bu karışım da biyokütlenin doğasına ve piroliz koşullarına bağlıdır. Gazlaştırma prosesi ile kıyaslandığında sıvı üründen hidrojen üretimi için buharlı reformlanma reaksiyonunun ticari olarak daha tercih edilir ve ekonomik bir proses olduğu görülmektedir (Zhang, Y., vd., 2013).

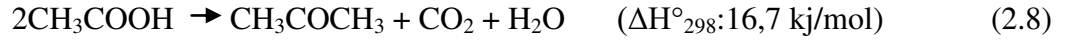
Piroliz sonucu oluşan sıvı ürünlerin ana bileşenlerinden bir tanesi (kütlece % 13'ten daha fazla oranda) asetik asittir (Goicoechea, S., vd., 2016). Ağır tutuşma özelliğinden dolayı, bu yakıt rahatlıkla taşınabilmekte, depolanabilmekte ve işlenebilmektedir (Goicoechea, S., vd., 2016). Hidrojen taşıyıcısı olarak da güvenle kullanılabilecek bir bileşendir.

Yapılan çalışmalar genel olarak incelendiğinde, asetik asitten hidrojen üretimi 250- 950°C sıcaklık aralığında, katalitik buharlı reformlanma reaksiyonunda ve soy metal katalizörler varlığında gerçekleştirildiği ve nadir olarak Ni ve Co bazlı katalizörlerin kullanıldığı görülmektedir (Goicoechea, S., vd., 2016).

Asetik asit termal olarak kararlı olmayan bir üründür bu yüzden ketonlaşma, dehidrasyon, dekompozisyon (bozunma) gibi yan reaksiyonlarla diğer organiklere dönüşebilmektedir. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu kompleks bir reaksiyondur ve reaksiyon sonucunda oluşan ürünler ve reaksiyonda yer alan reaktanlar yan reaksiyonlara sebep olmaktadır. Bu reaksiyonlar asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu ile paralel bir şekilde oluşmaktadırlar. Yan reaksiyonların varlığı katalizörün buharlı reformlanması sırasında düşük aktivite vermesine sebep olmanın yanı sıra H_2 verimini de önemli ölçüde etkilemektedir. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu Eş.2.7'de verilmektedir (Li, X., vd., 2012).



Yan reaksiyonlardan ketonlaşma, dehidrasyon ve dekompozisyon (bozunma) reaksiyonları sırasıyla (Eş. 2.8, Eş. 2.9 ve Eş. 2.10) verilmektedir.



Aseton ve metan gibi organik ürünlerin buharlı reformlanması da ürünlerin dağılımını belirlemede rol oynamaktadır. Bu reaksiyonlar yalnızca yüksek sıcaklıklarda termodinamik olarak elverişli oldukları durumlarda oluşurlar. Eş. 2.11' de asetonun buharlı reformlanması görülmektedir. Metanın buharlı reformlanma reaksiyonları Eş. 2.12 ve Eş. 2.13'de verilmektedir.



CO asetik asit reformlanma reaksiyonunda önemli bir ara üründür. CO, tamamlanmamış asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda veya organik ara ürünlerin termal bozunmasında ilk ürün olarak oluşabilmektedir. Ayrıca su gazı reaksiyonu CO' in ayrışmasına yol açarken, ters su gazı reaksiyonunda CO ikincil ara ürün olarak oluşabilmektedir. Ters su gazı ve su gazı reaksiyonları Eş. 2.14 ve Eş. 2.15' te görülmektedir.



Buharlı reformlanma reaksiyonu sırasında metanlaşma reaksiyonu da uygun reaksiyon sıcaklığı ve ürünlerdeki yüksek CO ve H₂ sebebiyle termodinamik olarak gerçekleşebilmektedir. Metanlaşma reaksiyonları Eş. 2.16 ve Eş. 2.17' de verilmektedir.



Buharlı reformlanma reaksiyonu esnasında kok oluşumu katalizör deaktivasyonuna yol açan genel bir problemdir. Asetik asit buharlı reformlanması sırasında gerçekleşen Boudourd reaksiyonu (Eş. 2.18), asetik asit bozunma reaksiyonu (Eş. 2.19), metan bozunması (Eş. 2.20) ve aseton polimerleşmesi (Eş. 2.21) reaksiyonlarının tümü kok oluşumuna neden olan reaksiyonlardır.



Tüm bu reaksiyonlar kok oluşumuna neden olurken H_2O ve CO_2 karbon oluşumunu azaltmaya katkıda bulunmaktadır (Eş. 2.22), (Eş. 2.23).



Görüldüğü üzere asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda pek çok yan reaksiyon meydana gelmektedir. Ancak reaksiyonların çoğu her zaman oluşmamaktadır. Uygun reaksiyon koşullarında oluştukları görülmektedir. Reaksiyonların oluşmasında önemli olanın katalizör seçimi ve reaksiyon koşulları olduğu görülmüştür (Li, X., vd., 2012).

Literatürde konuyla ilgili yapılmış önemli sayıda çalışma mevcuttur. Li ve ark. (2012) yapmış oldukları bir çalışmada, asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonu Ni/ZrO_2 destekli katalizör varlığında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin dağılımına ve kok oluşumuna Ni yükleme oranının etkisi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Çalışmada Ni oranının kütlece % 13'ten az olduğu durumlarda hem asetik asidin hem de organik bileşenlerin buhar ile reformlanması reaksiyonu için yeteri kadar

aktif metal içermedikleri görülmüştür. Ni yükleme oranının kütlece % 20'den fazla olduğu katalizörlerin, etkili bir şekilde reaksiyonu katalizledikleri ancak metanlaşma ve ters su gazı reaksiyonları gerçekleştiği için seçiciliğin azaldığı ve düşük hidrojen verimi elde edildiği görülmüştür. Ni yükleme oranının kütlece % 16 olduğu katalizörün yan ürünlerin oluşumuna katkı sağlayan ikincil reaksiyonlardan ötürü düşük aktivite vermesine rağmen daha seçici olduğu gözlenmiştir. Metan oluşumunun CO oluşumundan daha fazla kok oluşumuna sebep verdiği görülmüştür. Nikel yükleme oranı ve nikel partikül boyutunun reaksiyonların gerçekleşmesinde etkili oldukları bulunmuştur (Li, Z., vd., 2012).

Goicoechea ve ark. (2016) yapmış oldukları bir diğer çalışmada, sentez gazı üretimi için Al_2O_3 ve ZnO desteklerine Co ve Ni metalleri yüklenerek asetik asidin buhar ile reformlanma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin katalitik aktivitelerine 600-800°C reaksiyon sıcaklık aralığında bakılmıştır. En iyi sonuca 800°C'da sırasıyla Ni/ Al_2O_3 > Co/ZnO > Ni/ZnO katalizörleriyle ulaşılmıştır. Yan ürün olarak az miktarda metan, aseton ve etilen elde edilmiş ancak reaksiyon sıcaklığı arttıkça seçiciliklerinin düştüğü gözlenmiştir. Katalizörlerin yapısı XRD, TEM ve TPR analizleriyle incelenmiştir. Analizler sonucunda katalizörlerin aktivitelerinin destek malzemesi ve yüklenen aktif metal ile ilişkili oldukları görülmüştür. Çalışma sırasında metalik nikelin destek üzerine iyi dağılımından dolayı, en iyi katalitik aktivitenin Al_2O_3 destekli Ni içeren katalizörde olduğu gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda ZnO destekli katalizörlerin iyi performans gösterdikleri görülmüştür (Goicoechea, E., vd., 2016).

Vagia ve ark. (2010) yapmış oldukları bir diğer çalışmada ise serya ve zirkonya destekli Ni ve Rh içeren katalizörler sentezlenerek asetik asidin buhar ile reformlanması reaksiyonunda aktiviteleri test edilmiştir. Asetik asitin buhar ile reformlanması ile hidrojen üretimi CeO_2-ZrO_2 destekli Ni ve Rh katalizörleri varlığında gerçekleştirilmiştir. Katalizörler 550- 650- 750°C'de, buhar/karbon oranının 3 olarak belirlendiği besleme koşullarında test edilmiştir. Çalışma için buhar reformlanması, su gazı reaksiyonu ve dekarboksilasyon reaksiyonlarının ana reaksiyonlar olduğu görülmüştür. Paralel olarak, yüzeyde karbon oluşumuna sebep olan dehidrojenasyon reaksiyonu da gerçekleşmiştir. Metalin doğası gereği sadece karbon miktarını etkilemediği aynı zamanda kaliteyi ve karbonun oluştuğu bölgeyi de etkilediği görülmüştür. Rh metalinin serya desteğine dağılımının yüksek olduğu TPR- H_2 analizi

sonucunda hesaplanmıştır. Bu durum metalin destekle etkileşimini arttırmaktadır. Destek ve metalin oluşturduğu bu etkileşim kok oluşumu için temel etki olduğu ve bu sebeple Rh içerikli katalizörün en düşük karbon oluşumunu verdiği saptanmıştır (Vagia, E. C., vd., 2010).

Nabgan ve ark.nın (2017) La_2O_3 destekli katalizörler varlığında hidrojen üretimi için yaptıkları asetik asitin buhar ile reformlanma reaksiyonunda, Ni ve Co metalleri emdirme yöntemiyle desteğe tutulmuştur. Sabit akışkan yataklı reaktör sisteminde deneyler yapılmıştır. Katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek üzere XRD, TPR, TPD, SEM, TGA analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler La_2O_3 destekli Co katalizörü varlığında yüzey alanı, gözenek çapı ve hacminin arttığını göstermiştir. Bu durumun metal partiküllerinin dağılımını sağladığından ve metalin indirgenmesine sebep olduğundan dolayı olduğunu belirtmişlerdir. Sonuç olarak da katalitik aktivite ve kok oluşumuna karşı direncin arttığı gözlenmiştir. Kondenzasyon ve dehidrasyon reaksiyonlarının asetik asitin buhar ile reformlanmasında katalizörün asidik bölgelerinde karbon oluşumuna sebep olan reaksiyonlar olduğu görülmüştür. Ayrıca bu çalışmada % 100 asetik asit dönüşümü Ni/ La_2O_3 varlığında 700°C reaksiyon sıcaklığında elde edilmiştir. Ancak Ni-Co/ La_2O_3 ve Co/ La_2O_3 katalizörleriyle kıyaslandığında Ni/ La_2O_3 katalizöründe daha fazla kok oluşumu gözlenmiştir (Nabgan, W., vd., 2017).

Hu ve ark. (2012) asetik asitin buhar ile reformlanması reaksiyonu sırasında kok oluşumunu engellemeye yönelik kullanılmak üzere Ni/ ZrO_2 - CeO_2 katalizörünü sentezlemişlerdir. Piroliz sonucu oluşan sıvı ürün bileşeni olan asetik asitin buhar ile reformlanma reaksiyonu bu katalizör varlığında test edilmiştir. En yüksek asetik asit dönüşümünün ve hidrojen veriminin $650-750^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ve $\text{H}_2\text{O}/\text{HAC}$ oranının 3 olduğu durumda olduğu görülmüştür. Tekrarlanabilirlik deneylerinde katalizör deaktivasyonunun karbon oluşumundan kaynaklı olduğu görülmüştür. Reaksiyon sonrası karbon oluşumu ve katalizörün yapısı BET, XRD, TG/DTA, TPR, SEM ve EDX analizleriyle belirlenmiştir. Tüm deney sonuçları aseton ve CO' in asetik asitin buhar ile reformlanmasında karbon oluşumunu arttırdığını göstermiştir. Katalizör yüzeyinde daha çok grafit türü karbonun oluştuğu gözlenmiştir (Hu, X., vd., 2012).

Asetik asitin buhar ile reformlanmasında La_2O_3 ve $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ desteklerinin kıyaslandığı Zhang ve ark. (2017) gerçekleştirmiş olduğu bir diğer çalışmada, Ni ve Co içerikli katalizörler sentezlenmiştir. Ni içerikli La_2O_3 katalizörünün yüksek H_2 ve CO_2

seçiciliği verdiği görülmüştür. Bunun sebebinin La_2O_3 desteğinin bazikliğinden (reaksiyon esnasında su adsorpsiyonunu arttırdığı için) ve asidik destek Al_2O_3 'nın yüksek miktarda kok oluşumuna sebep vermesinden kaynaklı olduğu görülmüştür. Metan oluşumunun engellenmesinde Ni içerikli katalizörün Co içerikliden daha etkili olduğu gözlenmiştir. En yüksek asetik asit (% 100) dönüşümü ve hidrojen veriminin (% 80.9) 700°C reaksiyon sıcaklığında Ni/ La_2O_3 katalizörü ile elde edildiği görülmüştür. Ek olarak, aktivite düşüşünün % 10' da sabitlendiği ve 38 saat sonunda hidrojen veriminin % 73 olduğu bulunmuştur (Zhang, F., vd., 2017).

Hu ve ark. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada, Ni/ $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ -CaO katalizörü varlığında asetik asitin buhar ile reformlanması reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Katalizörler sol- jel metoduyla sentezlenmiş ve karakterizasyon çalışmaları BET, XRD, TPR ve SEM-EDX analizleriyle yapılmıştır. CeZrO_2 desteğine CaO yüklenmesinin destekte yeni bölgelerin (perovskit yapıdaki CaZrO_3) oluşumuna sebebiyet verdiği görülmüştür. CaZrO_3 'ün varlığının katalizöre CO_2 tutma kararlılığını sağladığı araştırmacılar tarafından belirtilmektedir. Sonuçlar 550°C ' de, % 98 gibi yüksek saflıkta H_2 üretimi gerçekleştirildiğini göstermektedir (Hu, R., vd., 2017).

Goicoechea ve ark. (2017), La_2O_3 ve AlLaO_x destekli Ni ve Co içerikli katalizörleri sabit akışkan yatak reaktörde asetik asitin buhar ile reformlanması reaksiyonunda test etmişlerdir. Katalitik testler atmosferik basınçta, buhar/asetik asitin mol oranının 2/1 olduğu durumda ve sıcaklık aralığının 600 - 800°C olduğu durumda yapılmıştır. XRD analizi sonucunda katalizörde perovskit yapısı gözlenmiştir. Tüm katalizörlerin aktif olduğu ve yüksek seçiciliğe sahip oldukları görülmüştür (Goicoechea, S., vd., 2017).

Thaicharoensutcharittham ve ark. (2011) Ni içeren, α - Al_2O_3 , $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ve MgO destekli katalizörleri emdirme yöntemiyle asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonunda test etmek üzere sentezlemişlerdir. Deneyler sonucunda katalitik aktivite ve karbon oluşumunun nikel metalinin içeriğine ve destekle uyumuna bağlı olduğu görülmüştür. % 15 Ni- $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ katalizörünün en iyi katalitik performansı ve hidrojen verimini verdiği gözlenmiştir. $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ desteğinin redoks özelliğinden dolayı yüksek kararlılık gösterdiği ve karbon oluşumuna karşı daha dirençli olduğu görülmüştür (Thaicharoensutcharittham, S., vd., 2011) .

Mizuno ve ark. (2016), $MgAl_2O_4$ destekli Ni/Co bileşiminden oluşan katalizörü asetik asitin buhar ile reformlanması için kullanmışlardır. Farklı Co/Ni oranlarında emdirme yöntemiyle katalizörler sentezlenmiştir. Katalizörlerin karakterizasyonları XRD, TPR, TPD ve TG analizleriyle yapılmıştır. Co ve Ni metallerinin destek üzerindeki bölgeleri absorplayarak reaksiyonunun yönünü değiştirdiği ve yan ürün olan asetonun üretimini sınırladığı görülmüştür. Diğer bir taraftan reaksiyon sıcaklığı arttıkça Co metali varlığında destek yüzeyinde CH_x bölgelerinin C ve H olarak ayrıştığı gözlenmiştir. Bunun da kok oluşumunu arttırdığı görülmüştür (Mizuno, S., vd., 2016).

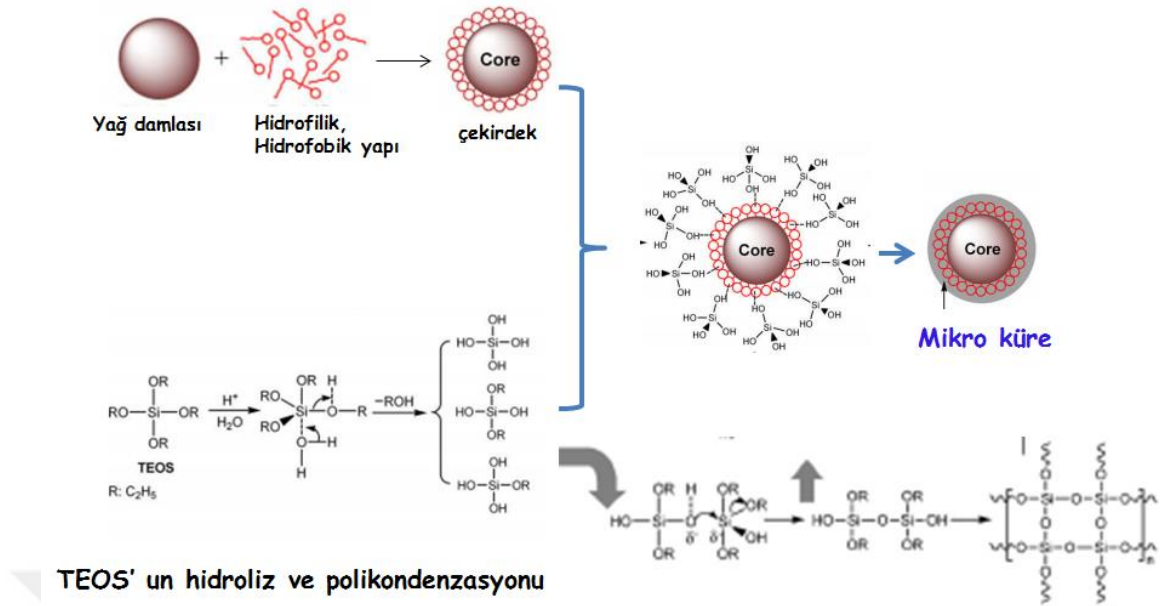
Çalışma kapsamında farklı Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörler metanın kuru reformlanma reaksiyonu dışında aktivitelerinin test edilmesi için Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kinetik Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan asetik asit buharlı reformlanma reaksiyon sisteminde de denenmişlerdir. Farklı Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörlerin asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu sonrası yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla XRD, SEM, TGA ve Raman spektroskopisi analizleri yapılmıştır. Hazırlanan katalizörlerin asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonundaki aktiviteleri, hidrojen verimi ve ürün seçicilikleri incelenmiştir.

3. MATERYAL VE METOTLAR

3.1. Demir İçerikli Silika Mikro Kürelerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Reaksiyon alışmaları

Demir içerikli silika mikro kürelerin n deneyler kapsamında sentezi, karakterizasyonu ve aktivitelerinin belirlenmesinin temel amacı; Ni ve Ni-M (M: Co, Fe ve Pd) içerikli silika mikro küre sentezine geçmeden önce mikro küre sentez prosedürünün belirlenmesi ve belirlenen bu prosedür doğrultusunda mikro küre oluşumu başarılı bir şekilde sağlandıktan sonra metal yüklü mikro kürelerin katalizör olarak kullanımlarının belirlenen bir reaksiyonda test edilmesidir. Yapılan n deney çalışmasını özetlemek gerekirse:

- Çalışma kapsamında mikro küre sentezinin temeli olan TEOS'un hidrolizi ve polikondenzasyonu reaksiyonunda (şekil 3.1) katalizör olarak kullanılmak üzere seçilen asit veya baz kaynağına bağlı olarak, uygulanan prosedürler asidik ve bazik prosedür olarak adlandırılmıştır.
- Asidik prosedürde; demir kaynağı Fe_2O_3 (0,1 g ve 0,05 g), TEOS ve asetik asit eklenmesiyle oluşan bir emülsiyon hazırlanmış, asetik asit sentezde hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonlarının katalizlenmesi amacıyla kullanılmıştır.
- TEOS'un hidrolizi başlatıldıktan sonra zelti, 70°C 'de tutulan 100 ml yağ fazına damla damla eklenmiş ve 6 saat süresince karıştırılmıştır. Yağ fazı olarak yüksek viskozitesi nedeniyle bu prosedürde zeytinyağı tercih edilmiştir. Karıştırma işlemi sonunda demir içerikli mikroküreler elde edilmiştir.
- Sentez sonucu elde edilen mikro küreler ilk olarak 70°C 'de etüvde 24 saat kurutulmuş, sonrasında tüp fırında 600°C 'de 6 saat kalsine edilmiştir (izelge 3.1.).
- Bazik prosedürde ise; asetik asit yerine hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonlarını katalizlemesi için amonyak (NH_3) zeltisi, yağ fazı olarak da 2-propanol kullanılmıştır.
- 2-propanol ve NH_3 ile hazırlanan karışıma önceden hazırlanan Fe_2O_3 zeltisi eklenmiş ve elde edilen zelti 6 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır.
- Bu prosedürde de farklı miktarlardaki Fe_2O_3 (0,25 g, 0,50 g, 0,75 g) varlığında sentezler gerçekleştirilmiş ve elde edilen bazik mikro küreler ilk olarak bir gece boyunca oda sıcaklığında, sonrasında liyofilizatörde kurutulmuştur (izelge 3.2.).



Şekil 3.1. Mikro küre oluşumunun şematik görüntüsü (Zhang, H., vd., 2010).

Çizelge 3.1. Çalışma kapsamında uygulanan asidik sentez prosedürleri.

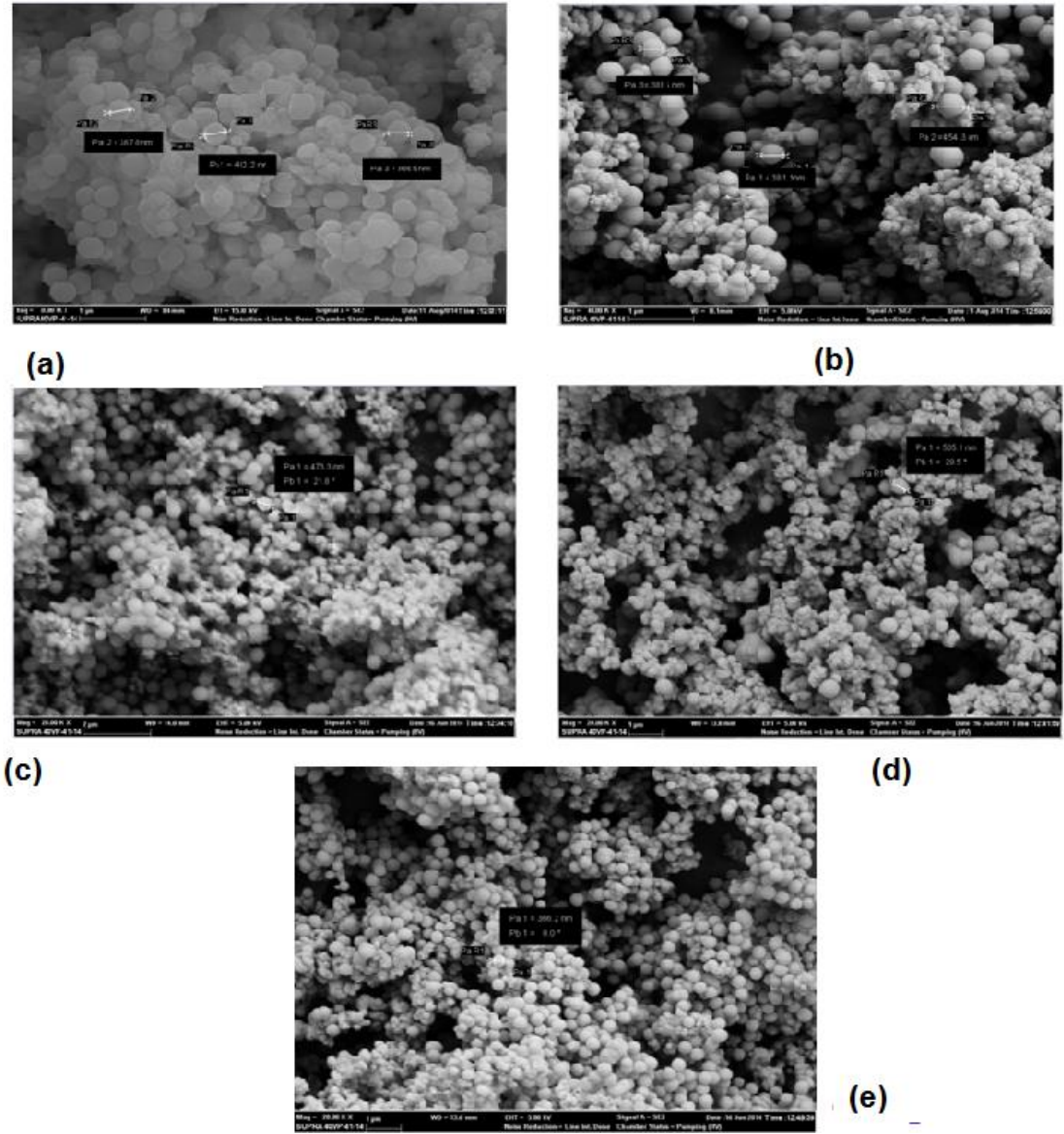
Prosedür no	TEOS(mL)	CTAB(gr)	Metal Kaynağı Fe ₂ O ₃ (gr)	Yağ Fazı
1	2	0,5	0,1	Zeytin Yağı
2	2	0,5	0,05	Zeytin Yağı

Çizelge 3.2. Çalışma kapsamında uygulanan bazik sentez prosedürleri.

Prosedür no	TEOS (mL)	CTAB (gr)	Metal Kaynağı Fe ₂ O ₃ (gr)	Yağ Fazı
3	5	-	0,25	2-propanol
4	5	-	0,50	2-propanol
5	5	-	0,75	2-propanol

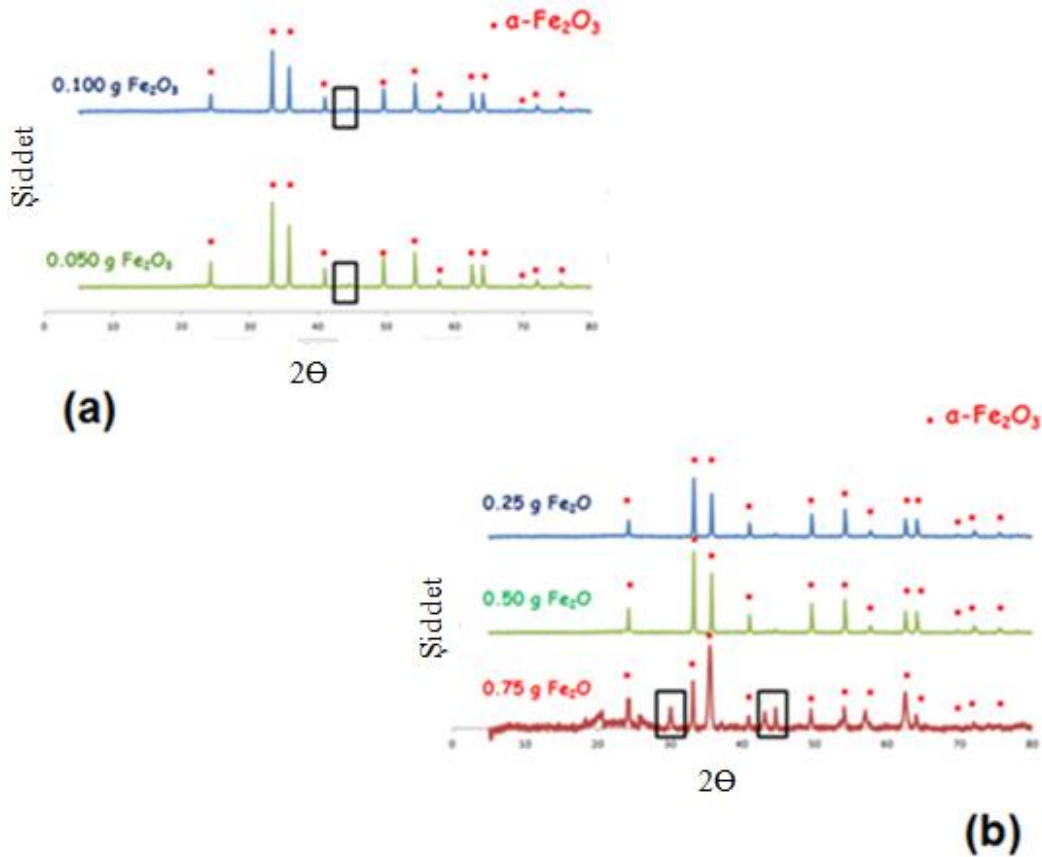
Hazırlanan demir içerikli silika mikro kürelerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla XRD, BET yüzey alanı ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Her iki sentez prosedüründe de mikro küre oluşumunun başarılı bir şekilde sağlandığı SEM analizleri sonucunda tespit edilmiştir (Şekil 3.2). XRD analizleri sonucunda katalizörlerin yapısındaki demir kristal fazları görülmüştür (Şekil 3.3). BET analizleri

sonucunda elde edilen ϕ değerleri mikro kürelerin mezogözenekli (3,6- 4,2 nm arası) olduğunu göstermiştir ( izelge 3.3.).



şekil 3.2. Demir içerikli mikro kürelerin SEM görüntüleri.

(a) 0,1 g Fe_2O_3 asidik prosedür (b) 0,05 g Fe_2O_3 asidik prosedür (c) 0,25 g Fe_2O_3 bazık prosedür (d) 0,50 g Fe_2O_3 bazık prosedür (e) 0,75 g Fe_2O_3 bazık prosedür



Şekil 3.3. Demir içerikli mikro kürelerin geniş açılı XRD sonuçları.

(a) Asidik prosedürle sentezlenen mikro küreler (b) Bazik prosedürle sentezlenen mikro küreler

Şekil 3.3' te asidik ve bazik prosedür ile sentezlenen demir içerikli mikro kürelerin yapısındaki hekzagonal faz olan $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'ün kristal yapısı net olarak görülebilmektedir.

Asidik ve bazik prosedürle sentezlenen mikro kürelerin BET analiz sonuçları incelendiğinde (Çizelge 3.3) bazik prosedür ile sentezlenen katalizörlerin yüzey alanlarının asidik prosedür ile sentezlenen katalizörlere kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür. Buna karşılık asidik prosedür ile sentezlenen katalizörlerin gözenek hacminin bazik prosedür ile sentezlenen katalizörlere kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür. Düşük yüzey alanı ve yüksek gözenek hacmi asidik prosedürde aktif maddenin mikro küre içine etkin bir şekilde girmediğini bir başka deyişle sentez sırasında uygulanan prosedüre bağlı olarak aktif madde kaybının olduğunu göstermektedir. Sentez koşulları incelendiğinde bazik prosedürde kullanılan Fe_2O_3

miktarının daha fazla olduğu görülebilir. Bazık prosedürde Fe₂O₃ miktarı arttıkça yüzey alanı ve gözenek hacmi küçülmektedir. Her iki prosedürle sentezlenen mikro kürelerde elde edilen çap değerleri mikro kürelerin mezogözenekli olduğunu göstermektedir.

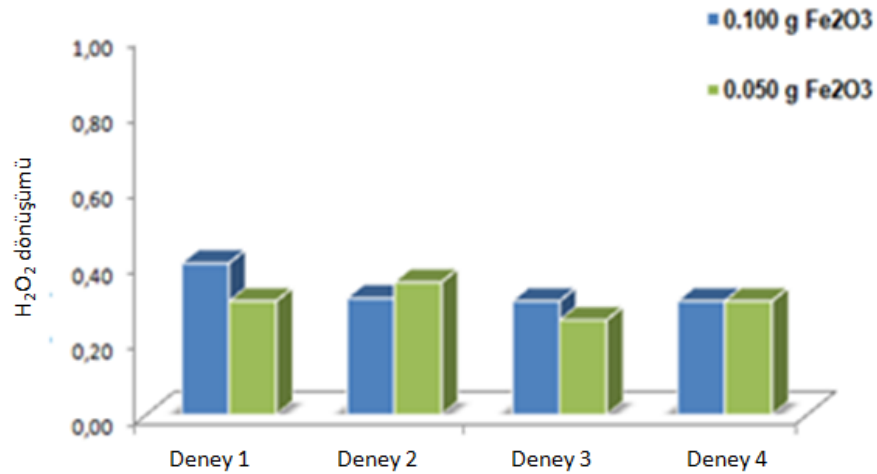
Çizelge 3.3. Asidik ve bazık prosedür ile sentezlenen mikro kürelerin BET analiz sonuçları.

Malzeme	BET yüzey alanı (m ² /g)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)	Gözenek çapı (nm)
0,05 g Fe ₂ O ₃ (asidik)	52	0,15	4,2
0,1 g Fe ₂ O ₃ (asidik)	72	0,16	4,0
0,25 g Fe ₂ O ₃ (bazık)	207	0,12	4,0
0,50 g Fe ₂ O ₃ (bazık)	197	0,12	4,0
0,75 g Fe ₂ O ₃ (bazık)	138	0,09	3,6

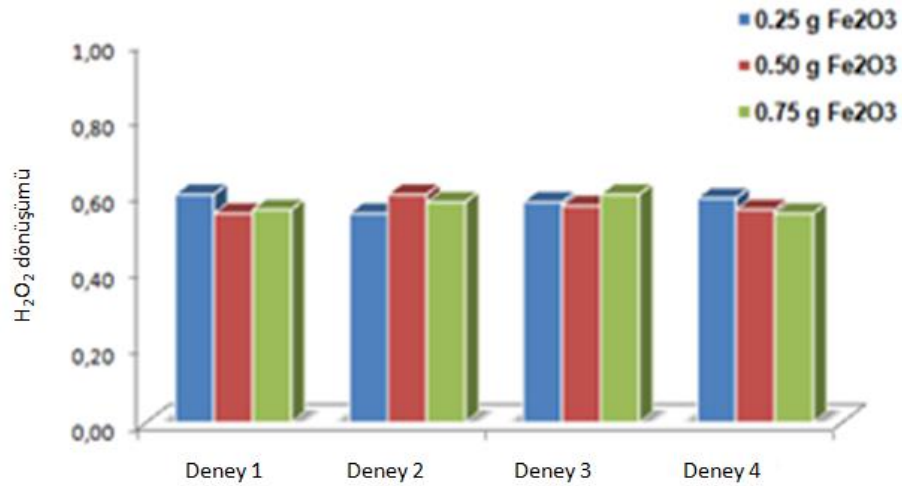
Asidik ve bazık prosedürler sonucunda sentezlenen demir yüklü mikro kürelerin aktivitesi ön reaksiyon olarak belirlenen hidrojen peroksitin bozunma reaksiyonunda denenmiştir (Eş. 3.1).



Her bir reaksiyon deneyinde 0,1 g katalizör kullanılmış ve eş zamanlı 4 reaksiyon oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda 50 ml hidrojen peroksit kullanılmış ve deneyler üç boyunlu cam balondan oluşan kesikli reaksiyon sisteminde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucu bozulan hidrojen peroksit miktarı reaksiyon karışımlarından alınan 10 ml'lik numunelerin KMnO₄ ile titrasyonu sonucunda belirlenmiştir. Asidik prosedürle sentezlenen katalizörler yaklaşık % 40 dönüşüm verirken (Şekil 3.4.), bazık prosedür ile sentezlenen katalizörler yaklaşık % 60 dönüşüm vermiştir (Şekil 3.5.).



Şekil 3.4. Asidik prosedür ile sentezlenen mikro kürelerin hidrojen peroksitin bozunma reaksiyonundaki aktivite sonuçları (Reaksiyon koşulları; T: 25°C, t: 240 dk., 0,1 g mikro küre varlığında).



Şekil 3.5. Bazık prosedür ile sentezlenen mikro kürelerin hidrojen peroksitin bozunma reaksiyonundaki aktivite sonuçları (Reaksiyon koşulları; T: 25°C, t: 240 dk., 0,1 g mikro küre varlığında).

Sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde her iki prosedür için de mikro küre oluşumunun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği görülmüştür. Karakterizasyon ve reaksiyon ön deneyleri sonucunda bazık prosedürün (sol-jel mikroenkapsülasyon) Ni

monometalik ve Ni-M (M: Co, Fe, Pd) bimetalik yüklü silika mikro küre katalizör sentezi için uygun prosedür olduğu tespit edilerek sentezlere bu prosedür kapsamında devam edilmiştir.

3.2. Silika Mikro Küre/ Ni İçerikli Monometalik Silika Mikro Kürelerin Sentezi

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktiviteleri incelenecek olan Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörlere sol- jel mikroenkapsülasyon yönteminde bir takım modifikasyonlar yapılmıştır. Sentez basamakları aşağıda verilmiştir:

- Etanol (50 ml) içine % 25’lik amonyak (10 ml) eklenir. Elde edilen çözelti homojenizatörde 5 dk boyunca 5000 rpm’de emülsiye edilir. Katalizör sentezinde destek maddesi olan silikat, ham maddesi tetra etil orto silikatın ardışık hidrolizi ve kondenzasyonu reaksiyonları ile oluşmaktadır. Söz konusu reaksiyonlarda amonyak katalizör olarak kullanılmaktadır. Amonyak eklenmiş etanol yağ fazını oluşturmaktadır.

- Farklı bir beherde belirlenen kütlece % Ni (% 10, % 5, % 2,5, % 1,25) oranına göre nikel kaynağı ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (bu adım boş mikro küreler için yapılmamıştır) ve 0,5 g yüzey aktif madde CTAB (setiltrimetilamonyum bromür) deiyonize suda çözünür. Elde edilen çözelti su fazıdır. Sonrasında su fazı yağ fazına eklenir.

- Elde edilen karışım homojenizatörde 5 dk boyunca 5000 rpm’ de tekrar emülsiye edilir.

- Çözeltiye silika kaynağı olan TEOS (tetraetil orto silikat) belirli aralıklarla damla damla eklenir ve ekleme sırasında çözelti karıştırılmaya devam edilir.

- Emulsiyon işleminden sonra çözelti mekanik karıştırıcıya alınarak 6 saat boyunca 300 rpm karıştırma hızında oda sıcaklığında karıştırılır.

- 6 saat sonunda alınan ürün sırasıyla deiyonize su ve etanolle yıkanır.

- Elde edilen katı numune 24 saat oda sıcaklığında kurutulur.

- 750 °C sıcaklıkta kuru hava akışında 10 °C/dk. ısıtma hızına sahip fırın ile 6 saat kalsine edilir.

Modifiye edilmiş sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle hazırlanan Ni yüklü monometalik silika mikro küre katalizörlerin sembolleri ve sentez yöntemleri Çizelge 3.4’ te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Monometalik Ni yüklü silika mikro küre katalizörlerin sembolleri ve sentez yöntemleri.

Katalizör	Hazırlanma Metodu	Kütlece Metal Miktarı ve Yükleme Metodu
1.25 Ni	Sol-jel mikroenkapsülasyon	% 1,25 Ni çekirdek
2.5 Ni		% 2,5 Ni çekirdek
5 Ni		% 5 Ni çekirdek
10 Ni		% 10 Ni çekirdek

3.3. Ni- M (M: Co, Fe, Pd) İçerikli Bimetalik Silika Mikro Kürelerin Sentezi

Çalışma kapsamında metanın kuru reformlanma reaksiyonunda denenmek üzere Ni monometalik katalizörünün yanı sıra literatür araştırmaları ışığında Ni-M (M: Co, Fe, Pd) bimetalik katalizörlerin sentezi ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ni-M (M: Co, Fe, Pd) silika mikro küre katalizörler Ni monometalik reaksiyon deneyleri ile belirlenen ve en iyi katalitik aktivite sonucunu veren % 5 Ni oranı temel alınarak, Ni ile birlikte eklenen metal oranı toplamda kütlece % 5 Ni-M olacak şekilde sentezlenmişlerdir. Ni-M oranları kütlece (1-1, 1-2, 2-1 ve 4-1) olacak şekilde belirlenmiştir. Sentezlerde Ni-M lokasyonları sırasıyla çekirdek-çekirdek ve çekirdek- duvar olacak şekilde farklı prosedürler uygulanmıştır. Silika mikro kürelerde Ni- Co, Ni- Fe ve Ni- Pd bimetalik etkileşiminin metan dönüşümünü, H₂/CO oranının 1'e yakın olmasını ve kok oluşumunu ne ölçüde etkileyeceği konusunda metanın kuru reformlanma reaksiyonunda deneylere devam edilmiştir. Modifiye edilmiş sol-jel mikroenkapsülasyon (Ni-M çekirdek-çekirdek) ve emdirme (Ni-M çekirdek-duvar) yöntemleri kullanılarak sentezlenmiş Ni-M içerikli bimetalik silika mikro küre katalizörlere ait sentez prosedürü basamakları aşağıda verilmiştir;

- Etanol (50 ml) içine % 25'lik amonyak (10 ml) eklenir. Elde edilen çözelti homojenizatörde 5 dk boyunca 5000 rpm'de emülsiye edilir. Katalizör sentezinde destek maddesi olan silikat, ham maddesi tetra etil orto silikatın ardışık hidrolizi ve kondenzasyonu reaksiyonları ile oluşmaktadır. Söz konusu reaksiyonlarda amonyak katalizör olarak kullanılmaktadır. Amonyak eklenmiş etanol yağ fazını oluşturmaktadır.

- İlk aşamada bimetaller mikro kürenin çekirdek kısmında iken (sol-jel mikroenkapsülasyon), farklı bir beherde toplamda kütlece % 5 Ni-M (M:Co, Fe, Pd) ve Ni-M (1-1, 1-2, 2-1, 4-1) oranına göre nikel kaynağı (Ni(NO₃)₂.6H₂O), kobalt kaynağı

($\text{ClCo}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), demir kaynağı ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), paladyum kaynağı ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) (bu adım boş mikro küreler için yapılmamıştır) ve 0,5 g yüzey aktif madde CTAB (setiltrimetilamonyum bromür) deiyonize suda çözünür. Elde edilen çözelti su fazıdır. Sonrasında su fazı yağ fazına eklenir.

- Elde edilen karışım homojenizatörde 5 dk boyunca 5000 rpm’ de tekrar emulsiye edilir.

- Çözeltiye silika kaynağı olan TEOS (tetraetil orto silikat) belirli aralıklarla damla damla eklenir ve ekleme sırasında çözelti karıştırılmaya devam edilir.

- Emulsiyon işleminden sonra çözelti mekanik karıştırıcıya alınarak 6 saat boyunca 300 rpm karıştırma hızında oda sıcaklığında karıştırılır.

- 6 saat sonunda alınan ürün sırasıyla deiyonize su ve etanolle yıkanır.

- Elde edilen katı numune 24 saat oda sıcaklığında kurutulur.

- İkinci aşamada Ni çekirdek kısmında ve ikinci metal bileşenleri M: Co, Fe, Pd duvar kısmında iken, emdirme yöntemiyle Co, Fe ve Pd metalleri duvara eklenmiştir. Ni içerikli silika mikro küre malzemesi alınarak 25 ml deiyonize suda sürekli karıştırılır. Duvara eklenecek metal kaynağı deiyonize suda çözülür ve 40°C sıcaklıkta damla damla eklenerek karıştırılmaya devam edilir. Elde edilen karışım 24 saat 40°C sıcaklıkta sürekli karıştırılarak suyun uzaklaşması sağlanır. Su uzaklaştırıldıktan sonra numune beherden alınarak oda sıcaklığında 24 saat bekletilir (Arbag, H., vd., 2010).

- Alınan numuneler 750°C sıcaklıkta kuru hava akışında 10 °C/dk. ısıtma hızına sahip tüp fırın ile 6 saat kalsine edilir.

Modifiye edilmiş sol-jel mikroenkapsülasyon ve emdirme sentez yöntemleriyle hazırlanan bimetalik çekirdek- çekirdek Ni-M (M:Co, Fe, Pd) ve bimetalik çekirdek-duvar Ni-M (M:Co, Fe, Pd) içerikli silika mikro küre katalizörlerin sembolleri ve sentez yöntemleri Çizelge 3.5’ te verilmiştir.

Çizelge 3.5. Bimetalik silika mikro küre katalizörlerin sembolleri ve sentez yöntemleri.

Katalizör	Hazırlanma Metodu	Kütlece Metal Miktarı ve Yükleme Metodu
1Ni-1Co	Sol-jel mikroenkapsülasyon	% 2,5 Ni, % 2,5 Co çekirdek-çekirdek
1Ni-2Co		% 1,66 Ni, % 3,34 Co çekirdek-çekirdek
2Ni-1Co		% 3,34 Ni, % 1,66 Co çekirdek-çekirdek
4Ni-1Co		% 4 Ni, % 1 Co çekirdek-çekirdek
1Ni-1Co	Sol-jel mikroenkapsülasyon, emdirme	% 2,5 Ni, % 2,5 Co çekirdek-duvar
1Ni-2Co		% 1,66 Ni, % 3,34 Co çekirdek-duvar
2Ni-1Co		% 3,34 Ni, % 1,66 Co çekirdek-duvar
4Ni-1Co		% 4 Ni, % 1 Co çekirdek-duvar
1Ni-1Fe	Sol-jel mikroenkapsülasyon	% 2,5 Ni, % 2,5 Fe çekirdek-çekirdek
1Ni-2Fe		% 1,66 Ni, % 3,34 Fe çekirdek-çekirdek
2Ni-1Fe		% 3,34 Ni, % 1,66 Fe çekirdek-çekirdek
4Ni-1Fe		% 4 Ni, % 1 Fe çekirdek-çekirdek
1Ni-1Fe	Sol-jel mikroenkapsülasyon, emdirme	% 2,5 Ni, % 2,5 Fe çekirdek-duvar
1Ni-2Fe		% 1,66 Ni, % 3,34 Fe çekirdek-duvar
2Ni-1Fe		% 3,34 Ni, % 1,66 Fe çekirdek-duvar
4Ni-1Fe		% 4 Ni, % 1 Fe çekirdek-duvar
1Ni-1Pd	Sol-jel mikroenkapsülasyon	% 2,5 Ni, % 2,5 Pd çekirdek-çekirdek
1Ni-2Pd		% 1,66 Ni, % 3,34 Pd çekirdek-çekirdek
2Ni-1Pd		% 3,34 Ni, % 1,66 Pd çekirdek-çekirdek
4Ni-1Pd		% 4 Ni, % 1 Pd çekirdek-çekirdek
1Ni-1Pd	Sol-jel mikroenkapsülasyon, emdirme	% 2,5 Ni, % 2,5 Pd çekirdek-duvar
1Ni-2Pd		% 1,66 Ni, % 3,34 Pd çekirdek-duvar
2Ni-1Pd		% 3,34 Ni, % 1,66 Pd çekirdek-duvar
4Ni-1Pd		% 4 Ni, % 1 Pd çekirdek-duvar

3.4. Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyon Deneyleri

Çalışma kapsamında hazırlanan katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktiviteleri Ni yüklü monometalik silika mikro küre katalizörler için Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kinetik Araştırma Laboratuvarı'nda belirlenmiştir. Ni-M (M:Co, Fe, Pd) yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörlerin aktiviteleri ise kurulumu doktora tezi kapsamında gerçekleştirilen Eskişehir Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya

Mühendisliği Bölümü Yakıt Hücreleri ve Hidrojen Teknolojileri Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan sabit yatak reaksiyon sisteminde belirlenmiştir. Bu sistem besleme gaz karışımının oluşturulduğu bölüm, diferansiyel reaktörün yerleştirildiği ve reaksiyonun sabit sıcaklıkta gerçekleşmesini sağlayan sıcaklık kontrollü tüp fırın bölümü ve çıkan ürünlerin analizlerinin gerçekleştirildiği termal iletkenlik dedektörlü, “Poropak Q” ve “HayeSep N” kolonlu gaz kromatografi cihazından oluşmaktadır (Şekil 3.6). Kurulan sistemin görüntüsü Şekil 3.7’de verilmektedir. Çalışma kapsamında hazırlanan katalizörlerin dolgulu kolon reaksiyon sisteminde üç saatlik aktivite deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Metanın kuru reform reaksiyon deneyi öncesinde ve deney sırasında uygulanan prosedür aşağıdaki gibidir:

- Katalizörler reaksiyon öncesinde 750 °C sıcaklığında 3 saat süresince 20 ml/dk akış hızında H₂ gazı ile indirgenir.
- 0,1 g indirgenmiş katalizör alınır, cam yünü ile desteklenerek çelik reaktöre yerleştirilir.
- Çelik reaktör, reaksiyon sıcaklığını sağlayacak olan tüp fırına yerleştirilir.
- Gaz kromatografi (HP marka 6890 Series) cihazı için gerekli olan referans ve taşıyıcı gazlar (N₂ ve kuru hava) açılır. Referans ve taşıyıcı gaz olarak azot gazı kullanılmıştır. Azot gazı akış hızı 20 ml/dk olarak ayarlanır. Gaz kromatografi cihazı açılarak fırının sıcaklığı 120 °C ve termal iletkenlik dedektörünün (TCD) sıcaklığı 250 °C’ a ayarlanır.
- Reaksiyona başlamadan önce tüp fırının sıcaklığı öncelikle 200 °C’ a getirilir ve besleme akış hızları ayarlanır. CH₄:CO₂:N₂ oranı 1/1/1 ‘ dir. Toplam besleme miktarı 60 ml/dk olacak şekilde akış hızları ayarlanır.
- Besleme akış hızı ayarlandıktan sonra tüp fırının sıcaklığı reaksiyon sıcaklığına (750°C) getirilir.
- Tüp fırının sıcaklığı reaksiyon sıcaklığına geldiğinde gaz karışımı dolgulu kolona gönderilerek zamana karşı kromatogramlar alınır.

Katalitik aktivitenin değerlendirilebilmesi için reaksiyondaki metan ve karbondioksit dönüşümleri (Eş. 3.2, Eş. 3.3), hidrojen ve karbon monoksit verim ve seçicilikleri (Eş. 3.4, 3.5, 3.6, 3.7) aşağıdaki formüllerle tanımlanmıştır.

$$\text{CH}_4 \text{ dönüşümü: } X_{\text{CH}_4} = \frac{(\text{CH}_4 \text{ giren} - \text{CH}_4 \text{ çıkan})}{\text{CH}_4 \text{ giren}} \quad (3.2)$$

$$\text{CO}_2 \text{ dönüşümü: } X_{\text{CO}_2} = \frac{(\text{CO}_2 \text{ giren} - \text{CO}_2 \text{ çıkan})}{\text{CO}_2 \text{ giren}} \quad (3.3)$$

H₂ ve CO verimleri reaksiyon sonucu oluşan H₂ veya CO miktarının başlangıçtaki metan miktarına oranı olarak tanımlanmıştır (Eş. 3.4 ve Eş. 3.5).

$$\text{H}_2 \text{ verimi: } V_{\text{H}_2} = \frac{\text{H}_2}{\text{CH}_4 \text{ giren}} \quad (3.4)$$

$$\text{CO verimi: } V_{\text{CO}} = \frac{\text{CO}}{\text{CH}_4 \text{ giren}} \quad (3.5)$$

Metana göre H₂ ve CO seçicilikleri Eş. 3.6 ve Eş. 3.7' de verilmiştir.

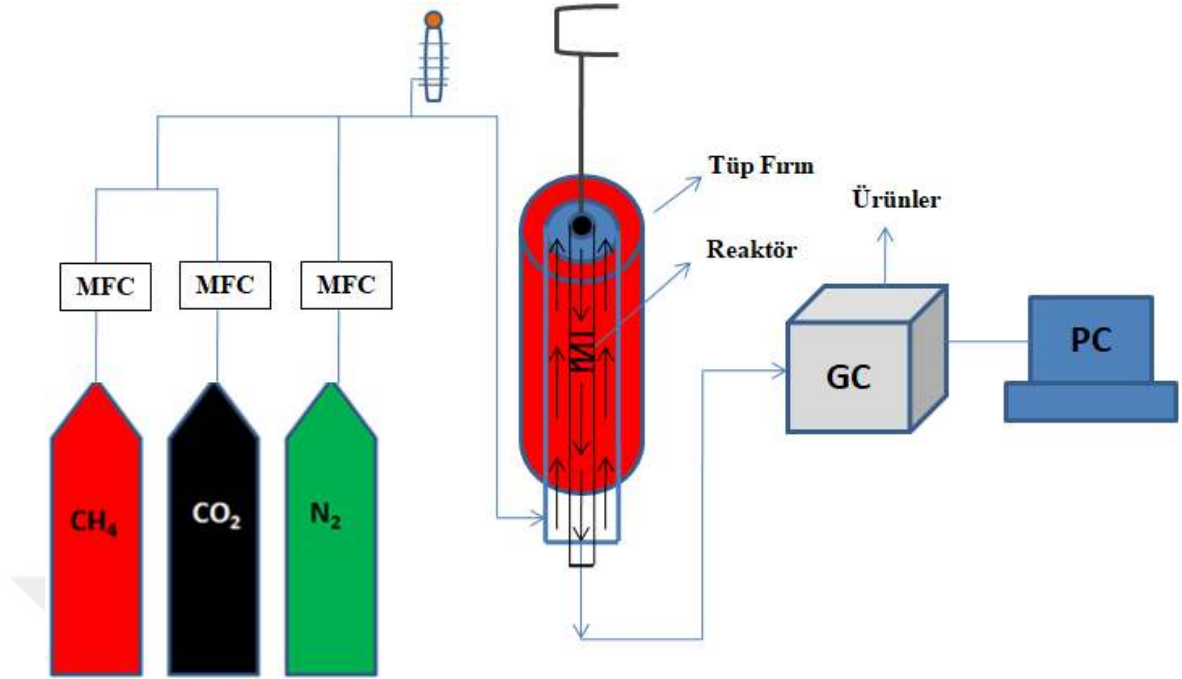
$$\text{H}_2 \text{ seçiciliği (metana göre): } S_{\text{H}_2(\text{CH}_4)} = \frac{\text{H}_2}{\text{CH}_4 \text{ giren} - \text{CH}_4 \text{ çıkan}} \quad (3.6)$$

$$\text{CO seçiciliği (metana göre): } S_{\text{CO}(\text{CH}_4)} = \frac{\text{CO}}{\text{CH}_4 \text{ giren} - \text{CH}_4 \text{ çıkan}} \quad (3.7)$$

Karbondioksit göre H₂ ve CO seçicilikleri Eş. 3.8 ve Eş. 3.9' da verilmiştir.

$$\text{H}_2 \text{ seçiciliği (karbondioksit göre): } S_{\text{H}_2(\text{CO}_2)} = \frac{\text{H}_2}{\text{CO}_2 \text{ giren} - \text{CO}_2 \text{ çıkan}} \quad (3.8)$$

$$\text{CO seçiciliği (metana göre): } S_{\text{CO}(\text{CO}_2)} = \frac{\text{CO}}{\text{CO}_2 \text{ giren} - \text{CO}_2 \text{ çıkan}} \quad (3.9)$$



Şekil 3.6. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu deney sistemi şematik görünümü.



Şekil 3.7. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu deney sistemi görünümü (Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Yakıt Hücreleri ve Hidrojen Teknolojileri Araştırma Laboratuvarı).

3.5. Karakterizasyon Çalışmaları

Katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla reaksiyon öncesinde sentezlenen ve kalsine edilen katalizörler ve reaksiyon sonrasında ortamdan alınan kullanılmış katalizörler ile karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonlarında XRD (X-ışını kırınım deseni), N₂ adsorpsiyon- desorpsiyon, SEM (taramalı elektron mikroskopisi), ICP-OES (endüktif eşleşmiş kütle spektroskopisi), TGA (termal gravimetrik analizi) ve Raman spektroskopisi analizlerinden yararlanılmıştır.

XRD analizi Panalytical Empyrean cihazı ile ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) 200 kV ve 50 mA da 5-80° 2 θ aralığında, 10°C min⁻¹ hızla, SEM analizi QUANTA 400F Field Emission cihazı ve N₂ ads.-des. analizi Micromeritics marka ASAP 2020 model cihaz ile Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır. ICP-OES analizi Perkin Elmer Optima 4300DV model cihazı, TGA analizi Perkin Elmer Pyris 1 termogravimetrik analiz cihazı ve Raman Spektroskopisi analizi ise Bruker FRA 106/S cihazı ile Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

Doktora çalışması kapsamında hazırlanan Ni, Ni-Co, Ni-Fe ve Ni-Pd yüklü silika mikro küre katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yürütülen karakterizasyon çalışmaları Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6. Ni, Ni-Co, Ni-Fe, Ni-Pd yüklü silika mikro küre katalizörler için yapılan karakterizasyon çalışmaları.

Katalizör	XRD	N ₂ Ads.-Des.	SEM	ICP-OES	TGA	Raman spektroskopisi
1.25 Ni	√	√	√	√	√	√
2.5 Ni	√	√	√	√	√	√
5 Ni	√	√	√	√	√	√
10 Ni	√	√	√	√	√	√
1Ni-1Co	√	√	√	√	√	√
1Ni-2Co	√	√	√	√	√	√
2Ni-1Co	√	√	√	√	√	√
4Ni-1Co	√	√	√	√	√	√
1Ni-1Co emd.	√	√	√	√	√	√
1Ni-2Co emd.	√	√	√	√	√	√

Çizelge 3.6. (Devam) Ni, Ni-Co, Ni-Fe, Ni-Pd yüklü silika mikro küre katalizörler için yapılan karakterizasyon çalışmaları.

2Ni-1Co emd.	√	√	√	√	√	√
4Ni-1Co emd.	√	√	√	√	√	√
1Ni-1Fe	√	√	√	√	√	√
1Ni-2Fe	√	√	√	√	√	√
2Ni-1Fe	√	√	√	√	√	√
4Ni-1Fe	√	√	√	√	√	√
1Ni-1Fe emd.	√	√	√	√	√	√
1Ni-2Fe emd.	√	√	√	√	√	√
2Ni-1Fe emd.	√	√	√	√	√	√
4Ni-1Fe emd.	√	√	√	√	√	√
1Ni-1Pd	√	√	√	√	√	√
1Ni-2Pd	√	√	√	√	√	√
2Ni-1Pd	√	√	√	√	√	√
4Ni-1Pd	√	√	√	√	√	√
1Ni-1Pd emd.	√	√	√	√	√	√
1Ni-2Pd emd.	√	√	√	√	√	√
2Ni-1Pd emd.	√	√	√	√	√	√
4Ni-1Pd emd.	√	√	√	√	√	√

Doktora çalışmasında kullanılan karakterizasyon teknikleri ve amaçları aşağıda anlatılmıştır.

3.5.1. XRD (X-ışını Kırınım Deseni) ile yapı tayini

XRD, katı ve toz haldeki malzemelerin faz analizinde kullanılan temel tekniklerden biridir. X-ışını difraktometresi ile malzemedeki fazlar, fazların miktarı, kristal boyutu, latis parametreleri, yapıdaki değişimler, kristal yönlenmesi ve atom pozisyonları hakkında bilgi alınır. Çalışmada kullanılan Empyrean Model XRD cihazında 2300 °C'ye kadar yüksek sıcaklıklarda çalışma yapmak mümkündür. Hava, harici gaz veya vakum ortamında çalışılabilmektedir. En küçük adım büyüklüğü: 0,0001 °'dir. Tarama hızı 0,0001 /dk. ve tarama açısı aralığı 2θ için alt sınır en az -3° ile

160°'dir. Cihaz yapıdaki konsantrasyonu % 1'in altında olan metalleri tespit edememektedir.

3.5.2. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi

BET cihazı katı veya toz numunelerde fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı ölçümleri, mikro, mezo ve makro gözenek boyutunu ve gözenek boyut dağılımını düşük basınçlarda ve yüksek çözünürlükte tespit edebilmektedir. Cihaz numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka ile kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin etmekte ve Brunauer Emmett ve Teller teorisini kullanarak yüzey alanını hesaplamaktadır. Micromeritics marka Asap 2020 model cihazının yüzey alanı ölçüm aralığı: 0,005-5000 m²/g ve ölçülebilir gözenek çapı aralığı: 3,5 – 5000 Å'dır.

3.5.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey morfolojisi tayini

Taramalı elektron mikroskobu ile toz ve bulk (yığın) halindeki malzemelerin yüzey, kesit veya kırık yüzeylerinin nanometre boyutuna kadar yüzey morfolojisi incelemeleri ile birlikte elementel analizleri, çizgi analizi, elementel haritalaması, tane boyutu belirleme vb. analizleri yapılabilmektedir.

3.5.4. Endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) analizi

Endüktif Eşleşmiş Plazma (ICP), düşük derişimdeki elementlerin ölçüldüğü bir analitik tekniktir. Örnek, 6000- 10000 K sıcaklığındaki argon plazmaya gönderilir. Plazma içinde moleküler bağlar kırılır, atom ve iyonlar oluşur. Bu oluşan atom ve iyonlar plazma içinde uyarıldıktan hemen sonra karakteristik dalga boylarında ışıyım yaparak tekrar eski enerji seviyelerine dönerler. Gözlenebilme sınırları µg/L düzeyindedir.

3.5.5. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetri, genel olarak malzemelerde sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı ve/veya kazanımlarının belirlenmesinde kullanılır. Simultane termal analiz iki veya daha fazla temel analiz tekniğinin aynı anda tek bir numune üzerinde uygulanmasıdır. Termal analiz sistemlerinde maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin ve/veya reaksiyon ürünlerinin fiziksel özellikleri sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülmektedir. Cihaz ile kütle değişimi, termal kararlılık, dönüşüm entalpisi, spesifik ısı, cam geçiş sıcaklığı, kristalizasyon

davranışları, dekompozisyon, dehidrasyon, oksidasyon, piroliz, redüklenme, adsorpsiyon, desorpsiyon, vb. olaylar tespit edilebilmektedir.

3.5.6. Raman spektroskopisi analizi

Spektroskopik yöntemlerde maddenin elektromanyetik ışınımı yayması, soğurması, saçması, saptırması ve genel olarak maddenin elektro-manyetik ışınım ile etkileşimi ve bu etkileşimin sonuçları analitik amaçlara dönük olarak incelenir. Raman spektroskopisi moleküldeki bağların ışığı esnek olmayan şekilde saçmasıyla çalışır. Cihazda FT-Raman (1064 nm) ve Dispersif Raman (532, 633, 785 nm) olmak üzere farklı lazerlerle, katı ve sıvı, organik, inorganik ve biyolojik numunelerin analizleri yapılabilmektedir.

3.6. Asetik Asit Buharlı Reformlanma Reaksiyon Deneyleri

Doktora tezi kapsamında sentezlenen monometalik katalizörlerin aktivitelerinin farklı bir reaksiyon için de belirlenmesi amacıyla asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunun deneyleri gerçekleştirilmiş, deneyler Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kinetik Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan sabit yatak reaksiyon sisteminde yürütülmüştür. Reaksiyon deneyleri 750°C'de, AA (asetik asit)/H₂O: 1/ 2.5 besleme oranında, 82,5 ml/dk toplam hacimsel akış hızında ve 0,1 g katalizör varlığında gerçekleştirilmiştir. Aktivite deneylerinden önce katalizörler H₂ gazı ile indirgenmişlerdir. Çalışmada farklı Ni yükleme oranlarında (% 1,25, % 2,5, % 5 ve % 10 Ni) hazırlanan katalizörlerin katalitik aktivite deneyleri gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR

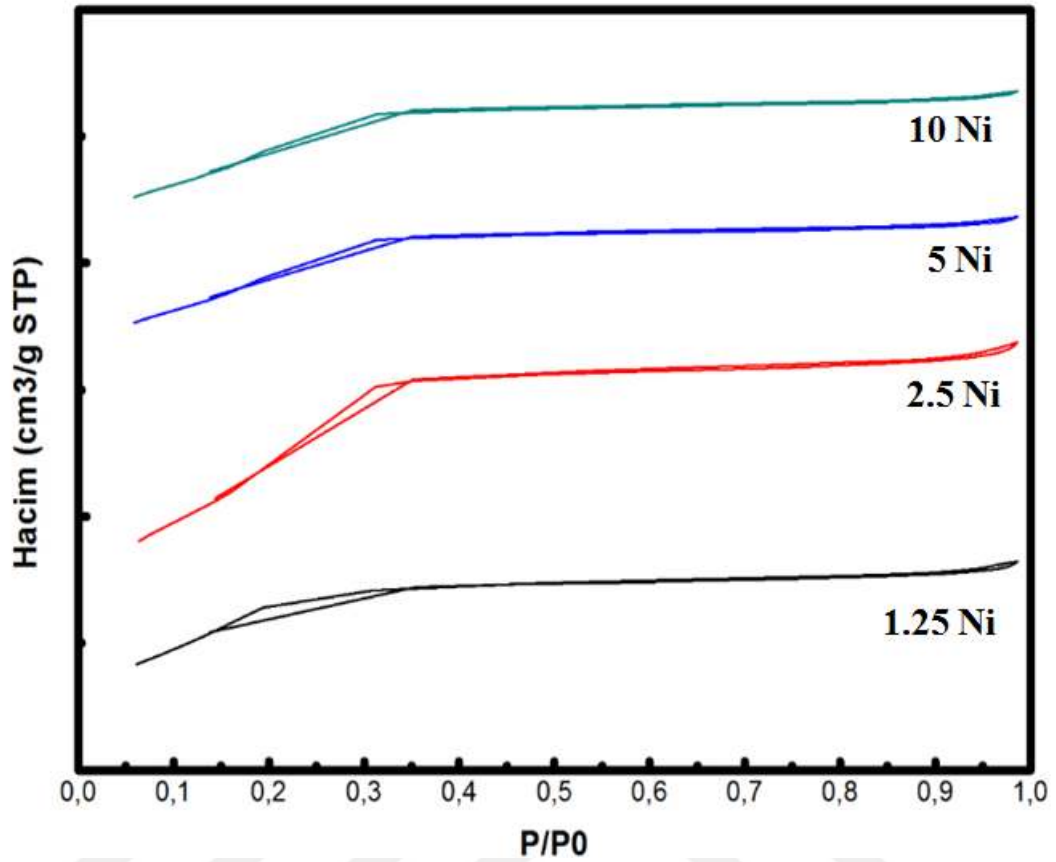
Çalışmanın amacı metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile hidrojen eldesi için aktif, seçici ve kararlı katalizörlerin geliştirilmesidir. Bu amaçla Ni içerikli monometalik silika mikro küreler ile Ni-Co, Ni-Fe ve Ni-Pd içerikli bimetalik silika mikro küre katalizörler hazırlanmıştır. Katalizörlerde metanın kuru reformlanma reaksiyonuyla hidrojen üretimi için sabit yatak reaktör sistemi kurulmuş ve sistem katalitik aktivite testlerine hazır duruma getirilmiştir. Ni içerikli monometalik silika mikro kürelerin aktivite deneyleri Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kinetik Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın devam eden bölümlerinde Ni-M (M:Co, Fe, Pd) içerikli bimetalik silika mikro kürelerin sentezi gerçekleştirilerek aktivite deneyleri Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Yakıt Hücreleri ve Hidrojen Teknolojileri Araştırma Laboratuvarı'nda kurulumu sağlanan sistem ile yapılmıştır. Kurulumu yapılan sistemin güvenilirliğinin test edilmesi amacıyla tekrarlanabilirlik testleri yürütülmüş ve sistemin tekrarlanabilir olduğu görülmüştür.

Bu bölüm çalışma kapsamında hazırlanan katalizörlerin, karakterizasyon sonuçları ve metanın kuru reformlanma reaksiyonunda katalizörlerin katalitik aktivite sonuçlarından oluşmaktadır. Sonuçlar alt başlıklar altında aşağıda sunulmaktadır.

4.1. Katalizörlerin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları

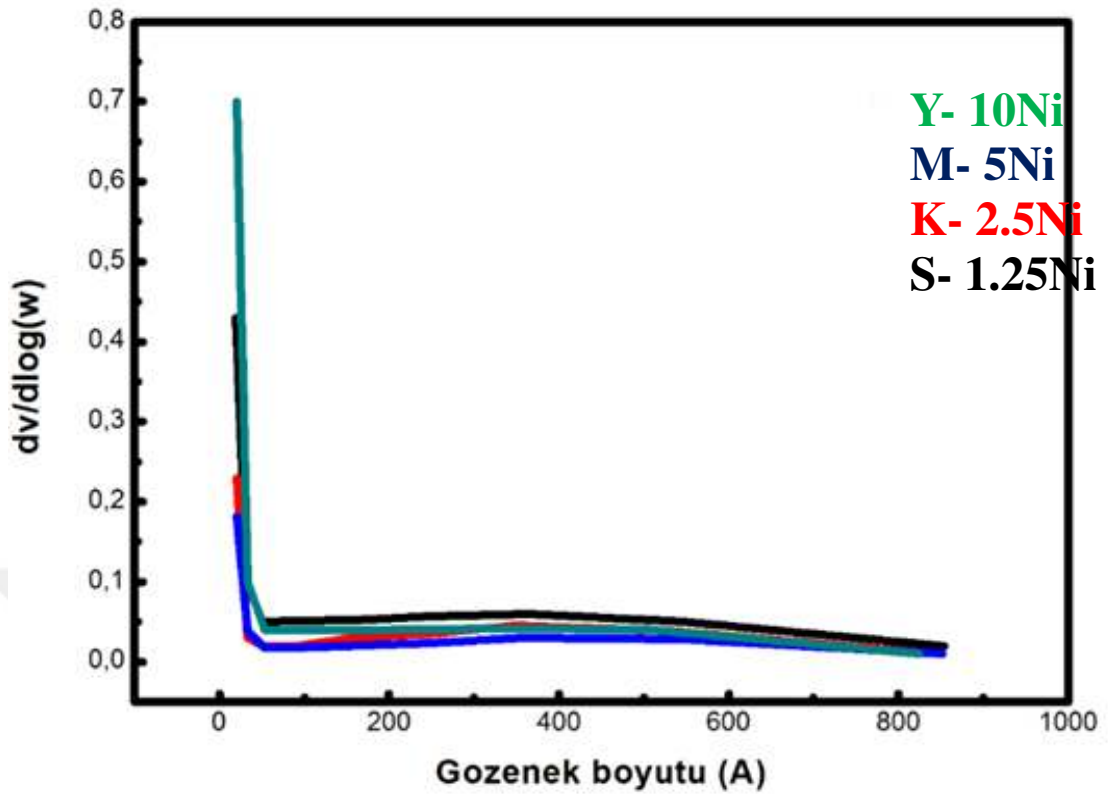
4.1.1. Ni içerikli monometalik silika mikro kürelerin karakterizasyon sonuçları

Ni içerikli monometalik (kütlece % 1,25 Ni, 2,5 Ni, 5 Ni, 10 Ni) silika mikro küre katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla reaksiyon öncesi karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonlarında endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES), N₂ ads.-des., taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve X-ışını kırınım desenleri (XRD) analizleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan nikel içerikli monometalik silika mikro küre katalizörlerin yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek boyut dağılımlarının belirlenmesi amacıyla N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri yürütülmüştür. Katalizörlerin çok noktalı BET yüzey alanları, BJH adsorpsiyon ortalama gözenek çapları ve gözenek hacimleri Çizelge 4.1' de verilmiştir.



Şekil 4.2. Farklı Ni yüklü monometalik silika mikro kürelerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.

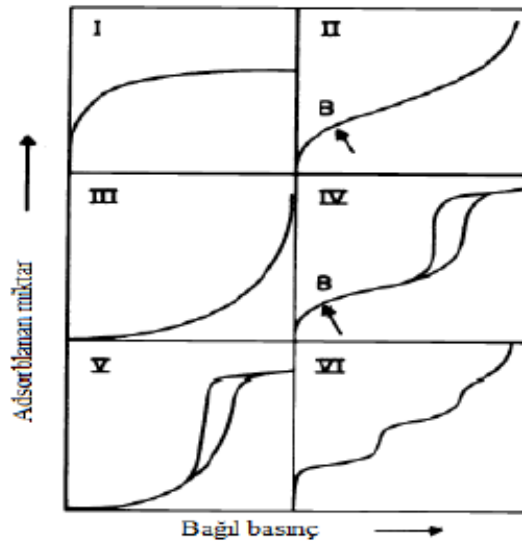
IUPAC tarafından yapılan sınıflandırmaya göre I-VI arasındaki izotermi Brunauer, Deming, Deming ve Teller (BDDT) veya Brunauer, Emmet ve Teller (BET) ya da basit olarak Brunauer sınıflandırması olarak ifade edilmektedir. Bu izotermi Şekil 4.4’ te gösterilmiştir (Balıkçı, F., 2007; Sing, K., vd., 1985). Sentezlenen katalizörler ile elde edilen sonuçlar, katalizörlerin IUPAC sınıflandırmasına göre yapılarında mezogözenek içeren mikrogözenekli katılara ait adsorbsiyon/desorpsiyon izoterm davranışını gösteren tip IV izotermi uyduğunu göstermiştir (Haber, J., vd., 1995). Tip IV izotermi mezogözenekli adsorbentler için tipik bir izotermidir.



Şekil 4.3. Farklı Ni yüklü monometalik silika mikro kürelerin gözenek boyut dağılımları.

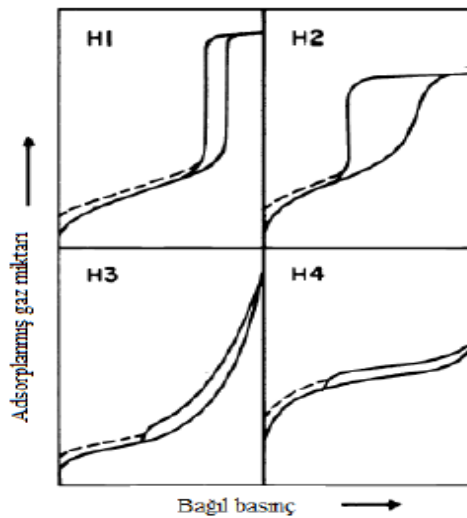
Şekil 4.3’ te Ni yüklü monometalik silika mikro kürelerin gözenek boyut dağılımları görülmektedir. Literatürde silika destekli mikro kürelere benzer şekilde (Shebl Ibrahim, A. S., vd., 2016; Zhang, Y., vd., 2018; Ji, J., vd., 2010; Ju, M., vd., 2017) tüm katalizörler 3,2 nm (32 Å) civarında merkezlenmiş özdeş bir gözenek boyut dağılım profili göstermiştir. Nikel partiküllerinin kanalların her tarafına homojen olarak dağılmaktan ziyade mezogözeneklerin girişinde ve tabanlarında yoğunlaştıkları ve dolayısıyla gözenek hacminin buna bağlı olarak az da olsa her yükleme için değiştiği fakat gözenek boyutunun etkilenmediği ve her bir yükleme için özdeş olduğu görülmüştür.

Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin farklı yollar izlemesine histerisis denmektedir. Adsorpsiyon histerisisleri IUPAC tarafından H1, H2, H3 ve H4 olmak üzere dört grupta toplanmıştır (Şekil 4.5). Histerisislerin varlığı mezogözenekli yapılar içinde kapiler yoğuşma gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.4. Adsorpsiyon izoterm türleri (Sing, K., vd., 1985).

Sentezlenen katalizörlerin adsorpsiyon- desorpsiyon davranışları incelendiğinde katalizörlerin paralel bir adsorpsiyon ve desorpsiyon davranışı gösterdiği görülmüştür. Bu tip bir histerisis davranışı IUPAC sınıflandırmasına göre tip H1 histeristir. H1 tip histerisise sahip malzemeler homojen açık uçlu birbiri ile bağlantılı olmayan gözeneklerden meydana gelmekte ve malzemelerde dar gözenek boyut dağılımı görülmektedir. Ayrıca katalizörler için gözlemlenen dar histerezis aralığı mezogözeneklerin sayısının sınırlı olduğuna işaret etmektedir.

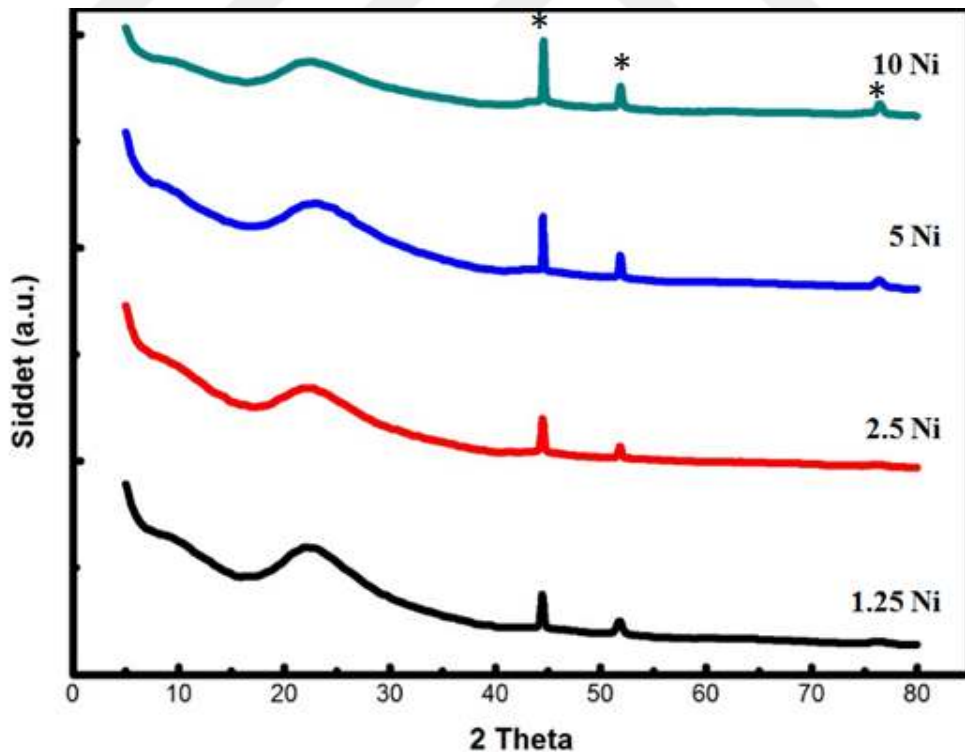


Şekil 4.5. Adsorpsiyon histerezisleri (Sing, K., vd., 1985).

1,25 Ni, 2,5 Ni, 5 Ni ve 10 Ni içerikli silika mikro küre katalizörlerinin XRD desenleri Şekil 4.5’ te verilmiştir. Katalizörlerin geniş açılı XRD desenlerinde elementel nikel ait karakteristik (2θ : 44,5°; 51,8° ve 76,4°) pikler görülmektedir. XRD sonuçları katalizör yapısında nikel varlığının doğrulanması açısından önem taşımaktadır. Ni miktarı arttıkça piklerin şiddetlerinde artma olduğu literatüre benzer şekilde görülmüştür (Arbag, H., vd., 2015; Arbag, H., vd., 2013; Bermudez, J.M., vd., 2011). Katalizörlerin yapısına yüklenen metalin kristal boyutunun belirlenebilmesi amacıyla Scherrer yasası kullanılmıştır (Eş. 4.1).

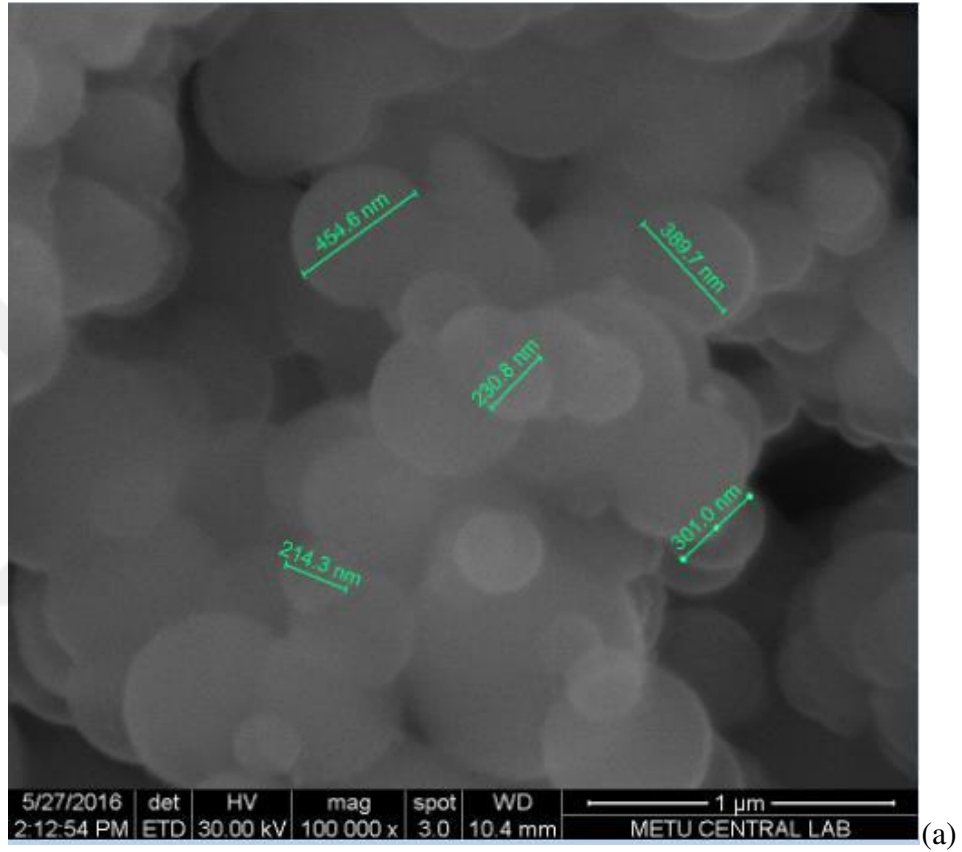
$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta B} \text{ şeklinde bulunmaktadır.} \quad 4.1$$

Burada λ : x- ışınlarının dalga boyu, β : radyan cinsinden yarı pik genişliğidir. Kristal boyutunun değerlerinin artması, kristal sınırlarının azalması anlamına gelir. Bu yüzden kristal boyutu arttıkça kristalleşme iyileşir. Monometalik Ni yüklü silika mikro kürelerin nikel kristal boyutunun nikelin yükleme oranına göre 4.2- 8.1 nm arasında değiştiği gözlenmiştir.

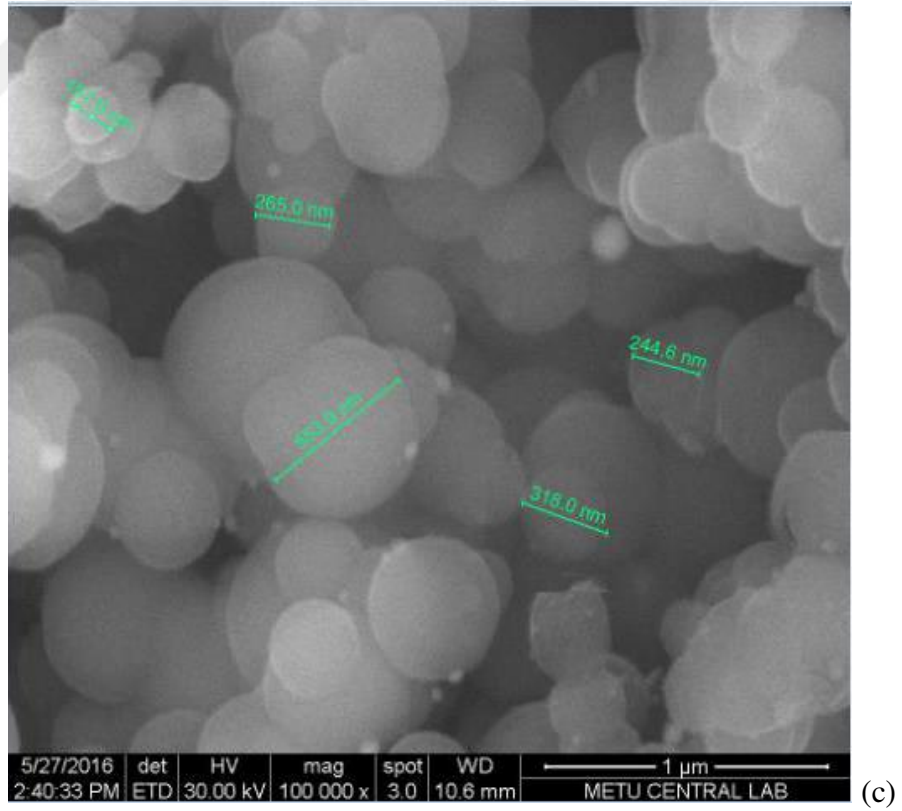
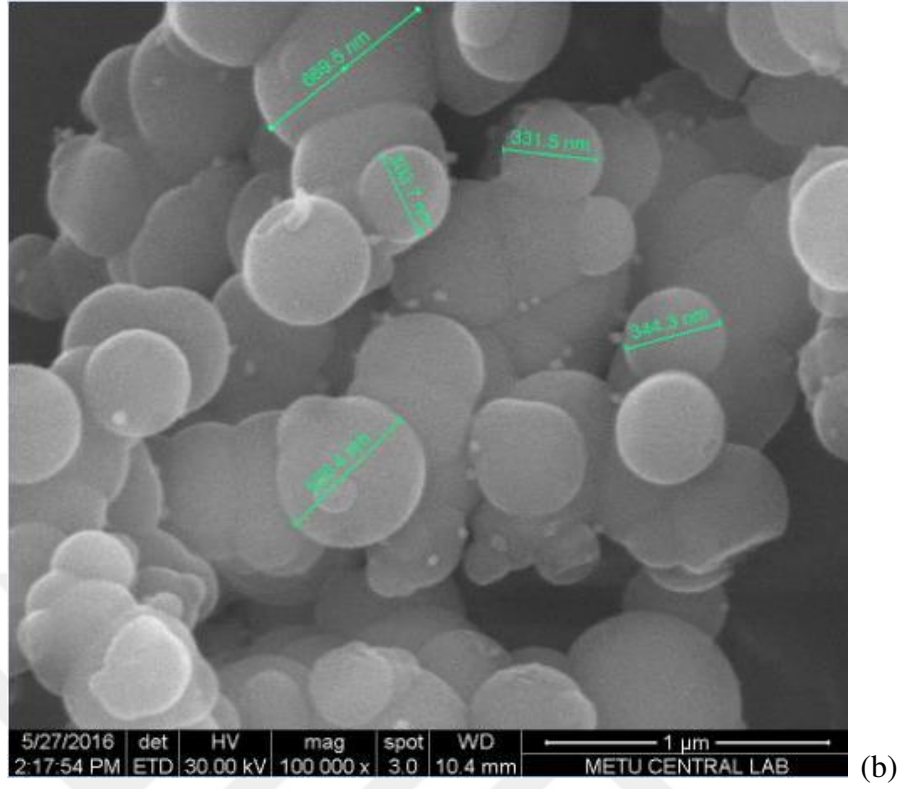


Şekil 4.6. 1.25, 2.5, 5 ve 10 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörün yüksek açılı XRD deseni (*: Ni).

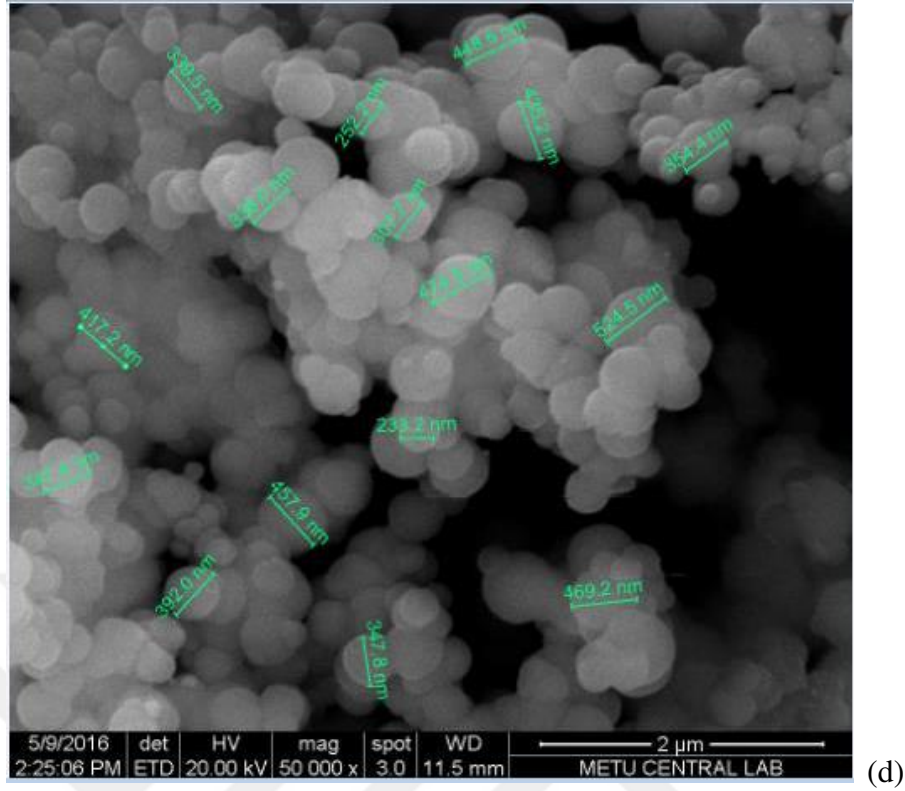
Şekil 4.6.' da görülen elementel nikel a ait pikler arasında katalizör içerisindeki nikel oranı en yüksek olan 10 Ni katalizörünün en yüksek pik şiddetine sahip olduğu görülürken, katalizör yapısındaki nikel miktarı düştükçe bu piklerin şiddetlerinin de düştüğü görülmektedir. 1,25, 2,5, 5 ve 10 Ni içerikli mikro küre katalizörlerin SEM fotoğraflarında mikro küre yapısının oluştuğu Şekil 4.7' de görülmektedir.



Şekil 4.7. SEM fotoğrafları (a) 1.25 Ni (b) 2.5 Ni (c) 5 Ni (d) 10 Ni yüklü monometalik mikro küreler.



Şekil 4.7. (Devam) SEM fotoğrafları (a) 1.25 Ni (b) 2.5 Ni (c) 5 Ni (d) 10 Ni yüklü monometalik mikro küreler.



Şekil 4.7. (Devam) SEM fotoğrafları (a) 1.25 Ni (b) 2.5 Ni (c) 5 Ni (d) 10 Ni yüklü monometalik mikro küreler.

Şekil 4.7' de görüldüğü üzere mikro küre katalizörlerin partikül boyutları 300-500 nm boyutları arasında değişmektedir. Bu sonuçlar N_2 adsorpsiyon analizleri ile de uyumluluk göstermektedir. Ni monometalik katalizörlerde sentez sırasında yapıda metal kaybı olup olmadığını ve kaybın değerini tespit etmek üzere katalizörlere ICP-OES analizi yapılmıştır. Çizelge 4.2' de Ni monometalik mikro küre katalizörlerin % metal kayıpları görülmektedir.

Çizelge 4.2. Ni yüklü monometalik silika mikro küre katalizörlerine ait ICP-OES sonuçları.

Numune adı	Sentez yöntemi	%Ni (Sentez çözeltisi)	%Ni (ICP-OES)	% Kayıp
1.25 Ni	Sol-jel mikroenkapsülasyon	1,25	1,2	% 1,6
2.5 Ni		2,5	2,1	% 16
5 Ni		5	3,2	% 36
10 Ni		10	5,4	% 46

Çizelgeye bakıldığında en az kaybın 1.25 Ni yüklü mikro küre katalizörde olduğu görülmüştür. Sırasıyla mikro küreye yüklenen Ni miktarı arttıkça 2.5, 5 ve 10 Ni yüklü mikro küre katalizörler için kaybın arttığı gözlenmiştir. Ni yükleme miktarına

bağlı olarak mikro kürenin çekirdek kısmına sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle metal yüklenmesiyle metallerin bir kısmının sentez sırasında çekirdek dışına taşmasından kaynaklı kaybın arttığı söylenebilir.

4.1.2. Ni-Co, Ni-Fe ve Ni-Pd içerikli bimetalik silika mikro kürelerin karakterizasyon sonuçları

Bu çalışma kapsamında Ni monometalik silika mikro küre katalizörlerin yanı sıra ikinci aşamada hazırlanan bimetalik silika mikro küre katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla da reaksiyon öncesi karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonlarında benzer şekilde ICP-OES, N₂ ads.-des., SEM ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan bimetalik Ni-Co, Ni-Fe ve Ni-Pd silika mikro küre katalizörlerin N₂ ads.-des. analizi sonuçları sırasıyla Çizelge 4.3, Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5’ te verilmiştir.

Bimetalik Ni-Co içerikli katalizörlerin hazırlanmasında iki yöntem kullanılmıştır. İlk aşamada Ni ve Co metalleri sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle mikro kürenin çekirdek kısmına eklenmiş, ikinci aşamada ise Ni metali sol-jel mikroenkapsülasyon ile çekirdek kısmına, Co metali ise emdirme yöntemiyle sonradan mikro kürenin duvar kısmına eklenmiştir. Toplamda % 5 Ni-Co olacak şekilde hazırlanan katalizörlerin Ni-Co oranları değiştirilerek sentezler gerçekleştirilmiş ve fiziksel özellikleri Çizelge 4.3’ te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Bimetalik Ni-Co silika mikro küre katalizörlerin fiziksel özellikleri.

Numune adı	Sentez yöntemi	BET çoklu nokta yüzey alanı, m ² /g	BJH ads. ort. gözenek çapı, nm	Gözenek hacmi, cm ³ /g
1Ni-1Co	Sol-jel mikroenkapsülasyon	234	3,3	0,2
1Ni-2Co		171	3,4	0,1
2Ni-1Co		102	3,2	0,1

Çizelge 4.3. (Devam) Bimetalik Ni-Co silika mikro küre katalizörlerin fiziksel özellikleri.

4Ni-1Co	Sol-jel mikroenkapsülasyon	316	2,7	0,2
1Ni-1Co	Sol-jel mikroenkapsülasyon, emdirme	401	2,9	0,3
1Ni-2Co		490	2,6	0,4
2Ni-1Co		458	2,6	0,3
4Ni-1Co		359	2,7	0,2

Çizelge 4.3’ te verildiği üzere mikro küre katalizörlerin gözenek çaplarına (yaklaşık 2,6- 3 nm) bakıldığında hepsinin mezogözeneklilik için en düşük sınırlar içerisinde olduğu görülmektedir. Katalizörlerin gözenek hacimlerinde değişim olmadığı tespit edilmiştir. Ni sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle çekirdek kısmına eklendiğinde ve Co emdirme yöntemiyle sonradan mikro kürenin duvar kısmına eklendiğinde hazırlanan malzemelerin BET yüzey alanlarının daha büyük olduğu tespit edilmiştir (yaklaşık 400- 490 m²/g). Bunun Ni ve Co metallerinin ikisinin çekirdek kısmına eklenmesiyle kıyaslandığında sonradan mikro küre yapısına emdirme ile eklenen Co metalinin duvar kısmında birikmesinden kaynaklı olduğu ve buna bağlı olarak da en fazla yüzey alanının da (490 m²/g) bu katalizörde (1Ni-2Co sol-jel mikroenkapsülasyon, emdirme) olduğu görülmüştür. Benzer şekilde sentezlenen Ni-Fe ve Ni-Pd bimetalik mikro küre katalizörlerin fiziksel özellikleri Çizelge 4.4 ve 4.5’ te sırasıyla verilmektedir. Ni-Fe ve Ni-Pd içeren bimetalik mikro küre katalizörlerin de gözenek çaplarına bakıldığında mezogözeneklilik (2,5- 3,5 nm) için en düşük sınırlar içerisinde oldukları görülmüştür. Ni-Fe yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin yüzey alanlarının benzer şekilde Ni çekirdek kısmında ve Fe duvar kısmında iken Fe’nin emdirme ile mikro kürenin duvar kısmında birikmesinden kaynaklı yüzey alanını arttırdığı (567 m²/g- 1Ni-2Fe sol-jel mikroenkapsülasyon, emdirme) tespit edilmiştir.

Çizelge 4.4. Bimetalik Ni-Fe silika mikro küre katalizörlerin fiziksel özellikleri.

Numune adı	Sentez yöntemi	BET çoklu nokta yüzey alanı, m ² /g	BJH ads. ort. gözenek çapı, nm	Gözenek hacmi, cm ³ /g
1Ni-1Fe	Sol-jel mikroenkapsülasyon	282	2,9	0,2
1Ni-2Fe		222	3,4	0,2

Çizelge 4.4. (Devam) Bimetalik Ni-Fe silika mikro küre katalizörlerin fiziksel özellikleri.

2Ni-1Fe	Sol-jel mikroenkapsülasyon	270	2,8	0,1
4Ni-1Fe		313	2,6	0,2
1Ni-1Fe	Sol-jel mikroenkapsülasyon, emdirme	411	2,8	0,3
1Ni-2Fe		567	2,7	0,4
2Ni-1Fe		434	2,8	0,3
4Ni-1Fe		419	2,5	0,3

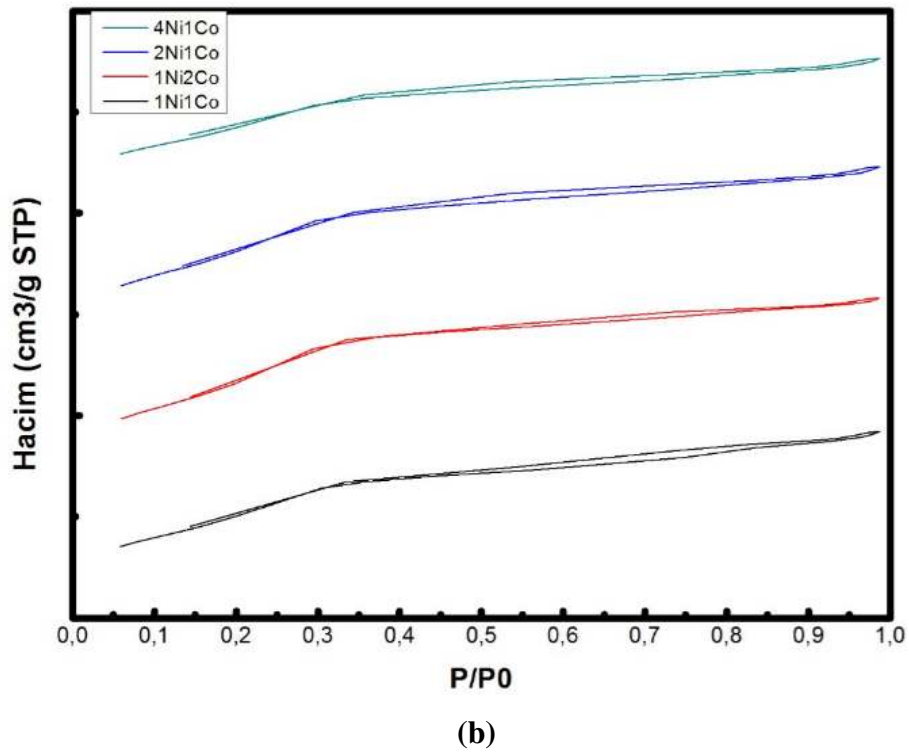
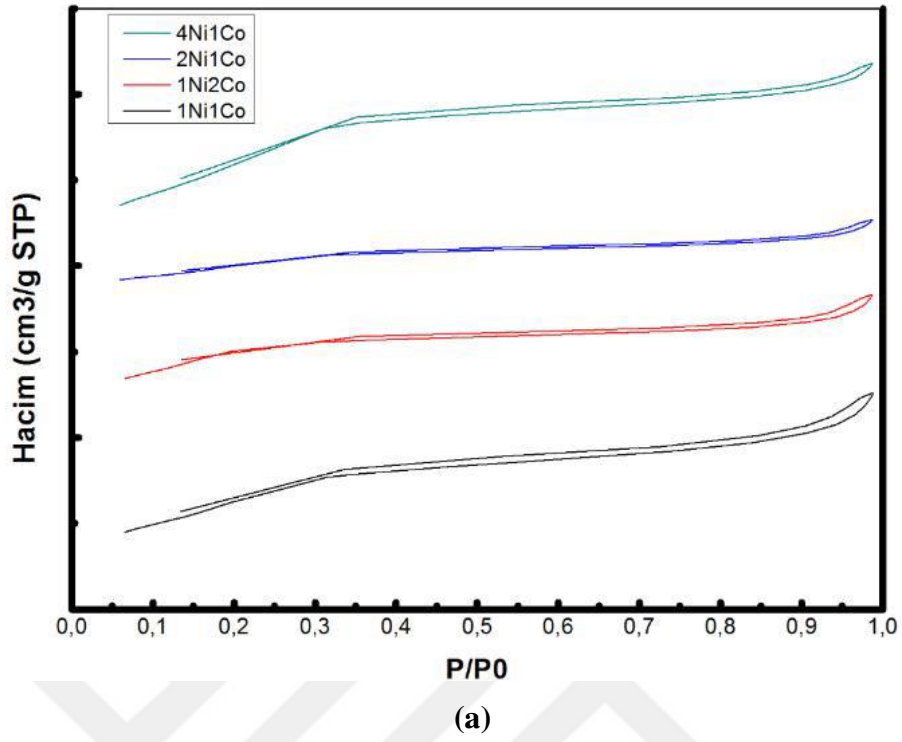
Çizelge 4.5’ te Ni-Pd bimetalik katalizörlerinin fiziksel özelliklerine bakıldığında da gözenek çaplarından mezogözeneklilik sınırları içerisinde oldukları tespit edilmiştir. Ancak Ni-Co ve Ni-Fe mikro küre katalizörlerinden farklı şekilde BET yüzey alanlarının hem Ni-Pd çekirdek hem de Ni çekirdek- Pd duvar kısmında iken hemen hemen yakın değerlerde (200- 400 m²/g) olduğu görülmüştür. Ni-Co, Ni-Fe ve Ni-Pd katalizörlerinin yüzey alanlarına bakıldığında Ni-Pd mikro küre katalizörlerinin yüzey alanlarının diğerlerinden daha küçük olduğu görülmüştür. Tüm katalizörlerin yüzey alanlarının diğer metal yüklü katalizörlere kıyasla yüksek olması gözenekli SiO₂ yapısından kaynaklanmaktadır. Yapıda kayıp olup olmadığının tespiti için ayrıca mikro küre katalizörlerin ICP-OES analizleri yapılmıştır.

Çizelge 4.5. Bimetalik Ni-Pd silika mikro küre katalizörlerin fiziksel özellikleri.

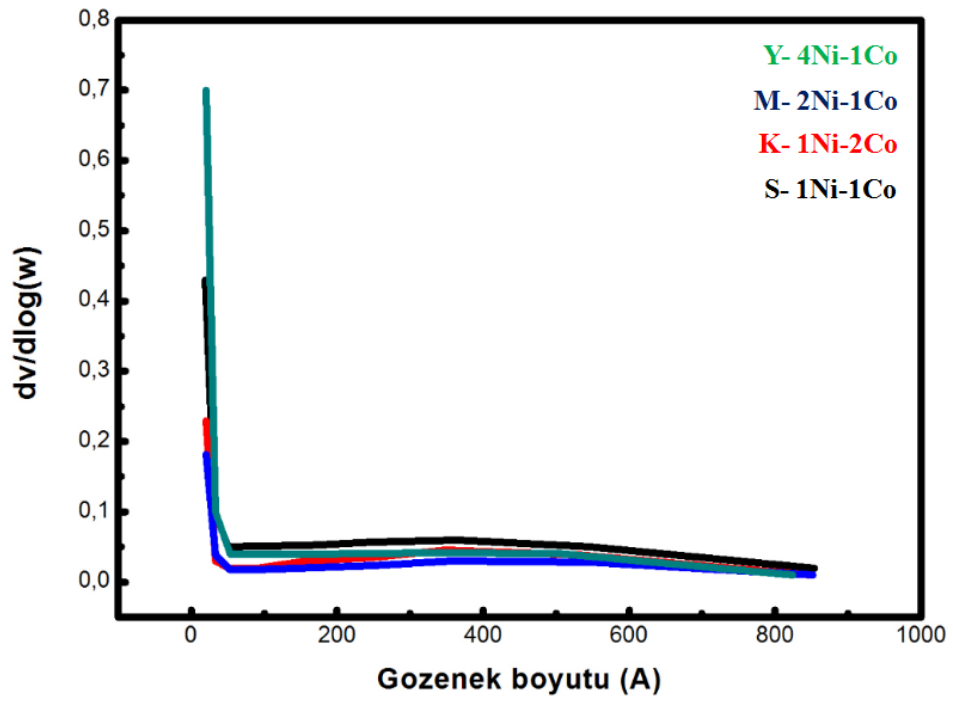
Numune adı	Sentez yöntemi	BET çoklu nokta yüzey alanı, m ² /g	BJH ads. ort. gözenek çapı, nm	Gözenek hacmi, cm ³ /g
1Ni-1Pd	Sol-jel mikroenkapsülasyon	336	2,3	0,1
1Ni-2Pd		171	2,8	0,1
2Ni-1Pd		422	2,2	0,2
4Ni-1Pd		396	2,3	0,2
1Ni-1Pd	Sol-jel mikroenkapsülasyon, emdirme	408	2,3	0,2
1Ni-2Pd		318	2,5	0,2
2Ni-1Pd		341	2,4	0,2
4Ni-1Pd		242	2,7	0,2

Hazırlanan bimetalik Ni-Co, Ni-Fe ve Ni-Pd silika mikro küre katalizörlerin azot ads./des. izoterm ve N₂ adsorpsiyon analizi ile belirlenen gözenek boyut dağılımları sırasıyla Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’ te verilmiştir.

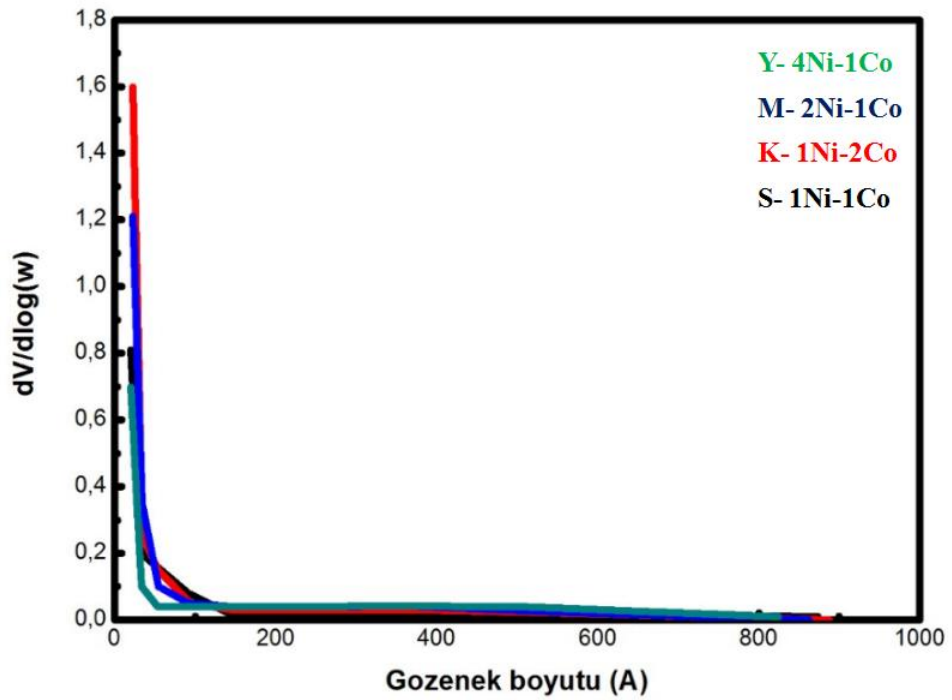
Şekil 4.8’ de verilen Ni-Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörler için elde edilen izoterm ve N₂ adsorpsiyon analizi ile belirlenen gözenek boyut dağılımları IUPAC sınıflandırmasına göre tip IV olduğu görülmektedir (Sing, K., vd., 1985). Katalizörlerin tümü IUPAC sınıflandırmasına göre H4 tip histerisise sahiptir. Bu tip histerisise gösteren malzemeler, önemli ölçüde mikrogözenek içeren dar ve yarık şekilli gözeneklerden meydana gelmektedir. Bu tip histeris mezogözeneklerin varlığını göstermektedir ve mezogözenekli malzemeler için tipik ads.-des. eğrilerini verir.



Şekil 4.8. (a) Ni-Co sol-jel mikroenkapsülasyon (çekirdek-çekirdek) yöntemi ile (b) Ni-Co sol-jel mikroenkapsülasyon, emdirme (çekirdek-duvar) yöntemi ile hazırlanmış malzemelerin azot ads.-des. izotermi.



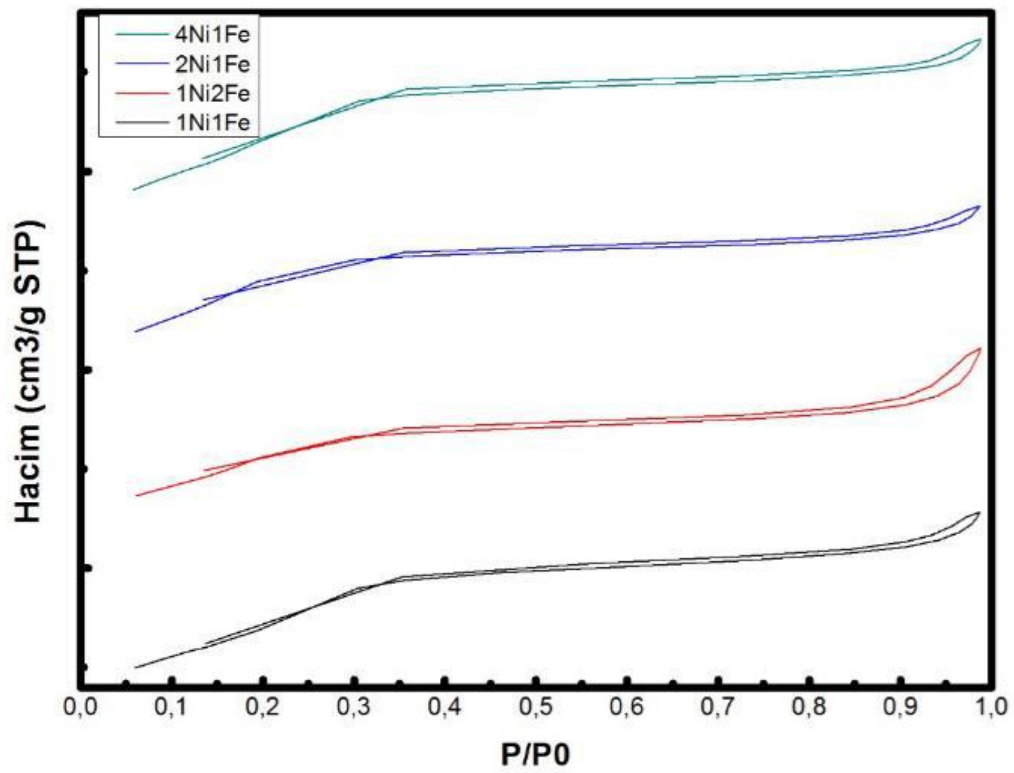
(a)



(b)

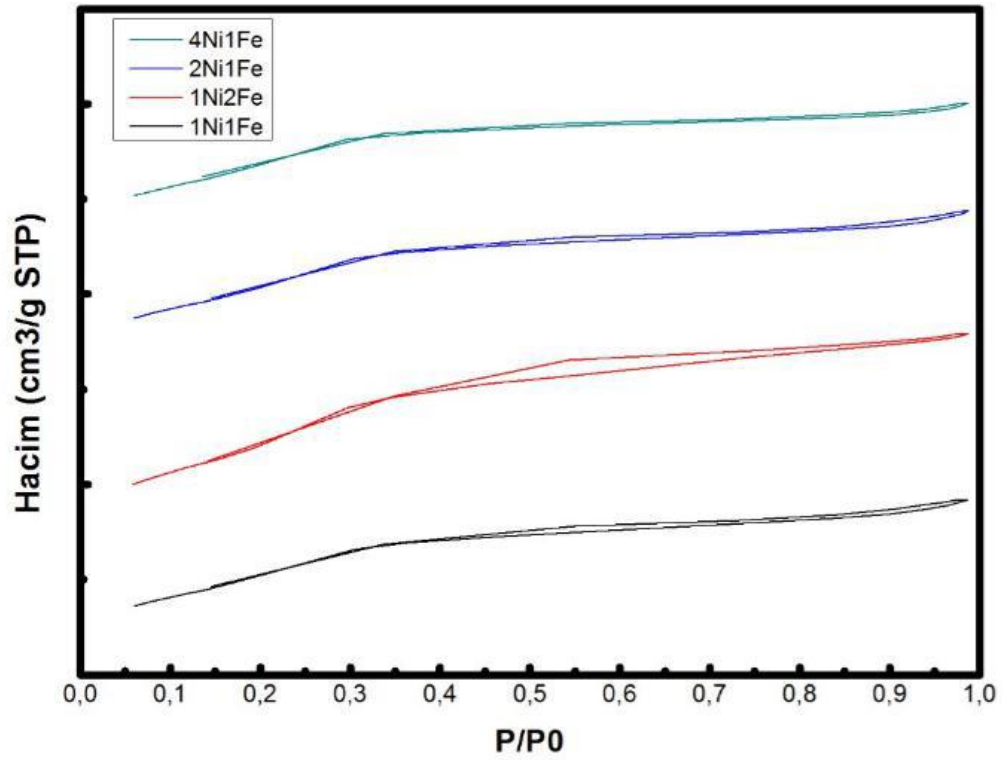
Şekil 4.9. (a) Ni-Co sol-jel mikroenkapsülasyon (çekirdek-çekirdek) yöntemi ile (b) Ni-Co sol-jel mikroenkapsülasyon, emdirme (çekirdek-duvar) yöntemi ile hazırlanmış malzemelerin gözenek boyut dağılımları.

Monometalik Ni yüklü mikro kürelerin gözenek boyut dağılımlarıyla benzer şekilde tüm katalizörler SiO_2 'den kaynaklı 3,6 nm (36 Å) gözenek genişliğine sahip, düzensiz ve merkezlenmiş özdeş bir gözenek boyut dağılım profili göstermiştir (Shebl Ibrahim, A. S., vd., 2016; Zhang, Y., vd., 2018; Ji, J., vd., 2010; Ju, M., vd., 2017). Nikel ve kobalt partiküllerinin kanalların her tarafına homojen olarak dağılmaktan ziyade mezogözeneklerin girişinde ve tabanlarında yoğunlaştıkları görülmüştür. Buna bağlı olarak, gözenek boyutunun etkilenmediği ve her bir yükleme oranı ve yükleme prosedürü için özdeş olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.9).



(a)

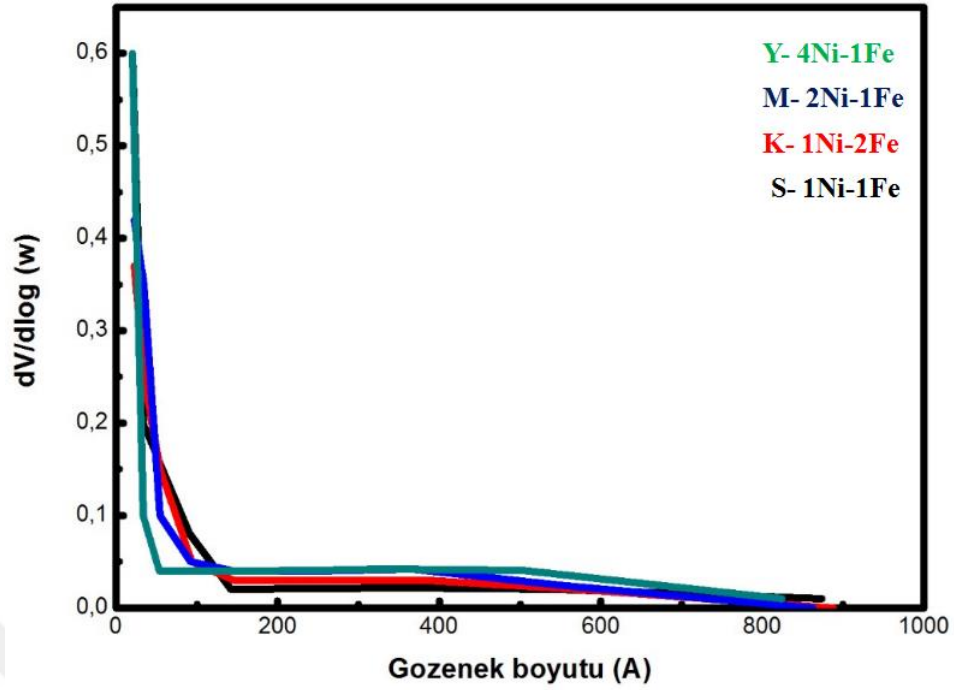
Şekil 4.10. (a) Ni-Fe sol-jel mikroenkapsülasyon (çekirdek-çekirdek) yöntemi ile (b) Ni- Fe sol-jel mikroenkapsülasyon, emdirme (çekirdek-duvar) yöntemi ile hazırlanmış malzemelerin azot ads.-des. izotermeleri.



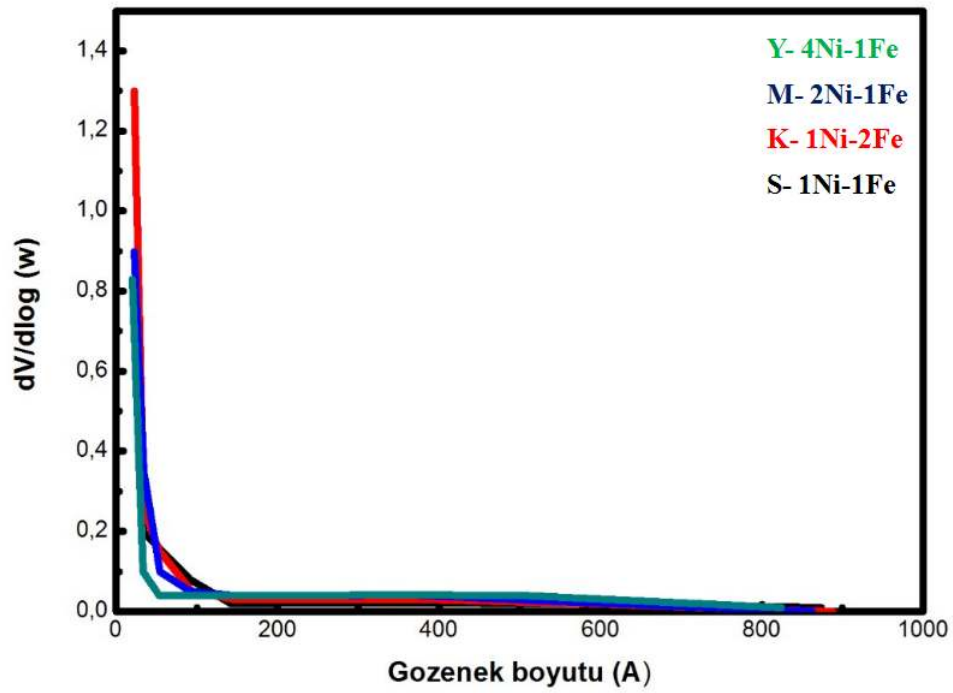
(b)

Şekil 4.10. (Devam) (a) Ni-Fe sol-jel mikroenkapsülasyon (çekirdek-çekirdek) yöntemi ile (b) Ni- Fe sol-jel mikroenkapsülasyon, emdirme (çekirdek-duvar) yöntemi ile hazırlanmış malzemelerin azot ads.-des. izotermeleri.

Malzemelerin N_2 adsorpsiyon analizi sonuçlarında N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri IUPAC sınıflandırmasına göre tip IV olarak görülmektedir. Ni-Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörlere benzer şekilde Ni-Fe yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin her iki sentez prosedüründe de H4 tip histerisis görülmektedir (Şekil 4.10.). Malzemelerdeki H4 tip histerisisleri dar ve yarık biçimindeki gözeneklerin varlığını işaret etmektedir.



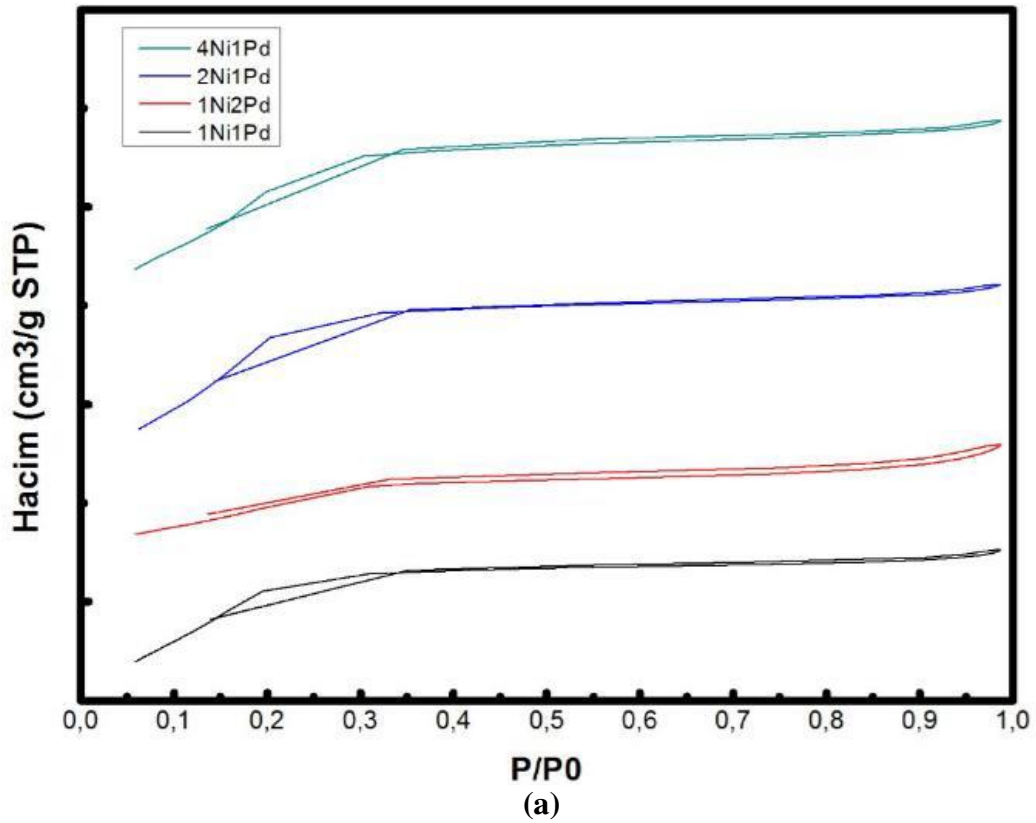
(a)



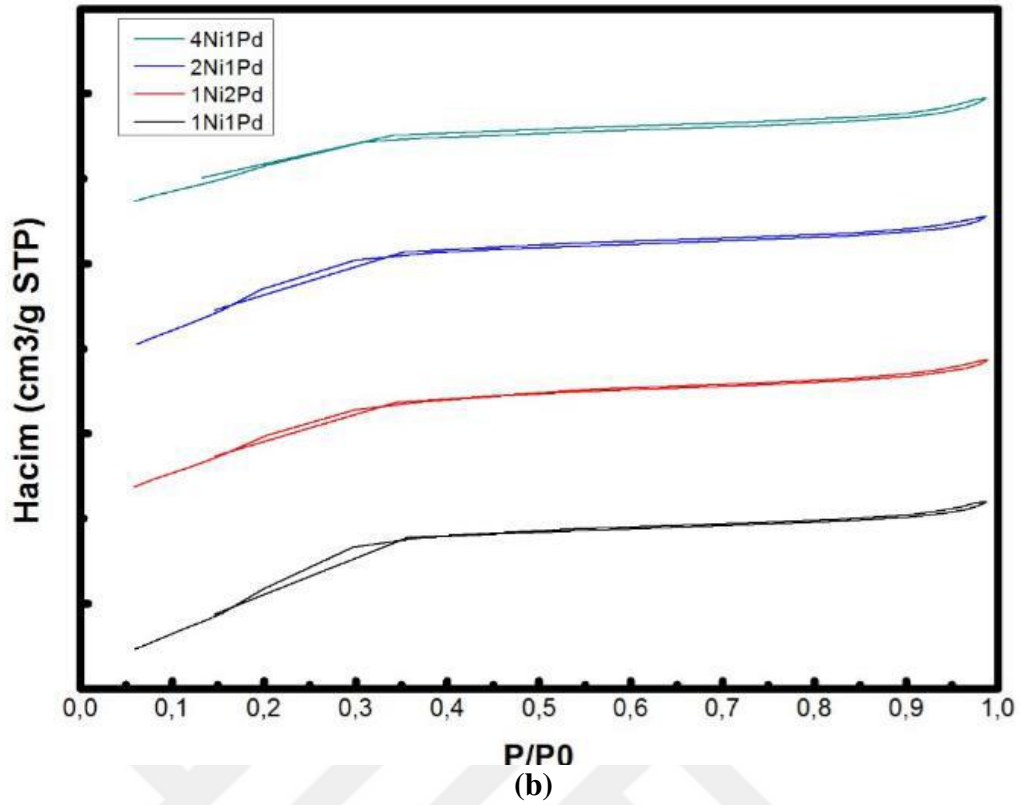
(b)

Şekil 4.11. (a) Ni-Fe sol-jel mikroenkapsülasyon (çekirdek-çekirdek) yöntemi ile (b) Ni- Fe sol-jel mikroenkapsülasyon, emdirme (çekirdek-duvar) yöntemi ile hazırlanmış malzemelerin gözenek boyut dağılımları.

Şekil 4.11.' de Ni-Fe yüklü bimetalik mikro kürelerin gözenek boyut dağılımları görülmektedir. Her iki sentez prosedürü için de diğer metal yüklü silika destekli mikro kürelere benzer şekilde Ni- Fe yüklü mikro küreler de 3,6 nm (36 Å) civarında merkezlenmiş özdeş, düzensiz bir gözenek boyut dağılım profili göstermektedirler (Shebl Ibrahim, A. S., vd., 2016; Zhang, Y., vd., 2018; Ji, J., vd., 2010; Ju, M., vd., 2017).

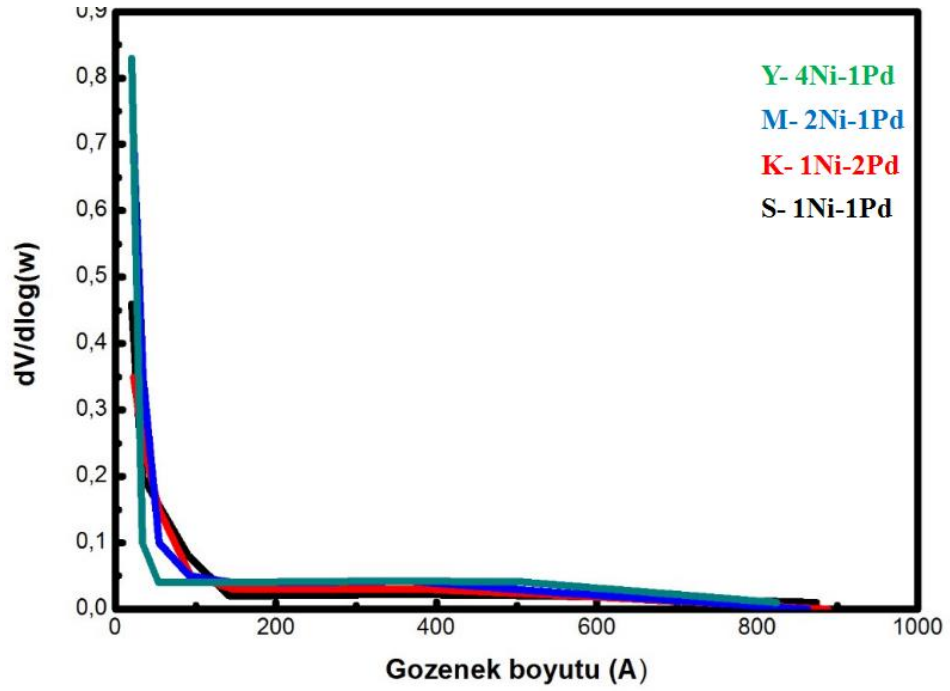


Şekil 4.12. (a) Ni-Pd sol-jel mikroenkapsülasyon (çekirdek-çekirdek) yöntemi ile (b) Ni- Pd sol-jel mikroenkapsülasyon, emdirme (çekirdek-duvar) yöntemi ile hazırlanmış malzemelerin azot ads.-des. izotermeleri.

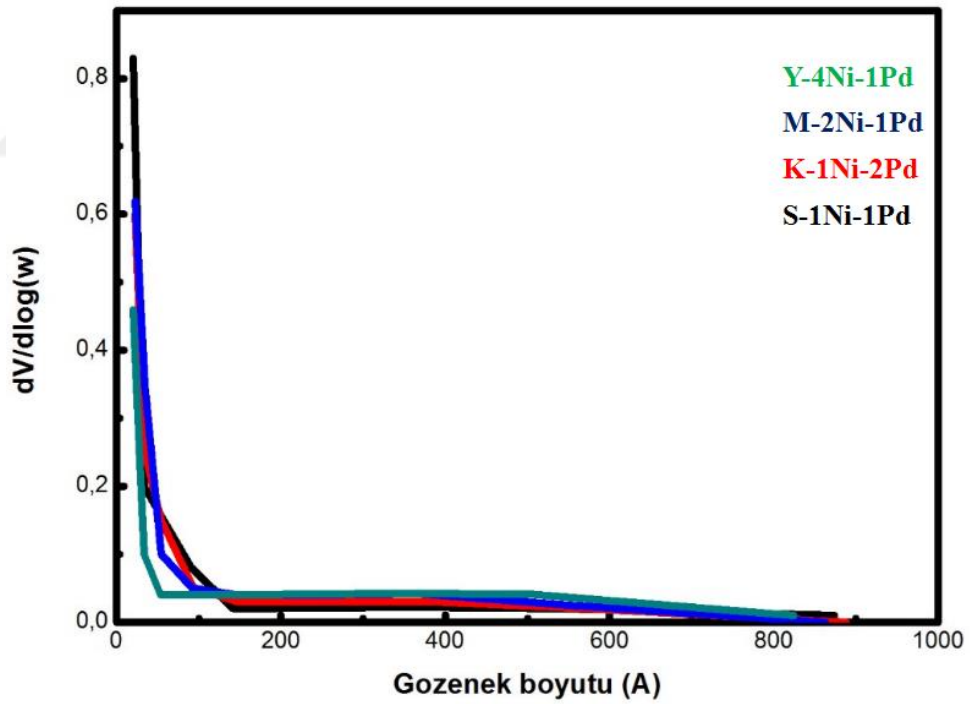


Şekil 4.12. (Devam) (a) Ni-Pd sol-jel mikroenkapsülasyon (çekirdek-çekirdek) yöntemi ile (b) Ni- Pd sol-jel mikroenkapsülasyon, emdirme (çekirdek-duvar) yöntemi ile hazırlanmış malzemelerin azot ads.-des. izotermi

Şekil 4.12.' de Ni-Pd yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin diğer mikro kürelerle benzer şekilde N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre tip IV izoterme uygun olduğu görülmüştür. Bu tür izotermiler paralel adsorpsiyon ve desorpsiyon dallarından oluşmaktadır. Şekil 4.12 (a)' da verilen 1Ni2Pd sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemi ve Şekil 4.12 (b)' de verilen 4Ni1Pd sol-jel mikroenkapsülasyon, emdirme yöntemi ile sentezlenen mikro küreler tip H4 histerisise ve diğer mikro küreler ise tip H1 histerisise sahiptir. H1 tip histerisise sahip malzemeler homojen açık uçlu birbiri ile bağlantılı olmayan gözeneklerden meydana gelmekte ve malzemelerde dar gözenek boyut dağılımı görülmektedir. H4 tip histerisise gösteren malzemeler ise, önemli ölçüde mikrogözenek içeren yarık şekilli gözeneklerden meydana gelmektedir. Ayrıca gözenekler arasındaki bağlantı önemli ölçüde artmıştır.



(a)



(b)

Şekil 4.13. (a) Ni-Pd sol-jel mikroenkapsülasyon (çekirdek-çekirdek) yöntemi ile (b) Ni-Pd sol-jel mikroenkapsülasyon, emdirme (çekirdek-duvar) yöntemi ile hazırlanmış malzemelerin gözenek boyut dağılımları.

Ni, Ni-Co ve Ni-Fe yüklü bimetalik mikro küre katalizörlere benzer şekilde Ni-Pd yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin gözenek boyut dağılımlarından mikro kürelerin yaklaşık 3,6 nm (36 Å) civarında merkezlenmiş özdeş ve düzensiz bir gözenek boyut dağılım profili gösterdiği görülmüştür (Şekil 4.13).

Ni-Co, Ni-Fe, Ni-Pd bimetalik katalizörlerde sentez sırasında yapıda metal kaybı olup olmadığını ve kaybın değerini tespit etmek üzere katalizörlere ICP-OES analizi yapılmıştır. Çizelge 4.6, 4.7 ve 4.8’ de sırasıyla Ni-Co, Ni-Fe ve Ni-Pd bimetalik mikro küre katalizörlerin % metal kayıpları görülmektedir.

Çizelge 4.6. Ni-Co bimetalik silika mikro küre katalizörlerine ait ICP-OES sonuçları.

Numune adı	Sentez yöntemi	%Ni- %Co (Sentez çözeltisi)	%Ni- %Co (ICP-OES)	% Kayıp
1Ni-1Co	Ni,Co-Sol-jel mikroenkapsülasyon	2,5-2,5	1,46-1,75	%41,6Ni-%30 Co
1Ni-2Co		1,66-3,34	0,78-2,21	%53 Ni- %34 Co
2Ni-1Co		3,34-1,66	1,84-1,15	%45 Ni- %30 Co
4Ni-1Co		4-1	2,24-0,79	%44 Ni- %21 Co
1Ni-1Co	Ni-Sol-jel mikroenkapsülasyon,Co-emdirme	2,5-2,5	1,44-2,01	%42 Ni- %20 Co
1Ni-2Co		1,66-3,34	1,00-2,57	%40 Ni- %23 Co
2Ni-1Co		3,34-1,66	2,01-1,28	%40 Ni- %23 Co
4Ni-1Co		4-1	2,34-0,88	%41,5Ni-%12 Co

Çizelgeye bakıldığında en fazla kaybın sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen 1Ni-2Co bimetalik mikro küre katalizörde olduğu görülmüştür. En az kaybın ise sol-jel mikroenkapsülasyon ve emdirme yöntemiyle sentezlenen 4Ni-1Co bimetalik mikro küre katalizörde olduğu ve buna bağlı olarak da en az kayıpların sol-jel mikroenkapsülasyon ve emdirme ile sentezlenen malzemelerde olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebinin sol-jel mikroenkapsülasyon sentezi sırasında çekirdeğe yüklenen toplamda kütlece % 5 Ni-Co içeren metallerin bir kısmının çekirdek dışına taşmasından kaynaklı olduğu görülmüştür. Oysaki sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemi kullanılan malzemelerde çekirdeğe yüklenen metal oranının azalmasına bağlı olarak

kaybın bu yöntemle sentezlenen katalizörlerde daha az olduğu tespit edilmiştir. Bu durum N₂ ads.-des. analiz sonuçlarıyla da uyum göstermektedir. Kayıplara bağlı olarak en yüksek yüzey alanları sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemi ile sentezlenen mikro küre katalizörlere aittir.

Çizelge 4.7. Ni-Fe bimetalik silika mikro küre katalizörlerine ait ICP-OES sonuçları.

Numune adı	Sentez yöntemi	%Ni- %Fe (Sentez çözeltisi)	%Ni- %Fe (ICP-OES)	% Kayıp
1Ni-1Fe	Ni,Fe-Sol-jel mikroenkapsülasyon	2,5-2,5	1,21-0,82	%51,6Ni-%67,2Fe
1Ni-2Fe		1,66-3,34	0,69-1,19	%58,4Ni-%64,3Fe
2Ni-1Fe		3,34-1,66	1,23-0,63	%63,2Ni-%62Fe
4Ni-1Fe		4-1	1,74-0,41	%56,5Ni-%59Fe
1Ni-1Fe	Ni-Sol-jel mikroenkapsülasyon,Fe- emdirme	2,5-2,5	1,59-1,04	%36,4Ni-%58,4Fe
1Ni-2Fe		1,66-3,34	0,85-1,49	%48,8Ni-%55,4Fe
2Ni-1Fe		3,34-1,66	1,99-0,62	%40,4Ni-%62,6Fe
4Ni-1Fe		4-1	2,27-0,53	%43,25Ni-%47Fe

Ni-Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörlere benzer şekilde Ni-Fe yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerde de sentez prosedürüne bağlı olarak ICP-OES analizleri sonucunda en az kayıpların sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerde olduğu ve bu sonuçların N₂ ads.-des. analiz sonuçlarıyla uyumlu olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.8. Ni-Pd bimetalik silika mikro küre katalizörlerine ait ICP-OES sonuçları.

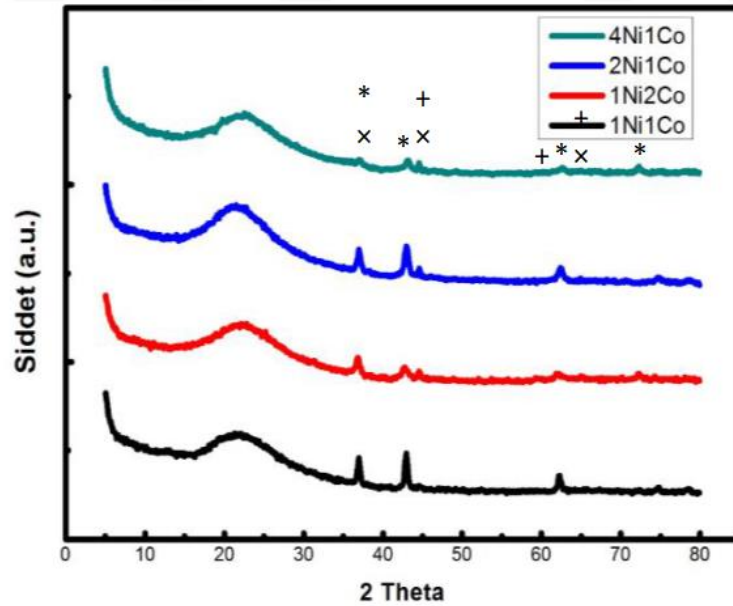
Numune adı	Sentez yöntemi	%Ni- %Pd (Sentez çözeltisi)	%Ni- %Pd (ICP-OES)	% Kayıp
1Ni-1Pd	Ni,Pd-Sol-jel mikroenkapsülasyon	2,5-2,5	1,0-0,9	%60Ni-%64Pd
1Ni-2Pd		1,66-3,34	0,7-1,2	%58Ni-%75Pd
2Ni-1Pd		3,34-1,66	1,1-0,63	%68Ni-%63Pd
4Ni-1Pd		4-1	1,61-0,5	%60Ni-%50Pd

Çizelge 4.8. (Devam) Ni-Pd bimetalik silika mikro küre katalizörlerine ait ICP-OES sonuçları.

1Ni-1Pd	Ni-Sol-jel mikroenkapsülasyon, Pd- emdirme	2,5-2,5	1,2-1,04	%52Ni-%58,4Pd
1Ni-2Pd		1,66-3,34	0,8-1,15	%52Ni-%66Pd
2Ni-1Pd		3,34-1,66	1,5-0,6	%56Ni-%64Pd
4Ni-1Pd		4-1	2,0-0,6	%50Ni-%40Pd

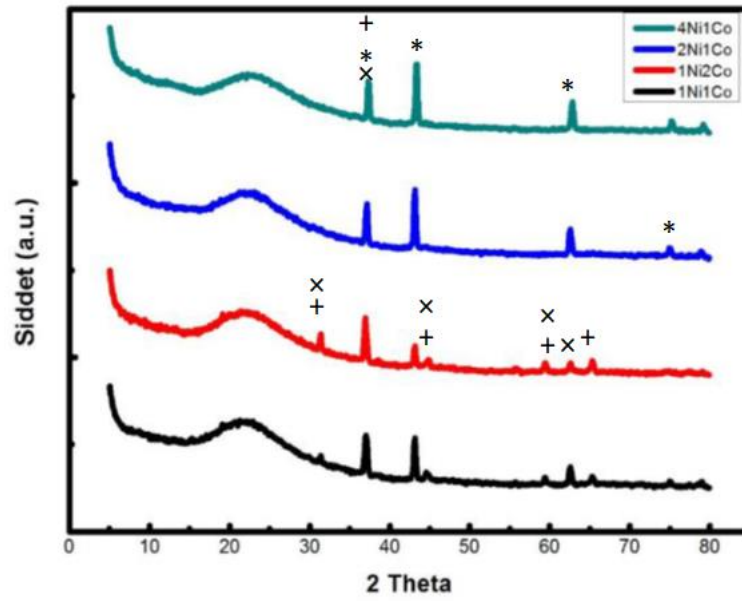
Ni-Pd yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin ICP-OES sonuçlarından her iki kullanılan prosedür için de kayıpların yüksek olduğu ve bu sonuçların da N₂ ads.-des. analiz sonuçlarıyla uyumlu olduğu ve yüzey alanlarının da bu kayıplara bağlı olarak diğer bimetalik mikro küre katalizörlere kıyasla daha düşük olduğu kanıtlanmıştır.

Kalsinasyon sonrası farklı Ni-Co, Ni-Fe ve Ni-Pd oranlarında hem sol-jel mikroenkapsülasyon hem de sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme yöntemleri kullanılarak sentezlenen bimetalik mikro küre katalizörlerin XRD desenleri sırasıyla Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16' da verilmiştir.



(a)

Şekil 4.14. (a) Ni-Co sol-jel mikroenkapsülasyon (b) Ni-Co Ni sol-jel mikroenkapsülasyon, Co emdirme ile hazırlanan mikro kürelerin XRD grafiği (*: NiO, +: SiC, x: NiCo₂O₄ /CoCo₂O₄).

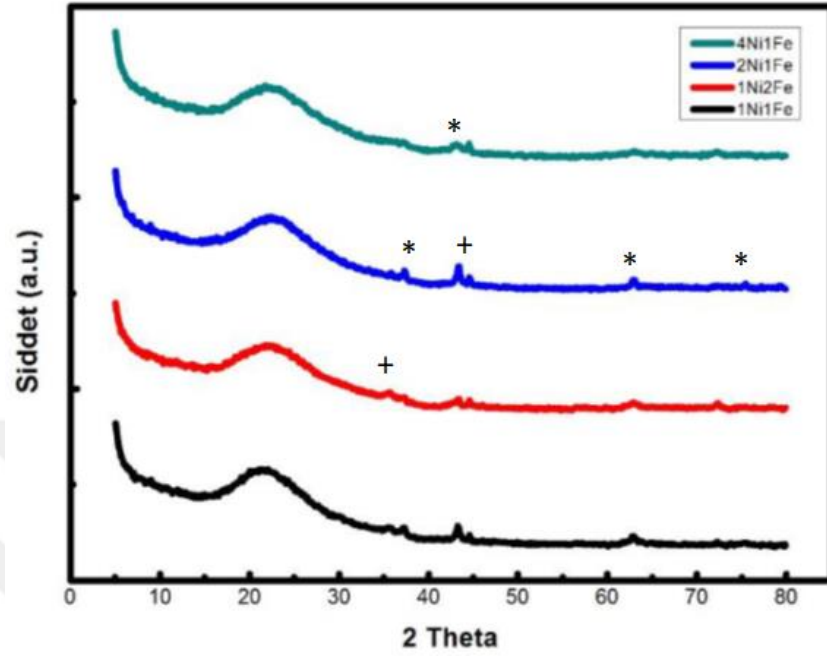


(b)

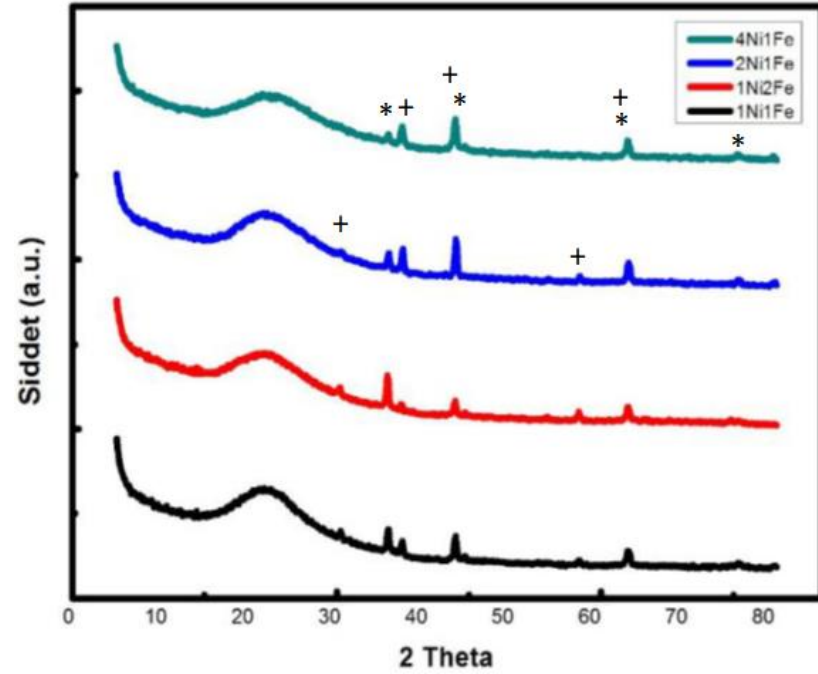
Şekil 4.14. (Devam) (a) Ni-Co sol-jel mikroenkapsülasyon (b) Ni-Co Ni sol-jel mikroenkapsülasyon, Co emdirme ile hazırlanan mikro kürelerin XRD grafiği (*: NiO, +: SiC, x: NiCo₂O₄ /CoCo₂O₄).

750°C sıcaklıkta kalsinasyon işlemi sonrası alınan katalizörlerin XRD grafikleri yukarıdaki şekilde görülmektedir. Tüm katalizörlerde 2 θ : 20-30° de görülen piklerin amorf silika yapısından kaynaklı olduğu bilinmektedir. Literatürde 2 θ : 37,1°; 43,1°; 62,6° ve 75°'deki karakteristik piklerin kristal NiO fazına ve 2 θ : 31,8; 36,8; 44,6; 60,3; 65,4°'deki karakteristik piklerin ise kübik SiC fazına ait olduğu verilmektedir. 2 θ : 31,1°; 36,6°; 44,6°; 58,9°; 64,6°'ye ait karakteristik piklerin ise NiCo₂O₄ veya CoCo₂O₄ fazlarına ait oldukları verilmektedir. Şekil 4.14 (a)'da görülen 2 θ : 37,1; 43,1; 44,6; 62,6; 75°'ye ait piklerin bu fazlara ait olduğu görülmüştür. Şekil 4.14 (b)'de 2 θ : 31,1; 37,1; 43,1; 44,6; 62,6; 64,6; 75° de görülen piklerin yine SiC, NiO, NiCo₂O₄ veya CoCo₂O₄ fazlarına ait oldukları tespit edilmiştir. Nikel metalinin sol-gel mikroenkapsülasyon ve kobalt metalinin emdirme yöntemiyle eklendiği malzemelerin her iki metalin sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle hazırlanan malzemelerle kıyaslandığında XRD desenlerinde her bir pik şiddetinin ve NiCo₂O₄ veya CoCo₂O₄ fazlarının sayılarının arttığı gözlenmiştir. Analizler sonucunda sol-jel mikroenkapsülasyonla sentezlenen mikro kürelerin NiO kristal boyutlarının yaklaşık 5.2

nm, sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirmeyele sentezlenenlerin ise yaklaşık 7.9 nm olduğu bulunmuştur.



(a)

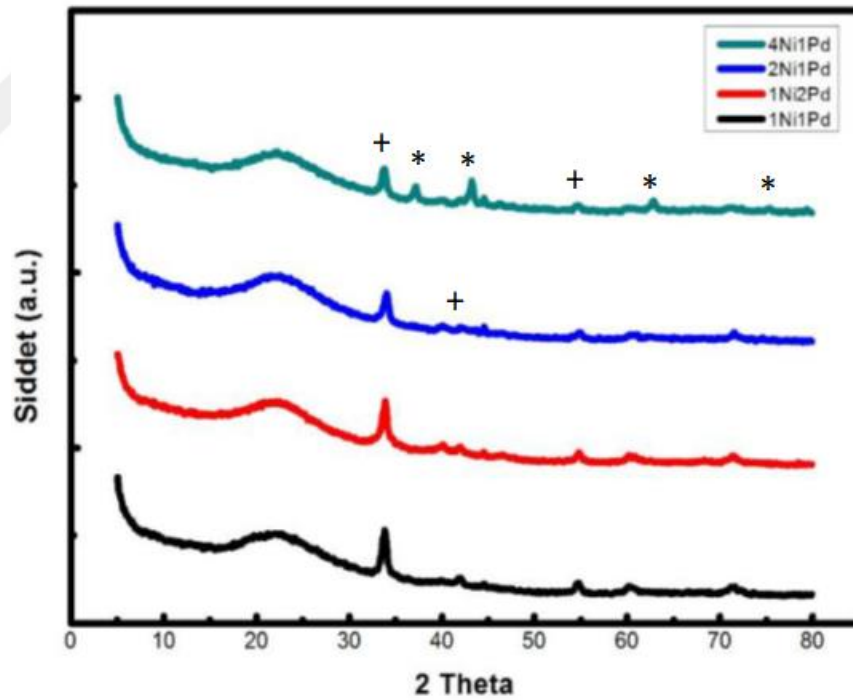


(b)

Şekil 4.15. (a) Ni-Fe sol-jel mikroenkapsülasyon (b) Ni-Fe Ni sol-jel mikroenkapsülasyon, Fe emdirme ile hazırlanan mikro kürelerin XRD grafiği (*: NiO, +: Fe_2O_3 / NiFe_2O_4) .

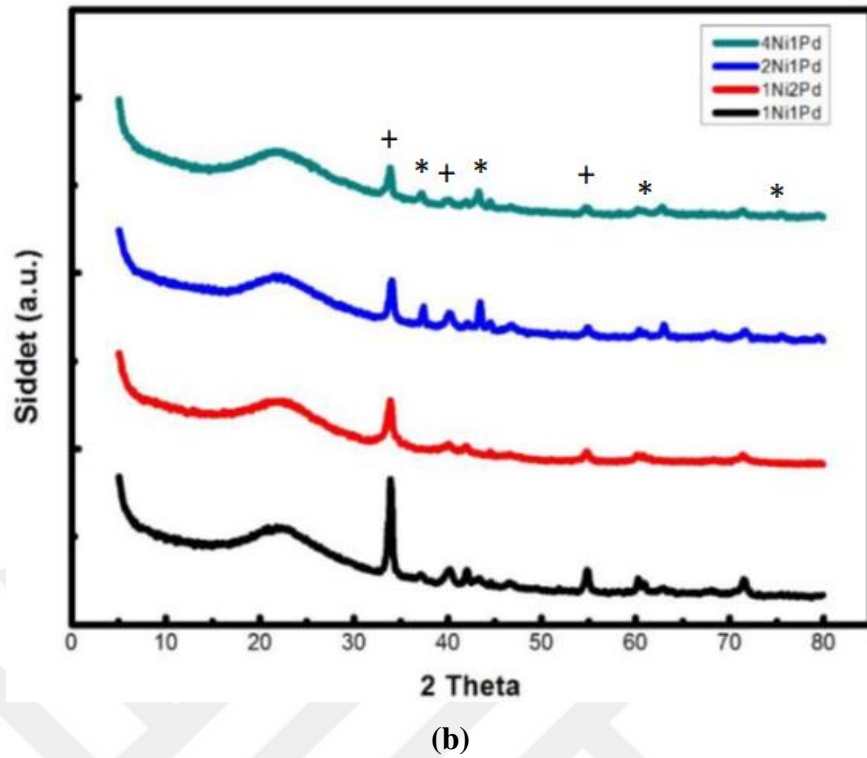
Şekil 4.15 (a) ve (b)' de Ni-Fe bimetalik mikro küre katalizörlerinin XRD desenleri görülmektedir. Aynı şekilde 2θ : 37,1; 43,1; 62,6; 75°'de görülen piklerin karakteristik NiO fazına ait olduğu tespit edilmiştir. Literatürde 2θ : 30,2; 35,7; 43,3; 57,3 ve 62,9°'ye ait karakteristik piklerin de Fe_2O_3 ve NiFe_2O_4 fazlarına ait olduğu verilmiştir. Ni-Co bimetalik mikro küre katalizörlerine benzer şekilde Ni-Fe sol-jel mikroenkapsülasyon ve emdirme yöntemi bir arada kullanılarak sentezlenen katalizörlerde pik şiddetleri ve pik sayılarında artış olduğu tespit edilmiştir. Fe emdirme yöntemiyle eklenmesine bağlı olarak Fe içerikli fazlarda artış olduğu görülmüştür. Ayrıca sol-jel mikroenkapsülasyonla sentezlenen mikro kürelerde NiO kristal boyutlarının yaklaşık 3.1 nm, sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme ile sentezlenen mikro kürelerin NiO kristal boyutlarının da yaklaşık 5.4 nm olduğu bulunmuştur.

Şekil 4.16 (a) ve (b)' de ise Ni-Pd bimetalik mikro küre katalizörlerin XRD desenleri verilmiştir.



(a)

Şekil 4.16. (a) Ni-Pd sol-jel mikroenkapsülasyon (b) Ni-Pd Ni sol-jel mikroenkapsülasyon, Pd emdirme ile hazırlanan mikro kürelerin XRD grafiği (+: PdO, *: NiO).

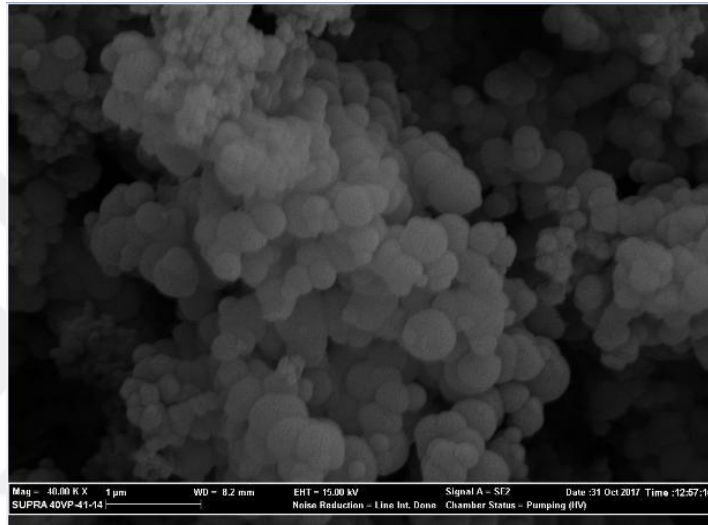


Şekil 4.16. (Devam) (a) Ni-Pd sol-jel mikroenkapsülasyon (b) Ni-Pd Ni sol-jel mikroenkapsülasyon, Pd emdirme ile hazırlanan mikro kürelerin XRD grafiği (+: PdO, *: NiO).

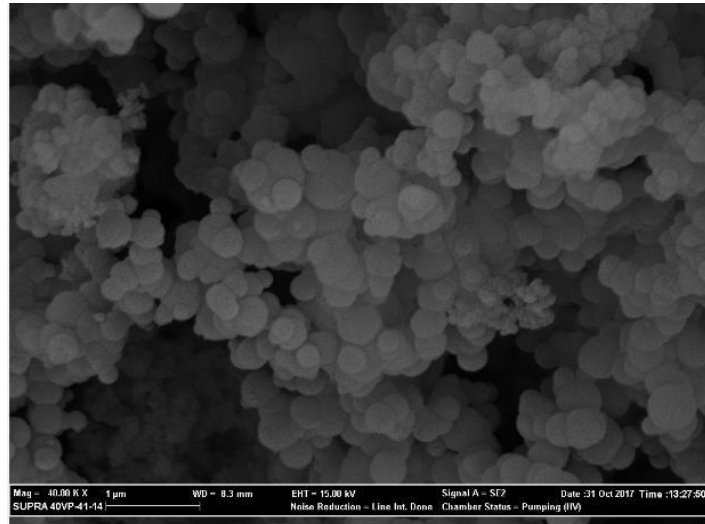
Ni-Co, Ni-Fe bimetalik mikro küre katalizörlerine benzer şekilde Ni-Pd sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemleriyle sentezlenen malzemelerde (Şekil 4.16 (b)) pik şiddetleri ve pik sayılarında sentez yöntemine bağlı olarak artış olduğu saptanmıştır. Literatürde 2Θ : 33,6; 41,7; 54,4°'ye ait karakteristik piklerin PdO fazına ait olduğu verilmiştir. Aynı şekilde 2Θ : 37,1; 43,1; 62,6; 75°'de görülen karakteristik piklerin NiO fazına ait olduğu bilinmektedir. Sol-jel mikroenkapsülasyonla sentezlenen mikro kürelerde NiO ve PdO'ya ait kristal boyutlarının 5.2- 2.1 nm arasında, sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirmeye yüklü mikro kürelerde ise boyutların 7.5- 3.2 nm arasında değiştikleri görülmüştür.

Ni-Co, Ni-Fe ve Ni-Pd bimetalik mikro küre katalizörlerin SEM görüntüleri sırasıyla Ni-M sol-jel mikroenkapsülasyon ve Ni sol-jel mikroenkapsülasyon- M emdirme yöntemleriyle olmak üzere Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19, Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de görülmektedir. Katalizörlerin SEM görüntülerinden mikro küre yapısının oluştuğu ve mikro kürelerin partikül boyutlarının 170- 750 nm arasında değiştiği görülmüştür. Sentezlenen Ni mono metalik mikro küre katalizörlerinden farklı

olarak Ni-M (M:Co, Fe, Pd) bimetalik mikro küre katalizörlerde çift metal yüklenmesine bağlı olarak daha büyük ve daha küçük boyutta mikro kürelerin oluştuğu tespit edilmiştir. Bunun sebebinin yüklenen metallerin ayrılarak ayrı çekirdeklerde mikro küre oluşturmalarından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Farklı oranlarda (eşit Ni-M, fazla Ni- düşük M ve düşük Ni- fazla M) sentezlenen Ni-M yüklü mikro kürelerde sentez prosedürlerine bağlı olarak farklı boyutlarda mikro küreler oluştuğu görülmüştür.

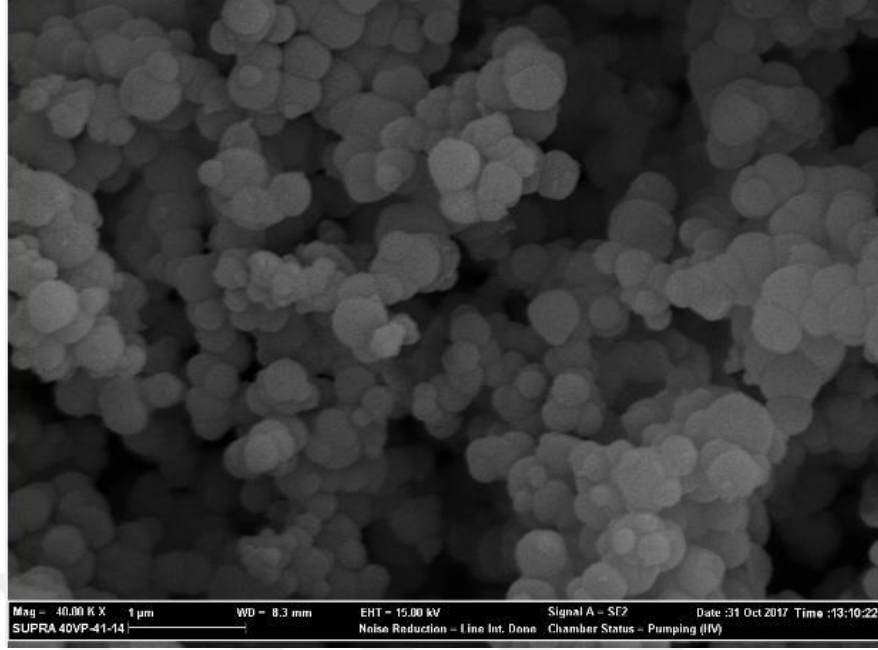


(a)

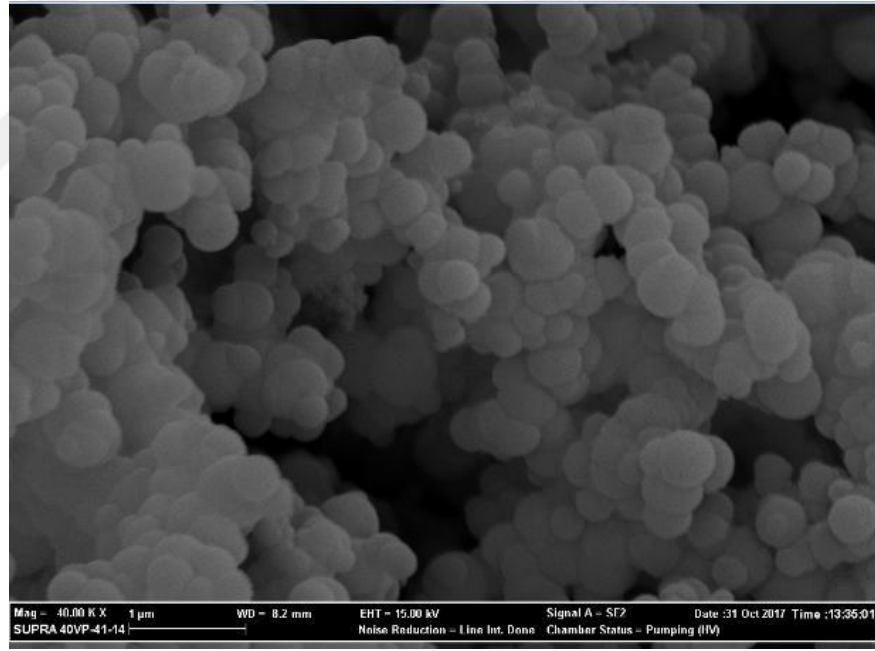


(b)

Şekil 4.17. (a) 1Ni-1Co (b) 1Ni-2Co (c) 2Ni-1Co (d) 4Ni-1Co sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan katalizörlerin SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme).

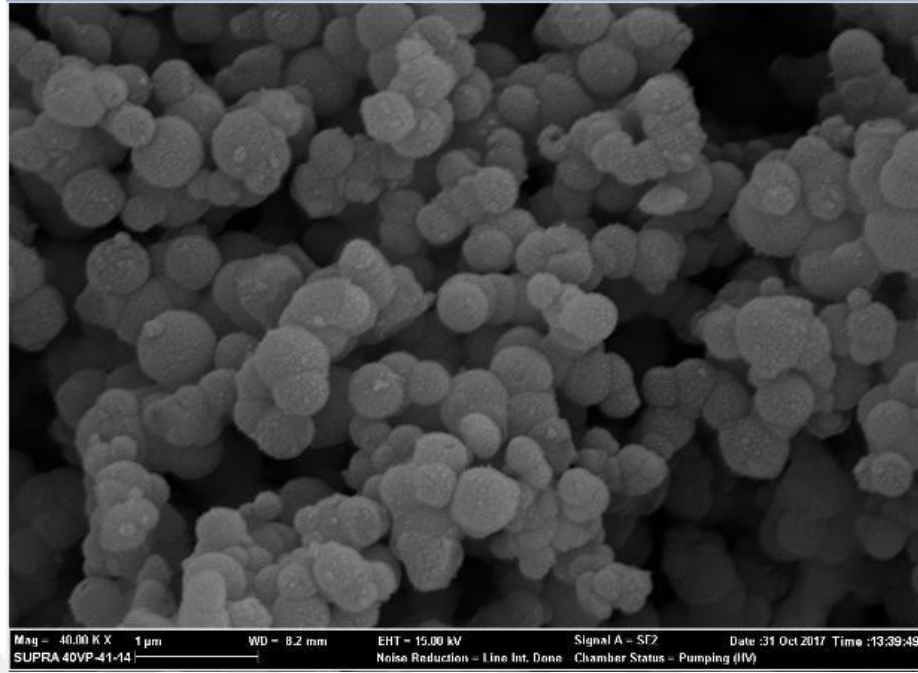


(c)

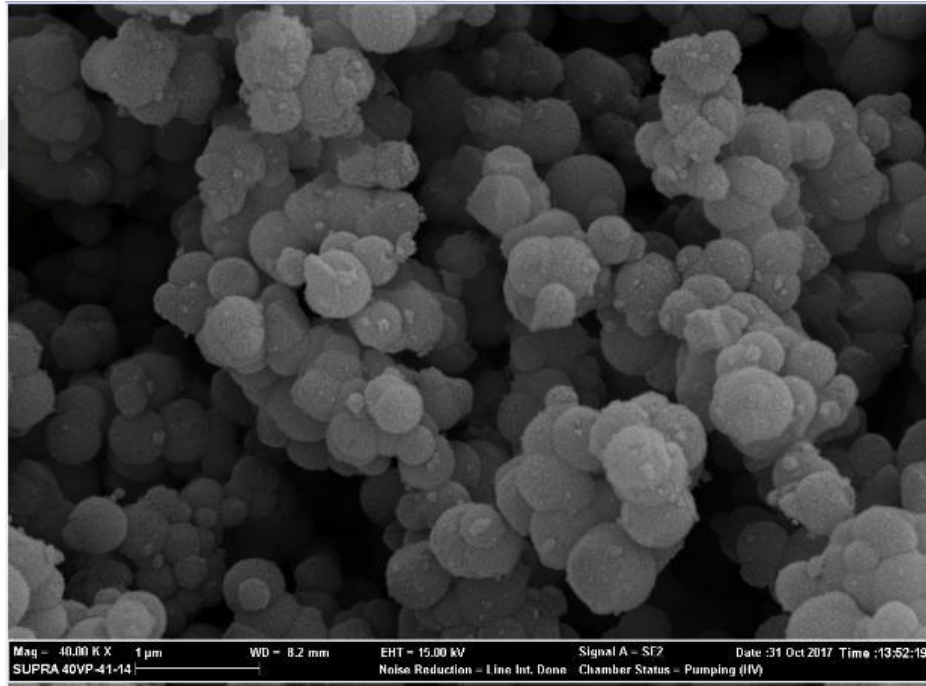


(d)

Şekil 4.17. (Devam) (a) 1Ni-1Co (b) 1Ni-2Co (c) 2Ni-1Co (d) 4Ni-1Co sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan katalizörlerin SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme).

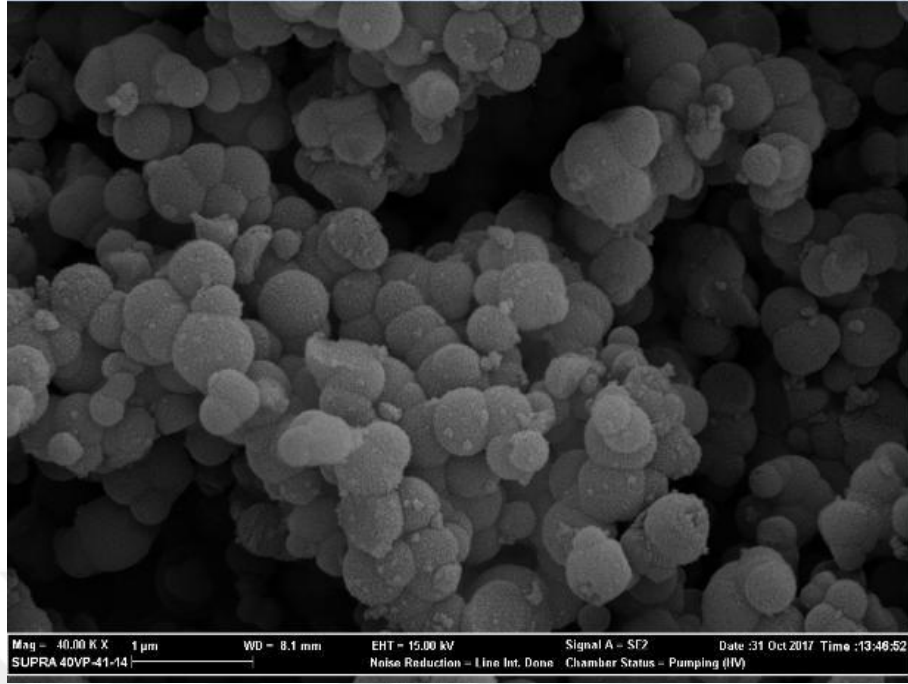


(a)

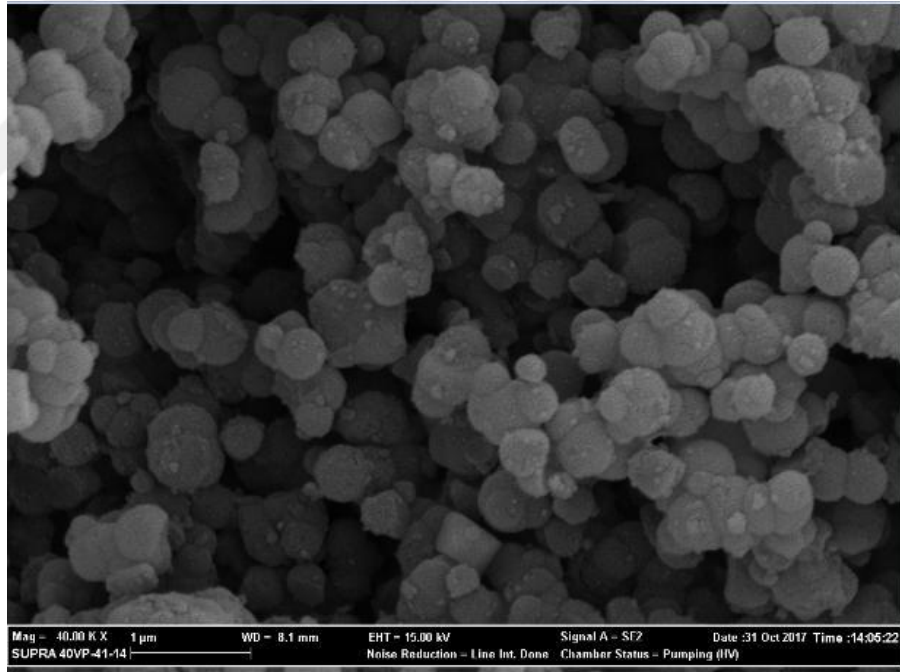


(b)

Şekil 4.18. (a) 1Ni-1Co (b) 1Ni-2Co (c) 2Ni-1Co (d) 4Ni-1Co sol-jel mikrokapsülasyon ve emdirme ile hazırlanan katalizörlerin SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme).

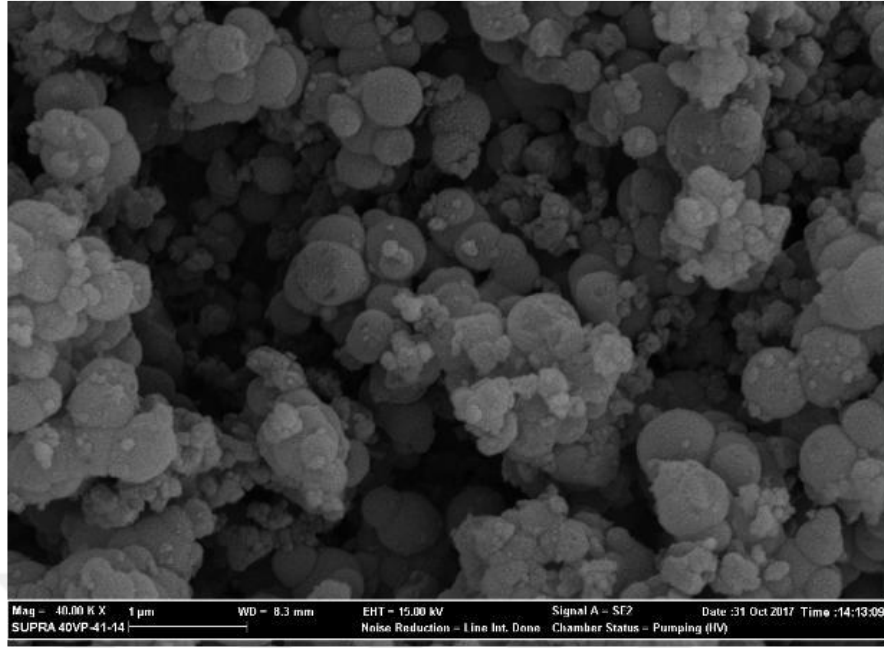


(c)

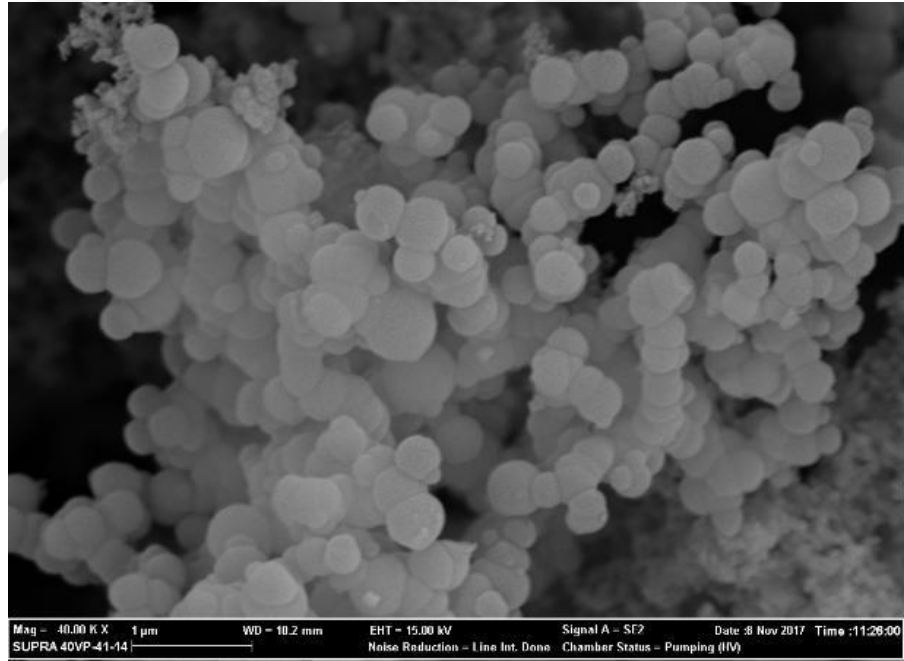


(d)

Şekil 4.18. (Devam) (a) 1Ni-1Co (b) 1Ni-2Co (c) 2Ni-1Co (d) 4Ni-1Co sol-jel mikroenkapsülasyon ve emdirme ile hazırlanan katalizörlerin SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme).

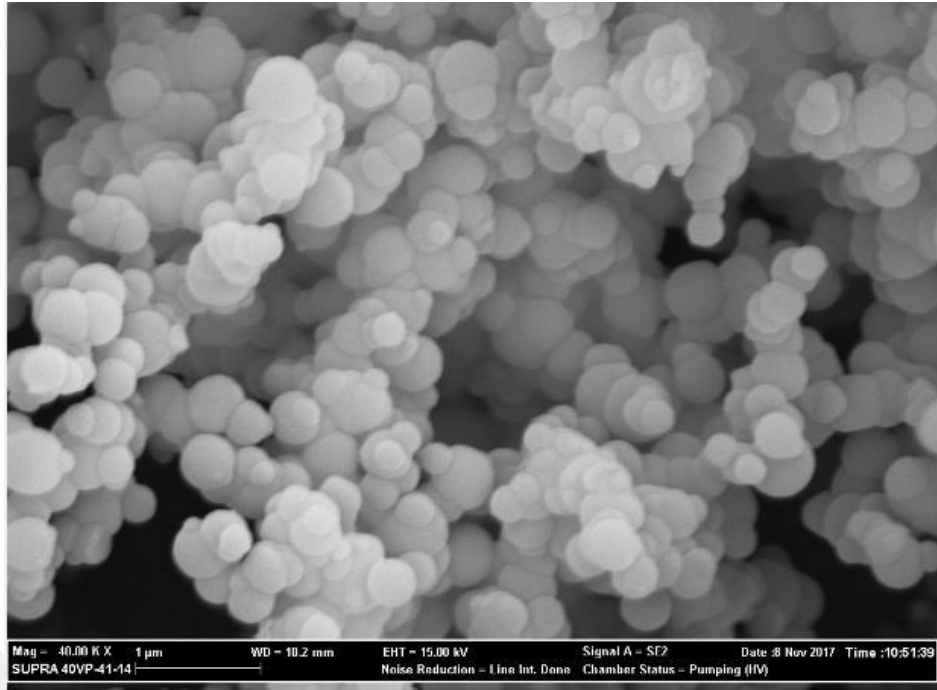


(a)

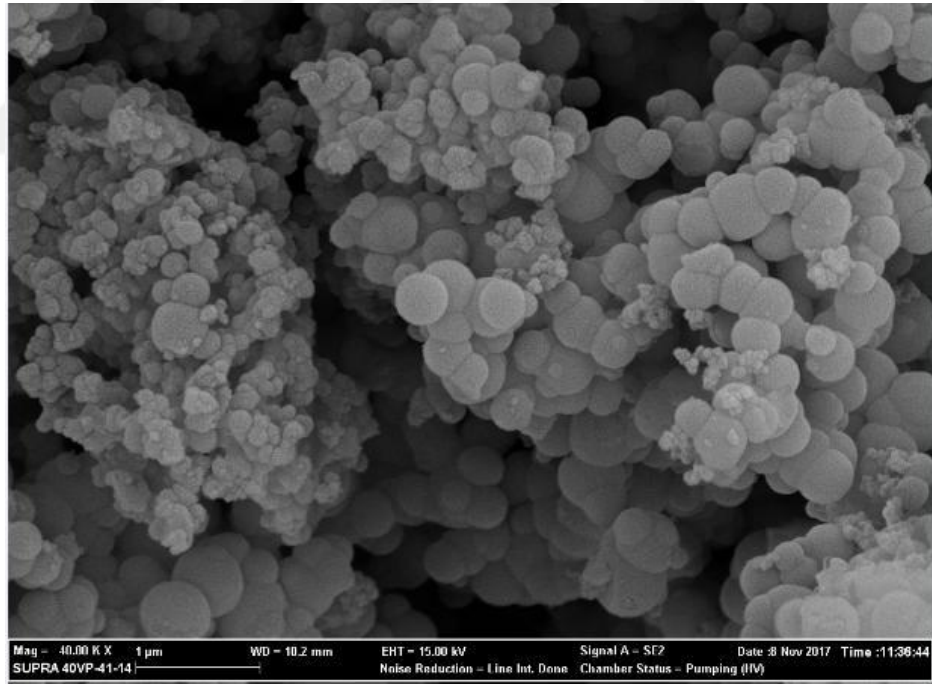


(b)

Şekil 4.19. (a) 1Ni-1Fe (b) 1Ni-2Fe (c) 2Ni-1Fe (d) 4Ni-1Fe sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan katalizörlerin SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme).

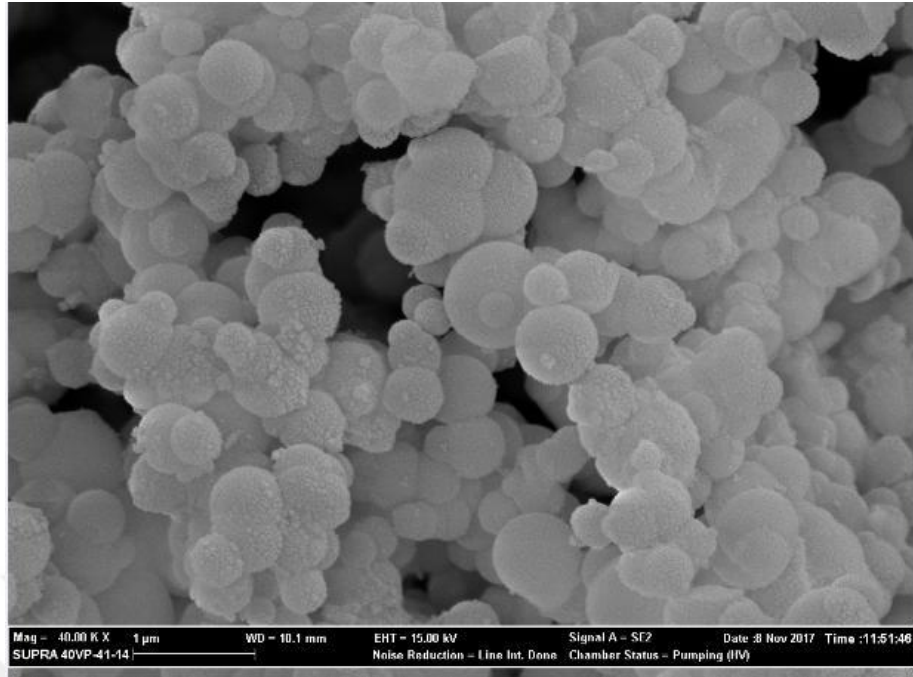


(c)

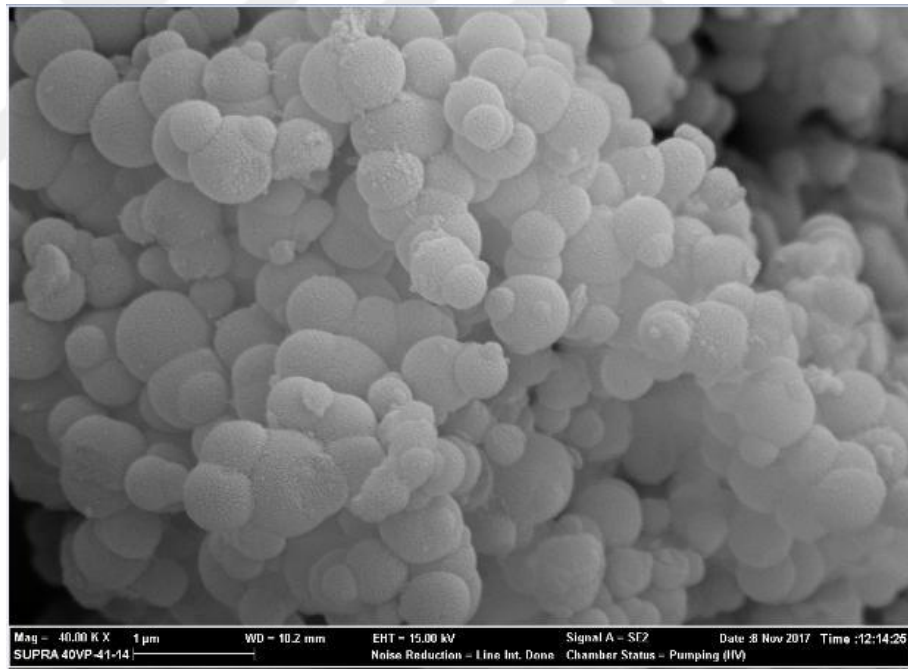


(d)

Şekil 4.19. (Devam) (a) 1Ni-1Fe (b) 1Ni-2Fe (c) 2Ni-1Fe (d) 4Ni-1Fe sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan katalizörlerin SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme).



(a)

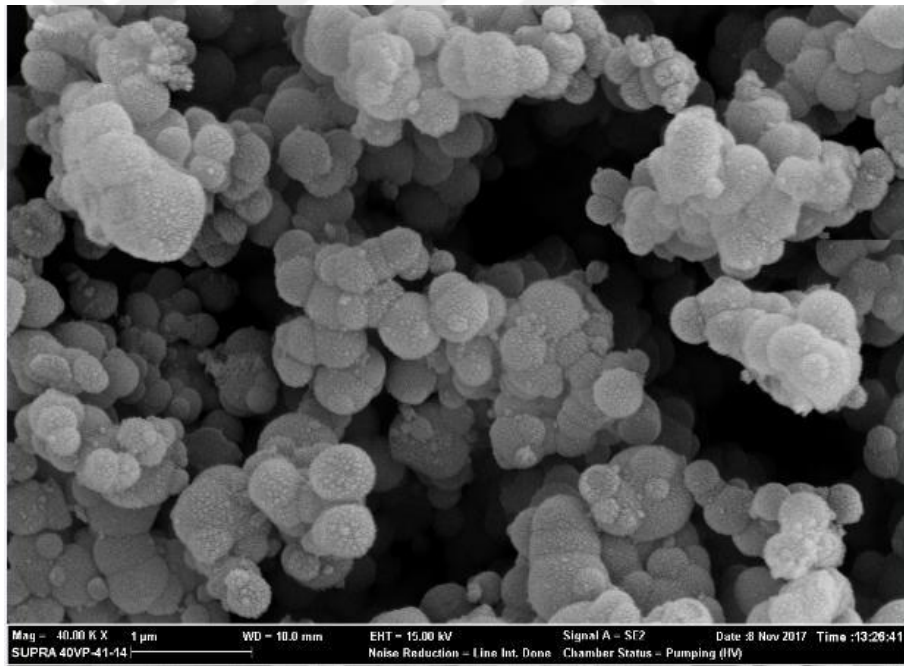


(b)

Şekil 4.20. (a) 1Ni-1Fe (b) 1Ni-2Fe (c) 2Ni-1Fe (d) 4Ni-1Fe sol-jel mikrokapsülasyon ve emdirme ile hazırlanan katalizörlerin SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme).

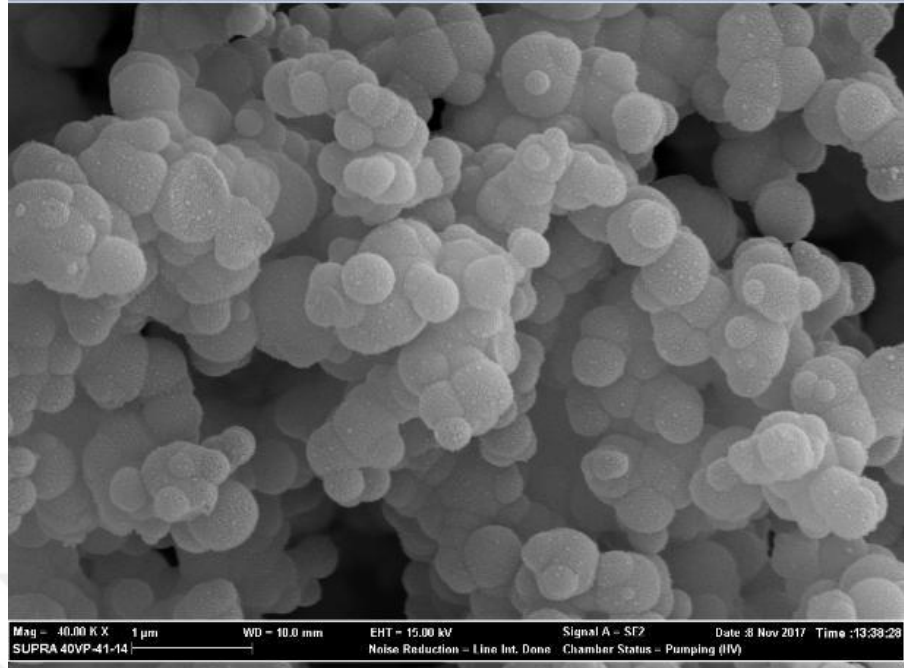


(c)

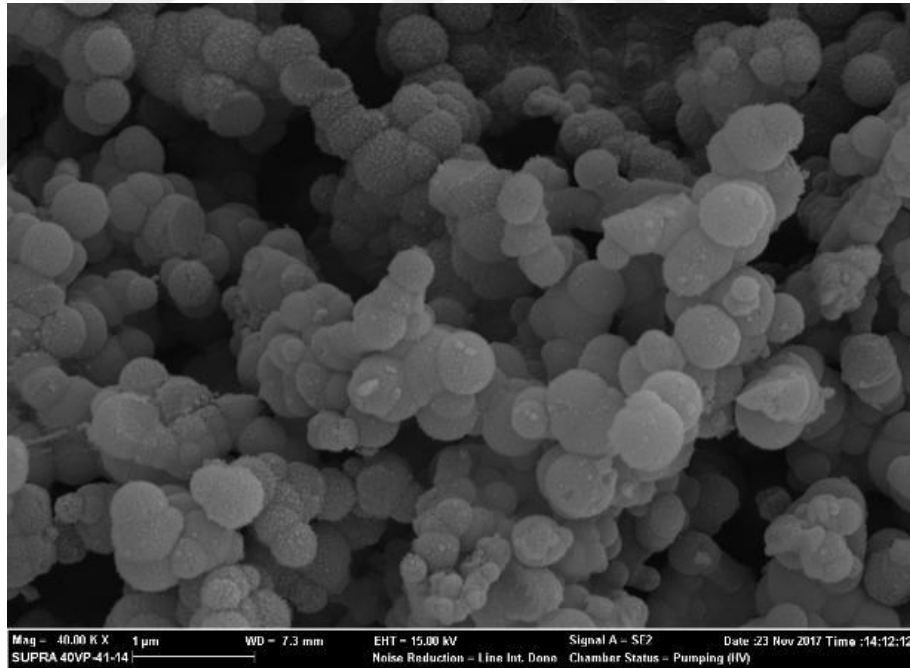


(d)

Şekil 4.20. (Devam) (a) 1Ni-1Fe (b) 1Ni-2Fe (c) 2Ni-1Fe (d) 4Ni-1Fe sol-jel mikroenkapsülasyon ve emdirme ile hazırlanan katalizörlerin SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme).

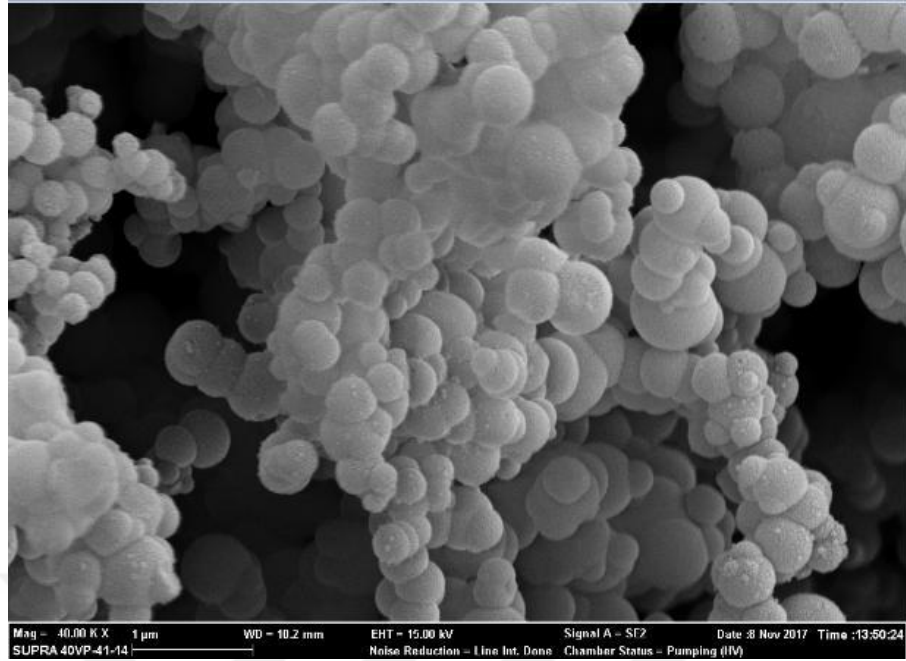


(a)

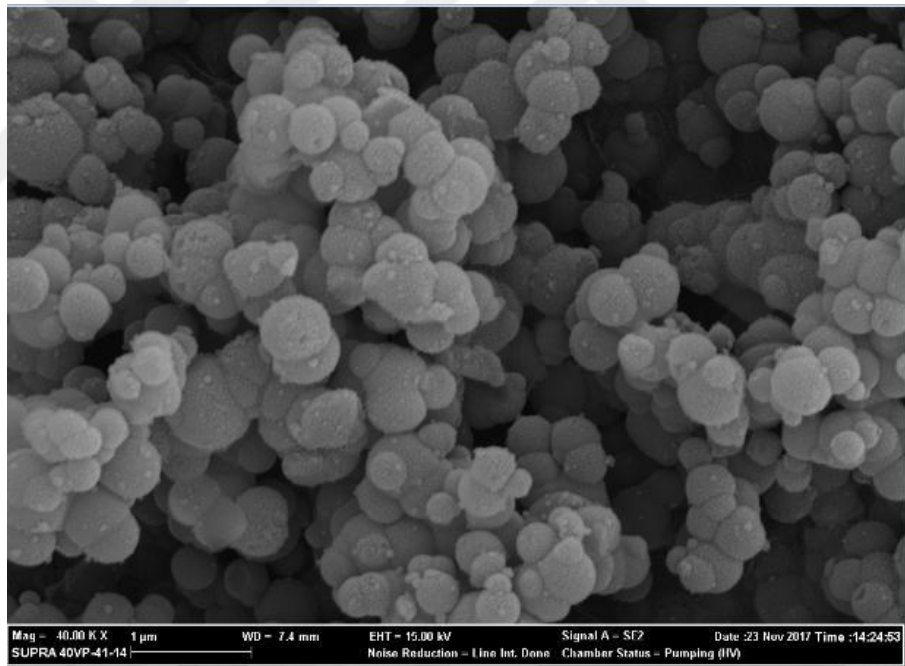


(b)

Şekil 4.21. (a) 1Ni-1Pd (b) 1Ni-2Pd (c) 2Ni-1Pd (d) 4Ni-1Pd sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan katalizörlerin SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme)

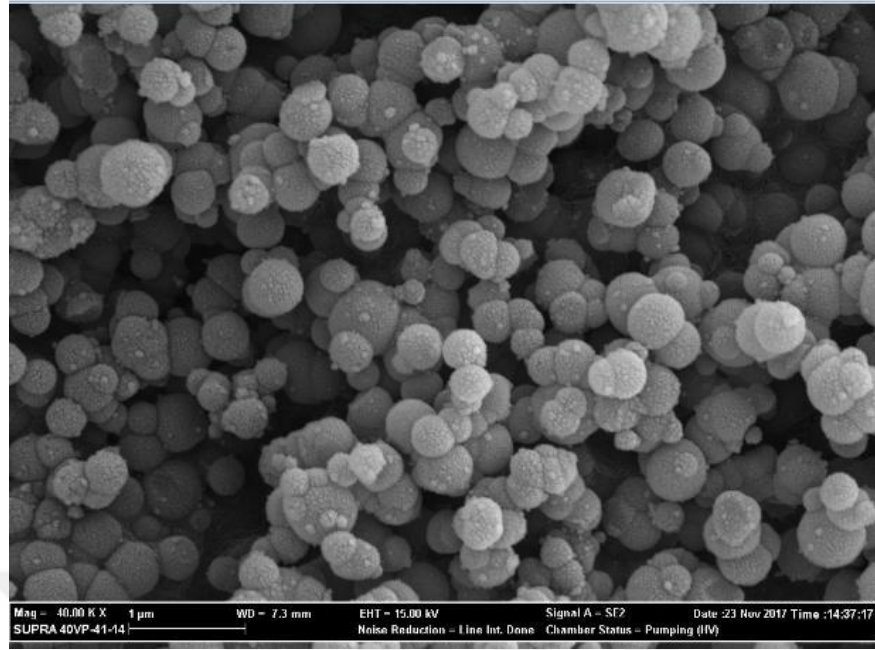


(c)

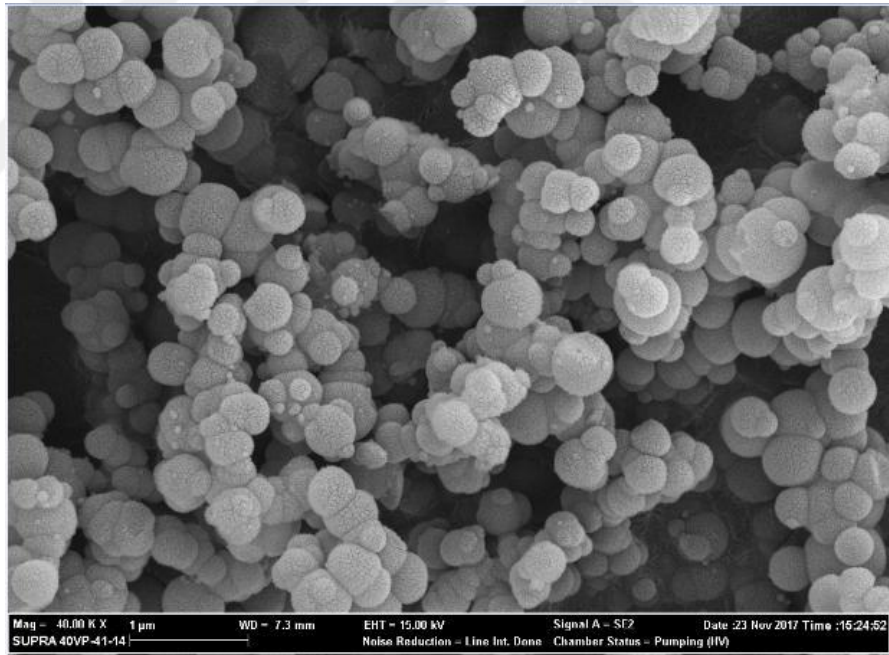


(d)

Şekil 4.21. (Devam) (a) 1Ni-1Pd (b) 1Ni-2Pd (c) 2Ni-1Pd (d) 4Ni-1Pd sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan katalizörlerin SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme)

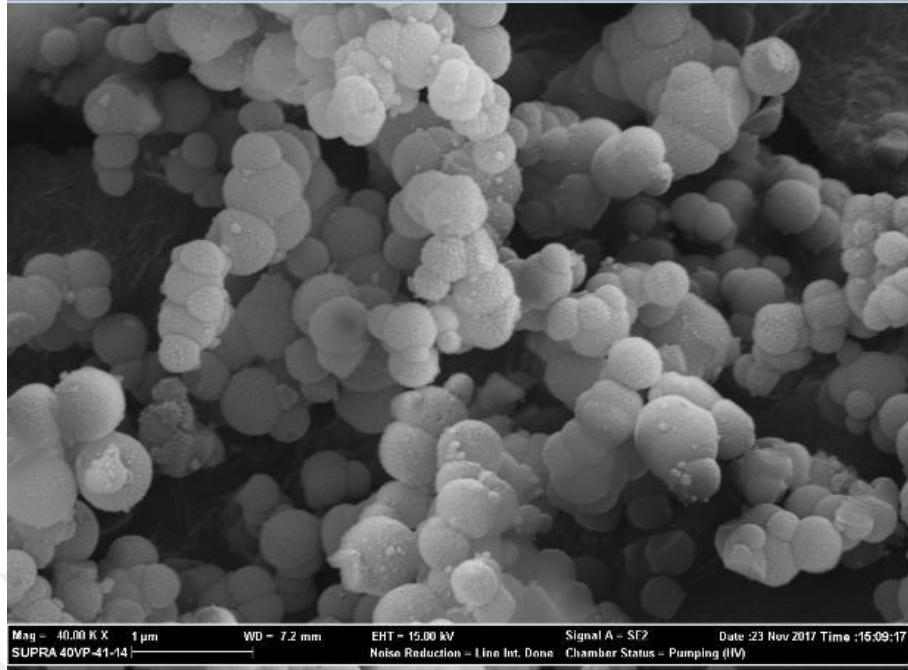


(a)

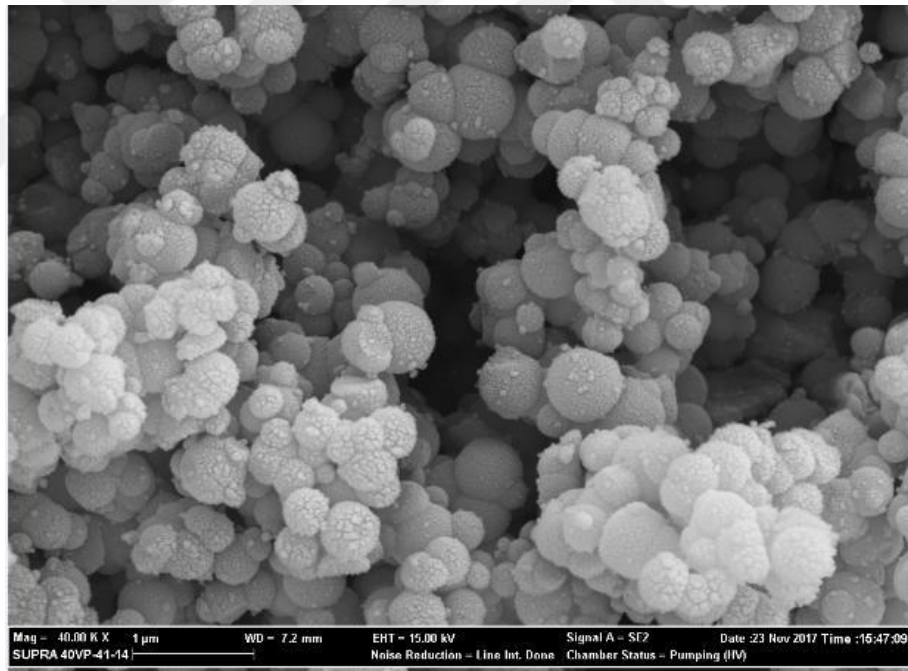


(b)

Şekil 4.22. (a) 1Ni-1Pd (b) 1Ni-2Pd (c) 2Ni-1Pd (d) 4Ni-1Pd sol-jel mikroenkapsülasyon ve emdirme ile hazırlanan katalizörlerin SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme).



(c)



(d)

Şekil 4.22. (Devam) (a) 1Ni-1Pd (b) 1Ni-2Pd (c) 2Ni-1Pd (d) 4Ni-1Pd sol-jel mikroenkapsülasyon ve emdirme ile hazırlanan katalizörlerin SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme).

4.2. Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonu Aktivite Sonuçları

Çalışma kapsamında hazırlanan katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktiviteleri araştırılmıştır. Metanın kuru reform reaksiyonu deneyleri 3 saatlik reaksiyon süresince dolgulu kolon reaktör sisteminde 750°C reaksiyon sıcaklığında yürütülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda (750°C) gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizörün yapısında bir değişiklik olmaması ve kalsinasyon sonrası NiO fazından Ni fazına geçmek için katalizörler reaksiyondan önce 3 saat 750°C' da H₂ gazı ortamında indirgenmişlerdir (Arbag, H., vd., 2015). Çalışmada öncelikle Ni içermeyen boş silika ve farklı oranlarda Ni içeren (% 1,25, % 2,5, % 5 ve % 10 Ni) monometalik mikro küre katalizörler hazırlanarak katalitik aktiviteleri Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kinetik Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan reaksiyon sisteminde denenmiştir. Reaksiyonlarda yüksek aktivite gösteren monometalik % 5 Ni yüklü katalizörün 18 saatlik uzun ömürlülük aktivite deneyi de yürütülmüştür.

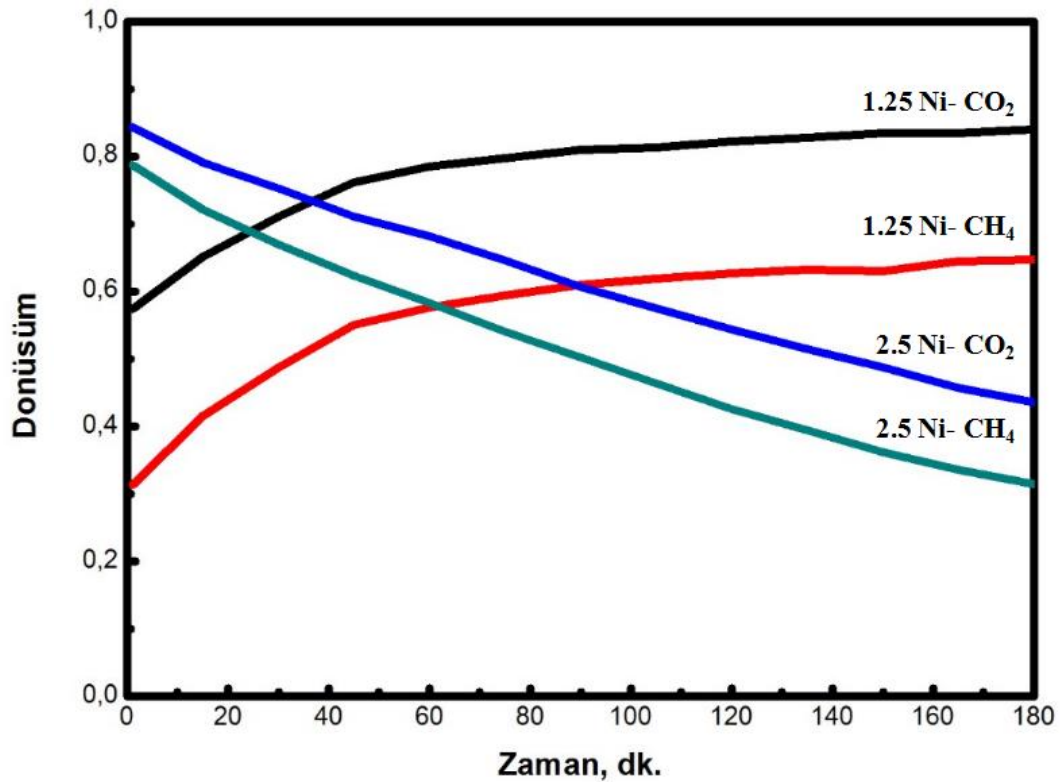
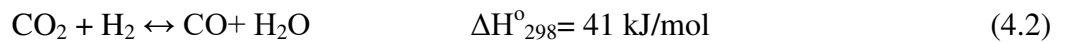
Ayrıca doktora çalışması kapsamında Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Yakıt Hücreleri ve Hidrojen Teknolojileri Araştırma Laboratuvarı'nda metanın kuru reformlanma reaksiyon sistemi kurularak Ni-M (M:Co, Fe, Pd) içerikli bimetalik mikro küre katalizörlerin aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Devam eden bölümlerde hem Ni içerikli monometalik hem de Ni-M içerikli bimetalik mikro küre katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki aktiviteleri ve reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçları verilmektedir.

4.2.1. Ni içerikli monometalik silika mikro küre katalizörlerin aktivite deneyleri ve reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçları

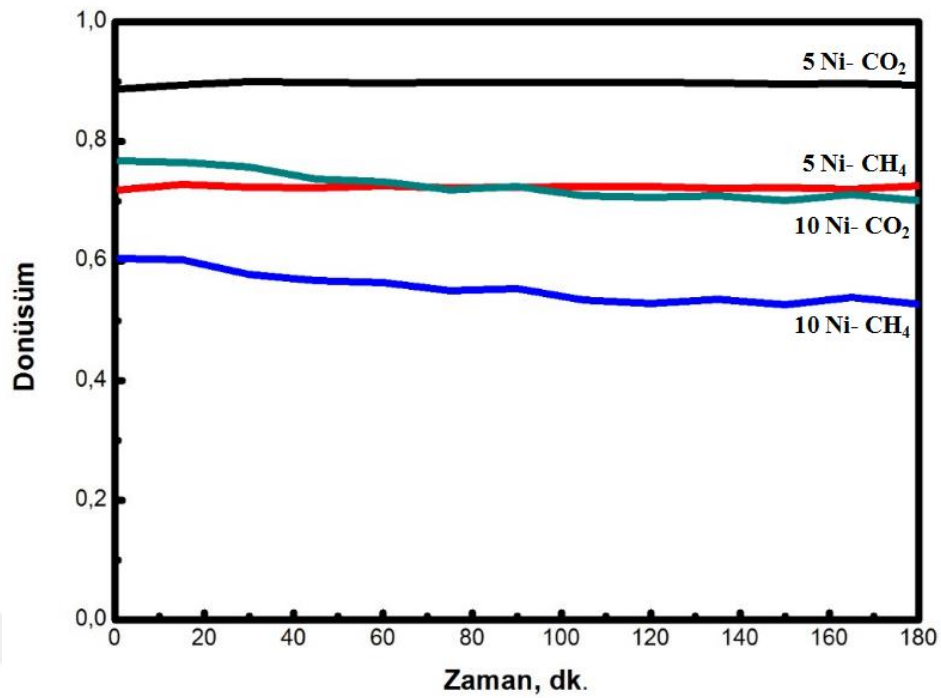
Metanın kuru reformlanma reaksiyon testlerinde monometalik Ni yüklü mikro küreler için kullanılan katalizörler quartz cam reaktör, bimetalik Ni-M yüklü mikro küreler için ise çelik reaktör içine iki tarafından cam yünü ile desteklenerek yerleştirilmiş ve katalizör yatağı sabitlenmiştir. Çelik reaktörün kendisinin katalizör olarak reaksiyona katkıda bulunma ihtimali az da olsa vardır. Bu amaçla katalizör varlığında deneylere başlamadan önce reaktanlar boş reaktör içine 750°C' da gönderilmiş, bu sıcaklıkta yürütülen denemede çelik reaktörün katalitik aktivite göstermediği belirlenmiştir. Gaz kromatografinin kalibrasyonu için yapılan çalışmalar ve kalibrasyon sonuçları ayrıca katalizörlerin katalitik aktivite testi sonucunda reaktör çıkışındaki gaz bileşimlerine göre hesaplanan metan ve karbondioksit dönüşümü ile

karbonmonoksit ve hidrojen seçicilikleri ve verimlerine ilişkin örnek hesaplamalar Ek-1’ de verilmiştir.

Ni monometalik silika mikro küre katalizörlerin katalitik aktivite deneyleri sonucunda belirlenen metan ve karbondioksit dönüşümleri Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’ te verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi katalizörler için CO₂ dönüşümü CH₄ dönüşümünden daha yüksektir. CO₂ dönüşümünün yüksek olmasının metanın kuru reformlanma reaksiyonu sırasında yan reaksiyon olarak gerçekleşen ters su gazı reaksiyonu sonucu tüketilmesinden kaynaklanmış olduğu bilinmektedir (Eş. 4.2).

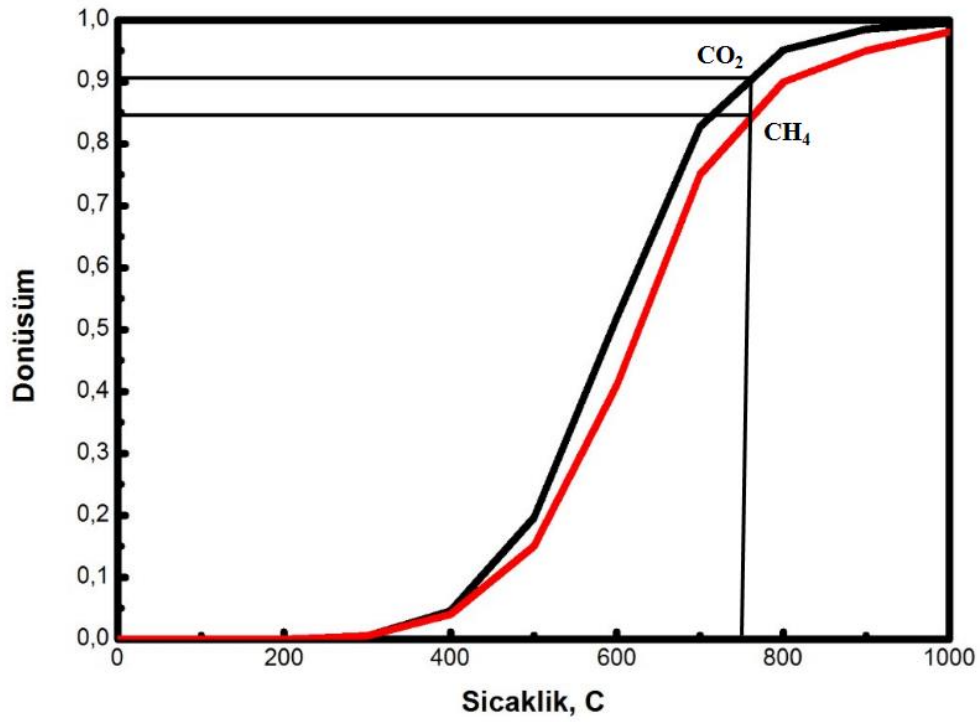


Şekil 4.23. 750°C’ da indirgenmiş 1.25 ve 2.5 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CH₄ ve CO₂ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/Ar=1/1/1).



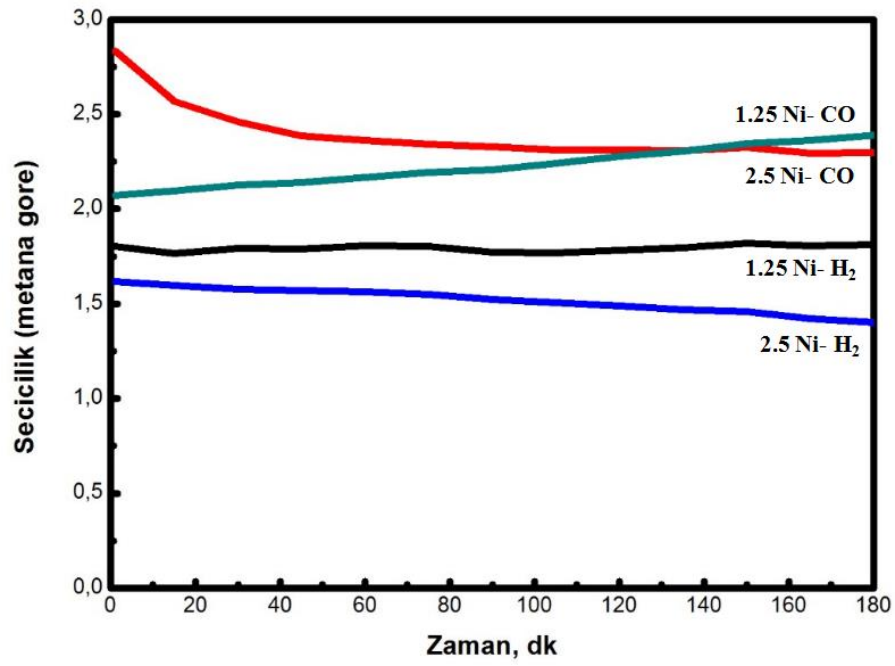
Şekil 4.24. 750°C’ da indirgenmiş 5 ve 10 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CH₄ ve CO₂ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/Ar=1/1/1).

Kütlece % 5 Ni içeren monometalik mikro küre katalizör ile metanın kuru reformlanma reaksiyonunda en yüksek metan (0,78) ve karbondioksit (0,89) dönüşümüne ulaşılmıştır. Beslemedeki CH₄/CO₂/Ar oranı 1/1/1 iken 750°C’ deki metan ve karbondioksitin termodinamik denge dönüşümleri 0,87 ve 0,92 olarak belirlenmiştir. Çalışma kapsamında termodinamik denge dönüşümlerinin hesaplanmasında "Gaseq Chemical Equilibrium Program" kullanılmıştır. Programda kullanıcı, girişte kullanılan reaktanları ve çıkışta elde edilmesi muhtemel ürünleri tanımladıktan sonra farklı sıcaklıklar ve basınçlar için termodinamik denge dönüşümünü hesaplayabilmektedir. 1 bar basınç ve CH₄/CO₂/Ar=1/1/1 besleme oranı için termodinamik denge dönüşümleri Şekil 4.25’te görülmektedir. Termodinamik denge dönüşümü için örnek hesaplama Ek-2’ de verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere metanın kuru reformlanma reaksiyonunda paralel gerçekleşen yan reaksiyonlar nedeniyle metan ve karbondioksit dönüşümleri birbirinden farklıdır.

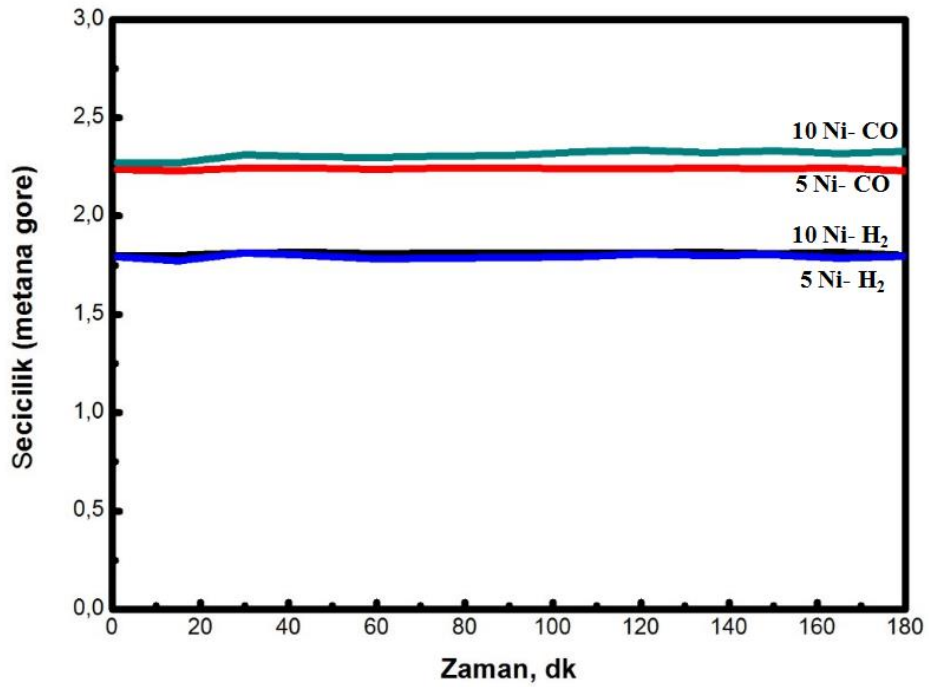


Şekil 4.25. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için termodinamik denge eğrisi ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}=1/1/1$).

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda CH_4 dönüşümüne göre belirlenen H_2 ve CO seçicilik değerlerinin zamana göre değişimi Şekil 4.26 ve Şekil 4.27’ de verilmiştir. CO seçiciliklerinin daha yüksek olması ters su gazı reaksiyonunun gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

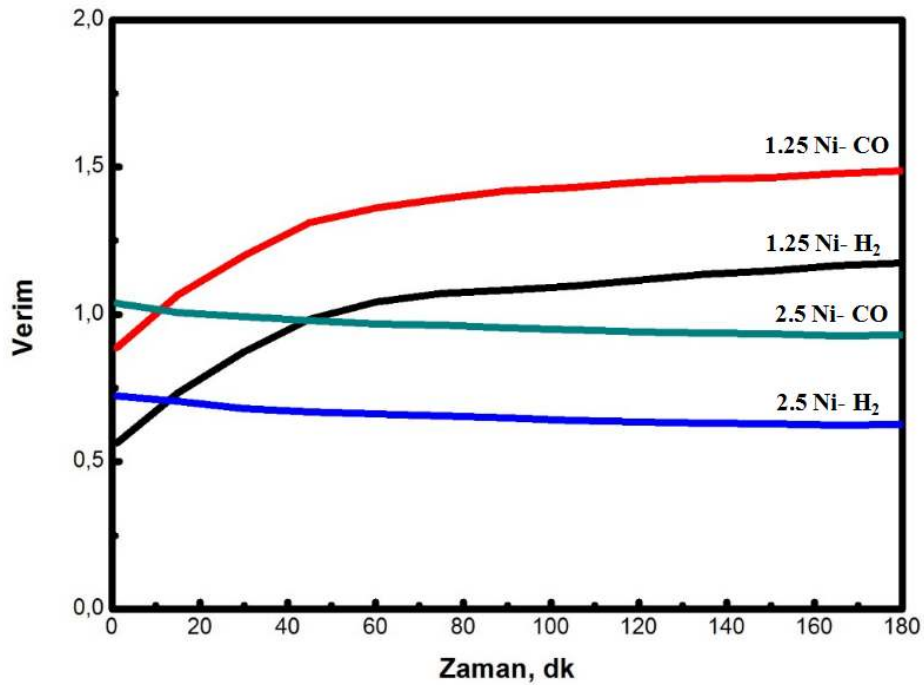


Şekil 4.26. 1.25 ve 2.5 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörlerin metana göre H₂ ve CO seçiciliklerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/Ar=1/1/1).

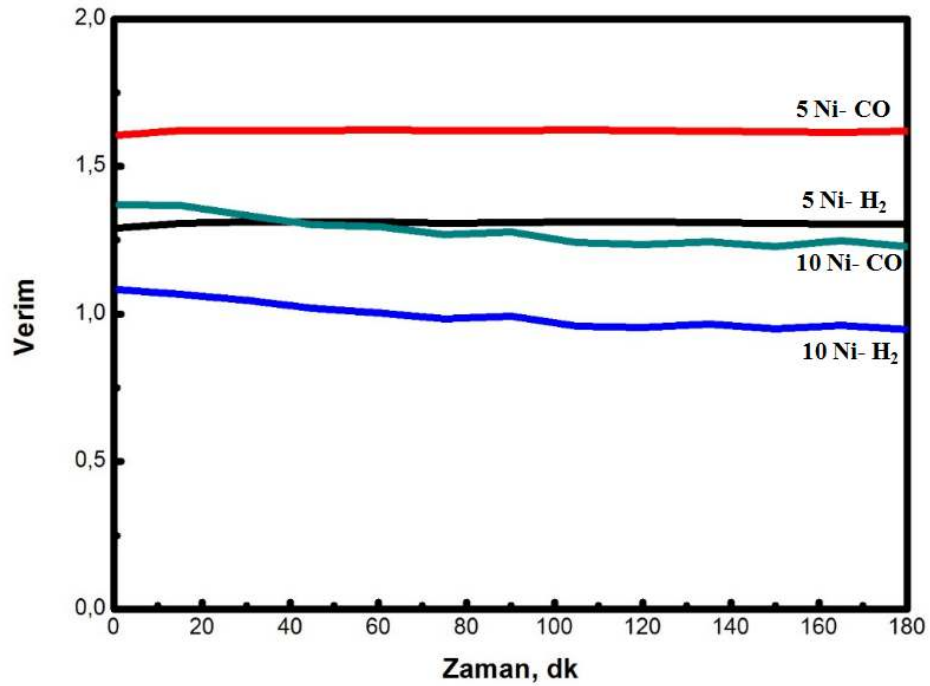


Şekil 4.27. 5 ve 10 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörlerin metana göre H₂ ve CO seçiciliklerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/Ar=1/1/1).

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda 1.25, 2.5, 5 ve 10 Ni katalizörlerinin H_2 ve CO verimlerinin zamana göre değişimleri Şekil 4.28 ve Şekil 4.29’da verilmiştir. CO verimlerinin H_2 verimlerinden daha yüksek olması yan reaksiyon olarak etkin olan ters su gazı reaksiyonundan kaynaklanmaktadır. Kütlece % 5 Ni içeren mikro küre katalizör ile metanın kuru reformlanma reaksiyonu için en yüksek metan ve karbondioksit dönüşümü ile en yüksek H_2 verimi elde edilmiştir. Monometalik katalizörde elde edilen sonuca bağlı olarak bimetalik katalizörlerin sentezinde yapıdaki toplam metal oranı kütlece % 5 olarak belirlenmiştir. Bimetalik katalizörlerin reaksiyon ve reaksiyon sonrası analiz sonuçları ilerleyen bölümlerde detaylandırılmıştır.



Şekil 4.28. 1.25- 2.5 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörlerin H_2 ve CO verimlerinin zamana göre değişimi.

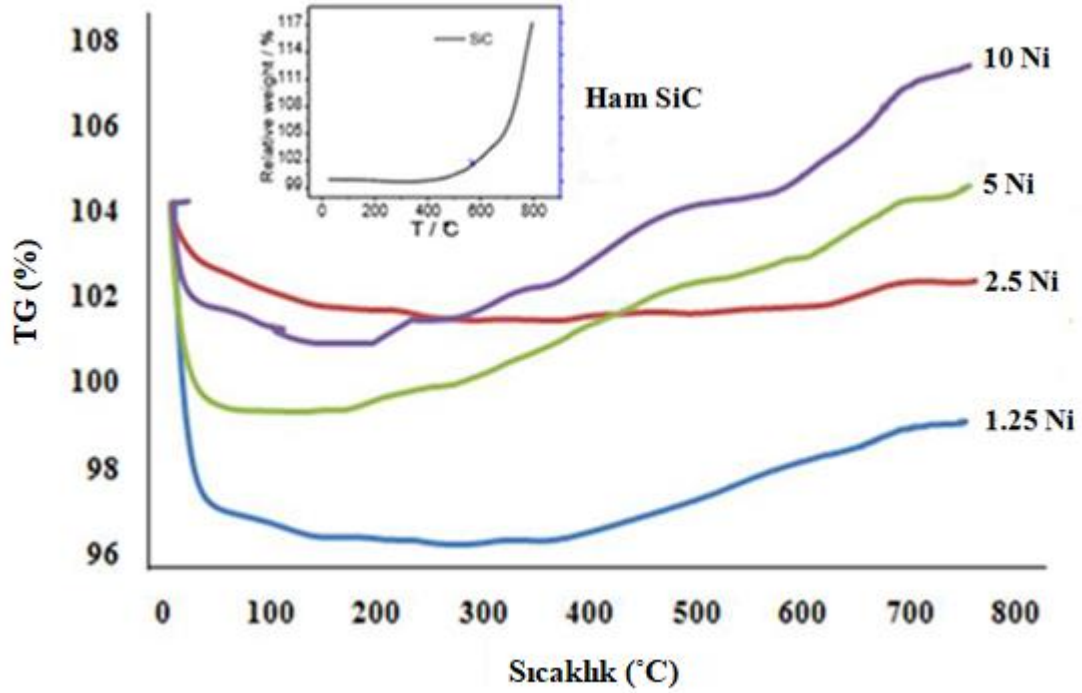


Şekil 4.29. 5- 10 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörlerin H₂ ve CO verimlerinin zamana göre değişimi.

4.2.1.1. 1.25, 2.5, 5 ve 10 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörlerinin reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları

Metanın kuru reformlanma reaksiyonuna paralel olarak metanın parçalanması ve Boudouard reaksiyonu da gerçekleşebilmektedir. Bu yan reaksiyonlar sonucunda oluşan karbon, katalizör yüzeyinde birikebilmekte ve aktivite kaybına neden olabilmektedir. Çalışma kapsamında farklı Ni yükleme oranlarında sentezlenen katalizörlerde Ni miktarının aktiviteye etkisinin yanı sıra karbon oluşumuna etkisinin de belirlenebilmesi amacıyla karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonrası katalizör yüzeyinde oluşan karbon birikimini belirlemek amacıyla katalizörlerin termogravimetrik analizleri (TGA) Hitachi marka Exstar SII TG/DTA 7300 model cihazı ile kuru hava ortamında 10°C/dk ısıtma hızında 25-900°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.30). Analiz sonuçlarında beklenenin aksine kütle kaybı yaşanmamıştır. Yaklaşık 400- 800°C sıcaklık aralıklarında kütle artışları gözlenmiştir. Literatür araştırmaları neticesinde oluşan kütle artışının reaksiyon sırasında oluşan

karbonun katalizör yapısında bulunan silikayla SiC oluşturmaktan kaynaklı olduğu belirlenmiştir (Benrabaa, R., vd., 2015; Kormanyos, A., vd., 2016).

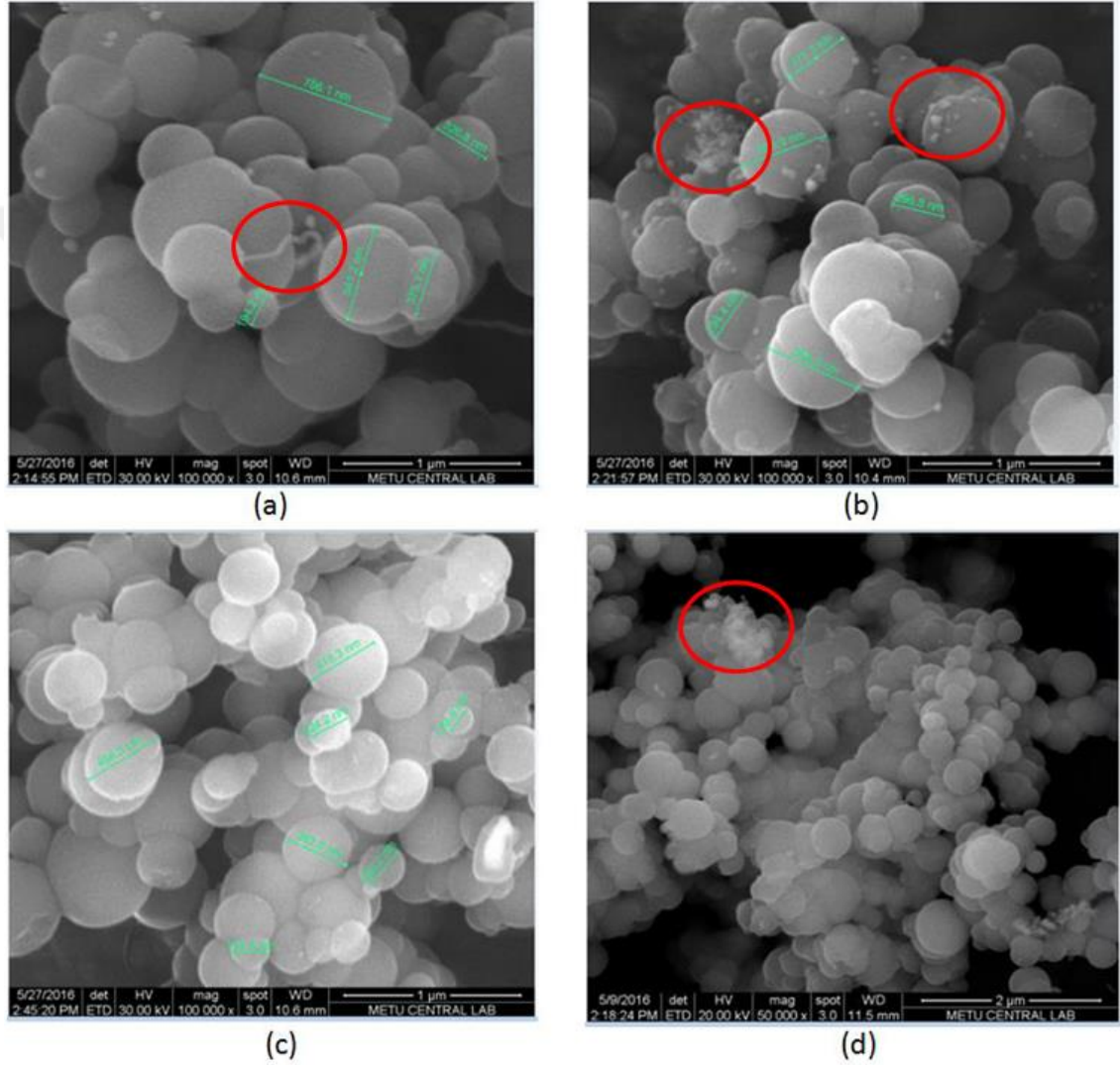


Şekil 4.30. SiC (sol üst köşede yer almaktadır) (Benrabaa, R., vd., 2015; Kormanyos, A., vd., 2016), 1.25 Ni, 2.5 Ni, 5 Ni ve 10 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörlerine ait TGA analizi.

Şekil 4.30’ da sol üst köşede bulunan şekilde SiC’ e ait TGA analizi verilmektedir. Çıkan sonuçlar artış trendine bağlı olarak değerlendirildiğinde SiC’ ün TGA analiziyle benzerlik gösterdiği görülmüştür. Literatür araştırması sonucunda bulunan bu benzerlik reaksiyon sırasında SiC oluşumunu destekler niteliktedir. Sadece literatür verisi metanın kuru reformlanma reaksiyonu sırasında SiC oluşumunun da gözlemlendiğini belirlemek için yeterli değildir. Bu nedenle Doktora tezinin ilerleyen aşamalarında mikro küre katalizörlerde reaksiyon sırasında meydana gelen SiC oluşumuna yönelik çalışmalara devam edilmiş ve SiC oluşumunu kanıtlamaya yönelik detaylı reaksiyon ve karakterizasyon çalışmaları yapılarak ayrı bir başlık altında verilmiştir.

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda 3 saat süreyle denenmiş 1.25, 2.5, 5 ve 10 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörlerinin SEM fotoğrafları Şekil 4.31’ de verilmiştir. Görüntülerden katalizörlerin yüzeylerinde az miktarda karbon

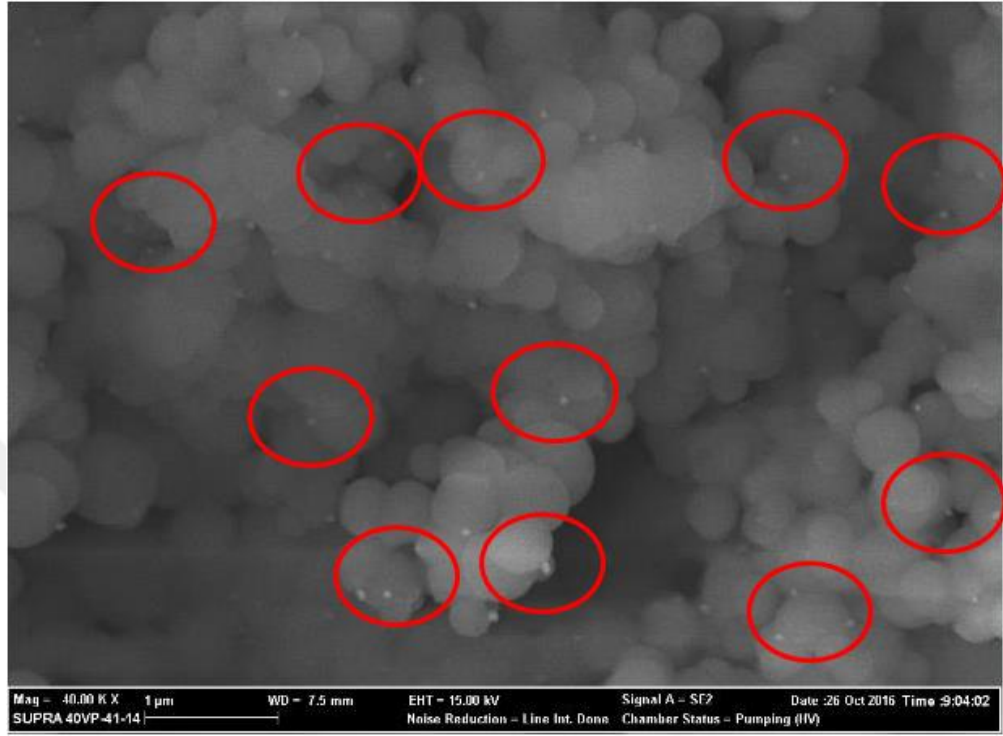
filamentlerine benzer oluşumların meydana geldiği görülmüştür. Resimde karbon filamentlerinin genelde kaplanmamış Ni parçacıklarının çevresinde daha çok olduğu gözlenmiştir. Resimde mikro kürelerin üzerinde yer alan küçük parçacıkların Ni olup olmadığının belirlenmesi amacıyla mikro küreler kırılmış ve kırılan parçacıkların SEM görüntüleri alınmıştır. Söz konusu parçacıkların mikro küreler kırıldığında artması bu parçacıkların Ni olduğunu göstermiştir (Şekil 4.32).



Şekil 4.31. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda denenmiş olan (a) 1.25 Ni (b) 2.5 Ni (c) 5 Ni (d) 10 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörlerinin SEM fotoğrafları.

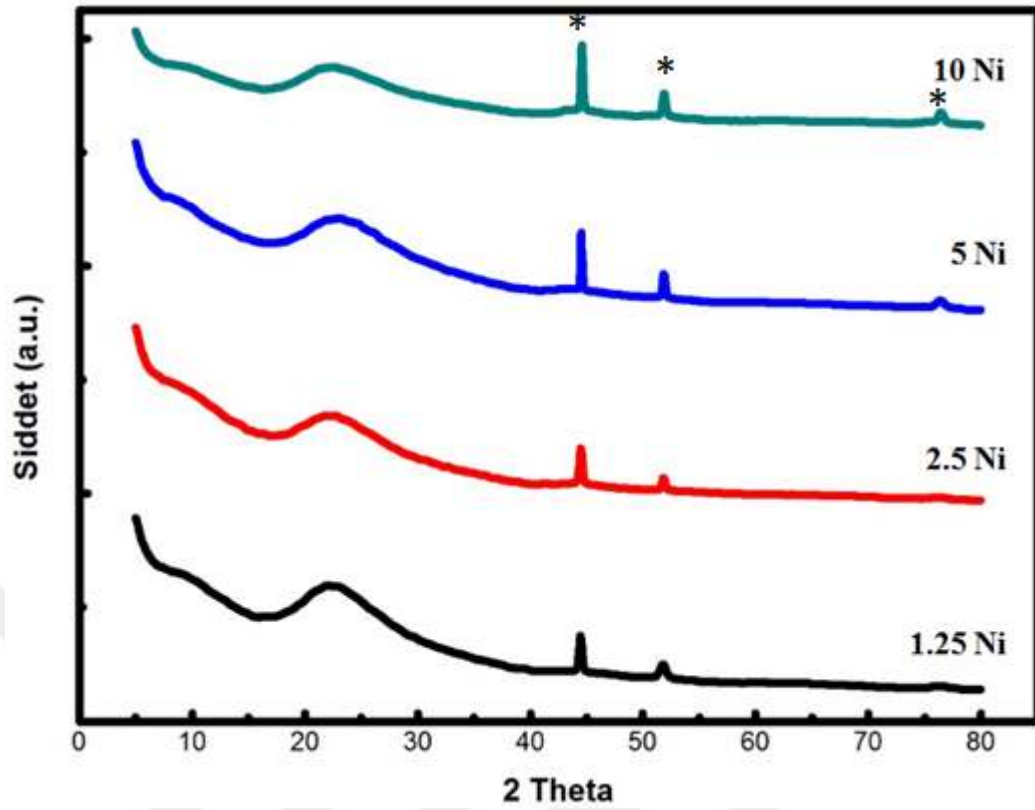
Şekil 4.32' de SEM görüntüsü çekilen bölgede mikro küreler kırıldıktan sonra çekirdek kısmında yer alan ve silika duvar tarafından çevrelenen Ni partikül sayısında

kırılmadan kaynaklı nikelin çekirdek dışına taşmasından dolayı artış olduğu görülmüştür.



Şekil 4.32. Kırıldıktan sonra çekilen silika mikro kürelerin SEM görüntüsü.

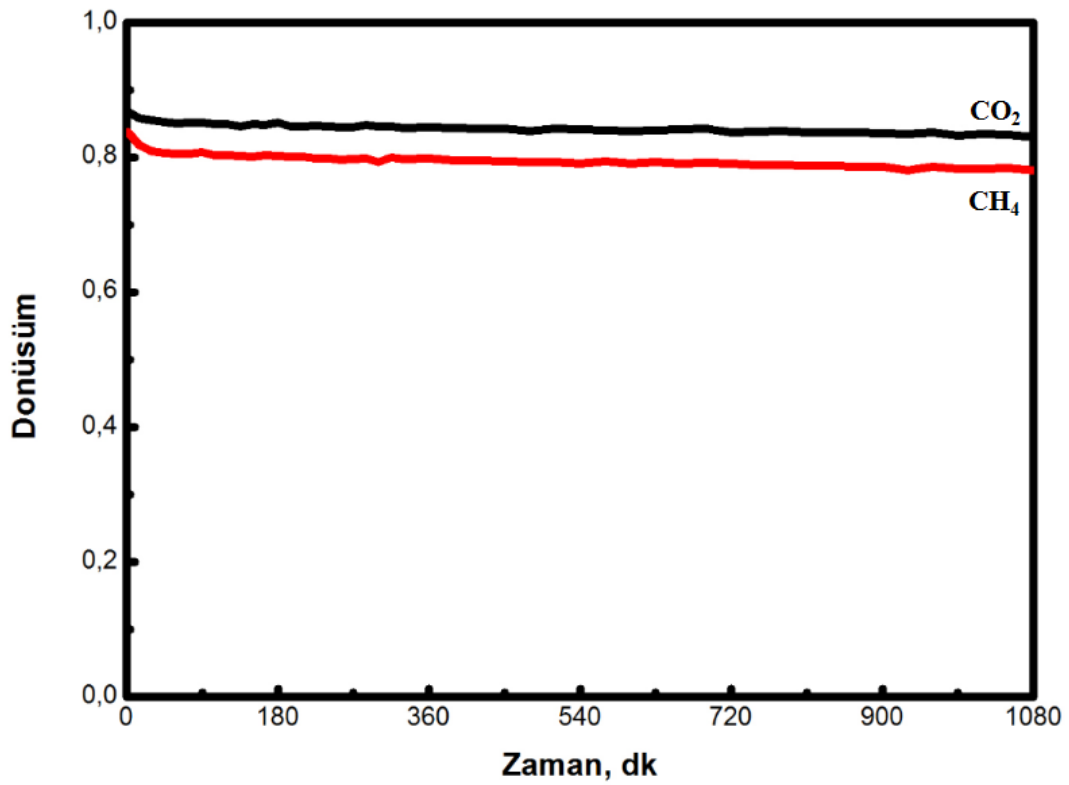
Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda denenen Ni içerikli monometalik mikro küre katalizörlerin reaksiyon sonrası XRD desenleri Şekil 4.33’ te verilmiştir. Reaksiyon sonrası çekilen XRD desenleri reaksiyon öncesi çekilen XRD desenleriyle kıyaslandığında, katalizörlerin reaksiyon sonrasında yapısal özelliklerini koruduğu görülmektedir. Katalizörler için verilen XRD desenlerinde 2θ : $26,3^\circ$ ’de katalizör yapısında karbondan kaynaklı çıkması gereken pik görülmemiştir. Bu da reaksiyon sonrası katalizör yapısında karbon oluşmadığını veya oluşan karbonun XRD ile belirlenemeyecek kadar düşük miktarda olduğunu göstermektedir. Reaksiyon sonrası SEM görüntüleriyle birlikte mikro küre katalizörlerde kok oluşumundan kaynaklı yapısal bozulma olmadığı XRD desenlerinde de karbon piki görülmeyerek kanıtlanmıştır.



Şekil 4.33. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda denenen 1.25, 2.5, 5 ve 10 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörlerinin XRD analizi (*: Ni).

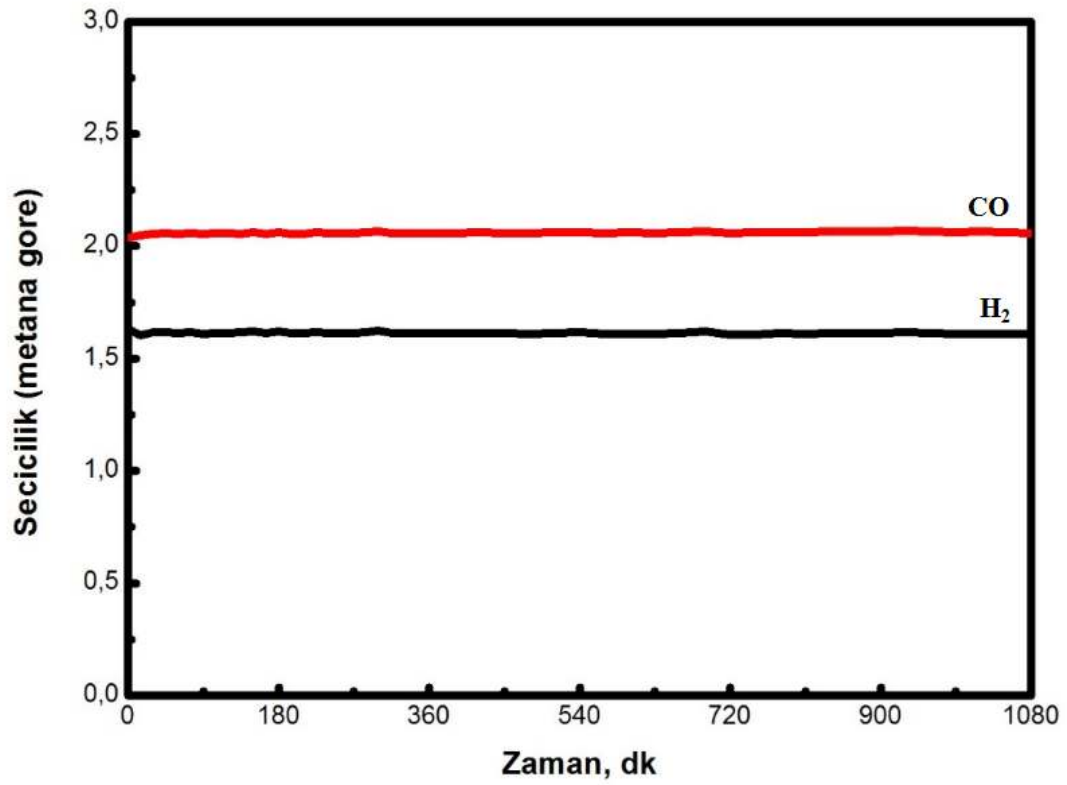
4.2.2. Uzun ömürlülük aktivite deneyleri ve reaksiyon sonrası analiz sonuçları

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda yüksek aktivite ve karbon oluşumuna karşı iyi direnç gösteren 5 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörün uzun ömürlülük aktivite deneyleri "Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Kinetik Araştırma Laboratuvarı'nda" bulunan reaktör sisteminde 18 saat (1080 dk.) süreyle gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.34'te 18 saat sonunda CH_4 ve CO_2 dönüşümleri görülmektedir.



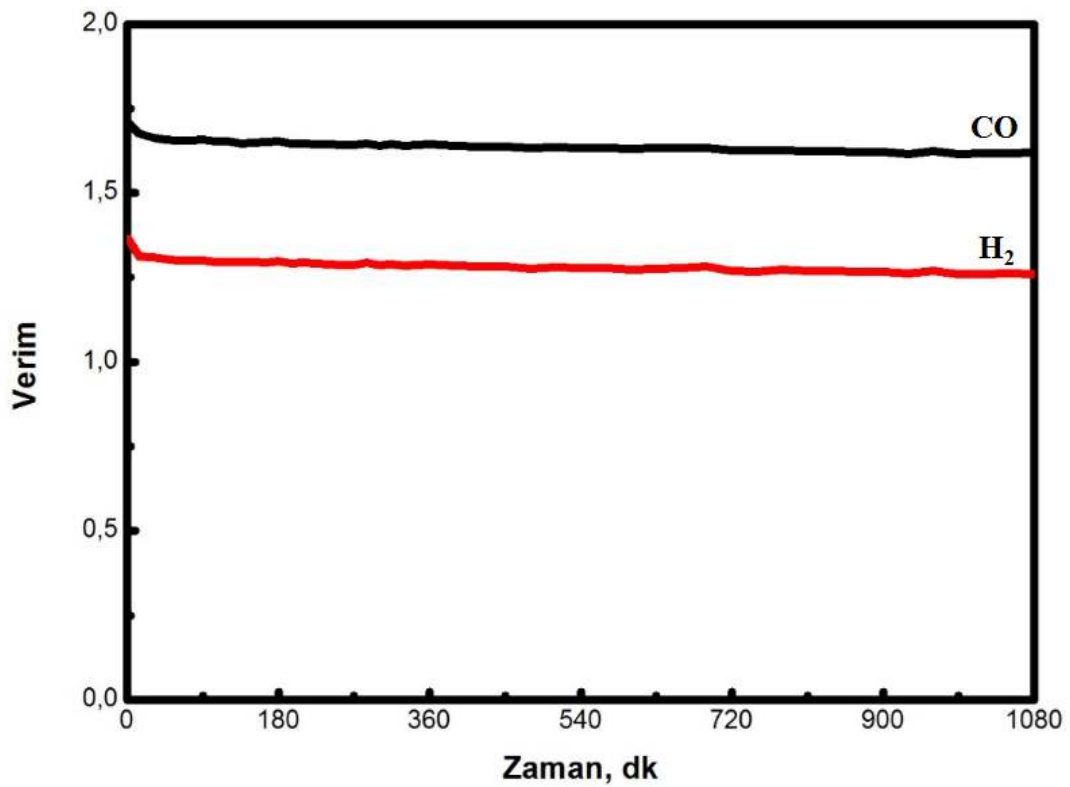
Şekil 4.34. 5 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörün uzun ömürlülük aktivite deney sonucu (Reaksiyon koşulları: T: 750°C, 0,1 g katalizör, CH₄/CO₂/Ar: 1/1/1).

Şekil 4.34' te görüldüğü üzere CH₄ dönüşümü 18 saat sonunda % 83'ten % 78'e, CO₂ dönüşümü ise % 88'den % 83'e düşmüştür. 18 saat sonunda katalizör aktivitesinde önemli bir düşüş olmadığı ve aktivitenin korunduğu gözlenmiştir. Şekil 4.35' te sırasıyla CO ve H₂ seçiciliklerinin metana göre değerleri verilmiştir.



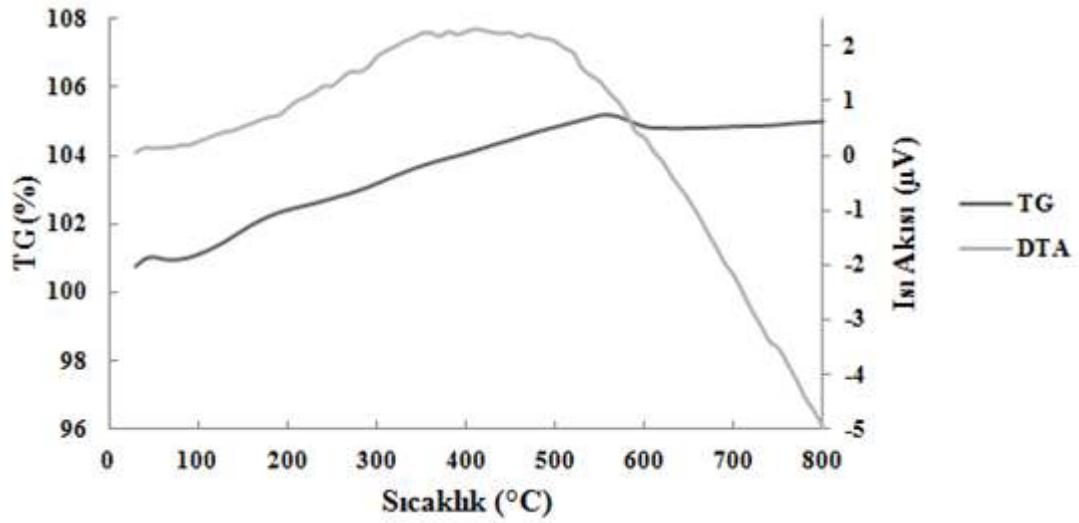
Şekil 4.35. 5 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizör için metana göre CO ve H₂ seçicilik değerleri.

Şekil 4.36'da ise CO ve H₂'nin 18 saat sonundaki verim değerleri görülmektedir. Şekilde de görüldüğü üzere 5 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörüyle 750°C reaksiyon sıcaklığında 18 saat boyunca sabit H₂ verimi elde edilmiştir.



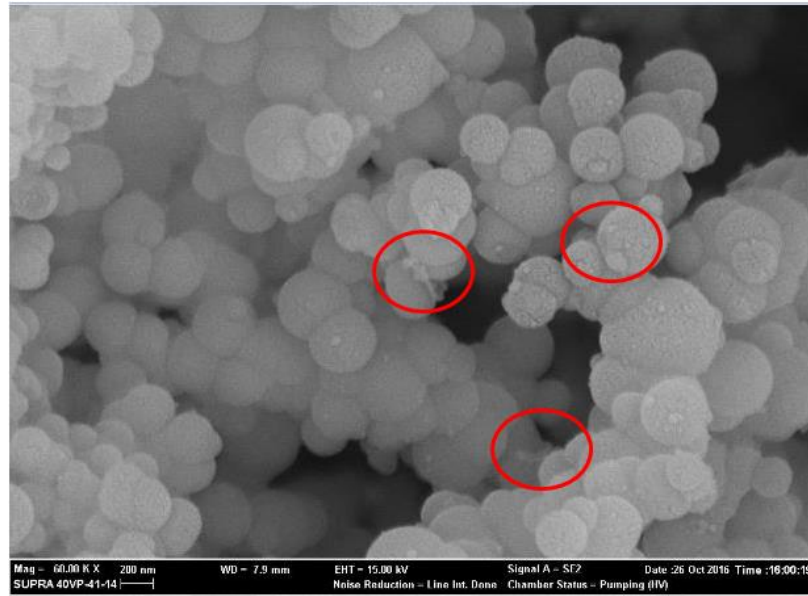
Şekil 4.36. 5 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizör için CO ve H₂ verim değerleri.

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda 18 saat süreyle denenen 5 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörün TGA-DTA analizleri Şekil 4.37' de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi 18 saatlik reaksiyon sonrası 100-400°C arasındaki kütle artışının nikelin oksitlenmesinden kaynaklı, 400- 800°C arasındaki kütle artışının ise benzer şekilde reaksiyon sırasında SiC oluşumundan kaynaklandığı belirlenmiştir. 550-600°C aralığında çok az bir kütle kaybı olduğu görülmüş (eser miktarda kok oluşumu), 800°C'a kadar tekrar artışın olduğu tespit edilmiştir.



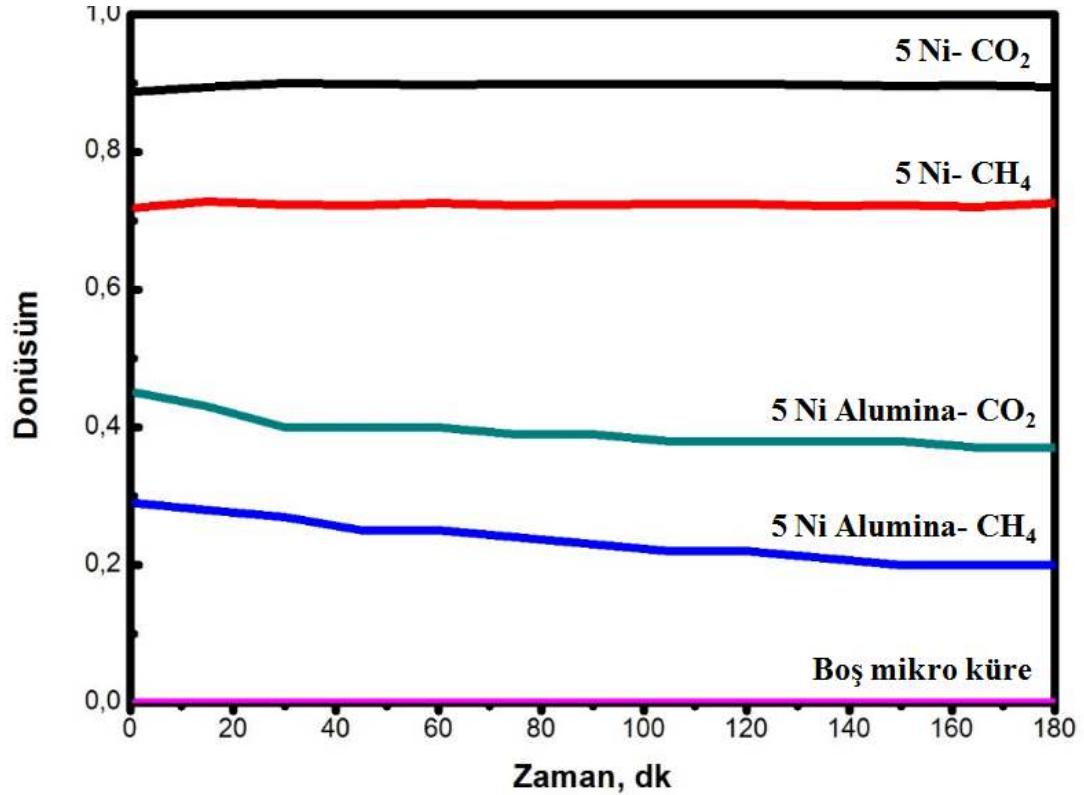
Şekil 4.37. 5 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörün 18 saat sonundaki TGA-DTA analizi.

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda 18 saat süreyle denenmiş olan 5 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörün SEM fotoğrafları Şekil 4.38' de verilmiştir. Resimde 5 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörünün yüzeyinde çok az miktarda karbon filamentleri görülmektedir. Mikro küre yapısında 18 saat sonunda yer yer çatlakların meydana geldiği gözlenmiştir. 18 saat sonunda yüksek reaksiyon sıcaklığından (750°C) kaynaklı katalizör yapısında bozulmalar olduğu görülmüştür.



Şekil 4.38. 5 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörün 18 saat sonundaki SEM görüntüsü.

5 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörün, boş silika mikro küre katalizörün ve 5 Ni yüklü alümina destekli katalizörün aynı koşullarda reaksiyon sonucunda verdikleri CH_4 ve CO_2 dönüşümlerinin değerleri Şekil 4.39’ da karşılaştırma amacıyla verilmiştir.



Şekil 4.39. Katalizörlerin aynı koşullardaki CH_4 ve CO_2 dönüşümleri (Reaksiyon koşulları: T: 750°C, 0,1 g katalizör; $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{Ar}=1/1/1$).

Şekil 4.39’ da görüldüğü üzere 5 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizör aynı koşullarda ve aynı miktarda 5 Ni yüklü alümina destekli katalizör ile karşılaştırıldığında CH_4 (0,78) ve CO_2 (0,89) dönüşümü bakımından çok daha iyi sonuç verdiği ve 3 saat boyunca aktivitesini hemen hemen hiç kaybetmediği görülmüştür. Boş silika mikro küre katalizörün hiç aktivite vermediği beklendiği üzere gözlenmiştir.

4.2.3. SiC oluşumuna yönelik yapılan çalışmalar ve incelenen katalizörlerin reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçları

Bu bölüm çalışma kapsamında tespit edilen SiC oluşumunu kanıtlamaya yönelik yapılan deney ve karakterizasyon sonuçlarından oluşmaktadır. Farklı miktarlarda Ni

yüklü monometalik mikro küre katalizörlerin reaksiyon sonrası TGA sonuçlarından SiC oluşumunun neden kaynaklı olabileceğini belirlemeye ve kanıtlamaya yönelik deneylere ve analizlere devam edilmiştir.

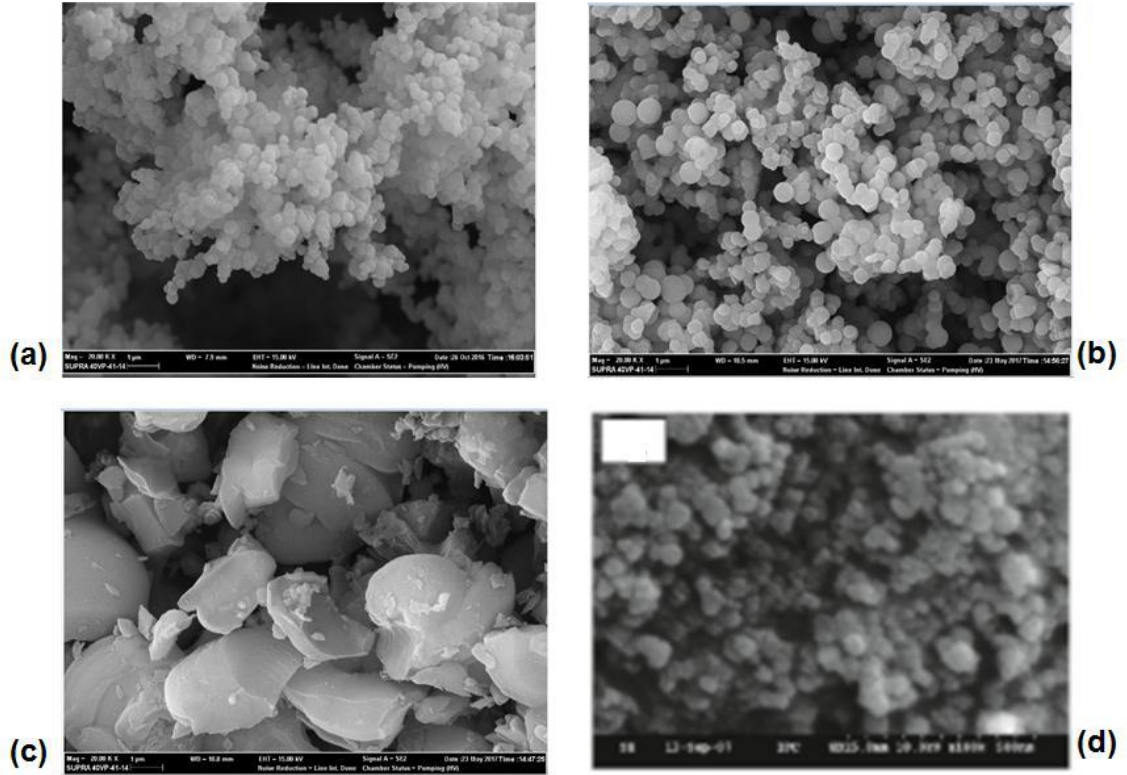
SiC, gaz halinde SiO (Eş. 4.3) ve yan ürün olarak CO_(g) oluşumunda kullanılan katı haldeki C (k) (Eş. 4.4) arasındaki gaz-katı reaksiyonu ile oluşmuştur (Viet, D., vd., 2016).



SiC' ün β formu düşük sıcaklıklarda ($< 1400^\circ\text{C}$) oluşurken, α formu yüksek sıcaklıklarda ($> 1800^\circ\text{C}$) oluşmaktadır (Viet, D., vd., 2016). Bu çalışmada, metan dekompozisyon reaksiyonu için 750°C ($< 1400^\circ\text{C}$) reaksiyon sıcaklığında üstte belirtilen reaksiyonlara göre β -SiC oluştuğu düşünülmektedir. Si ve SiO₂ katalizörün yapısında bulunmaktadır, katı haldeki C ise metanın dekompozisyonu ile meydana gelmektedir (Eş. 4.5). Yapmış olduğumuz çalışmamızda (Gunduz Meric, G., vd., 2017) reaksiyon sıcaklığına daha yakın olan 1000 K'in altındaki sıcaklık amorf SiC yapısını verdiği için XRD desenlerinde SiC'e ait pikler amorf yapıdan dolayı gözlenememiştir. Literatüre bakıldığında (Viet, D., vd., 2016; Zhao, M., vd., 2017), amorf SiC'den kristal yapıdaki SiC oluşumunun 1200°C 'de N₂ ortamında oluştuğu ve kristal SiC'ün XRD desenlerinde kolayca tespit edilebileceği bulunmuştur.

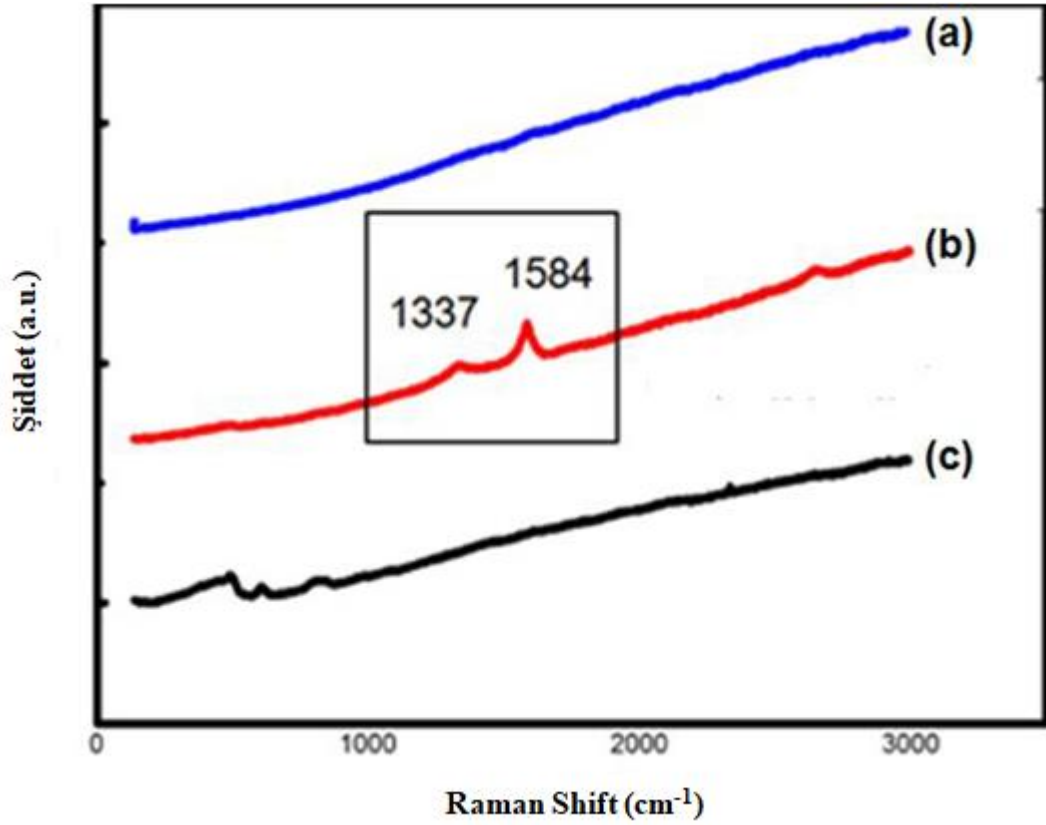


Bunun üzerine ilk etapta boş mikro küre, Ni yüklü mikro küre ve Ni yüklü MCM-41 (silika destekli farklı katalizör) katalizörleri sentezlenmiş ve katalizörlere 750°C ' de sırasıyla kalsinasyon ve indirgeme işlemleri uygulandıktan sonra katalizörler 2 saat boyunca metana tabi tutulmuşlardır. Şekil 4.40' ta katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM görüntülerinden 2 saat sonunda yapılarını korudukları gözlenmiştir. Ayrıca Şekil 4.40 (d)' de SiC tozuna ait SEM görüntüsü görülmektedir. SiC tozunun mikro küre yapısıyla benzerlik gösterdiği ve reaksiyon sonrasında katalizörlerde SiC oluşumunun bu benzerlikten dolayı SEM görüntüsüyle kolaylıkla saptanamayacağı belirlenmiştir.



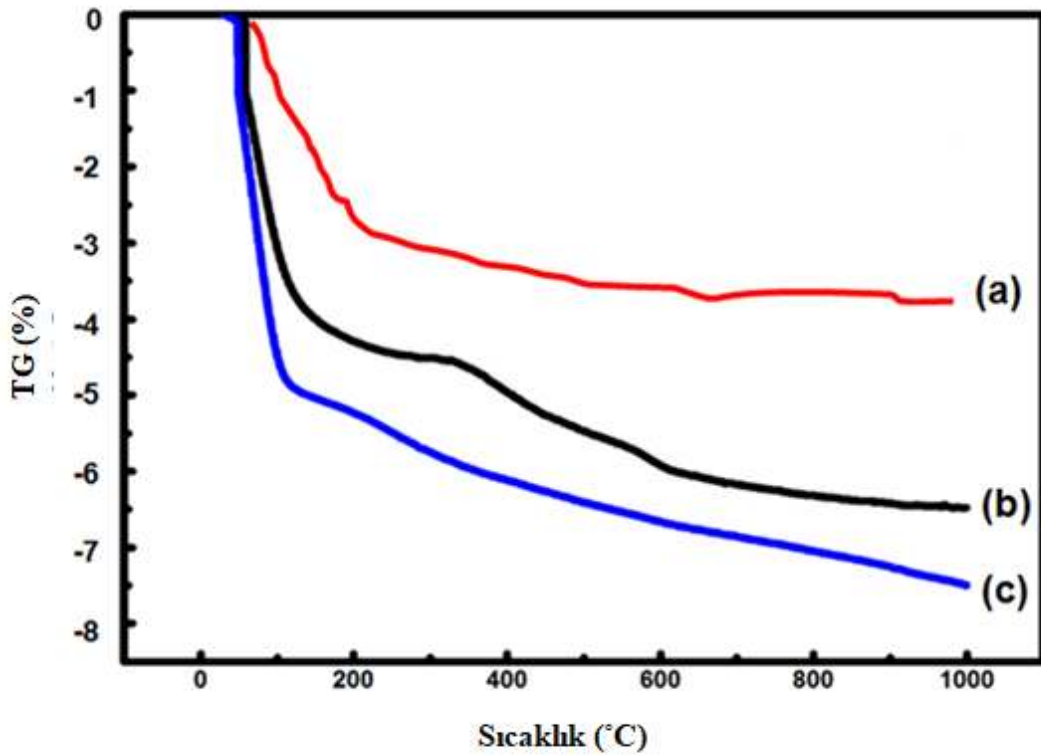
Şekil 4.40. (a) Boş silika mikro küre (b) 5 Ni silika mikro küre (c) 5 Ni MCM-41 (d) SiC toz numunelerine ait reaksiyon sonrası SEM görüntüleri.

Katalizörlerde reaksiyon sonrası kok oluşumunu belirlemeye yönelik Raman spektroskopisi analizi yapılmıştır. Şekil 4.41’ de boş mikro küre, 5 Ni yüklü mikro küre ve 5 Ni yüklü MCM-41 katalizörlerinin reaksiyon sonrası Raman spektroskopisi analiz sonuçları görülmektedir. Boş mikro küre ve 5 Ni yüklü MCM-41 katalizörlerinde 1200-1800 cm^{-1} dalga boylarında karbon oluşumunu gösteren herhangi bir pike rastlanmamıştır. Diğer taraftan 5 Ni yüklü silika mikro küre katalizörde karbon oluşumunu gösteren 1337 cm^{-1} ve 1584 cm^{-1} dalga boylarında sırasıyla D band ve grafit G band türlerine ait karakteristik pikler tespit edilmiştir. G band C-C gerilmesi sonucu sp^2 düzenli yapılarıdaki karbon oluşumunu verirken, D bandı karbon yapının düzensizliklerini, oksidasyon sonucu bozulan yapıları ve grafen yapısındaki bozulmaları (karbonlu malzemeler) vermektedir (Kang, D., vd., 2016).



Şekil 4.41. (a) Boş silika mikro küre (b) 5 Ni silika mikro küre (c) 5 Ni MCM-41 katalizörlerinin reaksiyon sonrası Raman spektroskopisi analizleri.

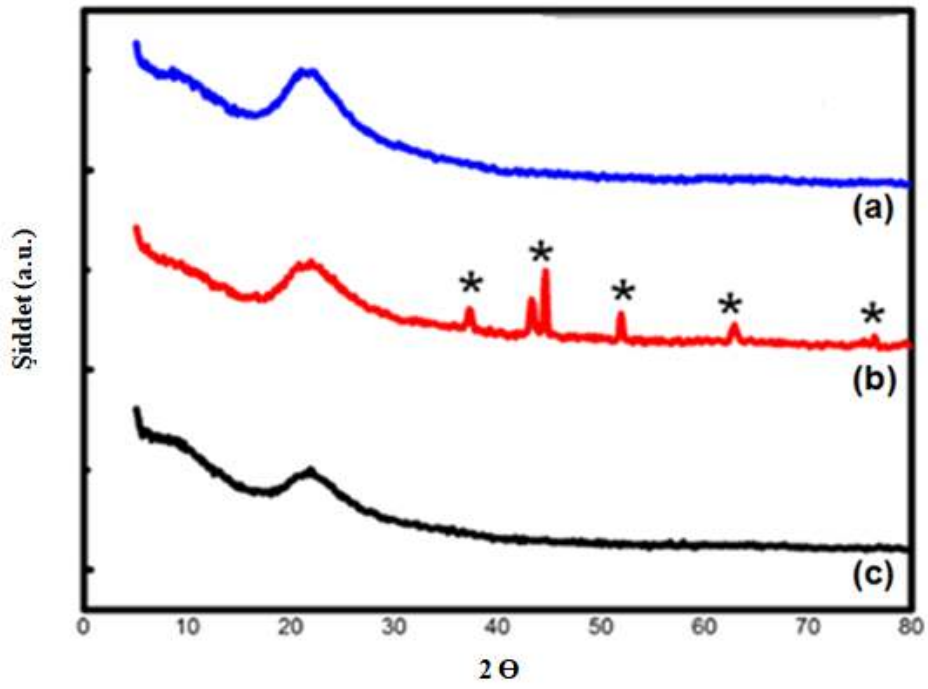
Reaksiyon sonrası katalizör yüzeyinde oluşan karbon birikimini belirlemek amacıyla katalizörlerin termogravimetrik analizleri (TGA) Hitachi marka Exstar SII TG/DTA 7300 model cihazı ile kuru hava ortamında 10°C/dk ısıtma hızında 25-900°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.42’ de katalizörlerin TGA analiz sonucu görülmektedir. Tüm katalizörlerde 200°C’ a kadar olan kütle kayıplarının yapıdaki suyun ve katalizör yüzeyine adsorplanan karbondioksitin veya kolay oksitlenebilen karbon türlerinin yapıdan uzaklaşmasından kaynaklı olduğu görülmektedir. 300- 600°C arasındaki 5 Ni yüklü mikro küre katalizörde görülen az miktardaki kütle kaybının (% 1,5) monoatomik karbon oluşumundan kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. 550- 600°C civarında başlayan ve 900°C’ a kadar devam eden kütle kayıplarının reaksiyon sırasında katalizör yüzeyinde biriken karbondan kaynaklanabileceği belirlenmiştir (5 Ni yüklü mikro küre için % 0,5 ve 5 Ni yüklü MCM-41 için % 1).



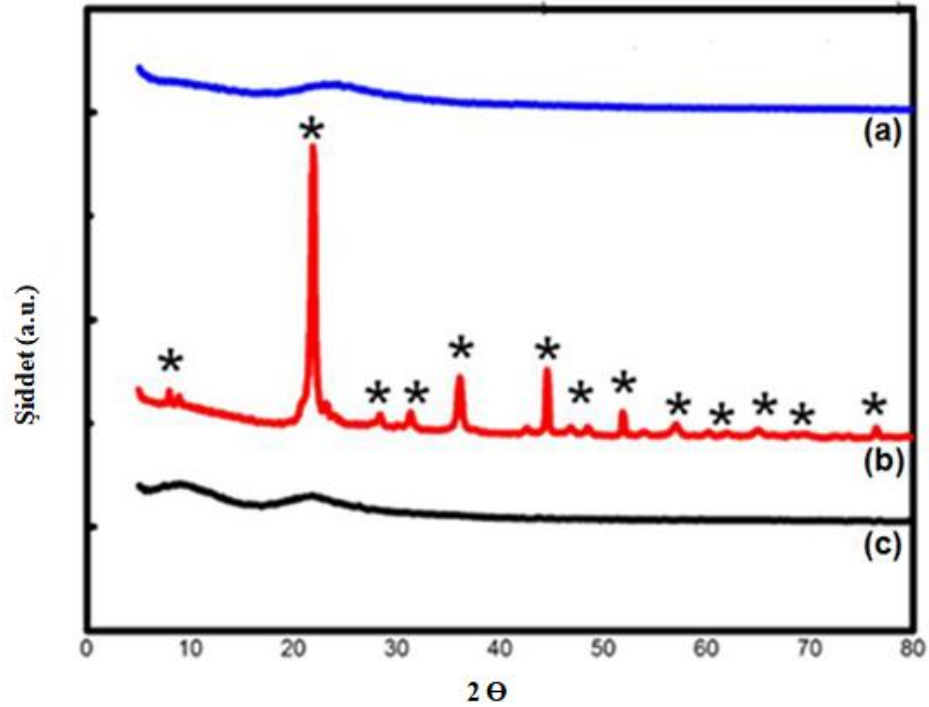
Şekil 4.42. (a) Boş silika mikro küre (b) 5 Ni silika mikro küre (c) 5 Ni MCM-41 katalizörlerinin reaksiyon sonrası TGA analizleri.

Şekil 4.43 'te reaksiyon öncesi katalizörlerin XRD desenleri görülmektedir. Amorf SiC yapısından kristal SiC yapısını oluşturup, SiC oluşumunu XRD analiziyle de kanıtlamaya yönelik, katalizörlere 1200 °C' de 16 saat boyunca azot işlemi uygulanmıştır. Bu işlemin sonunda kristal SiC' e ait piklerin başarılı şekilde oluştuğu gözlenmiştir. Reaksiyon öncesi mikro küre katalizörde tespit edilen SiC piklerinin sentez sırasında silika kaynağı olarak kullanılan TEOS ve yağ fazı olarak kullanılan etanolden kaynaklı olduğu görülmüştür.

Şekil 4.44' te reaksiyon sonrası katalizörlerin XRD desenleri görülmektedir. Yalnızca 5 Ni yüklü mikro küre katalizörde SiC' e ait pikler tespit edilmiştir. Bütün bu işlemlerin sonunda reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrasında yalnızca Ni yüklü mikro küre katalizörde SiC oluşumunun görüldüğü ve reaksiyon sonunda SiC piklerindeki artışla da reaksiyon süresince SiC oluşumunun hem Ni metaline hem de mikro küre yapısına bağlı olarak oluştuğu kanıtlanmıştır.



Şekil 4.43. Reaksiyon öncesi katalizörlerin XRD analiz sonuçları (1200°C’de 16 saat azot geçirilmiş) (a) Boş silika mikro küre (b) 5 Ni silika mikro küre (c) 5 Ni MCM-41 (*= β - SiC).



Şekil 4.44. Reaksiyon sonrası katalizörlerin XRD analiz sonuçları (1200°C’de 16 saat azot geçirilmiş) (a) Boş silika mikro küre (b) % 5 Ni silika mikro küre (c) % 5 Ni MCM-41 (*= β - SiC).

Sonuç olarak SiC oluşumuna yönelik yapılan çalışmalar, Ni yüklü mikro küre katalizörlerin karakteristik sentez prosedüründen kaynaklı reaksiyon öncesi ve sonrasında yapılarında SiC oluşumunu barındırdıklarını ve bunun da katalizörlerin reaksiyon boyunca kararlılıklarını koruduğunu göstermiştir.

Çalışmalara Ni- M (M:Co, Fe, Pd) yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki aktivite deneyleri ve reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmalarıyla devam edilmiştir.

4.2.4. Ni-Co, Ni- Fe ve Ni-Pd yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki aktivite deneyleri ve reaksiyon sonrası analiz sonuçları

Doktora tezinin bu aşamasında deney düzeneği değiştirilmiş ve değişen düzende tekrarlanabilirlik deneyleri Ni-Co, Ni-Fe ve Ni-Pd yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörlerin aktivite testlerine geçmeden önce Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Yakıt Hücreleri ve Hidrojen Teknolojileri Araştırma Laboratuvarı' nda kurulumu gerçekleştirilen sistemde 1.25 Ni monometalik silika mikro küre katalizör ile test edilmiştir. Yapılan iki tekrar deneyinde elde edilen sonuçlar tutarlılık göstermiştir. Deneylerde örnek standart sapma değeri 60. dakika karbondioksit dönüşümü için hesaplanmış ve sapma değerinin 0,11 olduğu bulunmuştur. Tekrar deneyleri ile elde edilen metan ve karbondioksit dönüşümleri, hidrojen ve karbonmonoksit seçicilik ve verim değerleri Ek-3' te verilmiştir. Tekrarlanabilirlik katalitik testleri $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$: 1/1/1 besleme bileşiminde, 60 ml/dk toplam besleme akış hızında, 750°C sıcaklıkta ve 0,1 g katalizör varlığında gerçekleştirilmiştir. Sistemin tekrarlanabilirliği görüldükten sonra çalışılacak en uygun besleme bileşimini belirlemek üzere 5 Ni monometalik silika mikro küre katalizör ile sırasıyla $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$: 1/1/1, 1/2/1 besleme oranlarında deneyler gerçekleştirilmiş ve en optimum koşulun $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$: 1/1/1 olduğu saptanmıştır (Ek-4). Beslemedeki CO_2 oranı arttıkça CH_4 dönüşümünün $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$: 1/2/1 için % 78'ten % 83'e arttığı ve CO_2 dönüşümünün ise % 88'den % 67'ye düştüğü görülmüştür. Termodinamik denge dönüşümü gereği metan dönüşümü artarken karbondioksit dönüşümü azalır gibi görülse de beslemedeki CO_2 oranının artmasına bağlı olarak reaksiyonda tüketilen CO_2 oranının artmasıyla ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$: 1/2/1 için 30 mol CO_2) H_2/CO oranının düştüğü saptanmıştır (sırasıyla 0,80' den 0,59'a). Bu sonuç, metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile eş

zamanlı gerçekleşen yan reaksiyonlardan ters su gazı reaksiyonunda artış olması ile açıklanmaktadır. CO₂ mol oranının artışı ters su gazı reaksiyonunu tetikleyerek CO oluşumunu arttırmıştır. Ters su gazı reaksiyonunun etkisini en aza indirmek ve H₂ verimini arttırmak için yüksek sıcaklıklar ($\geq 650^{\circ}\text{C}$) veya CH₄/CO₂ oranını yaklaşık olarak 1'e sabitlemek gerekmektedir. En uygun metal yükleme ve besleme oranı belirlendikten sonra çalışılacak en uygun reaksiyon sıcaklığını saptamaya yönelik 5 Ni monometalik silika mikro küre katalizör ile 650°C ve 850°C reaksiyon sıcaklıklarında deneyler gerçekleştirilmiş ve en optimum sıcaklığında 750°C olduğu tespit edilmiştir (Ek-5). Yüksek reaksiyon sıcaklıklarında (750- 850°C) metan ve karbondioksit dönüşümleri (CH₄% 78 ve % 80- CO₂ % 88 ve % 90) ile H₂/CO oranlarının (0,80 ve 0,79) daha yüksek ve birbirlerine çok yakın oldukları görülmüştür. Termodinamik denge gereği 850°C reaksiyon sıcaklığında dönüşümün denge dönüşümünden oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebinin yüksek reaksiyon sıcaklığı sonucunda katalizör yapısında bozulma olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Bunun üzerine 750°C reaksiyon sıcaklığında termodinamik dengeye daha yakın ve yüksek bir dönüşüm elde edildiği için bu sıcaklık ile çalışılmaya karar verilmiştir. Belirlenen en uygun parametreler ile toplamda % 5Ni-Co, Ni-Fe ve Ni-Pd yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörler ile deneylere devam edilmiştir.

Belirlenen parametrelere göre gerçekleştirilen reaksiyonlar Çizelge 4.9 ve 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Ni yüklü monometalik silika mikro küreler ile farklı reaksiyon şartlarında katalitik aktivite testleri.

Katalizör	Reaksiyon Şartları	Denenen Parametre
5 Ni mikro küre	60 ml/dk, 750 °C, 0,1 g katalizör	CH ₄ /CO ₂ /N ₂ : 1/1/1, 1/2/1
5 Ni mikro küre	60 ml/dk, CH ₄ /CO ₂ /N ₂ : 1/1/1, 0,1 g katalizör	650°C, 750°C, 850°C

Çizelge 4.10. Ni-M (M:Co, Fe, Pd) yüklü bimetalik silika mikro küreler ile farklı reaksiyon şartlarında katalitik aktivite testleri.

Katalizör	Reaksiyon Şartları	Belirlenen Parametre
1Ni-1Co sol-jel mikroenkapsülasyon	60 ml/dk, 0,1 g katalizör	CH ₄ /CO ₂ /N ₂ : 1/1/1, 750°C
1Ni-2Co sol-jel mikroenkapsülasyon		
2Ni-1Co sol-jel mikroenkapsülasyon		
4Ni-1Co sol-jel mikroenkapsülasyon		
1Ni-1Co sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme		
1Ni-2Co sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme		
2Ni-1Co sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme		
4Ni-1Co sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme		
1Ni-1Fe sol-jel mikroenkapsülasyon		
1Ni-2Fe sol-jel mikroenkapsülasyon		
2Ni-1Fe sol-jel mikroenkapsülasyon		
4Ni-1Fe sol-jel mikroenkapsülasyon		
1Ni-1Fe sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme		

Çizelge 4.10. (Devam Ediyor) Ni-M (M:Co, Fe, Pd) yüklü bimetalik silika mikro küreler ile farklı reaksiyon şartlarında katalitik aktivite testleri.

1Ni-2Fe sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme	60 ml/dk, 0,1 g katalizör	CH ₄ /CO ₂ /N ₂ : 1/1/1, 750°C
2Ni-1Fe sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme		
4Ni-1Fe sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme		
1Ni-1Pd sol-jel mikroenkapsülasyon		
1Ni-2Pd sol-jel mikroenkapsülasyon		
2Ni-1Pd sol-jel mikroenkapsülasyon		
4Ni-1Pd sol-jel mikroenkapsülasyon		
1Ni-1Pd sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme		
1Ni-2Pd sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme		
2Ni-1Pd sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme		
4Ni-1Pd sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme		

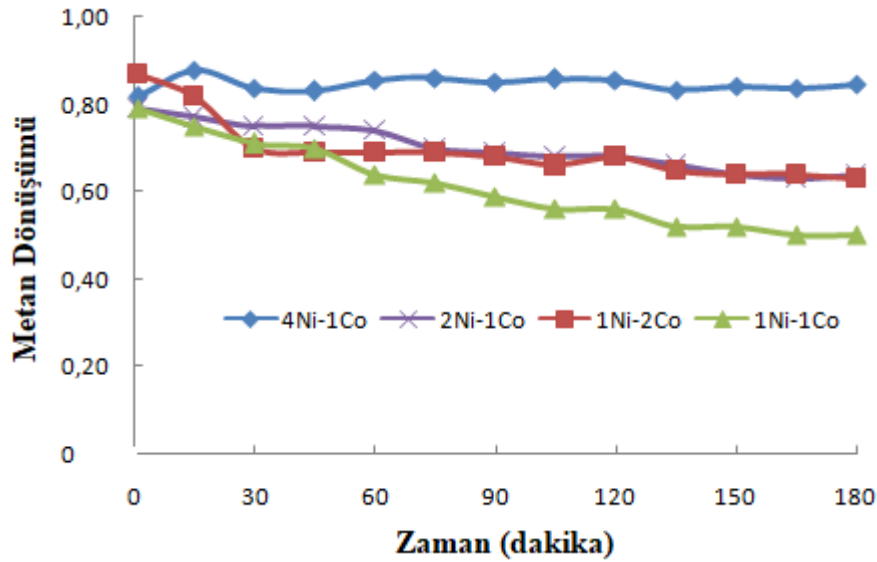
4.2.4.1.Ni-Co yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörlerinin katalitik aktivite ve reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçları

Ni-Co bimetalik silika mikro küre katalizörlerin reaksiyon sonrası karakterizasyon ve metanın kuru reformlanma reaksiyonu katalitik aktivite sonuçları bu

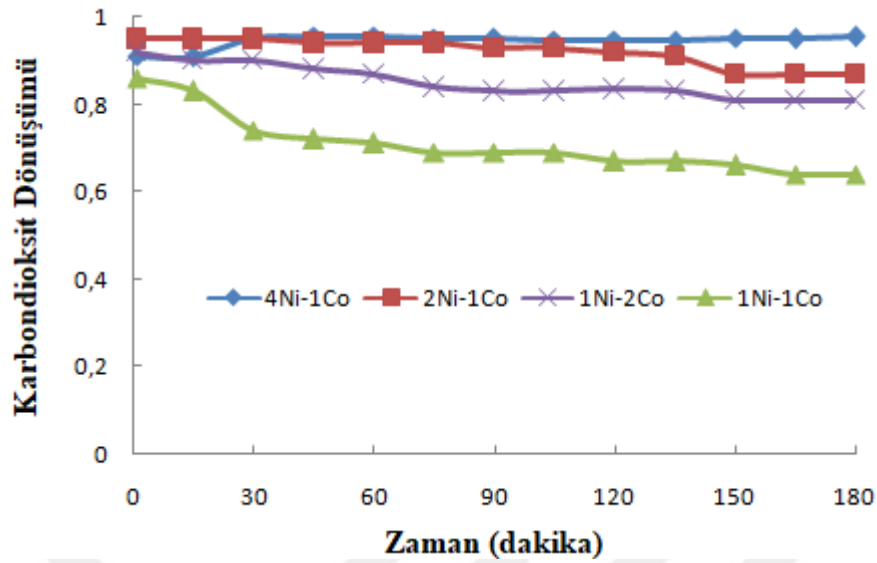
bölümde açıklanmıştır. Katalizörler hem sol-jel mikroenkapsülasyon hem de sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemi bir arada kullanılarak hazırlanmışlardır. Katalizörlerin reaksiyon sonrası özelliklerinin belirlenmesi amacıyla SEM, XRD, TGA ve Raman spektroskopisi analizleri yürütülmüştür. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için Ni bazlı katalizörlere Co eklenmesiyle performansın geliştirildiği ve kok birikiminin düşürüldüğü literatürde belirtilmiştir (Li, L., vd., 2012). Bimetalik partiküllerin (Ni-Co) silika duvar tarafından enkapsüle edilmesiyle oluşturulan çekirdek-duvar formundaki mikro küre katalizörlerle metanın kuru reformlanması ile ilgili çalışmaların literatürde az sayıda olduğu tespit edilmiştir. Mikro küre yapısının çekirdek içerisine yüklenen metal miktarını ayarlamaya olanak sağlaması yanında yüksek sıcaklıklarda kok oluşumu ve sinterleşmeye karşıda dayanıklılığı önemli ölçüde arttırdığı görülmüştür. Bu çok küçük Ni metal partikülleri, özellikle çok yüksek reaksiyon sıcaklıklarında (> 550) , yüksek yüzey enerjileri sayesinde kolaylıkla bir araya toplanmaktadırlar. Bu durumun ancak Sn, Cr, Mn, Co vb. metal modifikasyonları ile önlenmesi ve bu yolla da aktivitenin artırılabilmesi ve yüzey karbon birikiminde etkili bir şekilde azaltılabilmesinin sağlandığı literatürde görülmüştür (Zhao, Y., vd., 2018). Co'ın aynı zamanda metanın kuru reformlanma reaksiyonu için iyi bir anti-kok özelliği olan etkili bir metal olduğu doğrulanmıştır. Ancak reaksiyon esnasında Co metalinin aktif bölgelerinin oksidasyonu katalizörün deaktivasyonunu hızlandırmaktadır (Xu, L., vd., 2017). Bu nedenle soy olmayan metallerin reaksiyon sırasında uzun süreli stabilitelerini korumaları bu alanda önemli bir husustur. Ni ve Co gibi soy olmayan metallerin reaksiyon sırasında stabilitelerini korumaları için çeşitli stratejiler geliştirilmektedir. Bunlar metalik aktif bölgeleri: (i) katı çözelti veya perovskitler gibi iyi tanımlanmış kristal yapılarla; (ii) MCM-41 gibi katı mezogözenekli çerçevelerle veya (iii) çekirdek-duvar formundaki yapılarla hapsederek stabilitelerini korumaları sağlanabilmektedir. Ni-Co bimetalik katalizörlerin diğer bimetalik yapılarla kıyaslandığında daha iyi aktivite verdikleri ve stabilitelerini daha fazla korudukları tespit edilmiştir. Yapılan araştırmalar neticesinde, özellikle Ni-Co bimetalik katalizörlerin metalik aktif bölgelerin dağılımını arttırdıkları ve kok oluşumu veya metallerin kısmi oksidasyonuna bağlı deaktivasyonun önüne geçtikleri gözlenmiştir. Ni-Co bimetalik katalizörlerin Ni veya Co monometalik katalizörlere kıyasla daha iyi katalitik performans ve koka karşı daha iyi direnç gösterdikleri görülmüştür. Co gibi

bazik ve oksijen depolama kapasitesi yüksek bir ikinci metalin Ni ile birlikte katalizöre yüklenmesi reaksiyonda CO_2 'nin kemisorpsiyonunu ve aktivasyonunu güçlendirerek kokun eliminasyon reaksiyonunu hızlandırmaktadır.

Tüm bu araştırmaların sonunda Ni-Co yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörlerin katalitik testlerioptimum koşullara göre önceden belirlenen $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$: 1/1/1 besleme bileşiminde, 60 ml/dk toplam besleme akış hızında ve 750 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle hazırlanan mikro küre katalizörlerinmetan ve karbondioksit dönüşümü, hidrojen ve karbonmonoksit seçicilik ve verim değerleri sırayla Şekil 4.45, 4.46, 4.47 ve 4.48'de verilmiştir.



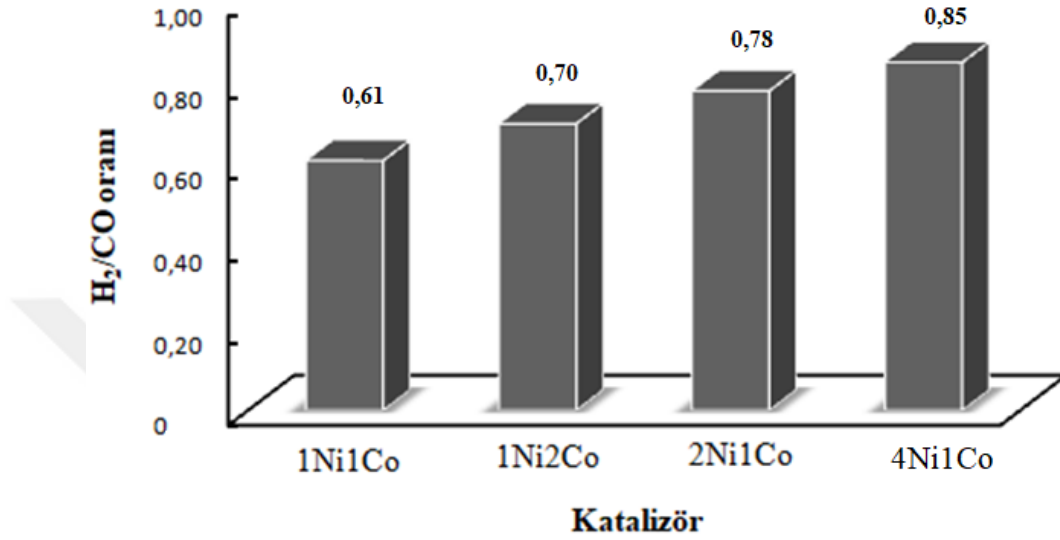
Şekil 4.45. 750°C’ da indirgenmiş sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen Ni-Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CH_4 dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2=1/1/1$).



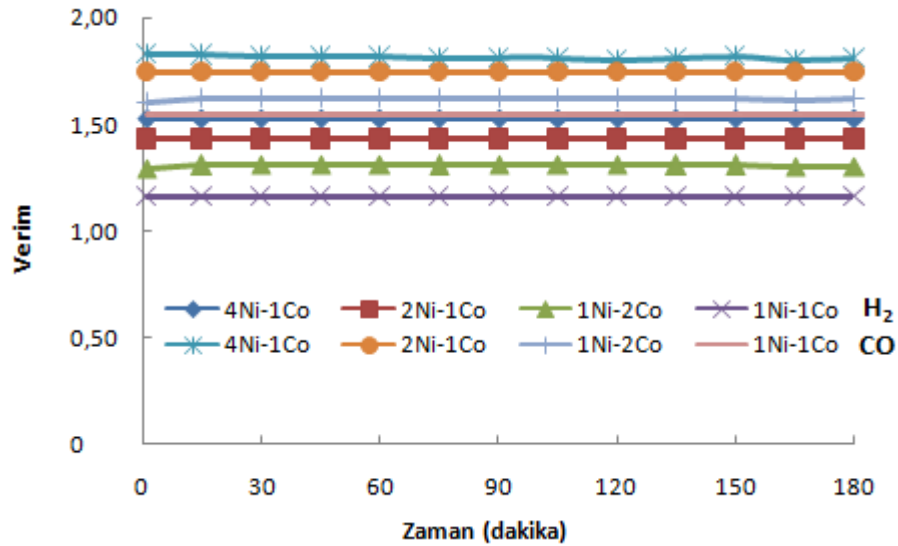
Şekil 4.46. 750°C’ da indirgenmiş sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen Ni-Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CO₂ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1).

Şekil 4.45 ve Şekil 4.46’da sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen Ni-Co bimetalik silika mikro küre katalizörlerin metan ve karbondioksit dönüşümleri görülmektedir. Bu yöntemle sentezlenen mikro küre katalizörler için en yüksek metan (0,85) ve en yüksek karbondioksit (0,95) dönüşümü Ni/Co:4/1 olduğu katalizörde belirlenmiştir. Dönüşümler 3 saat reaksiyon sonucunda sırasıyla metan ve karbondioksit için Ni/Co: 4/1 (0,85- 0,95) > mono Ni (0,78- 0,89) > 2/1 (0,64- 0,87) > 1/2 (0,63- 0,81) > 1/1 (0,50- 0,64) şeklinde bulunmuştur. Ni bazlı katalizörlere belirli miktarda Co eklenmesinin katalizörün performansını ve kok oluşumuna karşı direnci önemli ölçüde arttırdığı görülmüştür. Karbondioksit dönüşümünün metan dönüşümünden yüksek olmasının sebebinin yan reaksiyonlardan ters su gazı reaksiyonu sırasında karbondioksit kullanılmasından kaynaklı olduğu görülmektedir. Çekirdek-duvar formundaki katalizörlerde iki metal bileşiminin duvar içerisine hapsedilmesinin mümkün olduğu görülmüştür. Bu durum çekirdeğe yüklenen metal bileşiminin ayarlanabilmesi yanında aynı zamanda yüksek reaksiyon sıcaklıklarında mikro kürelerin sinterleşmesini ve kok oluşumuna karşı dirençlerini de önemli ölçüde arttırmıştır (Xin, J., vd., 2018; Rodriguez-Gomez, A., vd., 2018) Monometalik Ni yüklü silika mikro kürelere Co eklenmesiyle aktivitenin önemli ölçüde arttığı ancak Co yükleme oranı arttıkça

dönüşümün düştüğü gözlenmiştir. Reaksiyon sonucunda H_2/CO oranları ve verim değerleri Şekil 4.47 ve Şekil 4.48’de verilmiştir. CO seçiciliklerinin H_2 seçiciliklerinden daha yüksek olması ters su gazı reaksiyonunun gerçekleştiğini desteklemektedir.



Şekil 4.47. Ni-Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin H_2/CO oranları (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; t: 3 saat, $CO_2/CH_4/N_2=1/1/1$) (Sol-jel mikroenkapsülasyon).

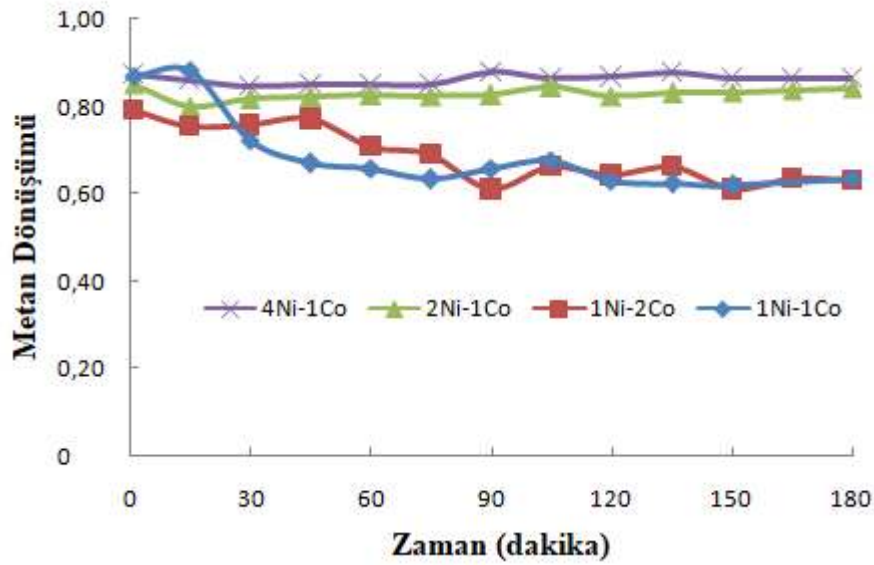


Şekil 4.48. Ni-Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin H_2 ve CO verimlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; $CO_2/CH_4/N_2=1/1/1$) (Sol-jel mikroenkapsülasyon).

Şekillere bakıldığında, CH_4 ve CO_2 dönüşümlerine benzer şekilde Co yükleme oranı arttıkça verim ve H_2/CO oranlarında düşüş olduğu tespit edilmiştir.

Metan, karbondioksit dönüşümleri ve hidrojen, karbonmonoksit seçicilik ve verim değerlerinin Ni-Co çekirdek bileşimine önemli ölçüde bağlı olduğu görülmüştür. Yine en yüksek H_2/CO oranının (0,85) Ni/Co: 4/1 yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörde olduğu tespit edilmiştir. Sırasıyla H_2/CO oranları Ni/Co: 2/1 (0,78) > 1/2 (0,70) > 1/1 (0,61) olarak bulunmuştur. Mikro küreye yüklenen Co miktarı arttıkça ve Ni miktarı ile eşit yüklendiği sürece bu oranın düştüğü görülmüştür. Sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen her bir mikro küre katalizörün metanın kuru reformlanma reaksiyonu için yüksek aktivite ve yüksek H_2/CO oranı verdikleri belirlenmiştir. Literatür araştırmalarından da görüldüğü üzere Ni/Co oranındaki artışın metanın dekompozisyon reaksiyonunun aktivitesini belirlediği ve bununla birlikte kok oluşumu ve kok eliminasyonunu dengelediği düşünülmektedir (Li, L., vd., 2012). Tüm bu sonuçlar ışığında Ni/Co oranı ayarlanarak optimum metan dönüşümü ve H_2 seçiciliği elde edilebilmektedir. Co'nın anti-kok özelliğine bağlı olarak oksidasyonu sonucunda, oluşan yüzey karbonunun CO ve/veya CO_2 'e oluşumuna sebep olarak koku belli bir orana kadar engellediği görülmüştür (Estephane, J., vd., 2015). Çekirdek-duvar formundaki mikro küre katalizörlerde çekirdekte olan metal bileşiminin belirlenmesi ve ayrıca duvarda bulunan SiO_2 'nin gözenekli yapısı mikro küre katalizörleri bu reaksiyonlar için farklı ve aktif kılmaktadır.

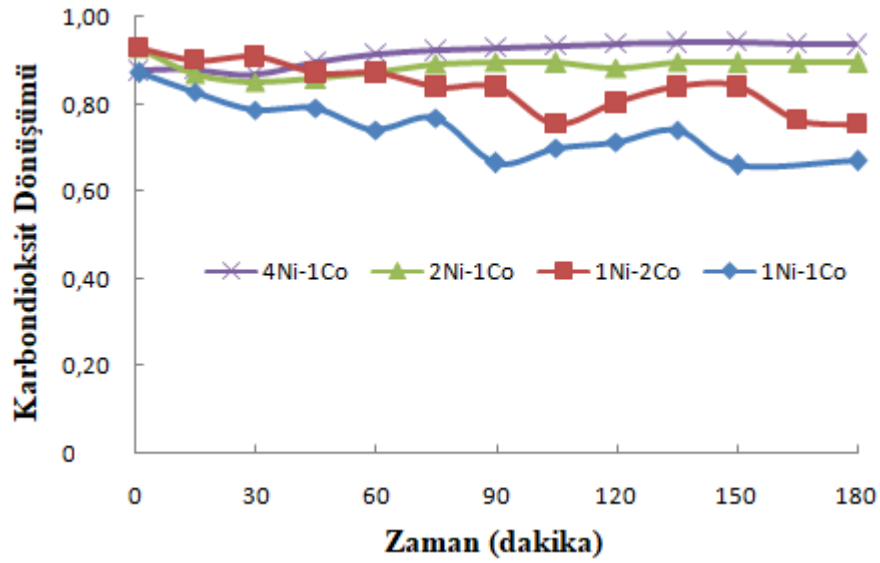
Sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemi ile sentezlenen Ni-Co yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörlerin aktivite deneyleri sonrası; Ni metalinin sol-jel mikroenkapsülasyonla çekirdek kısmına, Co metalinin ise emdirme yöntemiyle duvar kısmına eklendiği mikro küre katalizörlerin de aynı reaksiyon şartlarında aktivite deneyleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin metan ve karbondioksit dönüşümü, hidrojen ve karbonmonoksit seçicilik ve verim değerleri sırayla Şekil 4.49, 4.50, 4.51 ve 4.52'de verilmiştir.



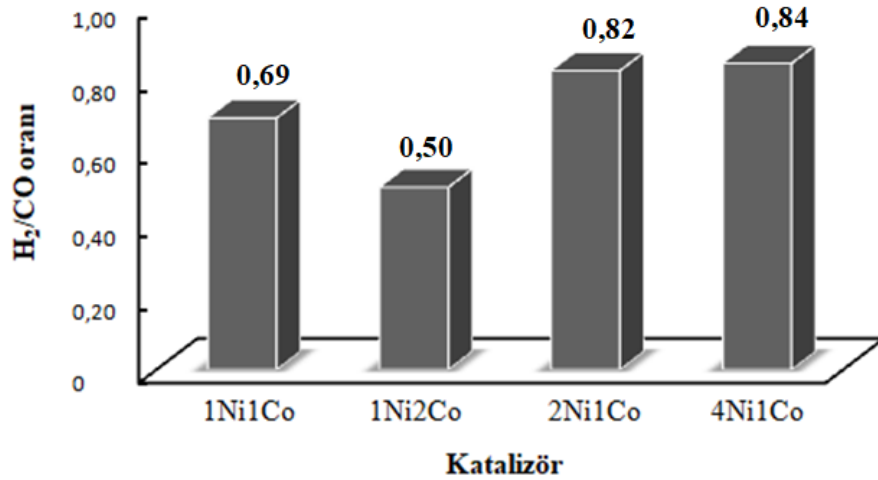
Şekil 4.49. 750°C’ da indirgenmiş sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CH₄ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1).

Şekil 4.49 ve Şekil 4.50’de görüldüğü üzere bütün mikro küre katalizörler için karbondioksit dönüşümü metan dönüşümünden daha yüksektir. Bu da yan reaksiyonlardan ters su gazı reaksiyonu sırasında karbondioksit kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Ni metalinin sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle çekirdek, Co metalinin ise emdirme yöntemiyle duvar kısmına eklendiği bimetalik mikro küre katalizörlerde en yüksek metan (0,87) ve en yüksek karbondioksit (0,94) dönüşümüne yine Ni/Co: 4/1 olduğu mikro küre katalizörde ulaşılmıştır. Çok fazla olmamakla birlikte Ni/Co oranı düştükçe sol-jel mikrenkapsülasyonla sentezlenen mikro kürelere benzer şekilde aktivitelerin de düştüğü tespit edilmiştir. Sırasıyla metan ve karbondioksit için dönüşümler Ni/Co: 2/1 (0,84- 0,90) > mono Ni (0,78- 0,89) > 1/2 (0,63- 0,75) > 1/1 (0,63- 0,67) olarak bulunmuştur. Tüm Ni/Co bileşimleri için sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemi ile sentezlenen mikro küre katalizörlerin de metanın kuru reformlanma reaksiyonu için oldukça aktif oldukları tespit edilmiştir. Belli bir Ni/Co metal yükleme oranına kadar (özellikle Ni/Co: 4/1 ve 2/1 için) sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemi kullanılarak sentezlenen Ni-Co yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörlere kıyasla aktivitelerinin daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bunun sebebinin duvar kısmında bulunan Co metalinin direkt olarak reaksiyon sırasında anti-

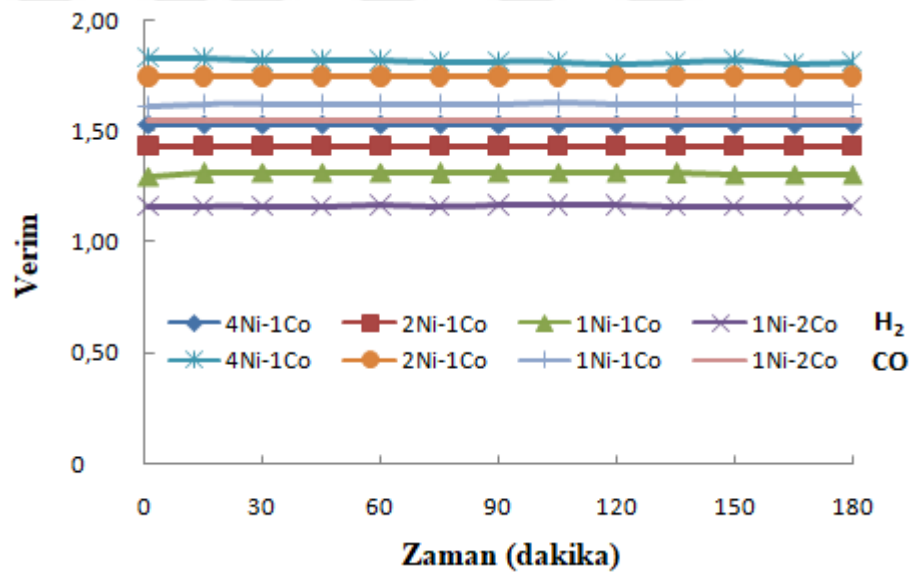
kok özelliğinden dolayı aktif Ni bölgelerinde oluşması muhtemel yüzey karbon birikimini engellediği ve yüksek sıcaklıktan kaynaklı termal sinterleşmeyi yavaşlattığından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Ni metaline kıyasla katalizöre çok az miktarda Co eklenmesi nikelin kok oluşması ve sinterleşmeye bağlı olarak aktivite kaybını önleyerek 3 saat reaksiyon süresi boyunca aktivitesini korumasına olanak sağlamıştır (Estephane, J., vd., 2015; Li, L., vd., 2012; Xin, J., vd., 2018).



Şekil 4.50. 750°C’ da indirgenmiş sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CO₂ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1).



Şekil 4.51. Ni-Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin H₂/CO oranları (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; t: 3 saat, CO₂/CH₄/N₂=1/1/1) (Sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme)



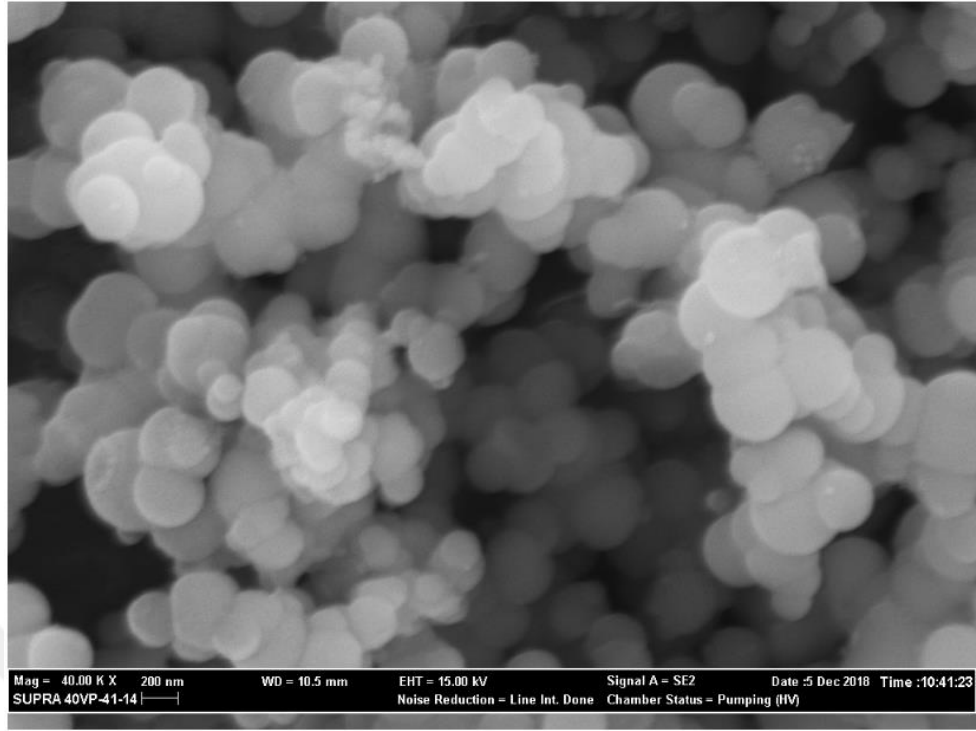
Şekil 4.52. Ni-Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin H₂ ve CO verimlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1) (Sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme).

Şekil 4.51 ve Şekil 4.52’ de her iki yöntem kullanılarak sentezlenen mikro küre katalizörlerin metana göre H₂/CO oranları ve verim değerleri verilmektedir. En yüksek H₂/CO oranı (0,84) yine Ni/Co: 4/1 olan mikro küre katalizöre aittir. Sırasıyla H₂/CO oranları Ni/Co: 2/1 (0,82) > 1/1 (0,69) > 1/2 (0,50) olarak bulunmuştur. Sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen mikro küre katalizörlere benzer şekilde Ni/Co oranı düştükçe H₂ ve CO seçiciliklerinin ve verimlerinin düştüğü tespit

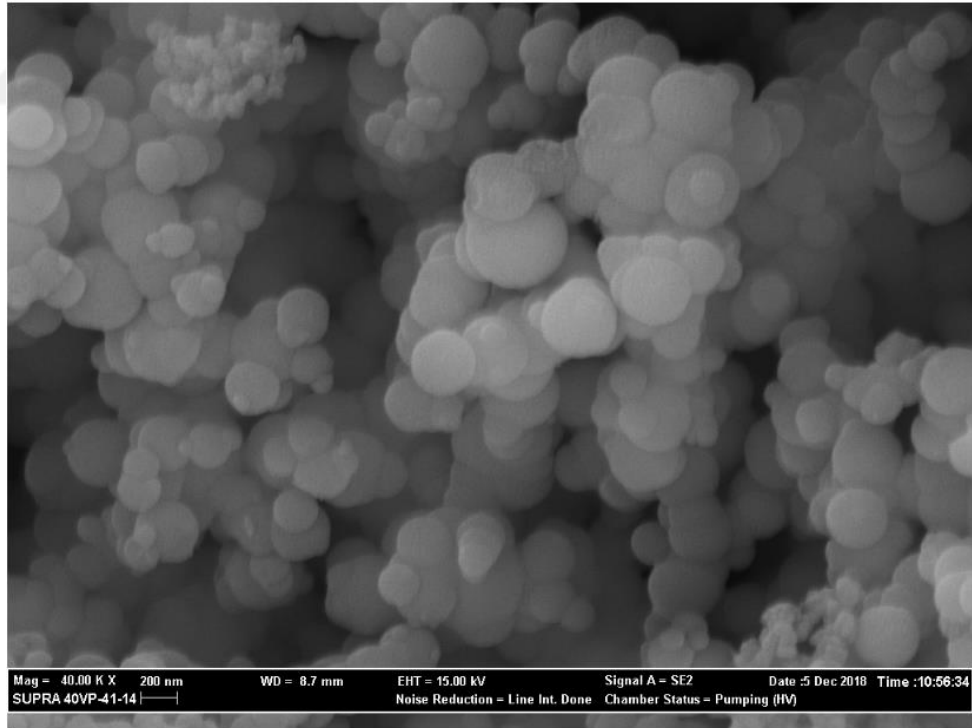
edilmiştir. Co eklenmesinin belli bir orana kadar aktiviteyi ve H_2 seçiciliğini arttırdığı görülmüştür. Her iki sentez prosedüründe de Co eklenmesiyle metan ve karbondioksit dönüşümleri ile H_2 ve CO seçiciliklerinin arttığı tespit edilmiştir. Ancak belli bir değerden sonra Co eklenmesinin aktiviteyi ve buna bağlı olarak H_2/CO oranını düşürdüğü görülmüştür. Tüm bu reaksiyon sonuçları ışığında optimum Ni-Co bileşiminin tespiti mümkün kılınmıştır. Hem sol-jel mikroenkapsülasyon hem de sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemleriyle sentezlenen Ni-Co bimetalik mikro küre katalizörlerin bu reaksiyon için oldukça aktif oldukları görülmüştür. İki yöntem kıyaslandığında en yüksek metan (0,87) ve karbondioksit (0,94) dönüşümü ile en yüksek H_2/CO oranının (0,84) sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile sentezlenen 4/1 Ni/Co yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörde olduğu tespit edilmiştir.

Sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemi kullanılarak hazırlanan Ni-Co yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörlerin 3 saat metanın kuru reformlanma reaksiyonu sonrası karakterizasyon sonuçları sırasıyla aşağıda verilmiştir. Sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin reaksiyon süresince aktivitelerine bakılarak en iyi ve en kötü aktiviteyi veren 4Ni-1Co ve 1Ni-1Co yüklü bimetalik silika mikro kürelerin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.53 a ve Şekil 4.53 b’de görülmektedir. Resimlerde görüldüğü üzere reaksiyon sonrası katalizörlerin her ikisinde de herhangi bir yapı değişimi ve karbon türü oluşumu gözlenmemiştir. Katalizörlerin reaksiyon sonrasında yapılarını korudukları gözlenmiştir.

Ayrıca en iyi ve en kötü aktivite sonucu veren 4Ni-1Co ve 1Ni-1Co yüklü bimetalik silika mikro kürelerin herhangi bir bölgesinde olası kok oluşumunu gözlemleyebilmek üzere 10.00 KX büyütmede de genel bir SEM görüntüleri alınmıştır. Görüntüler sırasıyla Şekil 4.54 a ve Şekil 4.54 b’de görülmektedir.

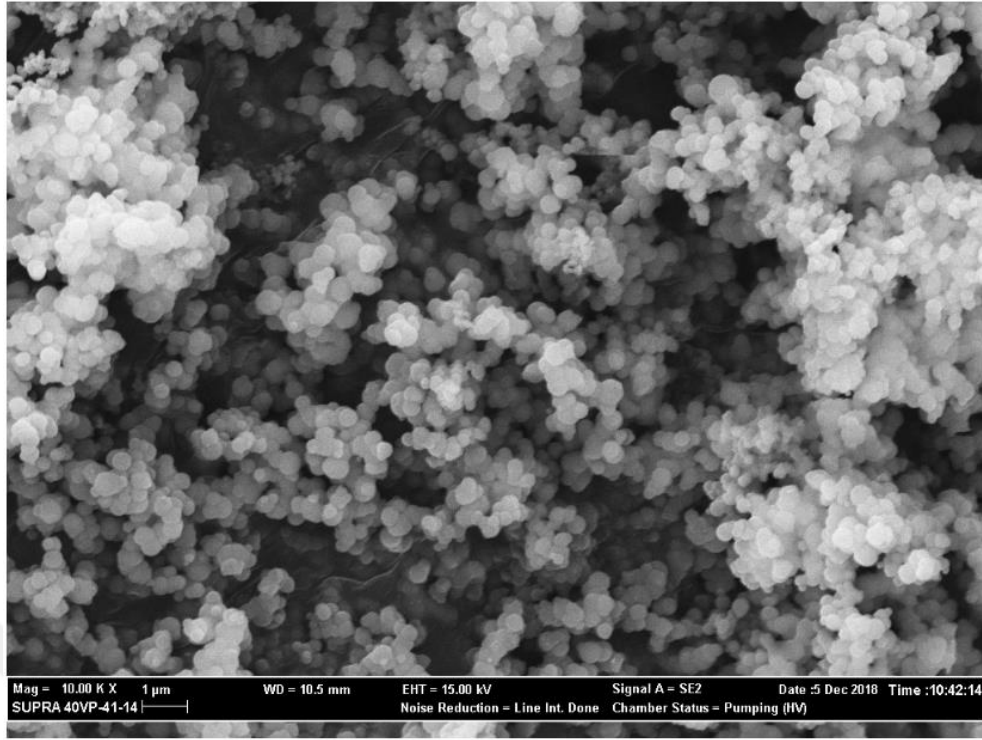


(a)

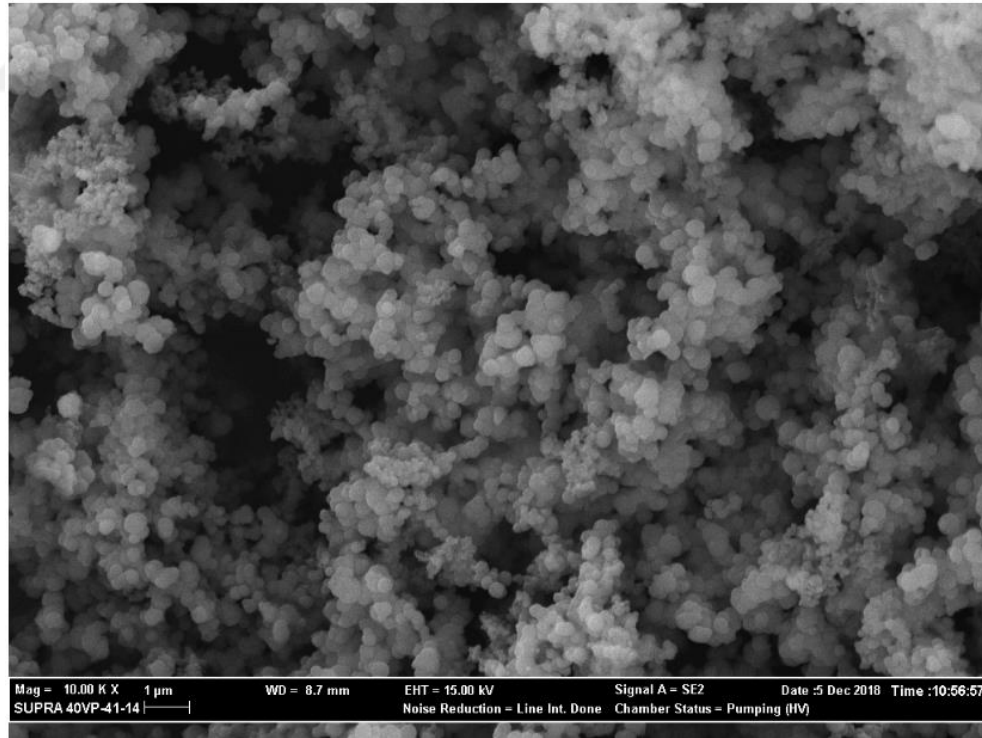


(b)

Şekil 4.53. (a) 4Ni-1Co (b) 1Ni-1Co sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme).



(a)

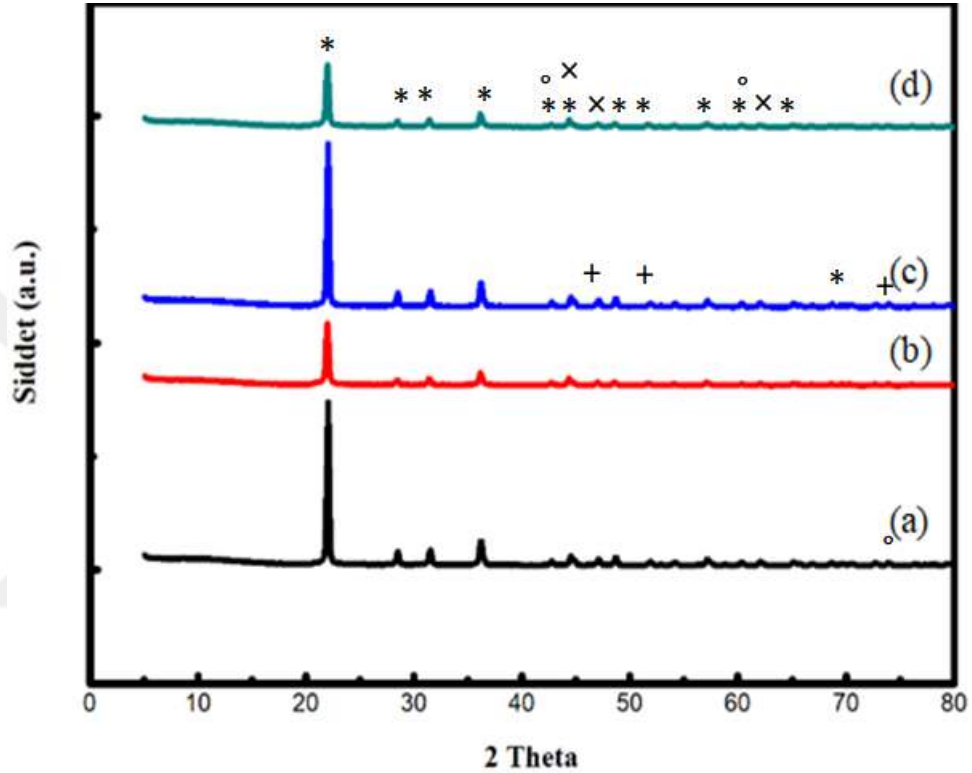


(b)

Şekil 4.54. (a) 4Ni-1Co (b) 1Ni-1Co sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM görüntüsü (10.00 KX büyütme).

10.00 KX geniş açı büyütme için 3 saat reaksiyon boyunca en iyi ve en kötü aktiviteyi veren her iki katalizör için de hiçbir bölgede kok oluşumunu gösteren herhangi bir bulguya rastlanmamıştır.

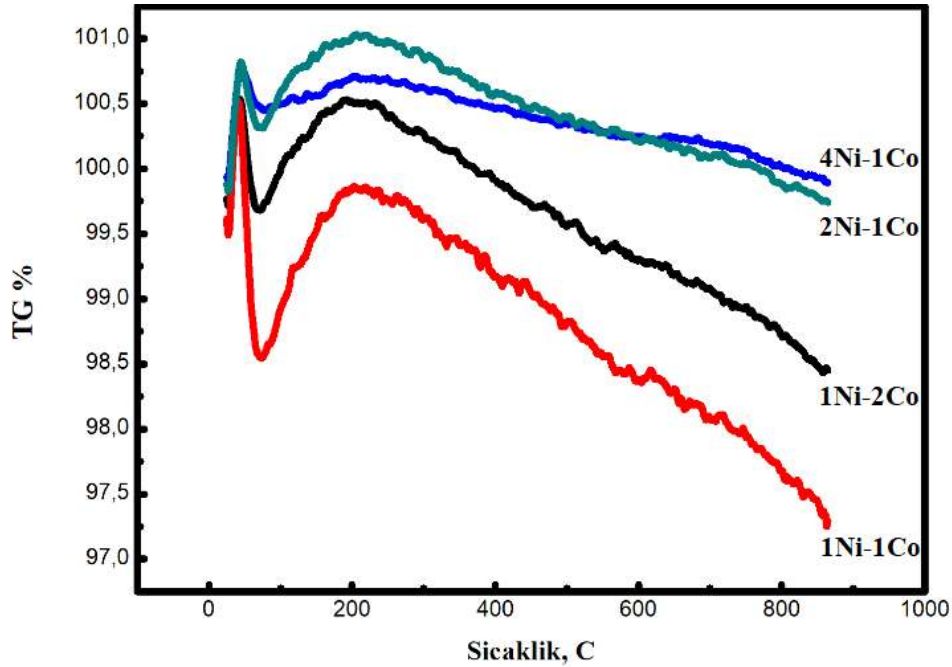
Reaksiyon sonrası sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen Ni-Co yüklü bimetalik silika mikro kürelerin XRD sonuçları Şekil 4.55'te verilmektedir.



Şekil 4.55. Ni-Co sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası XRD grafiği (a) 1-1 Ni-Co (b) 1-2 Ni-Co (c) 2-1 Ni-Co (d) 4-1 Ni-Co (*: SiC, +: Ni, x: Co, o: CoO).

Şekil 4.55' te görüldüğü üzere mikro küre katalizörlerde 2θ : 22,4; 28,9; 31,8; 36,8; 42,8; 44,6; 48,8; 51,9; 57,2; 60,3; 65,4; 72,78 ve 76,4°'de görülen pikler kübik yapıda SiC' e, 2θ : 44,6; 51,9 ve 76,4°'deki pikler kübik Ni, 2θ : 44,36; 47,03 ve 62,11°'deki pikler hegzagonal Co ve 2θ : 42,75; 62,11; 73,9; 78.14°'deki pikler de kübik CoO' e aittir. Reaksiyon öncesi XRD analizleriyle reaksiyon sonrası XRD analizleri kıyaslandığında bütün mikro küre katalizörlerde amorf silikaya ait pikin reaksiyon sonrasında kristal SiC' e dönüştüğü ve SiC piklerinin arttığı görülmüştür. Katalizörlerde SEM görüntülerini destekleyici şekilde reaksiyon sonrası grafit karbona ait herhangi bir pike rastlanmamıştır.

Şekil 4.56’da sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen Ni-Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin reaksiyon sonrası TGA analiz sonuçları verilmiştir.

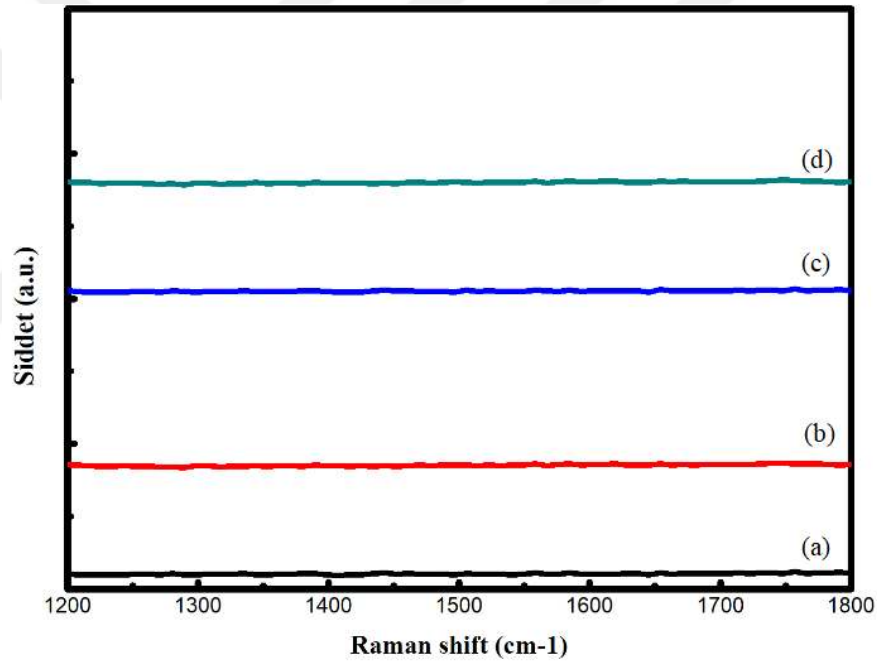


Şekil 4.56. Ni-Co sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası TGA analizi.

Reaksiyon sonrasında katalizör yüzeyinde oluşan karbon birikimini belirlemek amacıyla reaksiyonda 3 saat süresince denen katalizörlerin termogravimetrik analiz (TGA) çalışmaları kuru hava ortamında 10 °C/dk ısıtma hızında 25-900°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin ağırlığında 25-100 °C arasında yalnızca su kaybından kaynaklı bir azalma olduğu görülmektedir. TGA analizlerinde 550-600°C civarında başlayan ve 900°C' a kadar devam eden kütle kayıplarının katalizörde biriken kokun yanması sonucu meydana gelen kütle kayıpları olduğu belirlenmiştir. Tüm yükleme oranları için sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle Ni-Co yüklü silika mikro küre katalizörlerin yapısında çok düşük karbon birikimi tespit edilmiştir. 1Ni-1Co yüklü mikro küre katalizörde yaklaşık % 1,5 karbon birikimi, 1Ni-2Co yüklü mikro küre için % 0,7, 2Ni-1Co yüklü mikro küre için % 0,45 ve en iyi aktiviteyi veren 4Ni-1Co yüklü mikro küre için ise yalnızca % 0,2 gibi çok düşük karbon birikimleri gözlenmiştir.

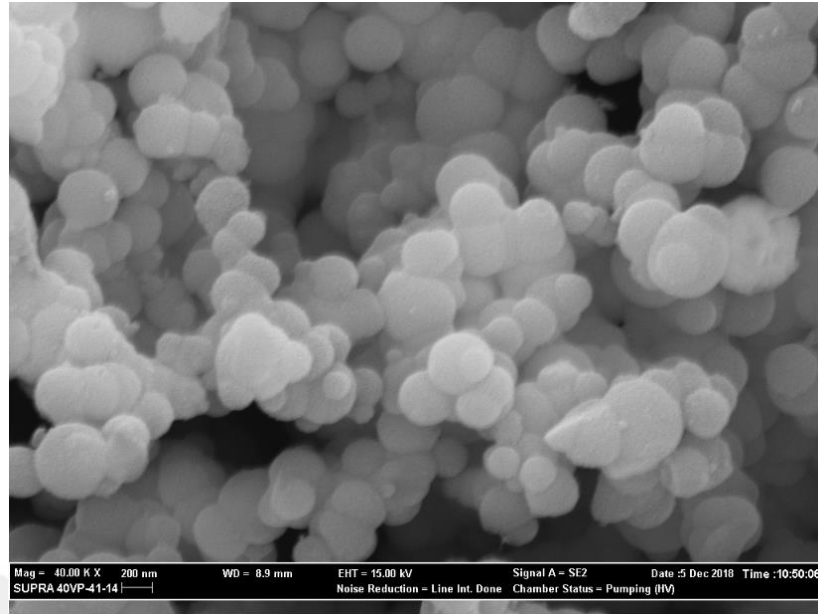
Katalizörlerde reaksiyon sonrası ne tür karbon yapılarının oluşabileceğini görmeye yönelik sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle hazırlanan bimetalik Ni-Co

silika mikro kürelerin reaksiyon sonrasında spektroskopisi analizleri yapılmıştır (Şekil 4.57). Monometalik Ni yüklü mikro kürelere benzer şekilde 1200-1800 cm^{-1} dalga boylarında karbon oluşumunu gösteren piklere rastlanmamıştır. Raman spektroskopisi sonuçlarına göre de reaksiyon sonrası SEM, XRD ve TGA sonuçlarını destekleyici şekilde tüm yüklemeler için sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen bimetalik Ni-Co yüklü silika mikro kürelerde karbon oluşumu tespit edilmemiştir. Uygun alaşım oluşturan Co ve Ni metalleri sadece katalizör aktivitesini artırmamış aynı zamanda reaksiyon sırasında karbon birikimini de engellemiştir. Ni-Co alaşımının (uygun Ni/Co oranıyla) metalik Co ve Ni bileşenleri arasında katalizör aktivitesinin yanı sıra dayanıklılığı artıran bir sinerjik etkileşim yarattığı görülmüştür.

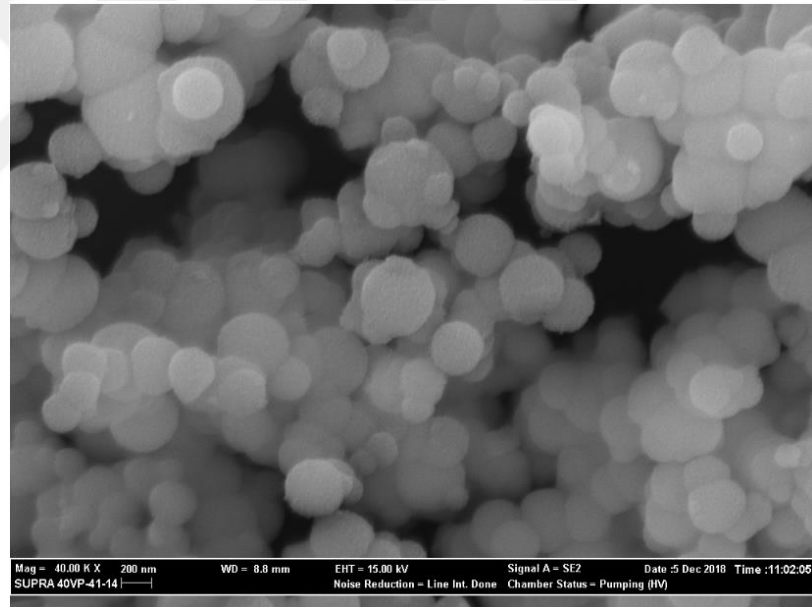


Şekil 4.57. Ni-Co sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası Raman spektroskopisi analizi (a) 1-1 Ni-Co (b) 1-2 Ni-Co (c) 2-1 Ni-Co (d) 4-1 Ni-Co.

Sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemiyle hazırlanan Ni-Co yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörlerin 3 saat reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçları aşağıda verilmektedir. Sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemine benzer şekilde reaksiyon süresince en iyi ve en kötü aktiviteyi veren 4Ni-1Co ve 1Ni-1Co yüklü bimetalik silika mikro kürelerin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 5.58 a ve Şekil 4.58 b'de görülmektedir.



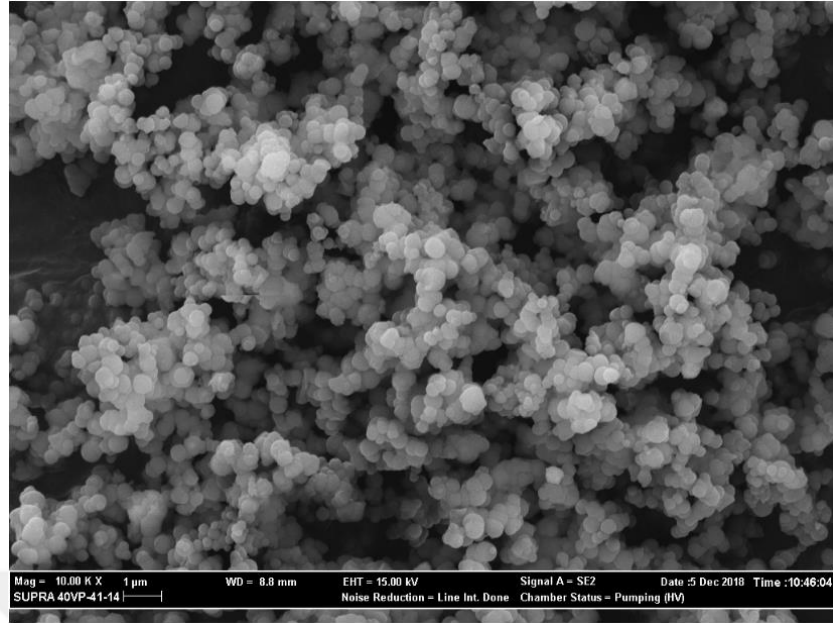
(a)



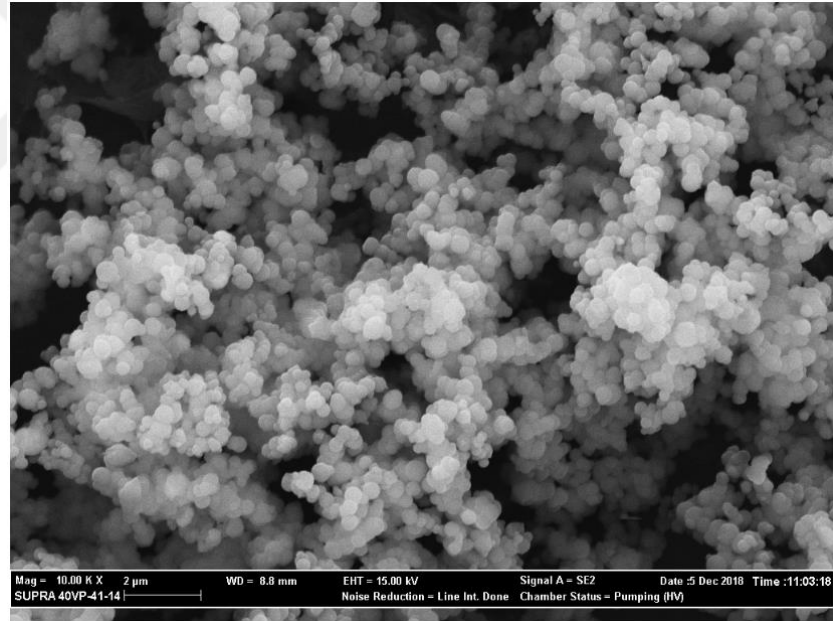
(b)

Şekil 4.58. (a) 4Ni-1Co (b) 1Ni-1Co sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM görüntüsü (10.00 KX büyütme).

Benzer şekilde olası karbon oluşumunu gözlemlemeye yönelik 10.00 KX büyütmede de SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.59 a ve Şekil 4.59 b’de görüntüler verilmiştir.



(a)

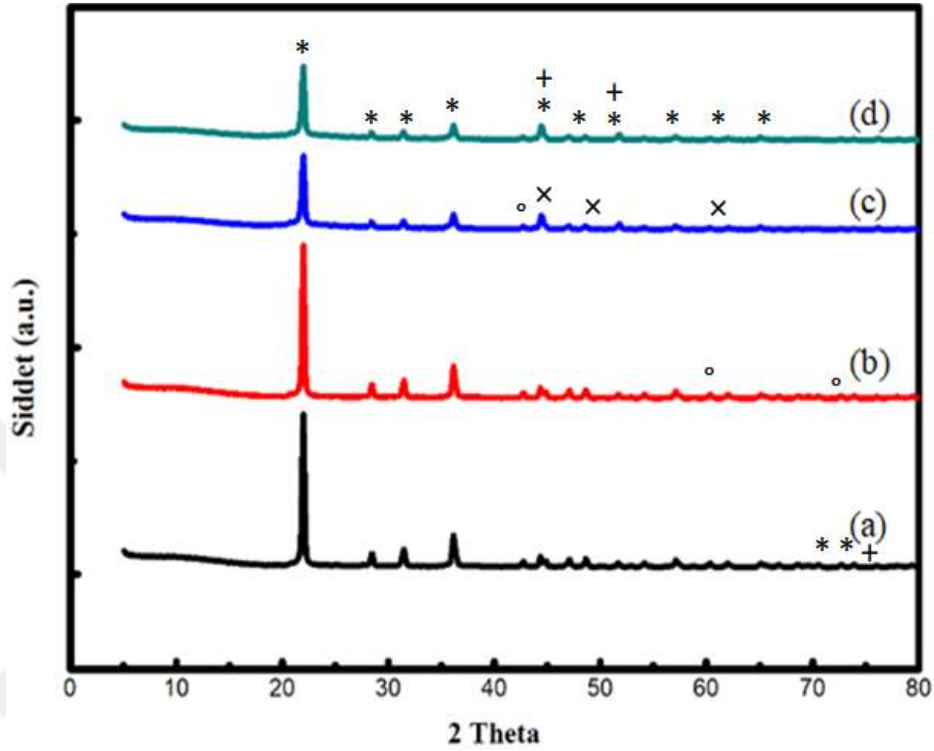


(b)

Şekil 4.59. (a) 4Ni-1Co (b) 1Ni-1Co sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile hazırlanan katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM görüntüsü (10.00 KX büyütme).

Resimlerden görüldüğü üzere 10.00 KX büyütmede 3 saat reaksiyon sonrasında mikro küre katalizörlerde herhangi bir yapı değişimi veya karbon oluşumu gözlenmemiştir. Reaksiyon sonrasında Ni-Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin yapılarını korudukları tespit edilmiştir.

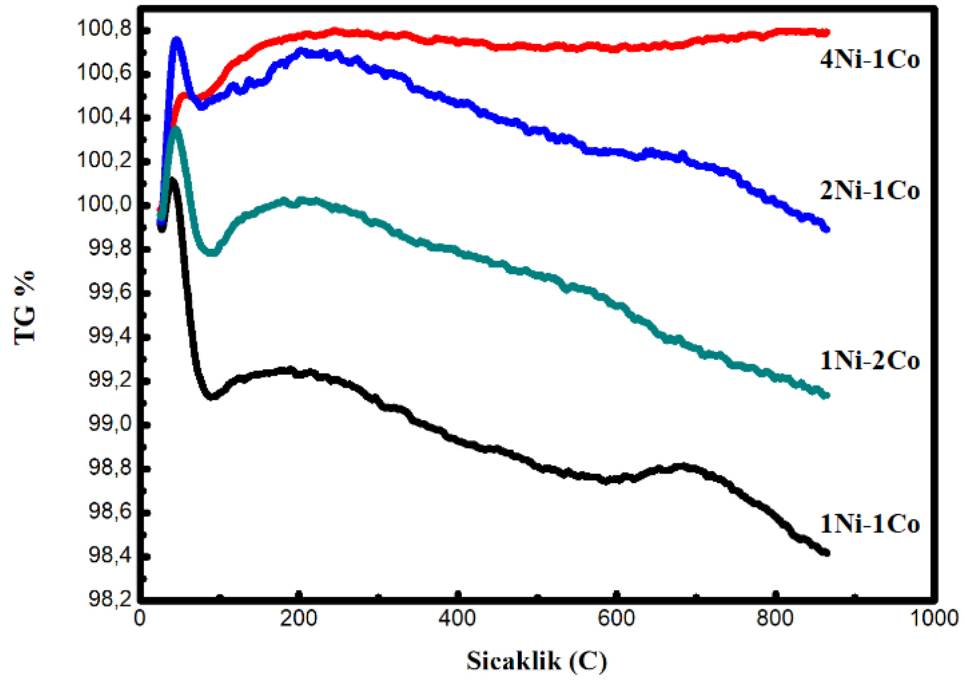
Sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Co yüklü bimetalik silika mikro kürelerin reaksiyon sonrası XRD sonuçları Şekil 4.60'ta verilmektedir.



Şekil 4.60. Ni-Co sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası XRD grafiği (a) 1-1 Ni-Co (b) 1-2 Ni-Co (c) 2-1 Ni-Co (d) 4-1 Ni-Co (*: SiC, +: Ni, x: Co, °: CoO).

Literatüre ve sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen Ni-Co yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörlere benzer şekilde Şekil 4.60'ta görülen 2θ : 22,4; 28,9; 31,8; 36,8; 44,6; 47,2; 48,8; 51,9; 57,2; 60,3; 65,4; 72,78 ve 76,4°'deki piklerin kübik SiC, 2θ : 44,6; 51,9 ve 76,4°'deki piklerin kübik Ni, 2θ : 44,36; 47,03 ve 62,11°'deki piklerin hegzagonal Co ve 2θ : 42,75; 62,11; 73,9; 78,14°'deki piklerin ise kübik CoO' e ait olduğu görülmektedir. Reaksiyon öncesi XRD sonuçlarıyla kıyaslandığında SiC piklerinde artış olduğu tespit edilmiştir. Bu da her iki sentez yöntemi için de reaksiyon sonrasında yapıda SiC oluştuğunu desteklemektedir. Katalizörlerde reaksiyon sonrası grafit karbona ait herhangi bir pike rastlanmamıştır.

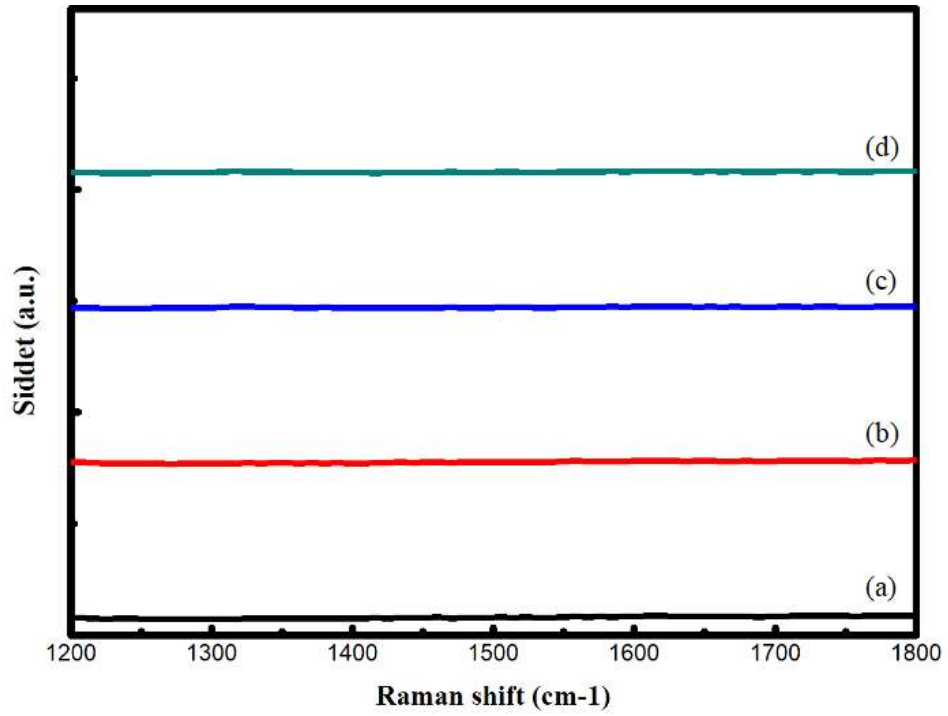
Şekil 4.61’de sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Co yüklü bimetalik silika mikro kürelerin 3 saat reaksiyon sonrası TGA analiz sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.61. Ni-Co sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası TGA analizi.

Sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Co yüklü mikro küre katalizörlerin TGA analizlerinde önceki katalizörlere benzer şekilde katalizörlerin ağırlığında 25-100 °C arasında su kaybından kaynaklı bir azalma olduğu görülmektedir. 500-650 °C sıcaklıkta görülen ve katalizörlerde biriken kokun yanması sonucu meydana gelen kütle kayıpları sırasıyla 1Ni-1Co yüklü mikro küre için % 0,4, 1Ni-2Co yüklü mikro küre için % 0,55, 2Ni-1Co yüklü mikro küre için yaklaşık % 0,4’tür. En iyi aktivite sonucunu veren 4Ni-1Co yüklü mikro küre için ise TGA analizi sonucunda kütle kaybı görülmemiştir.

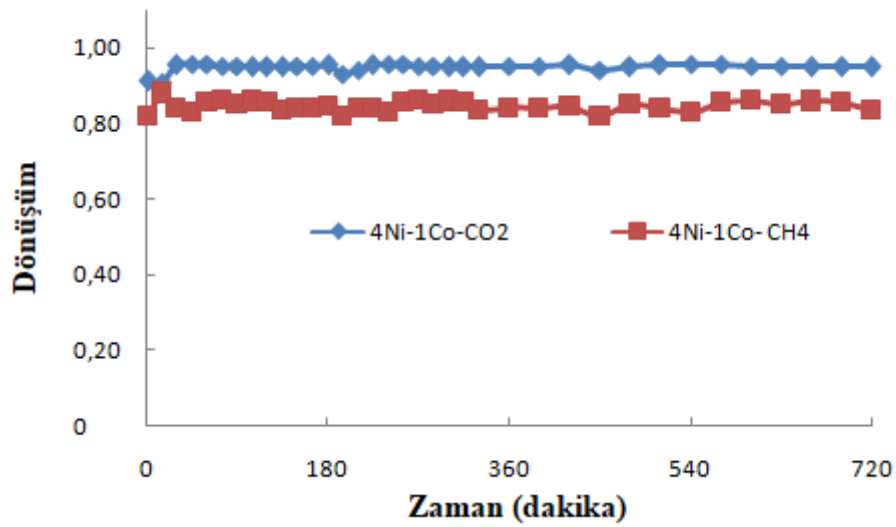
Ni-Co yüklü bimetalik silika mikro kürelerin reaksiyon sonrası raman spektroskopisi analizleri Şekil 4.62’de görülmektedir.



Şekil 4.62. Ni-Co sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası raman spektroskopisi analizi (a) 1-1 Ni-Co (b) 1-2 Ni-Co (c) 2-1 Ni-Co (d) 4-1 Ni-Co.

Şekilde görüldüğü üzere sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Co yüklü bimetalik silika mikro küreler için reaksiyon sonrası karbon oluşumunu gösteren 1200-1800 cm^{-1} dalga boylarında herhangi bir pike rastlanmamıştır. Hem sol-jel mikroenkapsülasyon hem de sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme yöntemleriyle sentezlenen tüm mikro küreler için SEM, XRD, TGA ve raman spektroskopisi analizlerinde reaksiyon sonrasında karbon oluşumunu gösteren bulgulara rastlanmamıştır. Bu analizlerin birbirlerini destekleyici nitelikte oldukları görülmüştür.

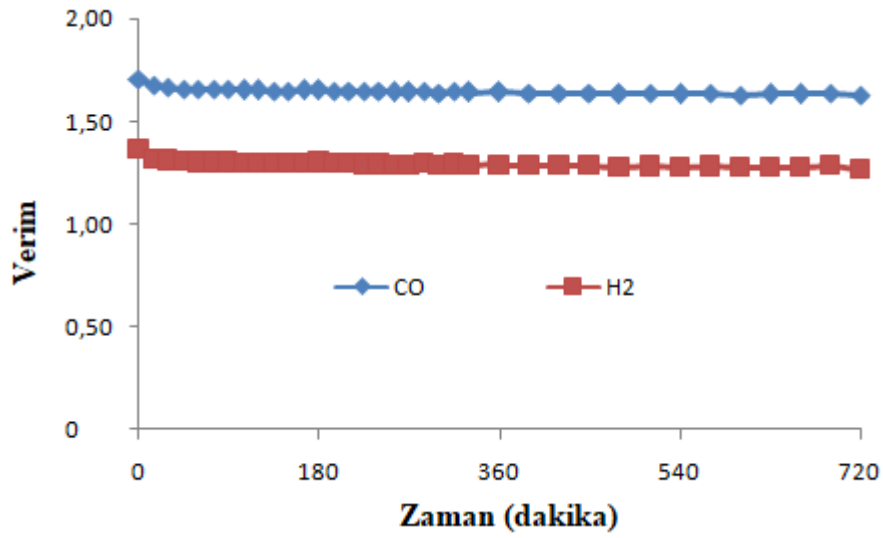
Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda yüksek aktivite ve karbon oluşumuna karşı iyi direnç gösteren Ni-Co yüklü bimetalik silika mikro kürelerden en iyi aktivite ve stabiliteyi veren sol-gel mikroenkapsülasyon-emdirme ile sentezlenen 4Ni-1Co yüklü mikro küre katalizörün uzun ömürlülük aktivite deneyi 12 saat (720 dk.) süreyle gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.63'te 12 saat sonunda CH_4 ve CO_2 dönüşümleri görülmektedir.



Şekil 4.63. 4Ni-1Co (sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme) yüklü bimetalik mikro küre katalizörün uzun ömürlülük aktivite deney sonucu (Reaksiyon koşulları: T: 750°C, 0.1 g katalizör, CH₄/CO₂/N₂: 1/1/1).

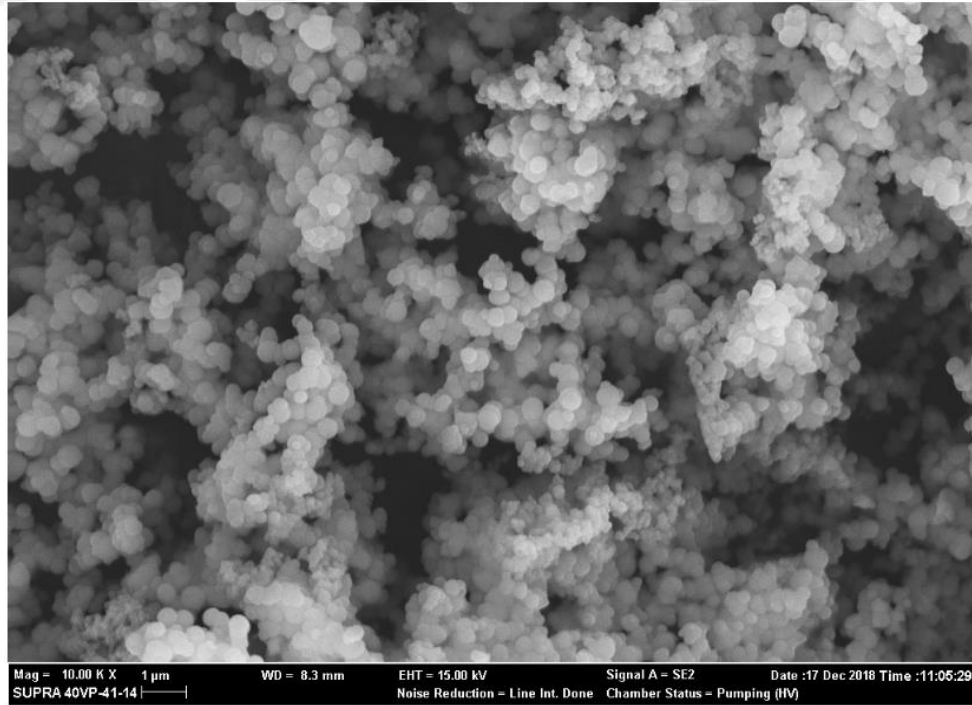
Şekilde görüldüğü üzere 12 saat sonunda CH₄ ve CO₂ dönüşümlerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. 12 saat sonunda katalizör aktivitesinde önemli bir düşüş olmadığı ve aktivitenin korunduğu (0,87 CH₄- 0,93 CO₂) görülmüştür. Bu da Ni-Co yüklü bimetalik silika mikro kürelerin belli bir oranda metal yükleme doğrultusunda bu reaksiyon için oldukça aktif ve stabil olduklarını kanıtlamaktadır.

Şekil 4.64'te ise CO ve H₂'nin 12 saat sonundaki verim değerleri görülmektedir. Şekilde de görüldüğü üzere 750°C reaksiyon sıcaklığında 12 saat boyunca sabit H₂ verimi elde edilmiştir. H₂/CO oranı 12 saatin sonunda 0,84 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.64. 4Ni-1Co yüklü bimetalik mikro küre katalizör için CO ve H₂ verim değerleri.

4Ni-1Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörde 12 saat sonunda herhangi bir yapı değişimi veya olası kok oluşumunu gözlemleyebilmek için SEM görüntüsü çekilmiştir (Şekil 4.65).



Şekil 4.65. (a) 4Ni-1Co (b) 1Ni-1Co sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile hazırlanan katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM görüntüsü (10.00 KX büyütme).

12 saat reaksiyon sonucunda 4Ni-1Co sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile sentezlenen mikro küre katalizörde kok oluşumunu gösteren her hangi bir bulguya rastlanmamıştır. Bu da katalizörün bu reaksiyon için oldukça dayanıklı olduğunu göstermektedir.

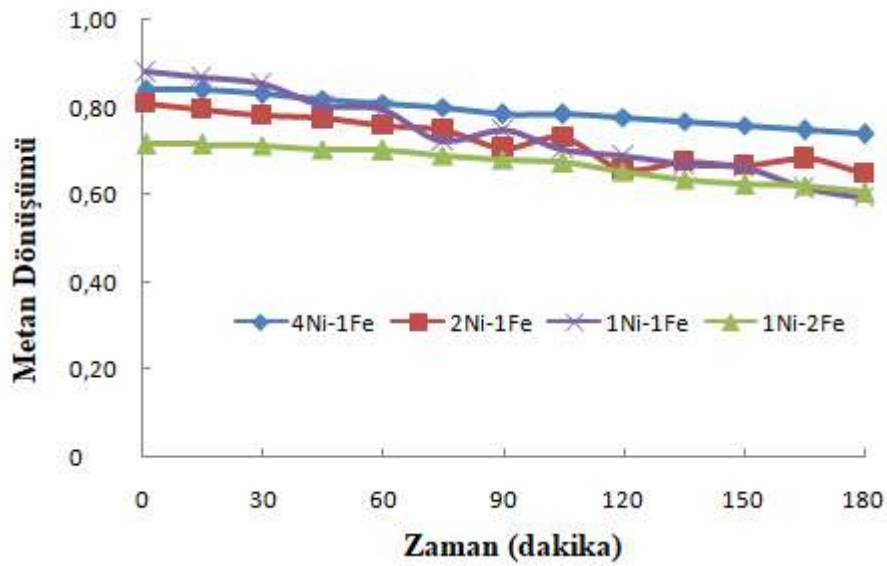
4.2.4.2. Ni-Fe yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörlerinin katalitik aktivite ve reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçları

Ni-Fe yüklü bimetalik silika mikro küreler varlığında deneyler Ni-Co yüklü mikro kürelere benzer şekilde önceden belirlenen optimum koşullarda 750°C reaksiyon sıcaklığında, 0,1 g katalizör varlığında, CO₂/CH₄/N₂=1/1/1 besleme akış hızında, toplam 60 ml/dk besleme akışında ve 3 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. 3 saatin sonunda katalizörlerde meydana gelen yapısal değişiklikleri ve kok oluşumunu incelemek üzere SEM, XRD, TGA ve Raman spektroskopisi analizleri gerçekleştirilmiştir.

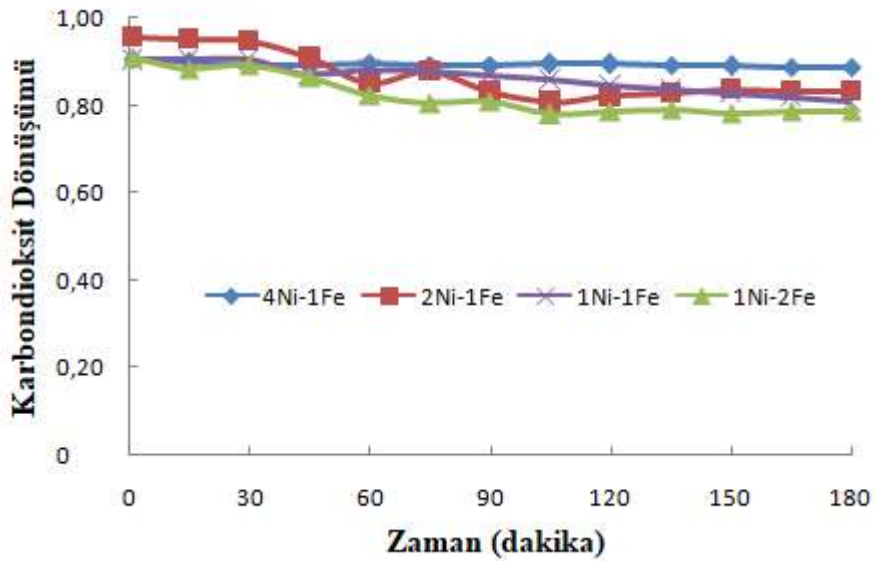
Literatürde bimetalik katalizörlere yönelik sinerjik etkinin etkili olduğu çalışmalar mevcuttur (Ferrandon, M., vd., 2010; Steinhauer, B., vd., 2009). Çalışmalarda Ni-Fe yüklü bimetalik silika mikro kürelerle ilgili çalışmalar az sayıdadır. Bazı çalışmalarda demirin soy olmayan metal destek olarak Ni katalizörlerine eklenmesinin, karbon birikimini baskılayarak belirli bir Fe / Ni oranına kadar faydalı bir etkiye sahip olduğu görülmüştür (Theofanidis, S.A., vd., 2015). Fe oksit türleri, karbon oluşumunu azaltmaya yardımcı olan katalizör- oksijen hareketliliğini arttırmaktadır. Demir metali kullanılarak oluşturulan alaşımlarda sinterleşmeyi ortadan kaldıran ve böylece stabil katalizör performansı ile sonuçlanan güçlü bir metal- destek etkileşiminin varlığı görülmüştür. Demirin aynı zamanda nikelin indirgenebilirliğini arttırdığı tespit edilmiştir. Ni bazlı katalizörlere soy olmayan Fe gibi metallerin yüklenmesiyle önemli ölçüde geliştirilmiş performans elde edildiği gözlenmiştir (Ray, K., vd., 2017). Çalışmalarda katalizöre eklenen Ni/Fe oranının optimum bir şekilde ayarlandığı takdirde katalitik aktivite ve katalizörün performansı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Ashok ve Kawi adlı araştırmacılar toluenin buharlı reformlanma reaksiyonunda Ni-Fe yüklü bimetalik katalizörü kullanarak sinterleşmeyi ortadan kaldıran ve böylece stabil katalizör performansı ile sonuçlanan güçlü bir metal- destek etkileşiminin varlığını belirlemişlerdir (Ashok, J., vd., 2014). Ayrıca Djaidja ve ark. Fe-Ni/MgO yüklü katalizörde metanın kuru reformlanma reaksiyonunda Fe'nin nikelin indirgenebilirliğini arttırarak yüksek performans ve karbon oluşumuna karşı iyi direnç

sağladığını görmüşlerdir. Bu sebeple doktora tezi kapsamında, literatür çalışmaları ışığında Ni-Co bimetallik etkinin yanı sıra soy olmayan ve ucuz Ni-Fe bimetallik sinerjik etkisi de araştırılmıştır.

Şekil 4.66 ve Şekil 4.67’ de sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle farklı Ni-Fe yüklü silika mikro küre katalizörler için 3 saat sonundaki metan ve karbondioksit dönüşümleri sırasıyla görülmektedir. Karbondioksit dönüşümlerinin metan dönüşümlerinden yüksek olması yan reaksiyonlardan ters su gazı reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Aktivite sonuçlarından literatürle kıyaslandığında Ni-Fe yüklü bimetallik silika mikro küre katalizörlerin eklenen Ni ve Fe miktarına bağlı olarak yüksek performansın yanı sıra kok oluşumuna karşı da iyi bir direnç gösterdikleri görülmüştür. Fe miktarı Ni miktarına göre az tutulduğu sürece aktivitenin biraz daha fazla korunduğu fakat yapıya yüklenen Fe miktarı arttıkça bimetallik katalizörün metanın kuru reformlanma reaksiyonunda nikel ile kıyasla daha az aktivite verdiği ve zamanla kok oluşumu ve sinterleşmeye bağlı olarak aktivitenin daha da azaldığı görülmüştür. Bu yöntemle sentezlenen mikro küre katalizörler için en yüksek metan (0,74) ve en yüksek karbondioksit (0,89) dönüşümü Ni/Fe:4/1 olduğu katalizörde belirlenmiştir. Dönüşümler sırasıyla metan ve karbondioksit için mono Ni (0,78- 0,85) > Ni/Fe 4/1 (0,74- 0,89) > 2/1 (0,65- 0,83) > 1/1 (0,61- 0,79) > 1/2 (0,59- 0,78) şeklinde bulunmuştur. Sol-jel mikroenkapsülasyonla sentezlenen Ni-Fe yüklü bimetallik mikro kürelerde Fe yükleme miktarı arttıkça aktivitenin düştüğü ancak fazla Ni yanında az miktarda Fe eklenmesinin aktivite için daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Ni indirgenebilirliğinin Fe varlığına bağlı olarak arttığı bu sebeple de az miktarda Fe’nin aktiviteyi olumlu yönde etkilediği düşünülmektedir.



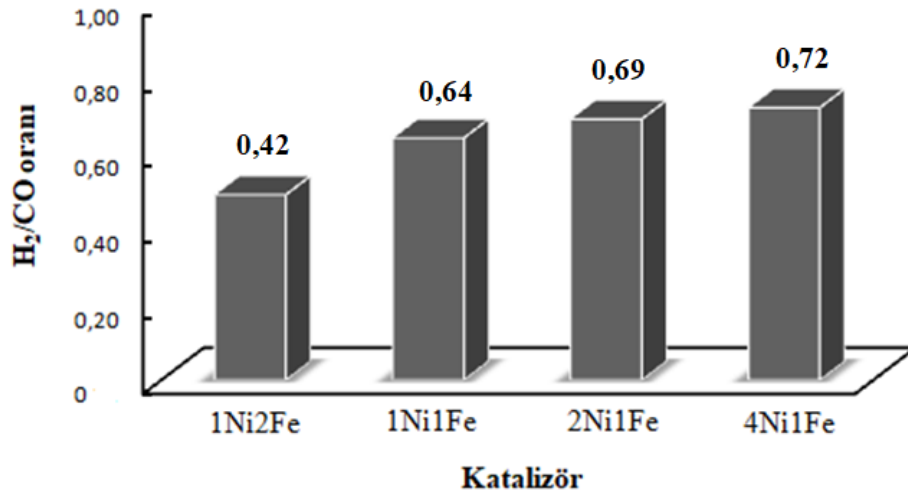
Şekil 4.66. 750°C’ da indirgenmiş sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen Ni-Fe yüklü bimetalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CH₄ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1).



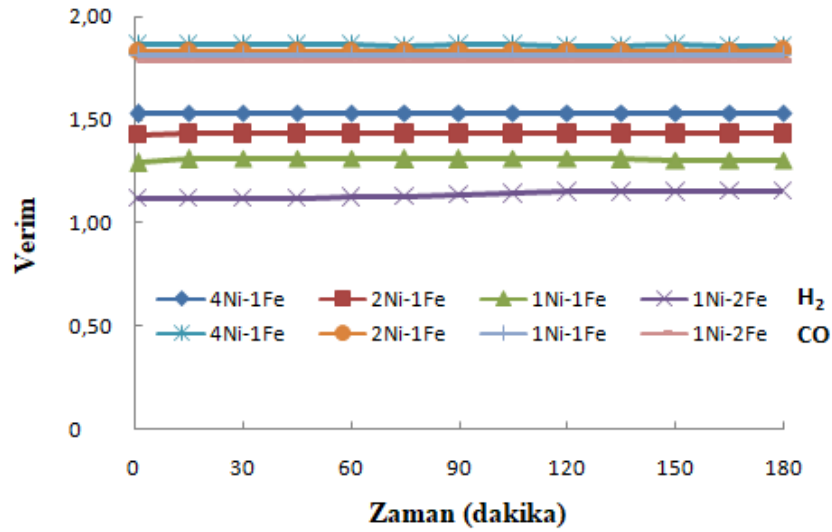
Şekil 4.67. 750°C’ da indirgenmiş sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen Ni-Fe yüklü bimetalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CO₂ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1).

Şekil 4.68 ve Şekil 4.69’da sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen Ni-Fe yüklü bimetalik mikro küre katalizörlere ait H₂/CO oranı ve verim değerleri verilmektedir. En yüksek H₂/CO oranı (0,72) ile 4Ni-1Fe yüklü bimetalik mikro küre

katalizörde tespit edilmiştir. Fe varlığı arttıkça dönüşüme benzer şekilde H_2/CO oranı ve hidrojen verimin azaldığı görülmüştür. Sırasıyla H_2/CO oranları Ni/Fe: 2/1 (0,69) > 1/1 (0,64) > 1/2 (0,42) olarak bulunmuştur. Belli bir oranda demirin Ni-Fe alaşımını olumlu yönde etkilediği Fe miktarı arttıkça (1Ni-2Fe) metan dönüşümü (0,59) ve karbondioksit dönüşümünün (0,78) ayrıca H_2/CO oranının (0,42) azaldığı görülmüştür. Fe varlığının belli bir orana kadar yüksek sıcaklıkta nikelin yüksek enerjisi sebebiyle bir araya toplanarak termal sinterleşmesini olumlu yönde etkilediği ancak belli bir orandan sonra kok oluşumuna, sinterleşmeye ve nikel kiyasla bu reaksiyon için daha az aktivite vermesine bağlı olarak aktiviteyi düşürdüğü düşünülmektedir.

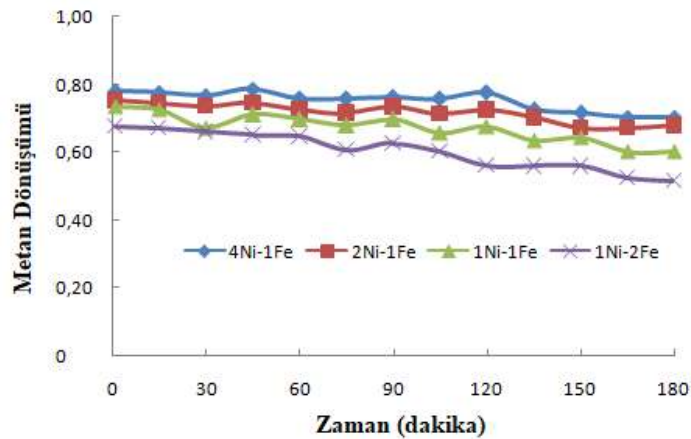


Şekil 4.68. Ni-Fe yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin H_2/CO oranları (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; t: 3 saat, $CO_2/CH_4/N_2=1/1/1$) (Sol-jel mikrokapsülasyon).



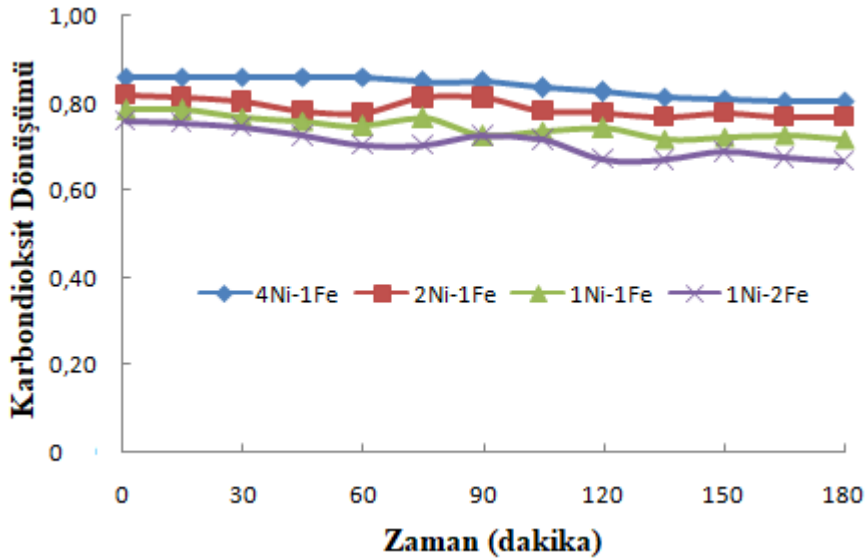
Şekil 4.69. Ni-Fe yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin H₂ ve CO verimlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1) (Sol-jel mikroenkapsülasyon).

Sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemi ile sentezlenen Ni-Fe yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörlerin aktivite deneyleri sonrası Ni metalinin sol-jel mikroenkapsülasyonla çekirdek kısmına, Fe metalinin ise emdirme yöntemiyle duvar kısmına eklendiği katalizörlerin aynı reaksiyon şartlarında aktivite deneyleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin metan ve karbondioksit dönüşümü, H₂/CO oranı ve hidrojen- karbonmonoksit verim değerleri sırayla Şekil 4.70, 4.71, 4.72 ve 4.73'te verilmiştir.



Şekil 4.70. 750°C'da indirgenmiş sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Fe yüklü bimetalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CH₄ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1).

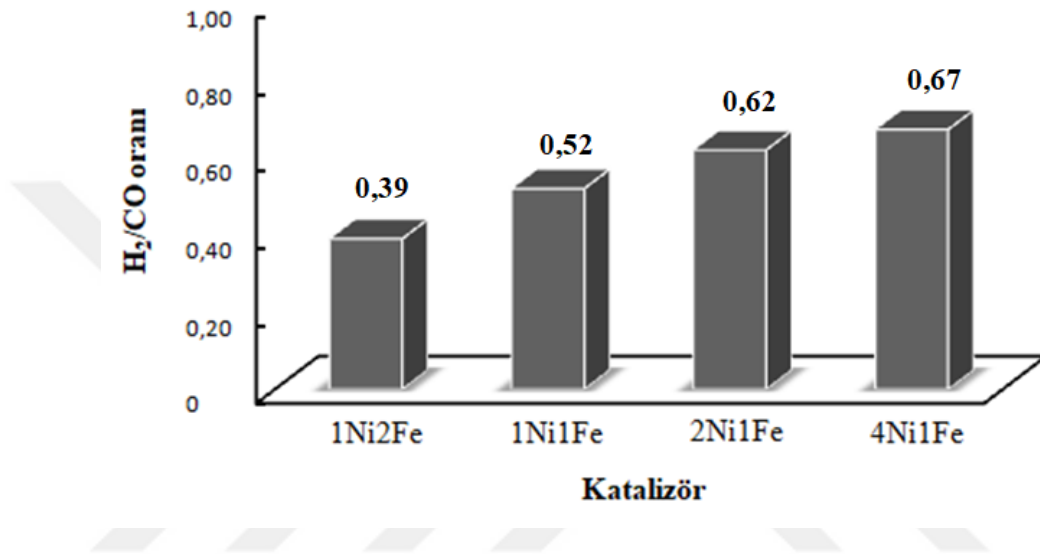
Şekil 4.70 ve Şekil 4.71’de görüldüğü üzere en yüksek metan (0,70) ve karbondioksit dönüşümü (0,80) sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen katalizörlere benzer şekilde 4Ni-1Fe yüklü bimetalik silika mikro küre katalizöre aittir. Karbondioksit dönüşümlerinin metan dönüşümlerinden fazla olması diğer katalizörlere benzer şekilde yan reaksiyonlardan ters su gazı reaksiyonunun gerçekleşmesi sebebiyledir. Katalizöre eklenen Fe miktarı arttıkça da (1Ni-2Fe) aktivitenin giderek düştüğü (0,52 metan- 0,67 karbondioksit) görülmektedir. Emdirme yöntemiyle yapıya yüklenen Fe miktarına bağlı olarak belli bir zamandan sonra (yaklaşık 90. dakikadan itibaren) aktivitedeki düşüşün gözle görülür şekilde arttığı ve 3 saatin sonunda aktivitedeki düşüşün devam ettiği tespit edilmiştir. Özellikle Fe miktarının fazla olduğu bimetalik katalizörde daha fazla aktivite kaybı olduğu bunun sebebinin de emdirmeye yöntemiyle duvar kısmına eklenen demirin zamanla reaksiyonda kok oluşumuna bağlı olarak aktiviteyi düşürebileceği tespit edilmiştir.



Şekil 4.71. 750°C’ da indirgenmiş sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Fe yüklü bimetalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CO₂ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1).

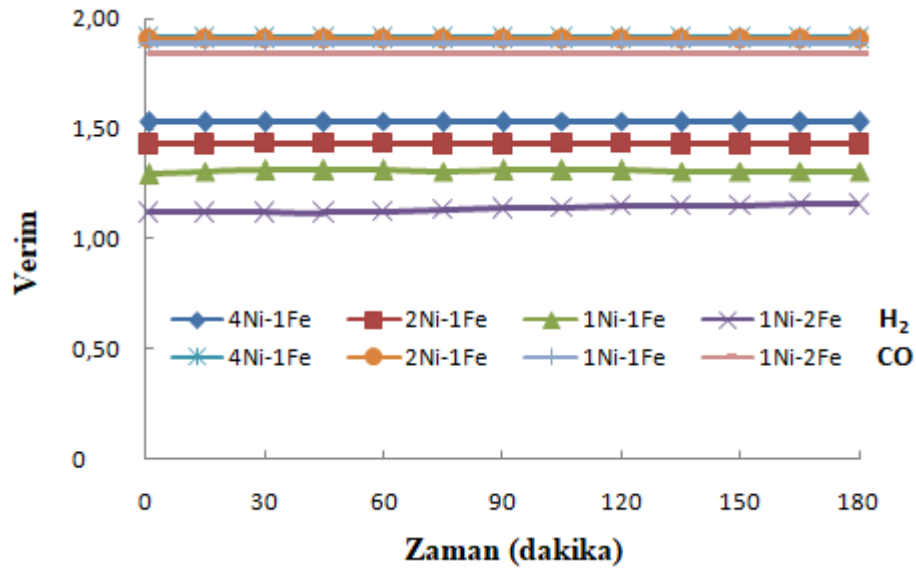
Şekil 4.72’de reaksiyon sonrası katalizörlerin H₂/CO oranları görülmektedir. Metan ve karbondioksit dönüşümlerine benzer şekilde en yüksek H₂/CO oranı (0,67) 4Ni-1Fe yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörde tespit edilmiştir. Yapıya emdirmeye yöntemiyle yüklenen Fe miktarı arttıkça (1Ni-2Fe) bu oranın da (H₂/CO: 0,39) gözle

görülür şekilde düştüğü görülmüştür. CO seçicilik ve veriminin H_2 'den yüksek olmasının ters su gazı reaksiyonundan kaynaklandığı bilinmektedir. H_2/CO değerleri sırasıyla 2Ni-1Fe yüklü mikro küre katalizör için 0,62 ve 1Ni-1Fe yüklü katalizör için ise 0,52 olarak bulunmuştur. Reaksiyon boyunca Ni-Fe yüklü bimetalik silika mikro küreler için kok oluşumu ve yüksek sıcaklıkta sinterleşmeye bağlı olarak H_2/CO oranının 1'den uzaklaştığı görülmüştür.



Şekil 4.72. Ni-Fe yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin H_2/CO oranları (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; t: 3 saat, $CO_2/CH_4/N_2=1/1/1$) (Sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme).

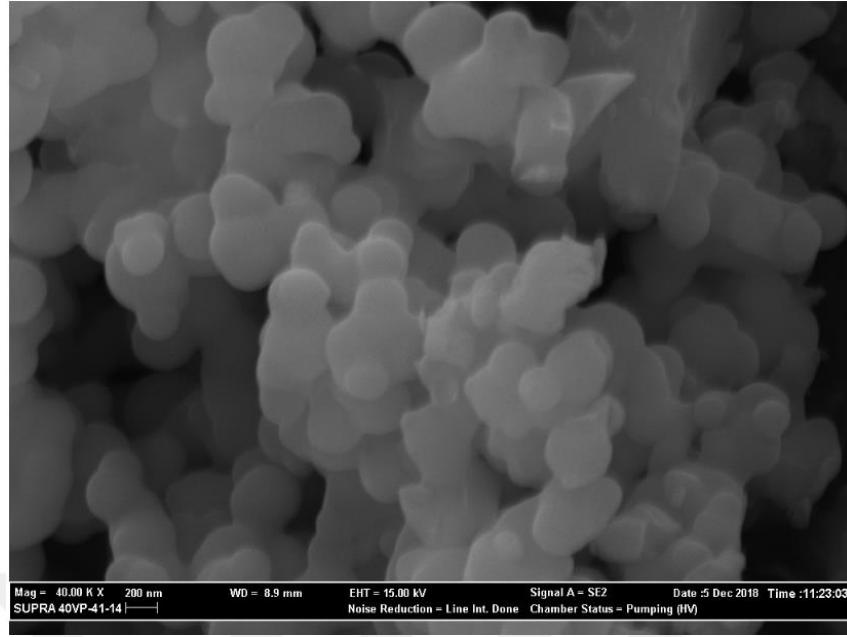
Şekil 4.73'te H_2 ve CO verim değerleri görülmektedir. En yüksek hidrojen verimi, dönüşüm ve H_2/CO oranlarına benzer şekilde 4Ni-1Fe yüklü bimetalik silika mikro küreye aittir. Fe/Ni oranı arttıkça (1Ni-2Fe ve 1Ni-1Fe) verimlerin düştüğü görülmektedir. CO veriminin H_2 veriminden yüksek olması ters su gazı reaksiyonunun oluştuğunu kanıtlamaktadır. Emdirme yöntemiyle mikro kürenin duvar kısmına yüklenen demirin reaksiyon süresince kok oluşumunu hızlı bir şekilde tetiklediği bunun da hem aktivite hem de H_2/CO ve verim değerlerini düşürdüğü düşünülmektedir. Fe miktarı arttıkça da bu değerlerin daha da düştüğü görülmektedir.



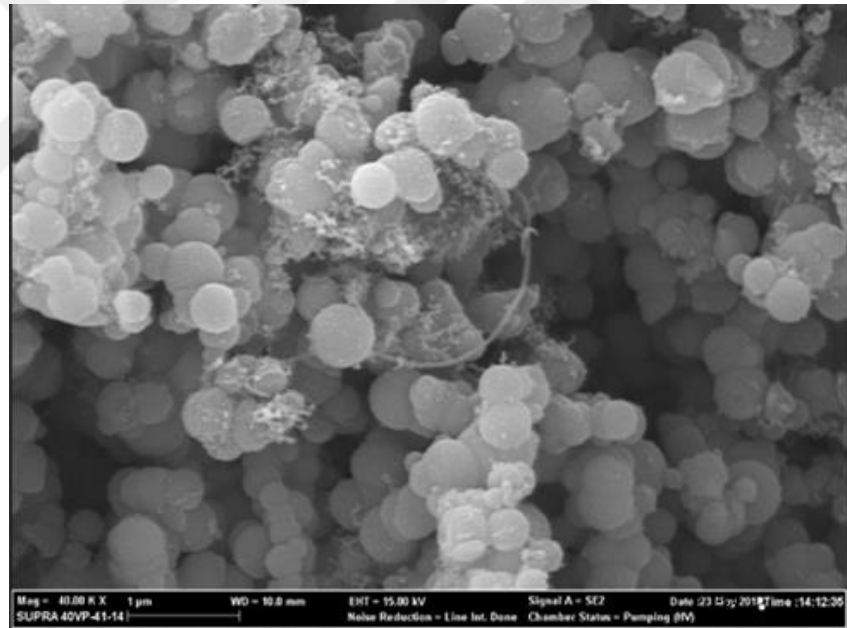
Şekil 4.73. Ni-Fe yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin H₂ ve CO verimlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1) (Sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme).

Sol-jel mikroenkapsülasyon ve sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemleri kullanılarak hazırlanan Ni-Fe yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörlerin 3 saat metanın kuru reformlanma reaksiyonu sonrası karakterizasyon sonuçları sırasıyla aşağıda verilmiştir. Sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin reaksiyon sonrası en iyi ve en kötü aktiviteyi veren 4Ni-1Fe ve 1Ni-2Fe katalizörleri için SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.74 a ve Şekil 4.74 b’de görülmektedir.

Şekil 4.74 (a) ve Şekil 4.74 (b)’ de verilen 4Ni-1Fe ve 1Ni-2Fe yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörlerde yapının Ni-Co yüklü bimetalik silika mikro kürelere kıyasla daha da bozulduğu görülmüştür. 4Ni-1Fe yüklü bimetalik silika mikro küre için 3 saat reaksiyon sonrasında yüksek reaksiyon sıcaklığında termal sinterleşmeye bağlı olarak yapının bozulduğu, 1Ni-2Fe yüklü bimetalik silika mikro küre için ise 3 saat reaksiyon sonrasında filament karbon oluşumu olduğu SEM görüntülerinden tespit edilmiştir. Bu da zamanla aktivite kayıplarının nedenini açıklar niteliktedir.



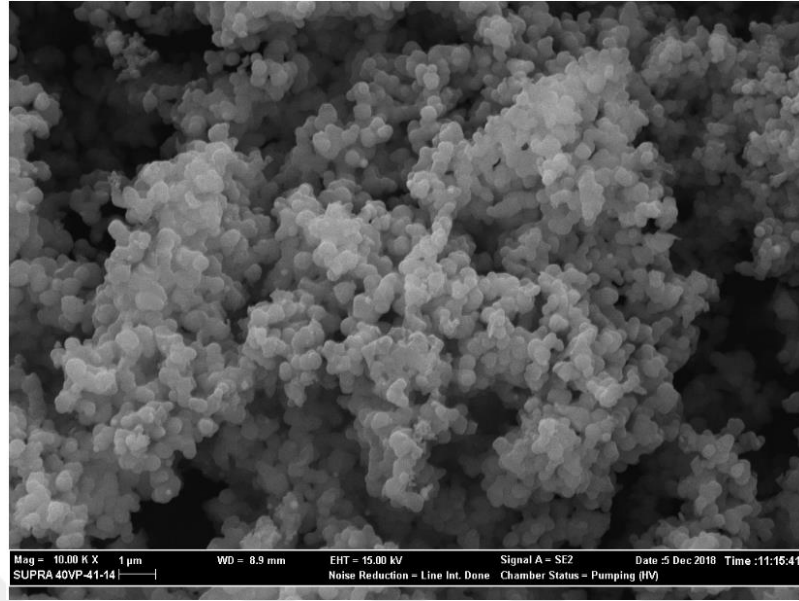
(a)



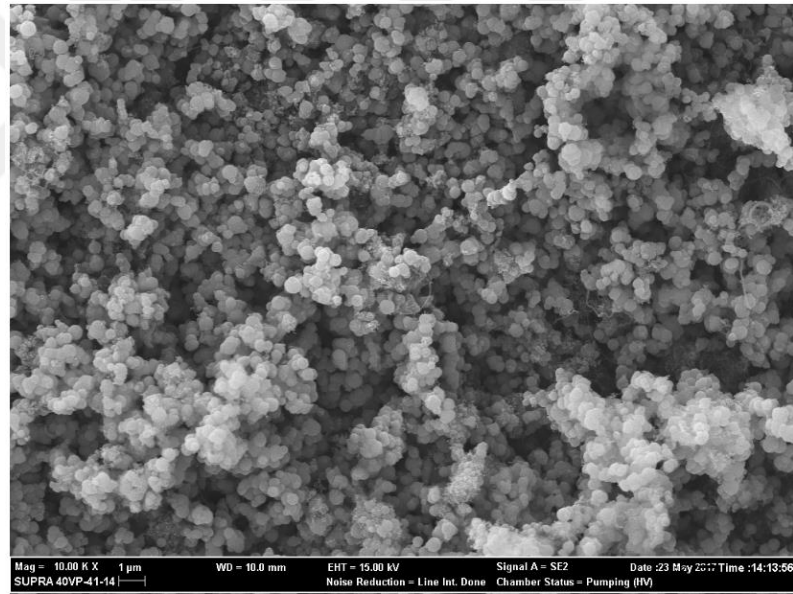
(b)

Şekil 4.74. (a) 4Ni-1Fe (b) 1Ni-2Fe sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme).

4Ni-1Fe ve 1Ni-2Fe yüklü bimetalik silika mikro kürede kok oluşumu olup olmadığını daha iyi tespit edebilmek için ayrıca 10.00 KX büyütmede geniş açılı görüntüler alınmıştır. Şekil 4.75 a ve Şekil 4.75 b’de bu katalizör için SEM görüntüleri verilmiştir.



(a)

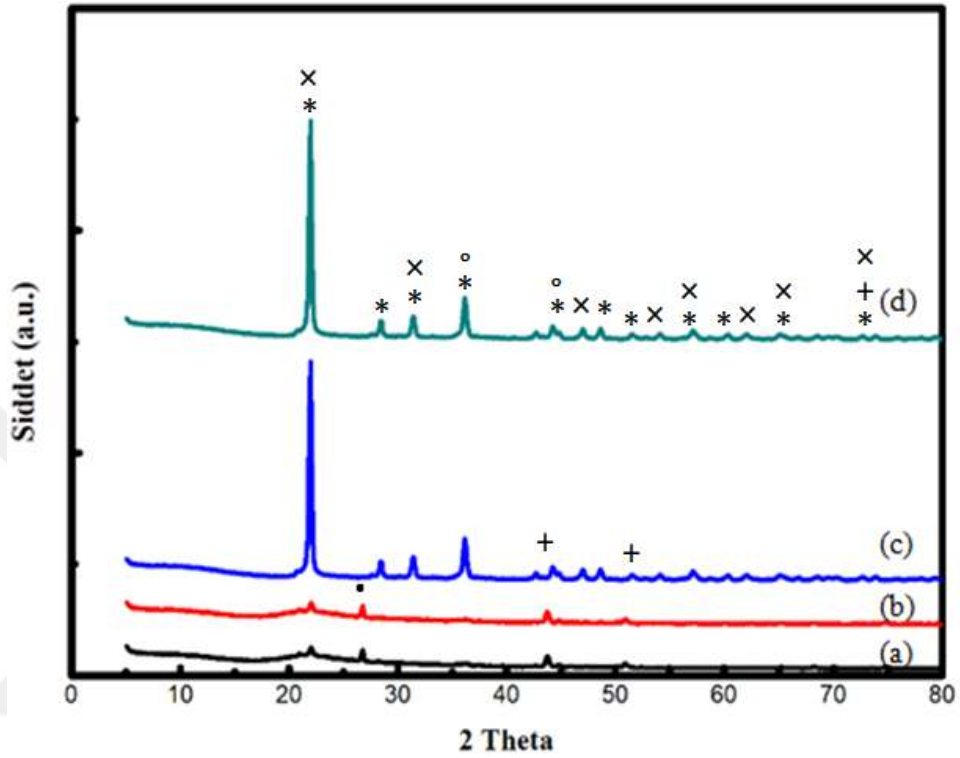


(b)

Şekil 4.75. (a) 4Ni-1Fe (b) 1Ni-2Fe sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM görüntüsü (10.00 KX büyütme).

4Ni-1Fe yüklü mikro küre katalizörün her bir bölgesi için kok oluşumunu gösteren herhangi bir bulguya rastlanmamıştır ancak aktivite kaybının yüksek reaksiyon sıcaklığında (750°C) termal sinterleşmeden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Görüntüden mikro kürelerin 3 saatin sonunda sinterleşmeye uğradığı açıkça gözlenmektedir. 1Ni-2Fe yüklü mikro küre için ise 3 saat reaksiyon sonucunda çoğu

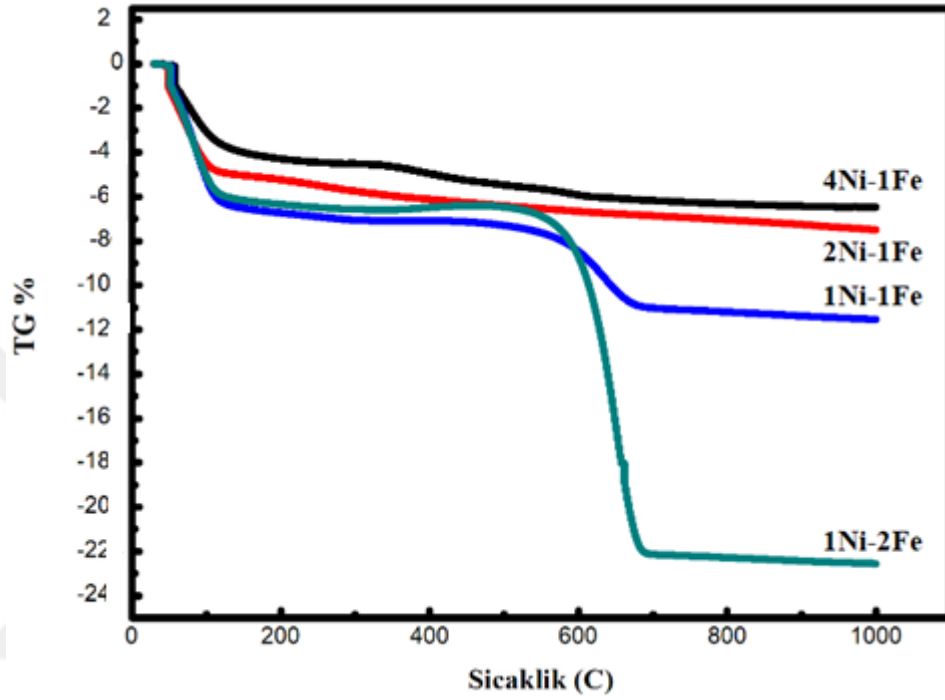
bölgede kok oluşumunun olduğu tespit edilmiştir. Reaksiyon sonrası sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen Ni-Fe yüklü bimetalik silika mikro kürelerin XRD sonuçları Şekil 4.76’da verilmektedir.



Şekil 4.76. Ni-Fe sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası XRD grafiği (a) 1-1 Ni-Fe (b) 1-2 Ni-Fe (c) 2-1 Ni-Fe (d) 4-1 Ni-Fe (*: SiC, x: Ni, +: Fe, °: Fe₂O₄, ·: C).

Şekil 4.76’da görülen 2θ : 22,4; 28,9; 31,8; 36,8; 44,6; 47,2; 48,8; 51,9; 57,2; 60,3; 65,4; 72,78 ve 76,4°’deki piklerin kübik SiC, 2θ : 44,6; 51,9 ve 76,4°’deki piklerin kübik Ni, 2θ : 21,9; 31,4; 48,6; 54,1; 57,1; 62,0; 66,8; 73,9°’deki piklerin ortorombik Fe ve 2θ : 36,3; 43,7°’deki piklerin ise kübik Fe₂O₄ kristal fazlarına ait olduğu görülmektedir. Ancak Şekil 4.76 (a) ve Şekil 4.76 (b)’de diğerlerinden farklı olarak 2θ : 26,7°’de grafit türü karbona ait pike rastlanmıştır. Aynı zamanda bu mikro küre katalizörlerde SiC’e ait piklerin sayılarında da azalma olduğu belirlenmiştir. Bunun sebebinin SEM görüntüleriyle uyumlu olarak grafit türü karbonun oluşmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Katalizörlere yüklenen Fe/Ni metal oranı arttıkça karbon oluşumunun meydana geldiği tespit edilmiştir. SEM görüntüleriyle de

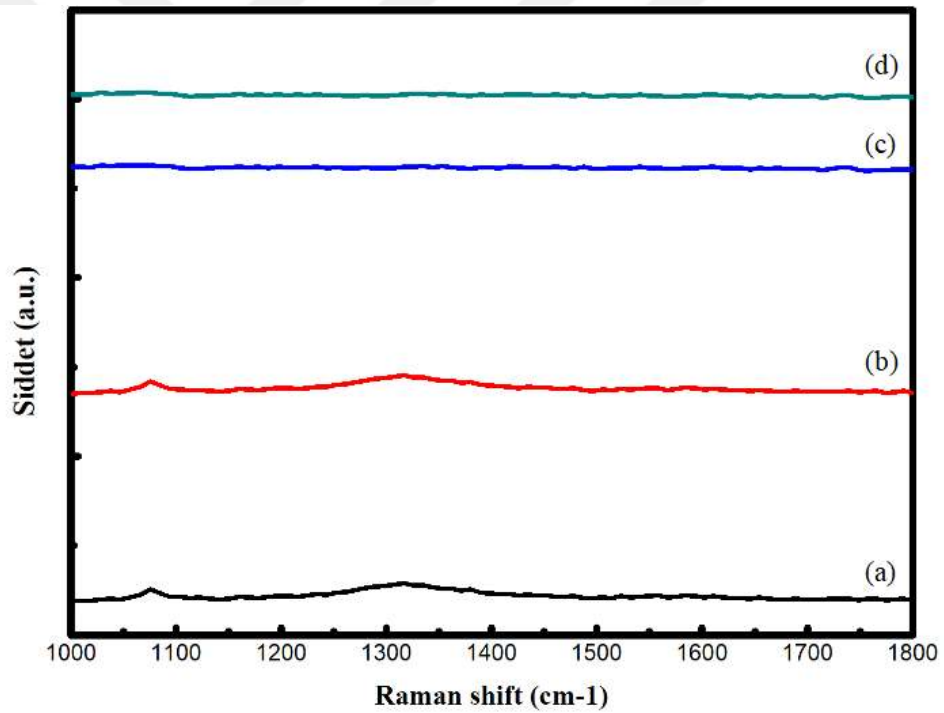
desteklendiğinde 1Ni-1Fe ve 1Ni-2Fe yüklü mikro küre katalizörlerde yapıya yüklenen Fe/Ni oranının artmasına bağlı olarak reaksiyon sonrası yapının bozulduğu ve karbonun oluştuğu belirlenmiştir. Bu da SiC oluşumunu azaltmıştır. Şekil 4.77’de reaksiyon sonrası mikro kürelerin TGA analiz sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.77. Ni-Fe sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası TGA analizi.

TGA analizleri kuru hava ortamında 10 °C/dk ısıtma hızında 25-900 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen Ni-Fe yüklü mikro kürelerin TGA analizlerinde 25-100 °C arasında su kaybından kaynaklı bir azalma olduğu görülmektedir. Yaklaşık 550-600°C civarında başlayan ve 900°C' a kadar devam eden kütle kayıplarının reaksiyon sırasında katalizör yüzeyinde biriken karbondan kaynaklanabileceği belirlenmiştir. Sırasıyla 1Ni-2Fe yüklü mikro küre katalizörde % 16, 1Ni-1Fe yüklü mikro küre katalizörde % 3, 2Ni-1Fe yüklü mikro küre katalizörde % 2 ve en iyi aktivite sonucunu veren 4Ni-1Fe yüklü mikro kürede ise yaklaşık % 1 karbon birikimi gözlenmiştir. Sonuçlar XRD ve SEM analiz sonuçlarıyla uyumludur. Sol-jel mikroenkapsülasyonla çekirdeğe yüklenen belli bir oranda Ni/Fe yüklemesinde karbon oluşmaya başladığı görülmüştür.

Şekil 4.78’de sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen Ni-Fe yüklü silika mikro kürelerin raman spektroskopisi analizleri görülmektedir. Analiz sonucunda ne tür karbon oluşmaya başladığı tespit edilmektedir. Şekil 4.78 (c) ve Şekil 4.78 (d)’ de 1200- 1800 cm^{-1} dalga boyunda karbon oluşumunu gösteren herhangi bir pike rastlanmazken, katalizöre yüklenen Fe/Ni oranının artmasına bağlı olarak Şekil 4.78 (a) ve Şekil 4.78 (b)’ de karbon oluşumunu gösteren 1337 cm^{-1} dalga boyunda D band türüne ait karakteristik pik tespit edilmiştir. D bandı karbon yapının düzensizliklerini, oksidasyon sonucu bozulan yapıları ve grafen yapısındaki bozulmaları (karbonlu malzemeler) yani amorf ve grafit tipi karbon oluşumunu vermektedir (Kang, D., vd., 2016). SEM ve XRD analizlerini destekleyici şekilde 1Ni-1Fe ve 1Ni-2Fe yüklü mikro kürelerde reaksiyon sonrası karbon oluşumu tespit edilmiştir.

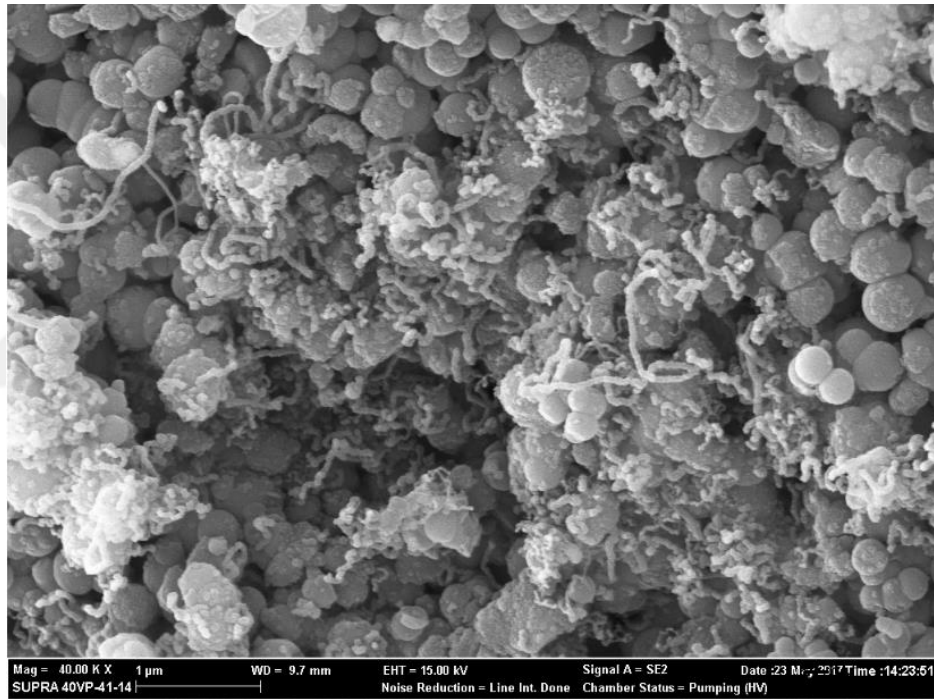


Şekil 4.78. Ni-Fe sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası Raman spektroskopisi analizi (a) 1-1 Ni-Fe (b) 1-2 Ni-Fe (c) 2-1 Ni-Fe (d) 4-1 Ni-Fe.

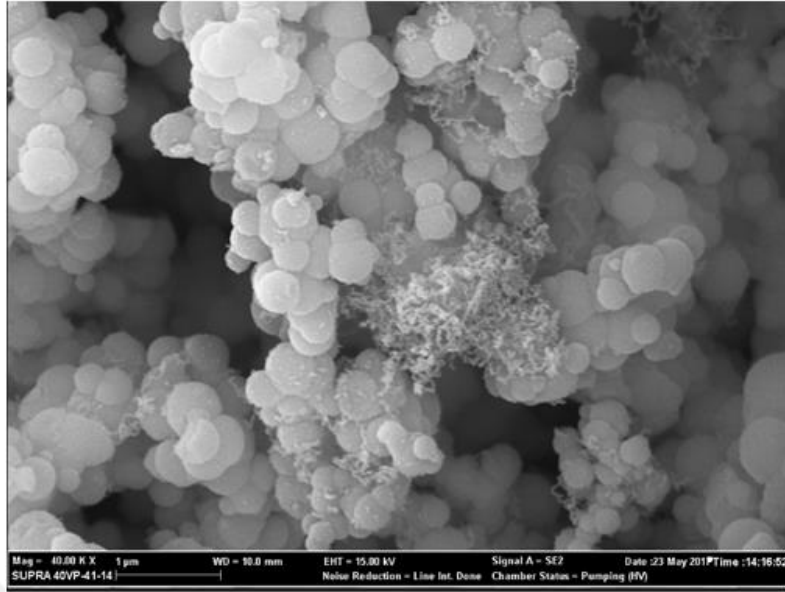
Analizler ve reaksiyonlar sonucunda sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen Ni-Fe yüklü mikro kürelerde görüldüğü üzere belli miktarda Fe/Ni yükleme oranının artmasına bağlı olarak reaksiyon sonrasında karbon oluşumundan kaynaklı

aktivitenin düştüğü belirlenmiştir. Ancak literatüre kıyasla yapıya yüklenen Ni miktarı fazla tutulup Fe miktarı daha da az tutulduğunda reaksiyon sırasında kok oluşumunun engellendiği ve aktivitenin de buna bağlı olarak arttığı tespit edilmiştir. Sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen Ni-Fe yüklü mikro küreler için reaksiyon sırasında karbon oluşumuna karşılık yükleme oranının hangi oranda tutulması gerektiği ve önemi görülmüştür.

Sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin reaksiyon sonrası en iyi ve en kötü aktivite veren 4Ni-1Fe ve 1Ni-2Fe bimetallik mikro küreler için SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.79 a ve Şekil 4.79 b’de görülmektedir.



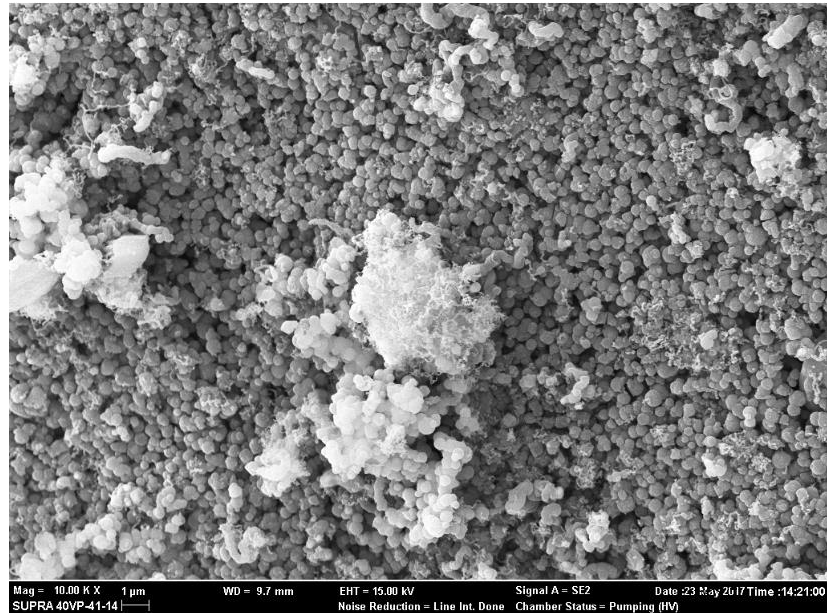
(a)



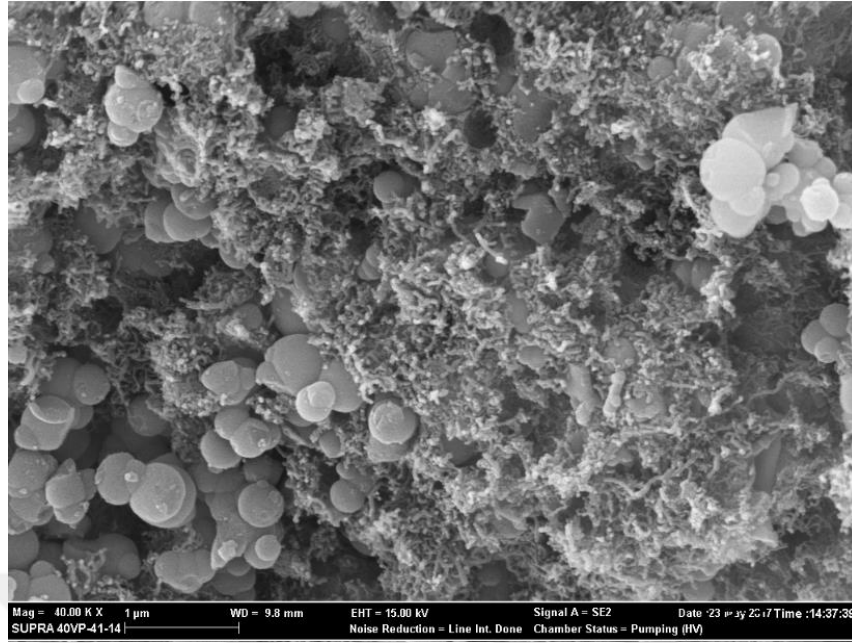
(b)

Şekil 4.79. (a) 4Ni-1Fe (b) 1Ni-2Fe sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile hazırlanan katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme).

Aynı zamanda 3 saat reaksiyon sonucunda kok oluşumunun daha iyi tespiti için 10.00 KX büyütmede de SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.80 a ve Şekil 4.80 b’de aynı katalizörler için görüntüler verilmiştir.



(a)

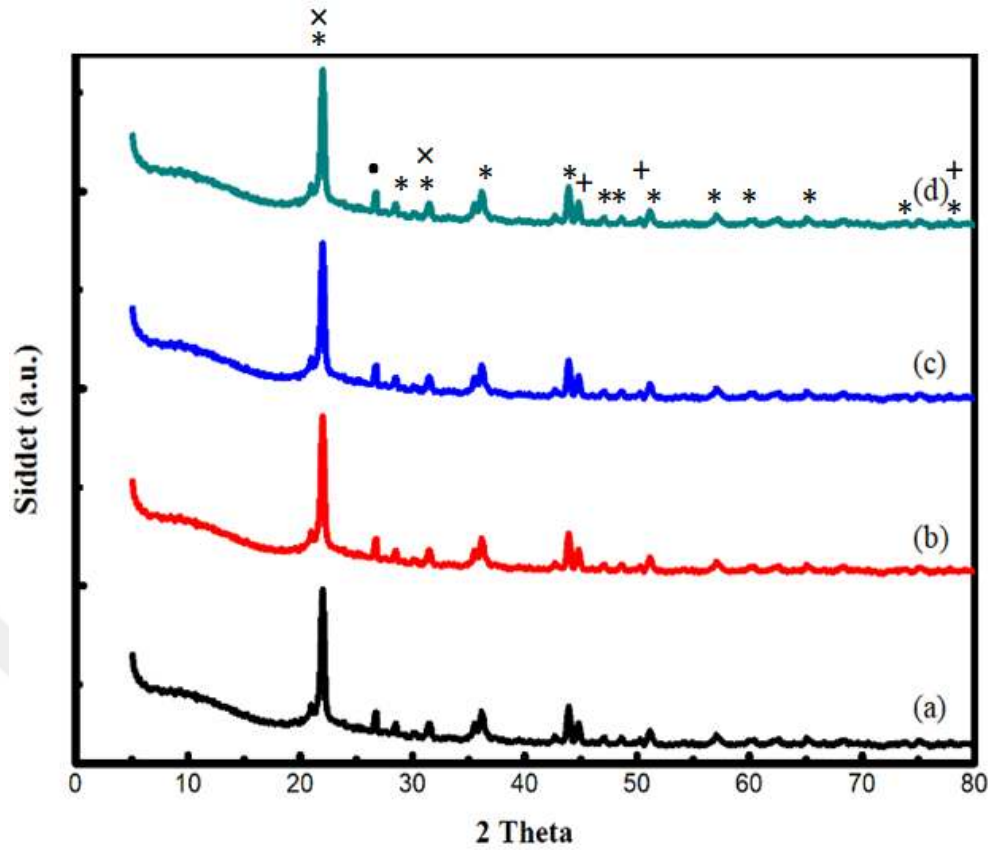


(b)

Şekil 4.80. (Devam) (a) 4Ni-1Fe (b) 1Ni-2Fe sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile hazırlanan katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM görüntüsü (10.00 KX büyütme).

Reaksiyon sonrası sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Fe yüklü mikro kürelerin SEM görüntülerinden en iyi aktivite sonucu veren 4Ni-1Fe ve en kötü aktivite sonucu veren 1Ni-2Fe yüklü mikro küre katalizörlerde filament karbonların oluştuğu açık bir şekilde SEM görüntülerinden tespit edilmiştir. Kok oluşumuna bağlı olarak yapının önemli ölçüde bozulduğu görülmüştür. Bu da aktivite kayıplarının büyük oranda kok oluşumuna bağlı olduğunu göstermektedir.

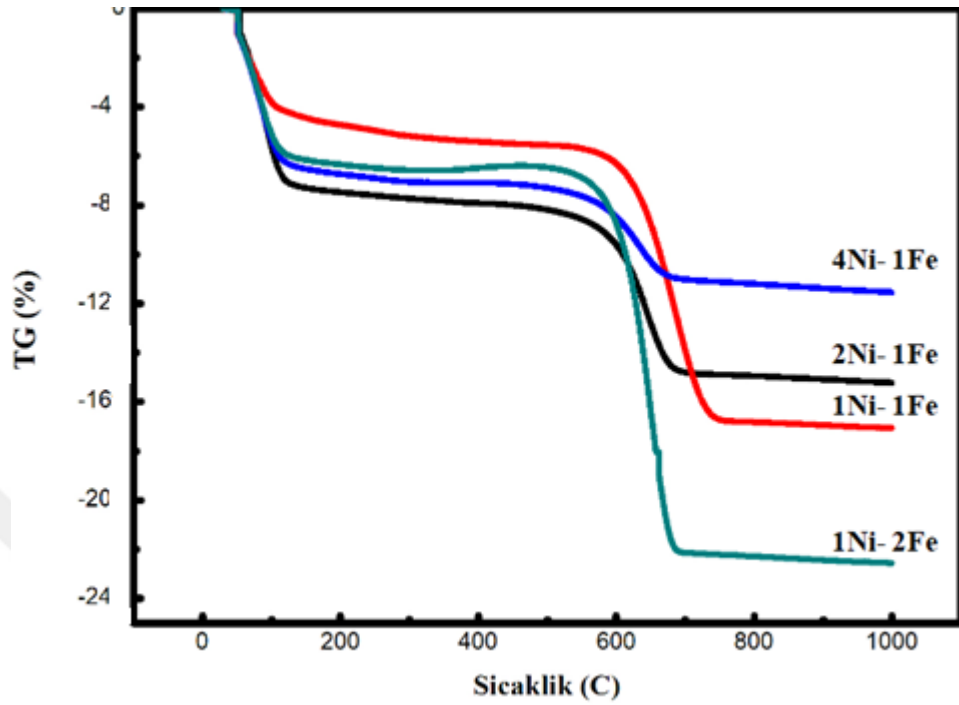
Şekil 4.81’de sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Fe yüklü mikro kürelerin reaksiyon sonrası XRD grafiği görülmektedir.



Şekil 4.81. Ni-Fe sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası XRD grafiği (a) 1-1 Ni-Fe (b) 1-2 Ni-Fe (c) 2-1 Ni-Fe (d) 4-1 Ni-Fe (*: SiC, +: Ni, x: Fe, ∴ C).

Şekil 4.81’de görülen 2θ : 22,4; 28,9; 31,8; 36,8; 44,6; 47,2; 48,8; 51,9; 57,2; 60,3; 65,4; 72,78 ve 76,4°’deki piklerin kübik SiC, 2θ : 44,6; 51,9 ve 76,4°’deki piklerin kübik Ni ve 2θ : 21,9; 31,4°’deki piklerin ortorombik Fe kristal fazlarına ait olduğu görülmektedir. Sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Fe yüklü mikro küre katalizörlerin hepsinde 2θ : 26,7°’de grafit türü karbona ait pike rastlanmıştır. Bunun sonucunda emdirme yöntemiyle mikro kürenin duvar kısmına eklenen Fe metalinin reaksiyon boyunca kok oluşumuna sebep olduğu görülmektedir. Sol-jel mikroenkapsülasyonla sentezlenen Ni-Fe yüklü mikro kürelerden farklı olarak her bir Fe/Ni oranında katalizörlerde karbon oluşumu saptanmıştır. Bu da sentez sırasında metallerin yükleme yöntemlerinin Fe/Ni yükleme oranıyla birlikte reaksiyon boyunca kok oluşumuna karşı katalizör için önemli olduğunu göstermektedir. SEM görüntülerini kanıtlayıcı şekilde reaksiyon sonrası katalizörlerin yapılarında kok oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.82’de reaksiyon sonrası sol-jel mikroenkapsülasyon-

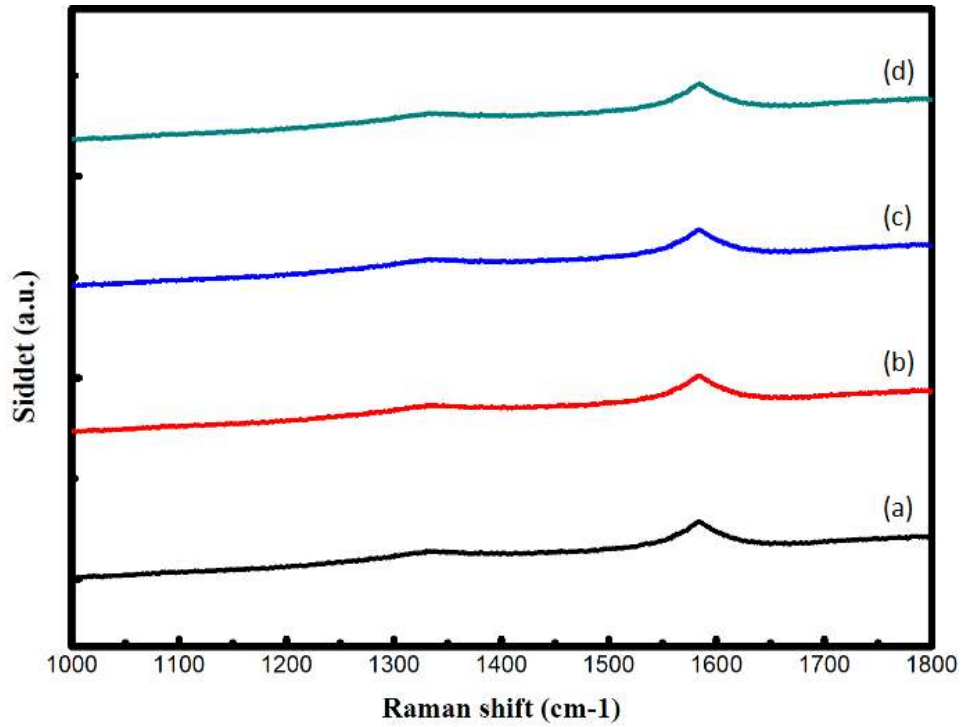
emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Fe yüklü silika mikro kürelerin TGA analiz sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.82. Ni-Fe sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası TGA analizi.

Sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Fe yüklü mikro küre katalizörlerin TGA analizlerinde diğerlerinden farklı olarak tüm yüklemeler için karbon birikiminin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Diğerlerine benzer şekilde 25-100 °C arasında su kaybindan kaynaklı bir azalma olduğu görülmektedir. 500-650 °C sıcaklıkta görülen ve katalizörde biriken kokun yanması sonucu meydana gelen kütle kaybı sırasıyla 1Ni-2Fe yüklü mikro küre için % 16, 1Ni-1Fe yüklü mikro küre için % 12, 2Ni-1Fe yüklü mikro küre için % 7 ve en iyi aktivite sonucunu veren 4Ni-1Fe yüklü mikro küre için ise yaklaşık % 4' tür. Tüm yüklemeler için sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Fe yüklü mikro kürelerde yüksek miktarda kok oluşumu tespit edilmiştir.

Şekil 4.83'te sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Fe yüklü mikro kürelerde ne tür karbon oluştuğunu tespit edebilmek için Raman spektroskopisi analiz sonuçları görülmektedir.



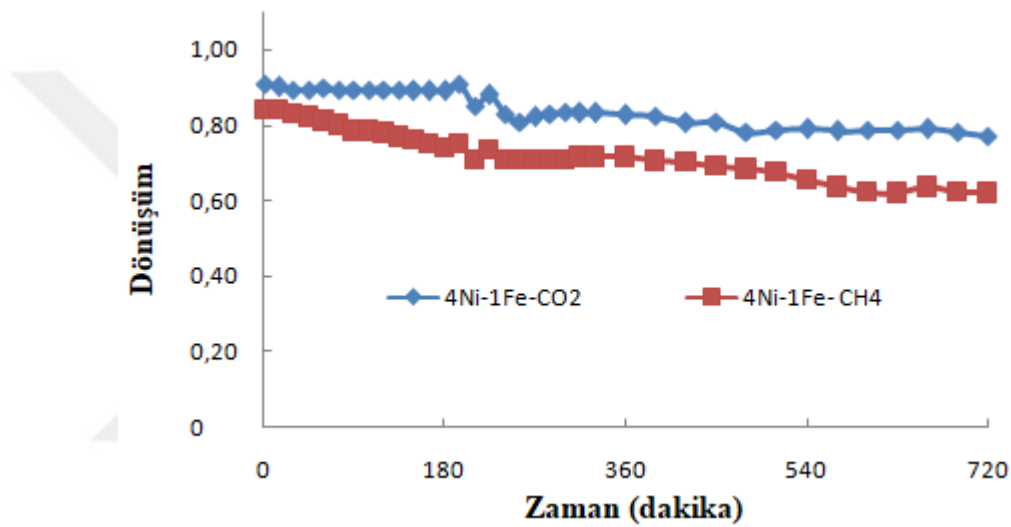
Şekil 4.83. Ni-Fe sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası Raman spektroskopisi analizi (a) 1-1 Ni-Fe (b) 1-2 Ni-Fe (c) 2-1 Ni-Fe (d) 4-1 Ni-Fe.

Şekilde görüldüğü üzere tüm katalizörlerde reaksiyon sonrası karbon oluşumunu gösteren 1337 cm^{-1} ve 1584 cm^{-1} dalga boylarında sırasıyla az da olsa D band ve ayrıca grafit G band türlerine ait karakteristik pikler tespit edilmiştir. G band C-C gerilmesi sonucu sp^2 düzenli yapılarıdaki karbon oluşumunu yani grafen ve filament tipi karbon oluşumunu verirken, D bandı karbon yapının düzensizliklerini, oksidasyon sonucu bozulan yapıları ve grafen yapısındaki bozulmaları (karbonlu malzemeler) yani amorf ve grafit tipi karbon oluşumunu vermektedir (Kang, D., vd., 2016). Reaksiyon sonrası SEM, XRD ve TGA analizlerini destekler şekilde raman spektroskopisi analizleri sonucunda da sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile sentezlenen Ni-Fe yüklü mikro kürelerin tümünde karbon oluştuğu tespit edilmiştir.

Mikro kürenin duvar kısmına emdirme yöntemiyle Fe yüklenmesi sonucu yapıdaki demirin kok oluşumunu tetiklediği ve Fe/Ni oranı arttıkça da aktivitenin düşmesine bağlı olarak kok oluşumunun arttığı düşünülmektedir. Bu tür katalizörler için metal yükleme yöntemi ve metal yükleme oranının oldukça önemli olduğu görülmüştür. Ancak yine de literatürdeki benzer metallerle sentezlenen katalizörlerle kıyaslandığında Ni-Fe yüklü bimetalik mikro kürelerin bu reaksiyon için özellikle başlangıç

aktivitelerinin yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca mikro kürenin korunaklı yapısı gereği zamanla aktivitenin literatürdeki Ni-Fe yüklü katalizörlere kıyasla daha da korunduğu tespit edilmiştir.

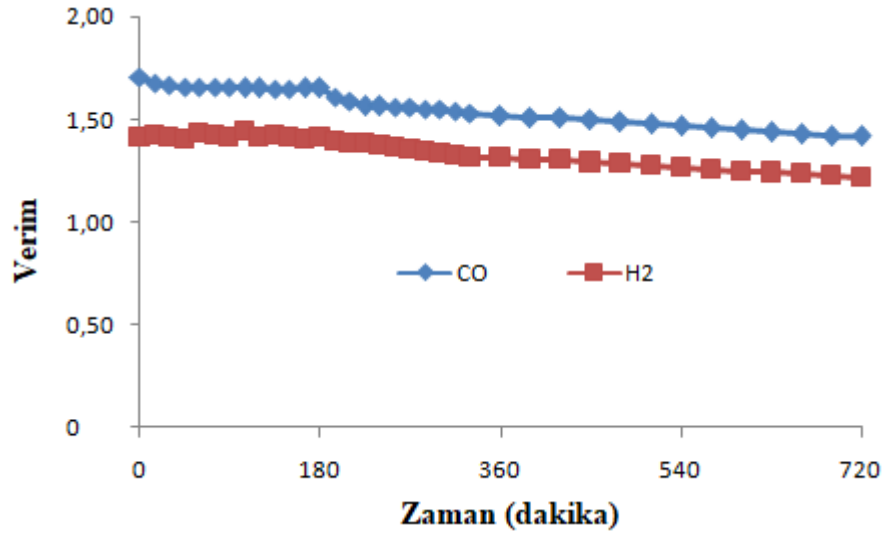
Ni-Fe yüklü bimetalik silika mikro kürelerde reaksiyonda diğerlerine kıyasla en yüksek aktivite ve karbon oluşumuna karşı iyi direnç gösteren sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen 4Ni-1Fe yüklü bimetalik silika mikro kürenin uzun ömürlülük aktivite deneyi 12 saat (720 dk.) süreyle gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.84'te 12 saat sonunda CH_4 ve CO_2 dönüşümleri görülmektedir.



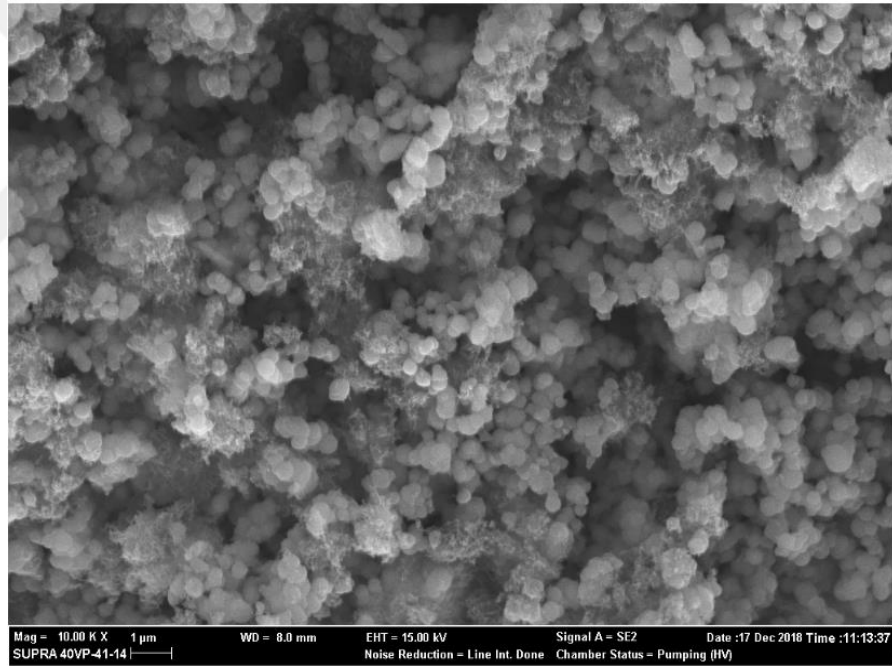
Şekil 4.84. 4Ni-1Fe (sol-jel mikroenkapsülasyon) yüklü bimetalik mikro küre katalizörünün uzun ömürlülük aktivite deney sonucu (Reaksiyon koşulları: T: 750°C, 0,1 g katalizör, $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$: 1/1/1).

Şekilde görüldüğü üzere reaksiyon süresi boyunca aktivitenin termal sinterleşme ve/veya kok oluşumuna bağlı olarak düştüğü gözlenmiştir. Bunu kanıtlamaya yönelik SEM analizi yapılmıştır. Şekil 4.85'te 12 saat reaksiyon sonundaki katalizörün SEM görüntüsü görülmektedir. 12 saat sonunda metan dönüşümünün kok oluşumuna bağlı olarak 0,84'ten 0,62'ye düştüğü görülmüştür.

Şekil 4.86'da ise CO ve H_2 'nin 12 saat sonundaki verim değerleri görülmektedir. Şekilde de görüldüğü üzere 750°C reaksiyon sıcaklığında 12 saat boyunca H_2 veriminin belli bir zamandan sonra kok oluşumuna bağlı olarak düştüğü gözlenmiştir. H_2/CO oranı 12 saatin sonunda 0,5 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.85. 4Ni-1Fe yüklü bimetallik mikro küre katalizör için CO ve H₂ verim değerleri.



Şekil 4.86. 4Ni-1Fe sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan katalizörün uzun ömürlülük testi sonrası SEM görüntüsü (10.00 KX büyütme).

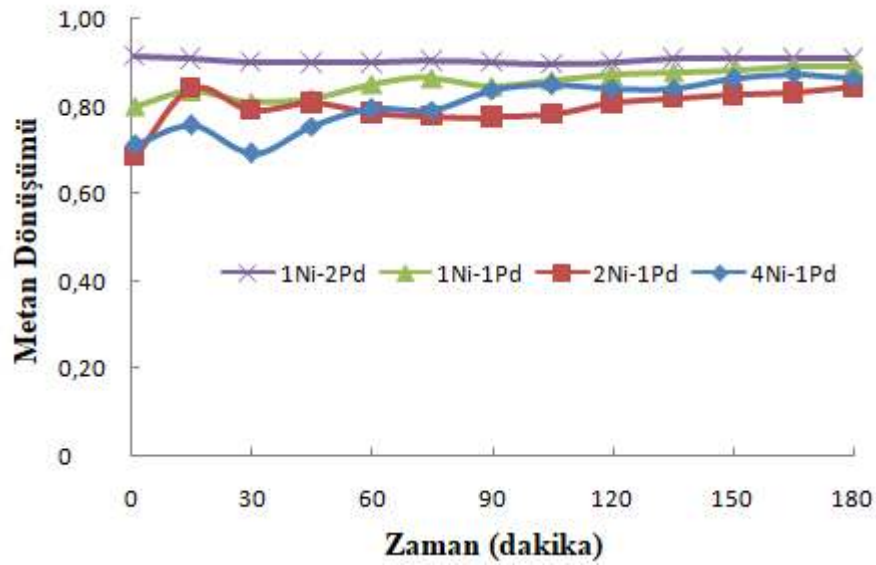
12 saat sonunda 4Ni-1Fe sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile sentezlenen silika mikro küre katalizörde kok oluşumu tespit edilmiştir. Bu da 12 saat sonundaki aktivite kaybını açıklamaktadır.

4.2.4.3. Ni-Pd yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörlerinin katalitik aktivite ve reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçları

Ni, Rh, Ru, Pt, Pd dâhil olmak üzere geçiş metalleri, genellikle DRM reaksiyonu için aktif katalizörler olarak kullanılmaktadırlar. Bu katalizörler üzerine yapılan pek çok çalışmada, soy olmayan metallerin (özellikle Ni), yan reaksiyonlar olan metanın parçalanması ve Boudouard reaksiyonuna bağlı olarak yüksek oranda koka duyarlı oldukları görülmektedir (Wang, M., vd., 2017; Wang, C., vd., 2015; Akbari, E., vd., 2017; Pakhare, D., vd., 2014). Ni bazlı katalizörlerin az miktarda bir soy metal ile modifikasyonu yüksek katalitik verime sahip, ucuz fakat etkili bir bimetalik katalizör üretmektedir. Soy metaller arasında Pd metalinin, Pt ve Au'ya göre daha ucuz olduğu için ayrıca doğası gereği DRM reaksiyonunu desteklemede C-H aktivasyonunu sağladığı için daha iyi bir seçenek olduğu görülmüştür (Oemar, U., vd., 2015; Mosayebi, A., vd., 2017). DRM reaksiyonu oldukça endotermik bir reaksiyondur, bu da CH_4 ve CO_2 'nin daha yüksek bir dönüşümünün ($> \% 80$) yüksek bir sıcaklık ($\geq 750^\circ \text{C}$) gerektirdiği anlamına gelmektedir (Arora, S., vd., 2016). Ancak, katalizörler iki ana sebepten dolayı yüksek sıcaklıklarda deaktive olmaktadır: (1) koklaşma (metal üzerinde karbon birikmesi ile metal yüzeyin bloke edilmesi) ve (2) sinterleşme (genel yüzey alanını ve aktivitesini azaltan daha büyük metal parçacıklarının oluşumu) (Wu, T., vd., 2013). Bu problemi çözmek için, oksit, karbon veya diğer metal duvarlarla (çekirdek- duvar yapıları) çevrelenmiş metal çekirdeklerden oluşan eşsiz yapılar önerilmektedir. Çekirdek- duvar yapısında dış duvarlar, katalitik olarak aktif nanopartikül çekirdeklerini izole edebilir ve yüksek sıcaklıklarda reaksiyonlar sırasında çekirdek parçacıklarının sinterleşmesini önleyebilmektedirler. Çekirdek- duvar yapılı mikro kürelerin sentezinde organik maddelerin kalsinasyon yoluyla uzaklaştırılması sırasında meydana gelen duvarın içerisindeki mezo gözenekler, reaksiyona giren moleküllerin içeride çekirdeklere ve ürün moleküllerinin de dışarıya çıkışını doğrudan sağlamaktadırlar. Yine çekirdek- duvar yapısındaki mikro küre katalizörlerde, koruyucu duvarın yüzey özellikleri katalizörlerin katalitik aktivitelerini geliştirmek için sinerjik bir rol oynamaktadır. Geçiş ve soy metallerden oluşan bimetalik alaşımlar, iki metal arasındaki sinerjik etkiyi geliştiren saf bir metalden daha etkili katalitik performansa sahiptirler. Mikro kürenin çekirdek kısmını ucuz bir metalle oluşturup daha sonra soy metal içerikli duvarla kaplamanın, gerekli olan pahalı soy metalin miktarını azaltan

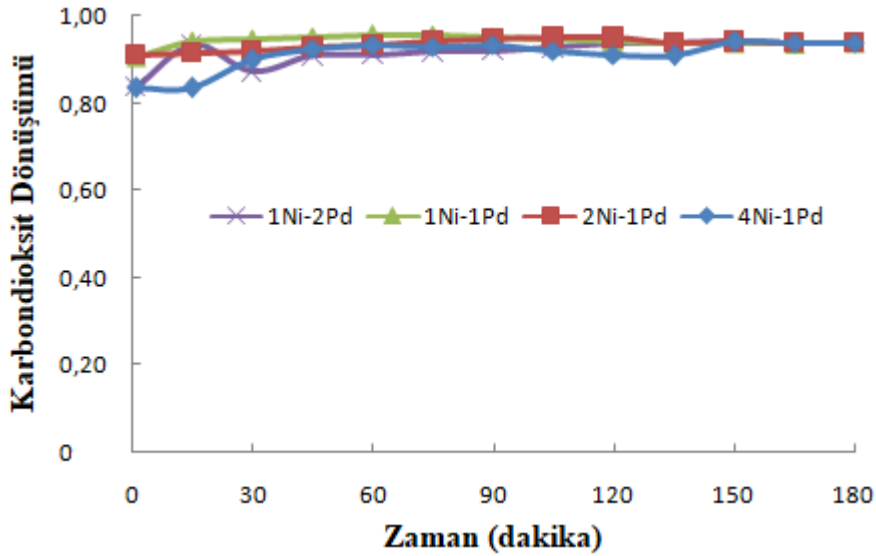
ekonomik bir yol olduğu görülmüştür. Aynı duvar metali ile bimetalik nanopartiküllerden oluşan çekirdek-duvar formundaki katalizörün aktivitesi ligand etkisi olarak adlandırılan metal çekirdek tarafından büyük ölçüde değiştirilebilmektedir. Böylece çekirdek-duvar yapıları katalizörlerin katalitik performansı duvar kısmının elektronik yapısı ve adsorpsiyon mukavemeti değiştirilerek artırılabilir. Araştırmalar soy metallerden Pd'nin soy olmayan metallerden Ni türleri ile iyi bir sinerjik etkiye sahip olduklarını göstermiştir. Araştırmalarda bizim yapmış olduğumuz çalışmaya benzer şekilde, Pd metali mikro kürenin duvar yapısında bulunurken, Ni metali ise çekirdek kısmında bulunmaktadır. Böylelikle çekirdek- duvar yapısı daha iyi bir katalitik aktivite sağlarken, aynı zamanda Ni bazlı katalizörün kok birikimi de azaltılmıştır. Bununla ilgili literatür çalışmalarının henüz çok yeni olduğu görülmüştür (Mosayebi, A., vd., 2017; Yue, L., vd., 2018).

Araştırmalar neticesinde, soy olmayan Ni-Co ve Ni-Fe bimetalik silika mikro kürelerin sinerjik etkisinin araştırılmasının yanı sıra soy metallerden Pd'nin Ni katalizörü üzerindeki etkisini incelemek üzere iki farklı yükleme metoduyla metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktivite ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Daha önceki çalışmalara bakıldığında henüz böyle bir kombinasyonla sentezlenen mikro küre katalizörlerin DRM reaksiyonunda kullanılmadığı görülmüştür. Sonuçlar, Ni-Pd yüklü mikro küre katalizörlerin çekirdek-duvar yapıları nedeniyle DRM reaksiyonu için 750°C' a kadar yüksek aktiviteye ve mükemmel stabiliteye sahip olduklarını göstermiştir, bu da yüksek sıcaklıklarda hidrokarbon reformu, parçalanması veya oksidasyon reaksiyonu için çekirdek- duvar formundaki mikro küre katalizörlerinin kullanılabileceği anlamına gelmektedir. Reaksiyonlar diğer mikro küre katalizörlere benzer şekilde belirlenen optimum koşullarda (750°C reaksiyon sıcaklığı, 0,1 g katalizör varlığı, CH₄/CO₂/N₂: 1/1/1 besleme akış oranı) gerçekleştirilmiştir. Öncelikle sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen mikro kürelerin reaksiyon sonrası metan ve karbondioksit dönüşümleri sırayla Şekil 4.87 ve Şekil 4.88' de verilmektedir.



Şekil 4.87. 750°C’ da indirgenmiş sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen Ni-Pd yüklü bimetalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CH₄ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1).

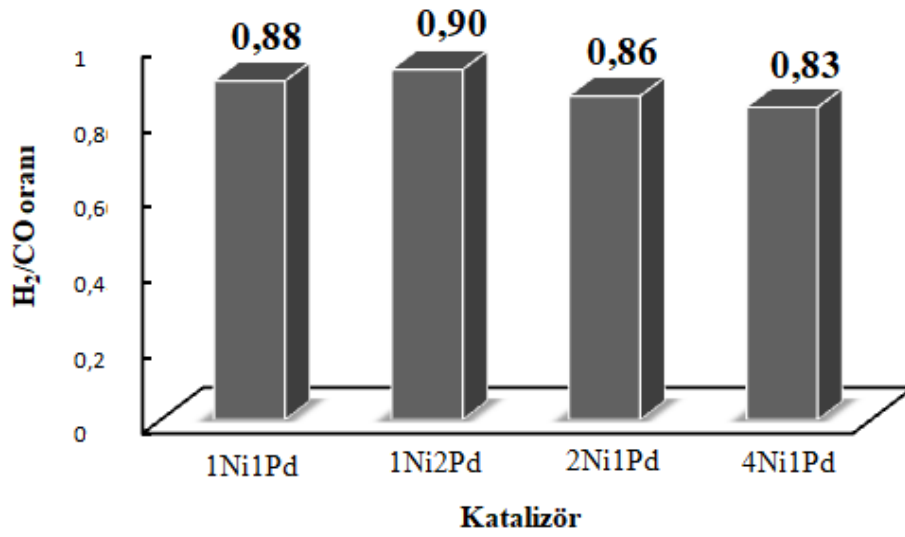
Şekillerden görüldüğü üzere en yüksek metan (0,88) ve karbondioksit (0,93) dönüşümleri sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle benzer şekilde Pd metalinin fazla olduğu 1Ni-2Pd yüklü mikro küre katalizörde tespit edilmiştir. Sırasıyla metan dönüşümleri 1Ni-1Pd (0,87), 4Ni-1Pd (0,86) ve 2Ni-1Pd (0,84) ve karbondioksit dönüşümleri bütün yüklemeler için yaklaşık 0,92 olarak bulunmuştur. Sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen Ni-Co ve Ni-Fe yüklü mikro kürelerle kıyaslandığında farklı olarak Pd/Ni oranının yüksek olduğu mikro küre katalizörlerde daha yüksek aktivite olduğu tespit edilmiştir. Ni yanında yüksek miktarda Pd eklenmesinin aktiviteyi daha da stabil tuttuğu bulunmuştur. Ni-Pd metallerinin sinerjik etkisinin yanı sıra Pd metalinin de bu reaksiyon için oldukça aktif bir soy metal olduğu görülmüştür.



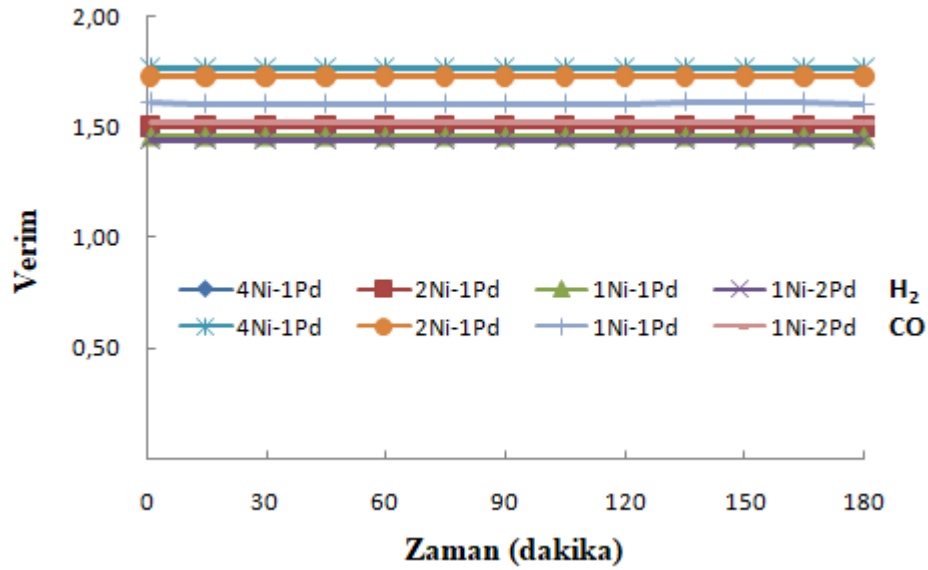
Şekil 4.88. 750°C’ da indirgenmiş sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen Ni-Pd yüklü bimetalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CO₂ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1).

Şekil 4.88’ de sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen mikro kürelerin karbondiyoksit dönüşümleri görülmektedir. Metan ile benzer şekilde en yüksek CO₂ dönüşümü (0,93) 1Ni-2Pd yüklü mikro küre katalizörde bulunmuştur. Sırasıyla 1Ni-1Pd, 2Ni-1Pd ve 4Ni-1Pd için dönüşümler 0,92 olarak tespit edilmiştir. Karbondiyoksit dönüşümlerinin metan dönüşümlerinden yüksek olması yan reaksiyonlardan ters su gazı reaksiyonu sırasında karbondiyoksit kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Ni-Co ve Ni-Fe yüklü mikro küre katalizörlerden farklı şekilde Pd/Ni oranı arttıkça CO₂ dönüşümlerinin de arttığı tespit edilmiştir. Metan dönüşümlerinin 1Ni-2Pd > 1Ni-1Pd > 2Ni-1Pd ≥ 4Ni-1Pd > mono Ni şeklinde olduğu görülmüştür.

Şekil 4.89 ve Şekil 4.90’da sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen Ni-Pd yüklü mikro kürelerin H₂/CO oranlarıyla H₂ ve CO verim değerleri bulunmaktadır.



Şekil 4.89. Ni-Pd yüklü bimetallik mikro küre katalizörlerin H₂/CO oranları (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; t: 3 saat; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1) (Sol-jel mikroenkapsülasyon).

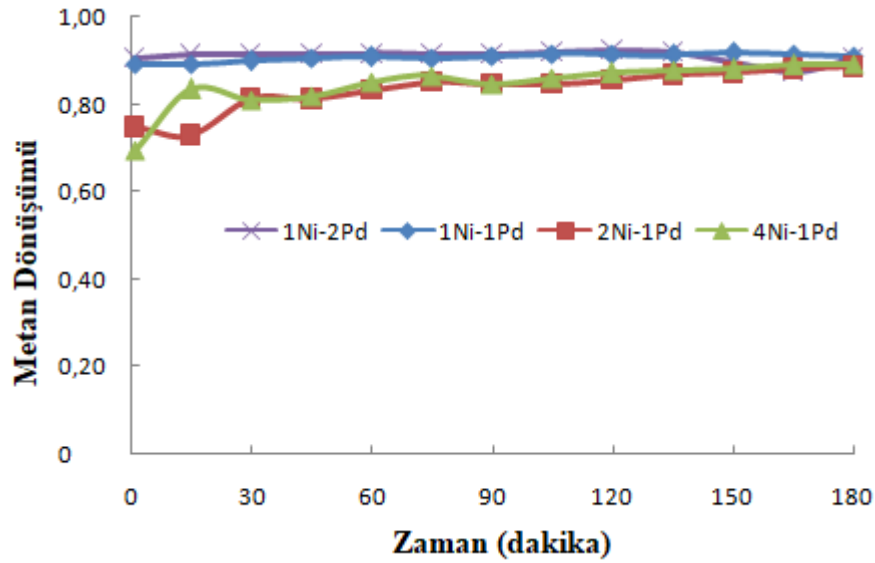


Şekil 4.90. Ni-Pd yüklü bimetallik mikro küre katalizörlerin H₂ ve CO verimlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1) (Sol-jel mikroenkapsülasyon).

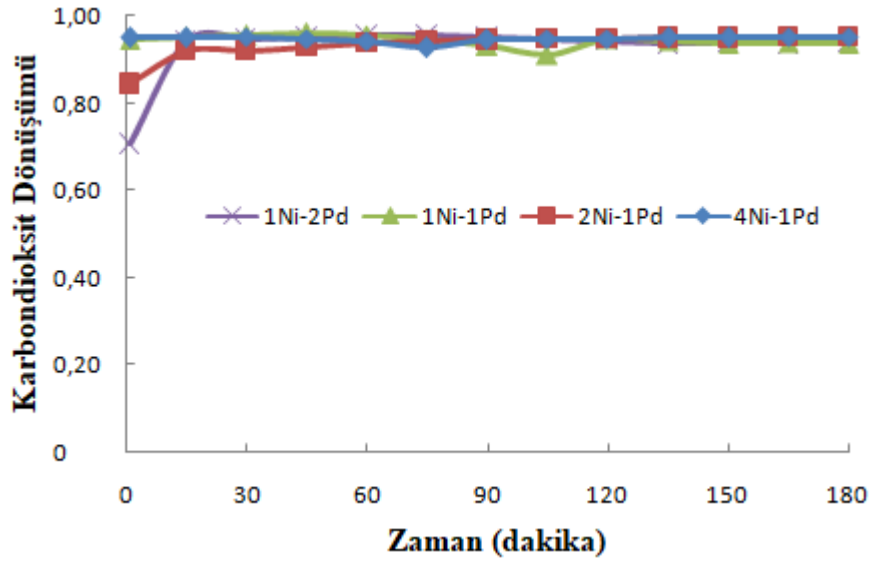
3 saat reaksiyon sonrasında en yüksek H₂/CO oranının (0,90) aktiviteye benzer şekilde 1Ni-2Pd yüklü mikro küre katalizörde olduğu bulunmuştur. Sırasıyla 1Ni-1Pd, 2Ni-1Pd, 4Ni-1Pd mikro küreleri için H₂/CO oranları 0,88; 0,86 ve 0,83 şeklindedir. Yapıya Pd metalinin yüklenmesi hidrojen seçiciliğini de arttırmıştır. CO seçiciliğinin H₂

seçiciliğinden yüksek olması ters su gazı reaksiyonunun olduğunu kanıtlamaktadır. Verim değerlerine bakıldığında CO verimlerinin H_2 verimlerinden yüksek olduğu görülmüştür. Bu da ters su gazı reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. H_2 verimlerinin birbirine yakın olduğu ve en yüksek verimin yine 1Ni-2Pd yüklü mikro küre katalizörde olduğu tespit edilmiştir. Ni-Pd yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin çekirdek- duvar yapısıyla birlikte DRM reaksiyonu için 750°C 'a kadar yüksek aktiviteye ve mükemmel stabiliteye sahip oldukları görülmüştür.

Diğer bimetalik mikro küre katalizörlere benzer şekilde sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemi ile sentezlenen Ni-Pd yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörlerin yanısıra Ni metalinin sol-jel mikroenkapsülasyonla çekirdek kısmına, Pd metalinin ise emdirme yöntemiyle duvar kısmına eklendiği katalizörlerin de aynı reaksiyon şartlarında aktivite deneyleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin metan ve karbondioksit dönüşümü, H_2/CO oranı ve verim değerleri sırayla Şekil 4.91, 4.92, 4.93 ve 4.94'te verilmiştir.



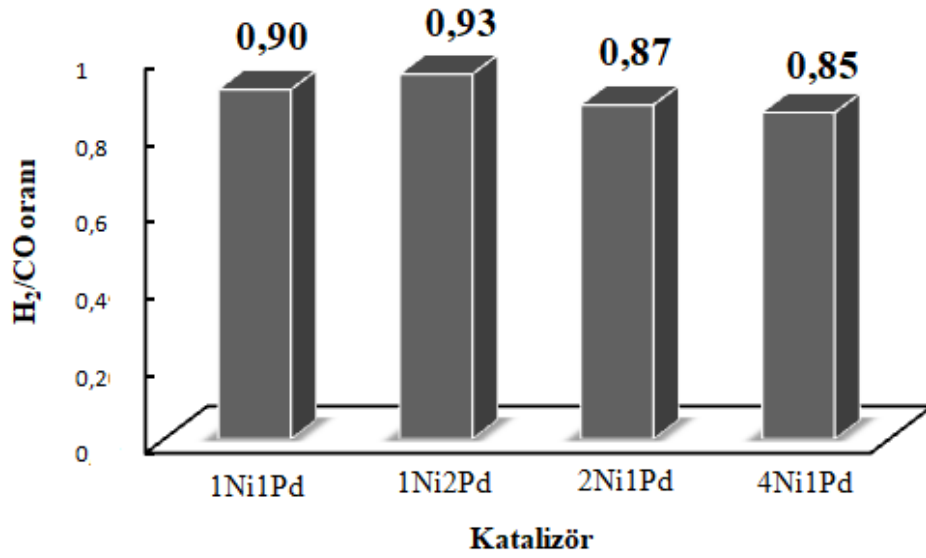
Şekil 4.91. 750°C ' da indirgenmiş sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Pd yüklü bimetalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CH_4 dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C ; 0,1 g katalizör; $CO_2/CH_4/N_2=1/1/1$).



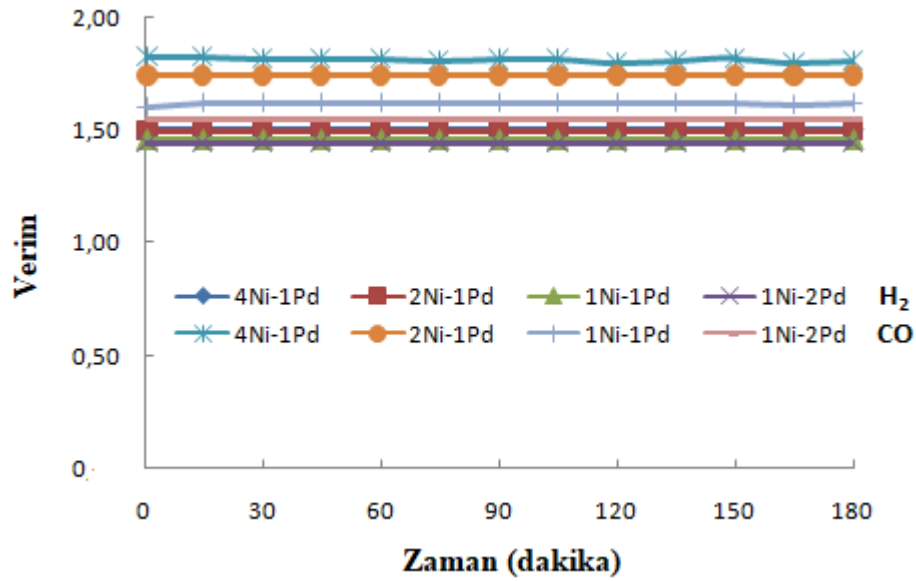
Şekil 4.92. 750°C’ da indirgenmiş sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen Ni-Pd yüklü bimetalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CO₂ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1).

Şekillerde görüldüğü üzere tüm yükleme oranları için katalizörlerin yüksek aktivite ve stabilite verdikleri tespit edilmiştir. Sırasıyla 1Ni-2Pd, 1Ni-1Pd, 2Ni-1Pd ve 4Ni-1Pd yükleme oranları için metan dönüşümleri 3 saat reaksiyon sonucunda 0,88 ve karbondiyoksit dönüşümleri ise 0,95 olarak bulunmuştur. CO₂ dönüşümlerinin yüksek olması diğerlerine benzer şekilde ters su gazı reaksiyonunun gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Sol-jel mikroenkapsülasyonla sentezlenen Ni-Pd yüklü mikro küre katalizörlere kıyasla Pd’ nin emdirme ile yüklendiği mikro kürelerin aktivitelerinin biraz daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bunun sebebinin nikel göre bu reaksiyon için daha aktif olan Pd soy metalinin duvar kısmında olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Bu da reaktanların katalizöre ilk temasından kaynaklı aktivitenin artmasını sağlamıştır.

Şekil 4.93 ve 4.94’te sırasıyla H₂/CO ve hidrojen ve karbonmonoksit verim değerleri verilmektedir.



Şekil 4.93. Ni-Pd yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin H₂/CO oranları (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; t: 3 saat; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1) (Sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme).

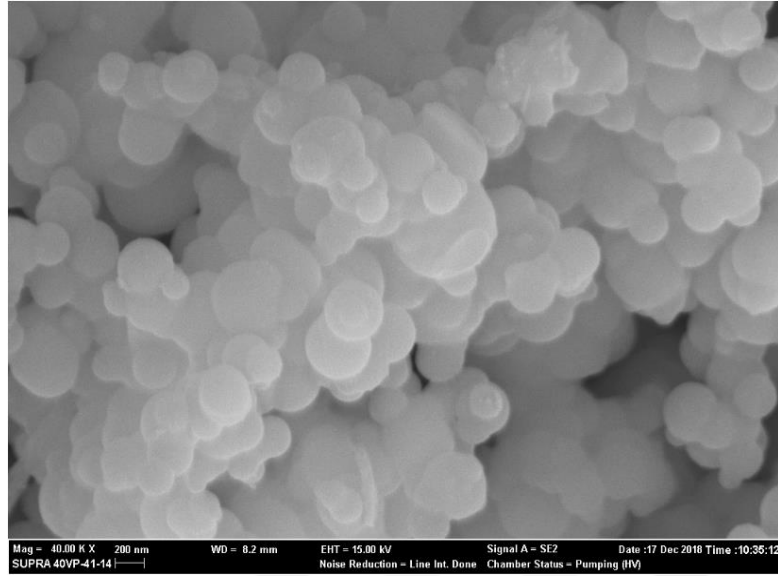


Şekil 4.94. Ni-Pd yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin H₂ ve CO verimlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1) (Sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme).

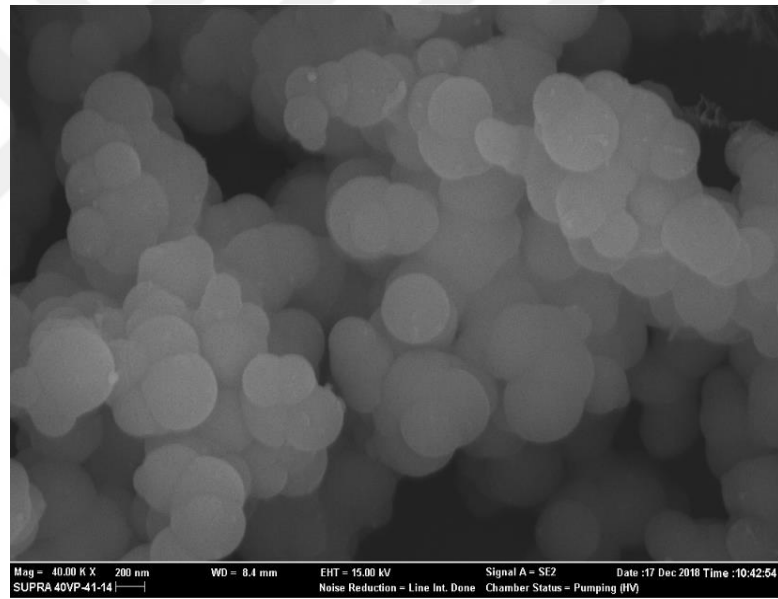
H₂/CO oranlarına bakıldığında 1Ni-2Pd yüklü mikro küre katalizörün (0,93) en yüksek değere sahip olduğu görülmüştür. Sırasıyla 1Ni-1Pd, 2Ni-1Pd ve 4Ni-1Pd yüklü mikro kürelerin H₂/CO oranları 0,90, 0,87 ve 0,85 şeklindedir. Sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle kıyaslandığında bu oranların da daha fazla olduğu

görülmüştür. Pd/Ni oranının fazla olmasıyla birlikte Pd metalinin yüklenme yönteminin de hem aktivite ve stabiliteyi hem de H_2/CO oranını arttırdığı tespit edilmiştir. Literatürle kıyaslandığında H_2/CO oranı için oldukça yüksek değerler bulunduğu ve mikro küre katalizörlerin diğerlerine kıyasla oldukça başarılı sonuçlar verdikleri görülmüştür. Literatürde bimetalik olarak sentezlenen mikro kürelerle ilgili fazla çalışma bulunmaması ve çıkan sonuçlarda aktivitenin yüksek olması ve stabilitenin sağlanması bu mikro küre katalizörleri başarılı kılmıştır. Verim değerlerine bakıldığında benzer şekilde en yüksek hidrojen verimi 1Ni-2Pd yüklü mikro küre katalizörde elde edilmiştir. Bunu sırayla 1Ni-1Pd > 2Ni-1Pd > 4Ni-1Pd takip etmiştir. CO verimlerinin hidrojene göre yüksek olması ters su gazı reaksiyonunu kanıtlamaktadır. Sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme yöntemiyle sentezlenen Pd metalinin yüksek miktarda olduğu 1Ni-2Pd yüklü bimetalik mikro küre katalizör 3 saat katalitik aktivitede belirgin bir azalma olmadan en yüksek stabiliteyi sergilemiştir.

Reaksiyon sonrası sırasıyla sol-jel mikroenkapsülasyon ve sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme yöntemleriyle sentezlenen mikro kürelerin karakterizasyon sonuçları aşağıda verilmektedir. İlk olarak reaksiyon sonrası en iyi ve en kötü aktivite sonuçlarına göre 1Ni-2Pd ve 4Ni-1Pd yüklü mikro kürelerin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.95 a ve Şekil 4.95 b’de görülmektedir.



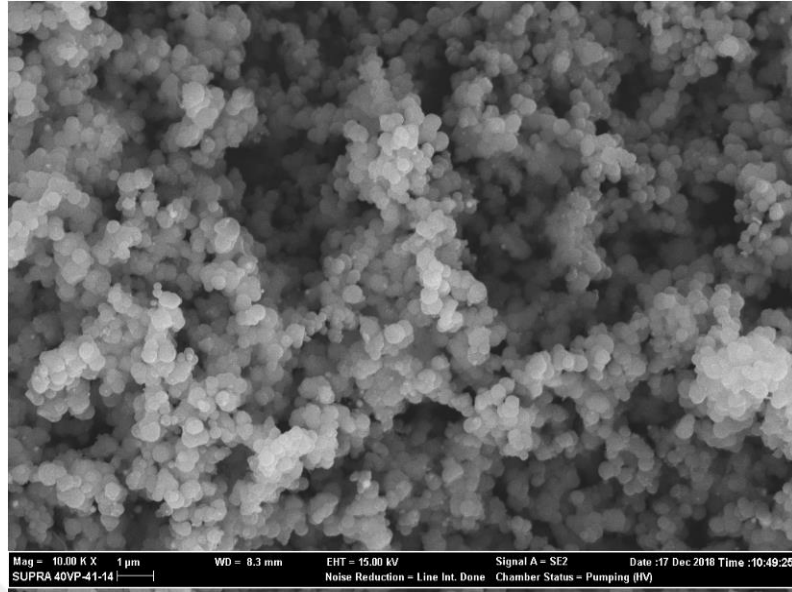
(a)



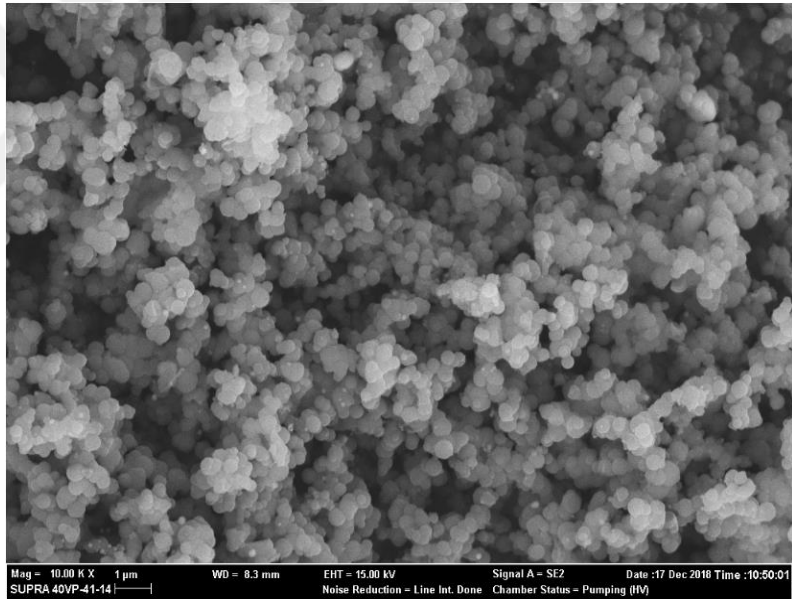
(b)

Şekil 4.95. (a) 1Ni-2Pd (b) 4Ni-1Pd sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme).

Aynı zamanda 3 saat reaksiyon sonucunda kok oluşumunun olup olmadığının daha iyi tespiti için diğer bimetallik mikro kürelere benzer şekilde 10.00 KX büyütmede de SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.96 a ve Şekil 4.96 b’de aynı katalizörler için görüntüler verilmiştir.



(a)

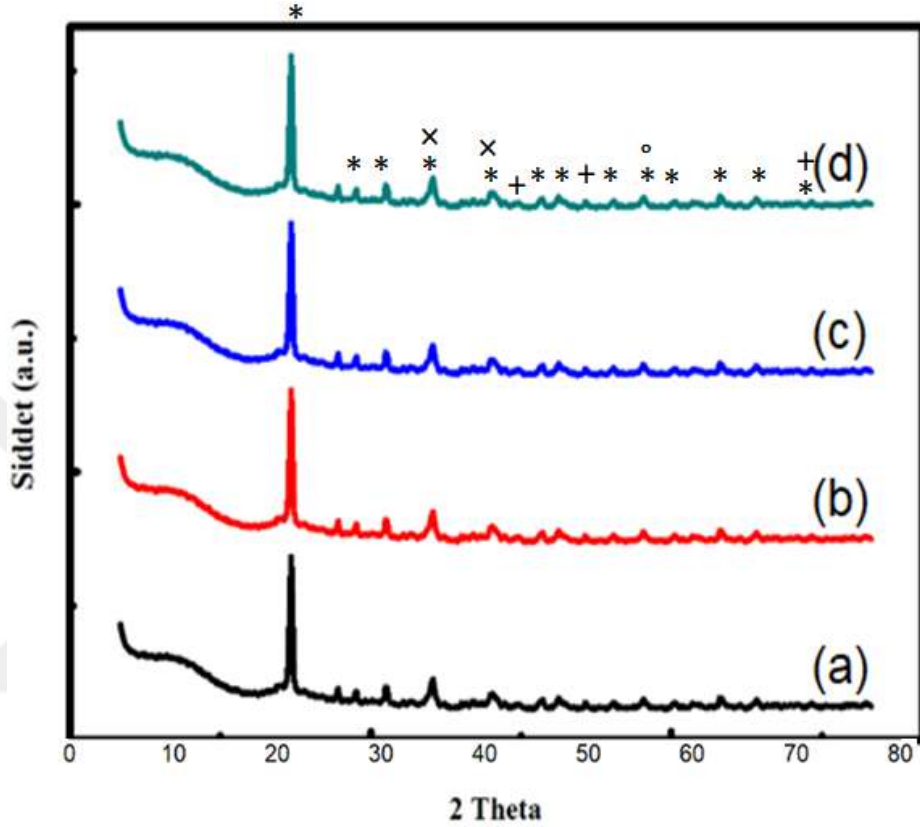


(b)

Şekil 4.96. (a) 1Ni-2Pd (b) 4Ni-1Pd sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM görüntüsü (10.00 KX büyütme).

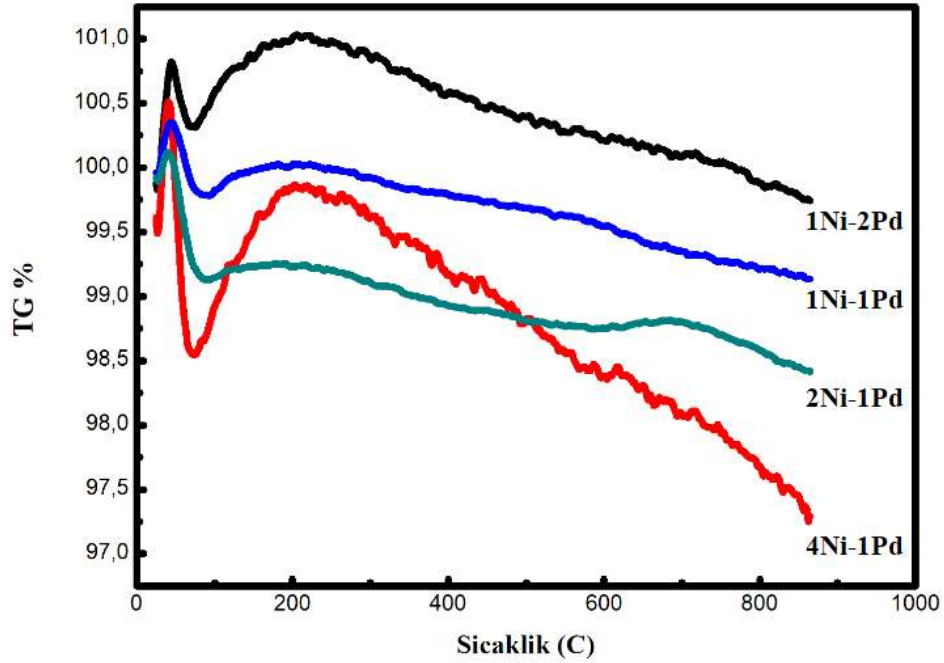
Görüntülere bakıldığında reaksiyon sonrasında Ni-Pd yüklü mikro kürelerde herhangi bir yapı değişimi veya karbon filamentlerini gösteren herhangi bir görüntü tespit edilememiştir. Katalizörlerin görüntüleri farklı bölgelerde de taranmış ancak kok oluşumunu gösteren herhangi bir bulguya rastlanamamıştır. Bu da reaksiyon sonrasında yapıda kok oluşumu olmadığını gösterir niteliktedir. Ancak kok oluşumu olmadığını

kanıtlamak için sırasıyla XRD, TGA ve Raman spektroskopisi analizleri de diğer mikro küre katalizörlere benzer şekilde yapılmıştır. Şekil 4.97’de sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen Ni-Pd yüklü mikro kürelerin reaksiyon sonrası XRD analizleri verilmektedir.



Şekil 4.97. Ni-Pd sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası XRD grafiği (a) 1-1 Ni-Pd (b) 1-2 Ni-Pd (c) 2-1 Ni-Pd (d) 4-1 Ni-Pd (*: SiC, +: Ni, x: Pd, °: PdO).

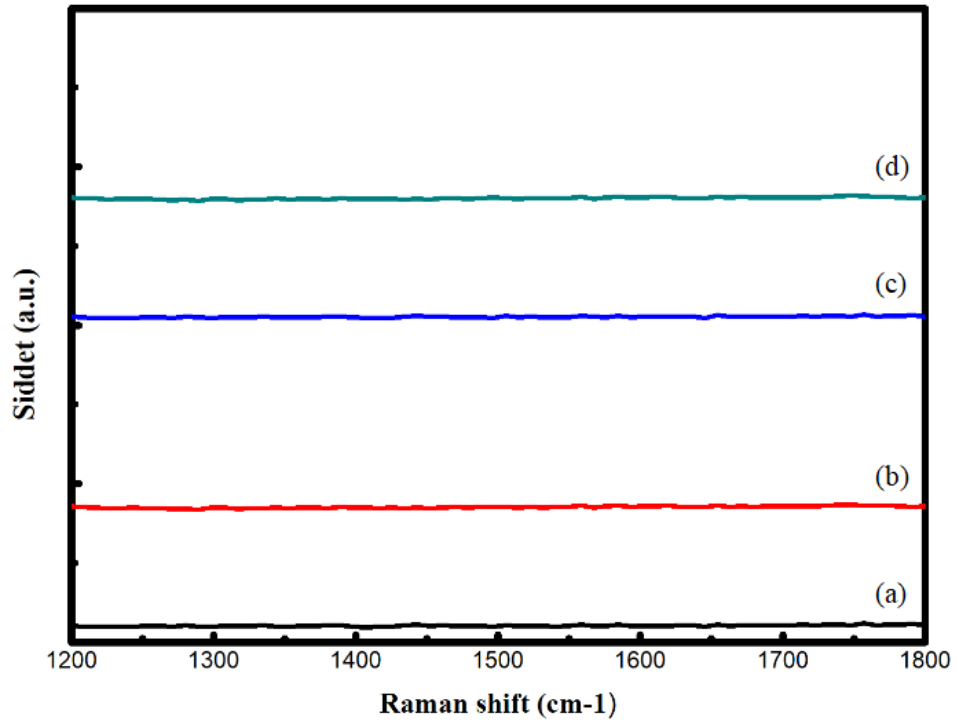
Şekil 4.97’de görülen 2θ : 22,4; 28,9; 31,8; 36,8; 44,6; 47,2; 48,8; 51,9; 57,2; 60,3; 65,4; 72,78 ve 76,4°’deki piklerin kübik SiC, 2θ : 44,6; 51,9 ve 76,4°’deki piklerin kübik Ni, 2θ : 33,6; 41,7°’deki piklerin kübik Pd ve 2θ : 54,4°’ye ait karakteristik pikin ise PdO fazına ait olduğu görülmektedir. Sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen Ni-Pd yüklü mikro küre katalizörlerin hiçbirinde grafit türü karbona ait karakteristik pike rastlanmamıştır. Şekil 4.98’de Ni-Pd yüklü mikro kürelerin TGA analiz sonuçları verilmektedir. TGA analizleri 10 °C/dk ısıtma hızında 25-900 °C sıcaklık aralığında kuru hava ortamında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.98. Ni-Pd sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası TGA analizi.

TGA analizinde, katalizörlerin ağırlığında diğerlerine benzer şekilde 25-100 °C arasında su kaybından kaynaklı bir azalma olduğu görülmektedir. 500-650 °C sıcaklıkta görülen ve katalizörde biriken kokun yanması sonucu meydana gelen kütle kayıpları sırasıyla 4Ni-1Pd, 2Ni-1Pd ve 1Ni-1Pd yüklü mikro kürelerde yaklaşık % 0,5 ve en iyi aktiviteyi veren 1Ni-2Pd yüklü mikro kürede ise % 0,25'tir. Katalizörlerde 3 saat boyunca aktivite ve stabilitelerinden anlaşılabileceği üzere analiz sonuçlarını da destekleyici şekilde kok oluşumlarının yok denebilecek kadar az olduğu görülmüştür. Ni-Pd yüklü mikro küre katalizörlerin de bu reaksiyon için oldukça aktif ve kok oluşumuna karşı da duyarlı oldukları tespit edilmiştir.

Sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle hazırlanan bimetallik Ni-Pd silika mikro kürelerin reaksiyon sonrası raman spektroskopisi analizleri Şekil 4.99' da verilmektedir.

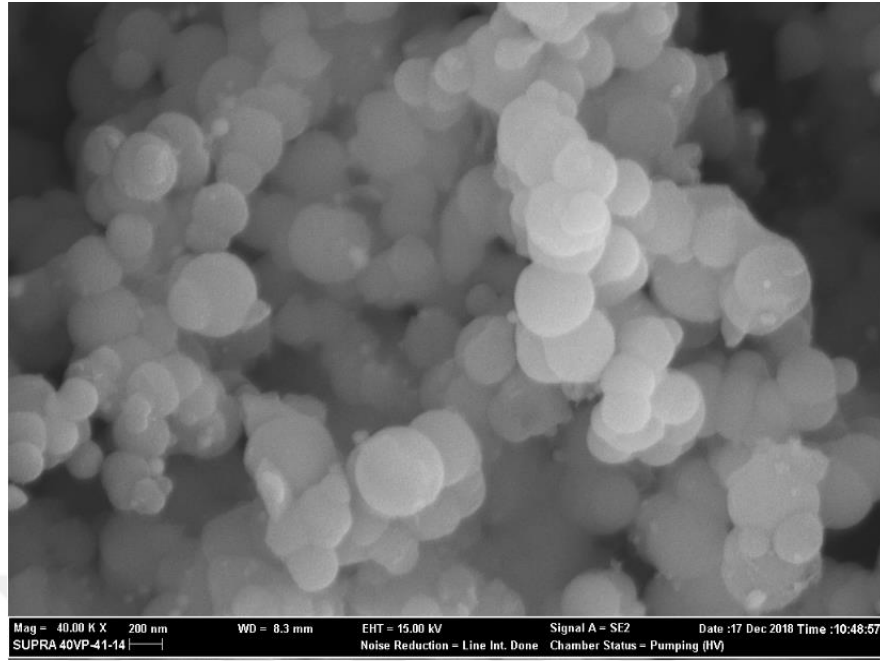


Şekil 4.99. Ni-Pd sol-jel mikroenkapsülasyon ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası Raman spektroskopisi analizi (a) 1-1 Ni-Pd (b) 1-2 Ni-Pd (c) 2-1 Ni-Pd (d) 4-1 Ni-Pd.

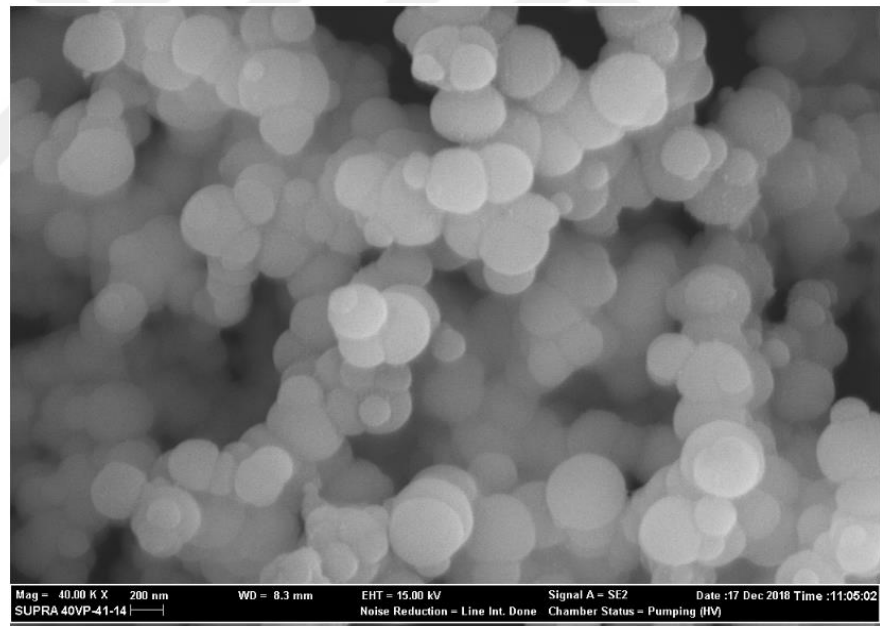
Monometalik Ni yüklü ve bimetalik Ni-Co yüklü mikro kürelere benzer şekilde Ni-Pd yüklü bimetalik mikro kürelerde $1200-1800\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında karbon oluşumunu gösteren herhangi bir pike rastlanmamıştır. Reaksiyon sonrası SEM, XRD ve TGA sonuçlarını destekleyici şekilde tüm yüklemeler için sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen bimetalik Ni-Pd yüklü silika mikro kürelerde de karbon oluşumu tespit edilmemiştir. Bu da aktivite ve stabilitelerden anlaşılacağı gibi reaksiyon sonrasında katalizör yapısında kok oluşmadığını ve Ni-Pd sinerjik etkisinin kok oluşumuna karşı yapıyı koruduğunu ayrıca Pd metalinin oldukça aktif olduğunu göstermiştir.

Benzer şekilde sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Pd yüklü mikro kürelerin reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçları sırasıyla aşağıda verilmektedir.

Sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemiyle sentezlenen en iyi ve en kötü aktivitelere göre 1Ni-2Pd ve 4Ni-1Pd mikro kürelerin reaksiyon sonrası SEM görüntüleri Şekil 4.100 a ve Şekil 4.100 b’de görülmektedir.



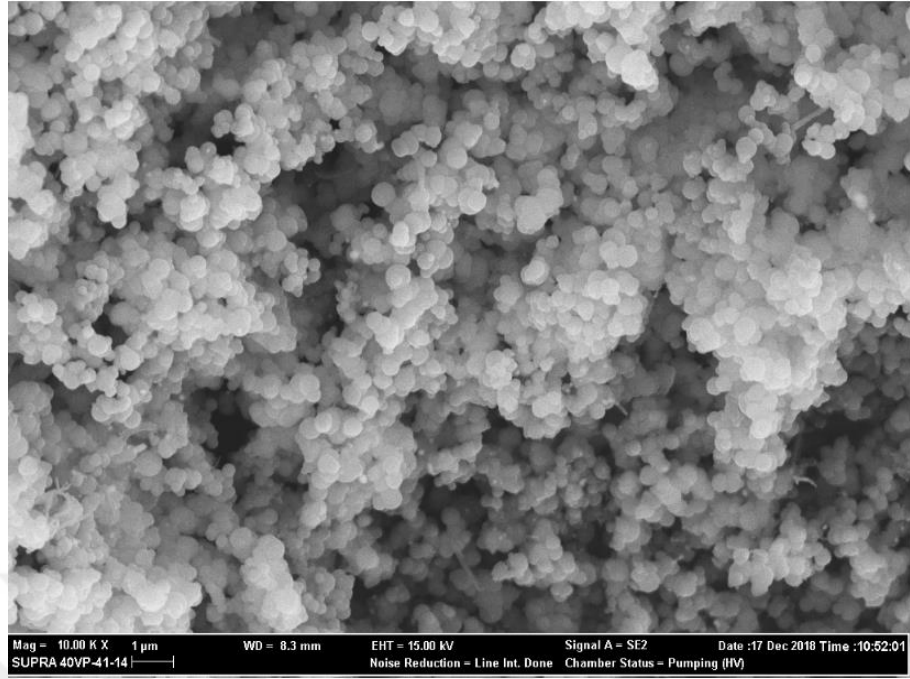
(a)



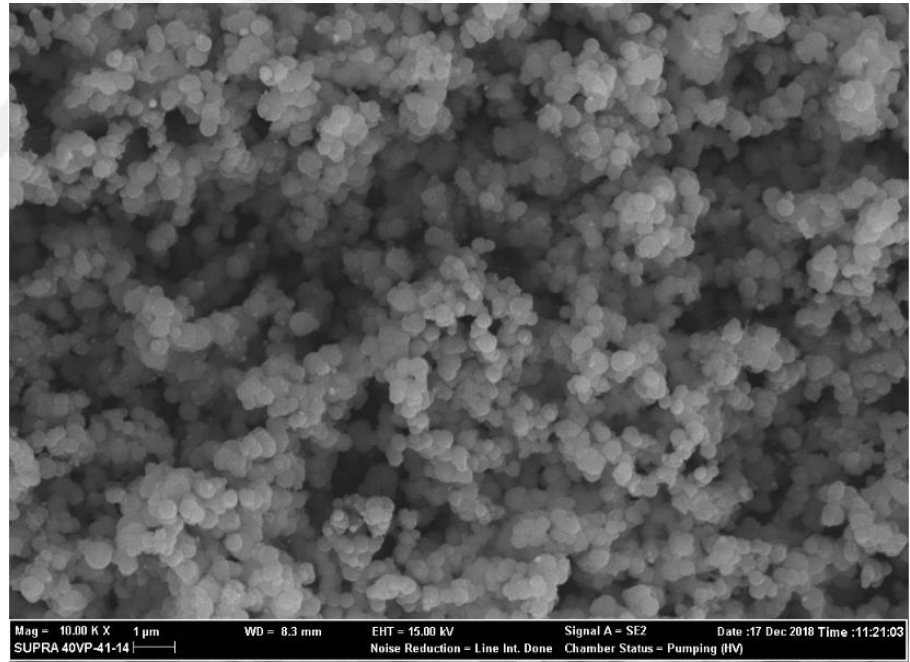
(b)

Şekil 4.100. (a) 1Ni-2Pd (b) 4Ni-1Pd sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme ile hazırlanan katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme).

Aynı şekilde kok oluşumunun olup olmadığının daha iyi tespiti için aynı katalizörlere 10.00 KX büyütmede de SEM görüntüleri çekilmiştir (Şekil 4.101 a ve Şekil 4.101 b).



(a)



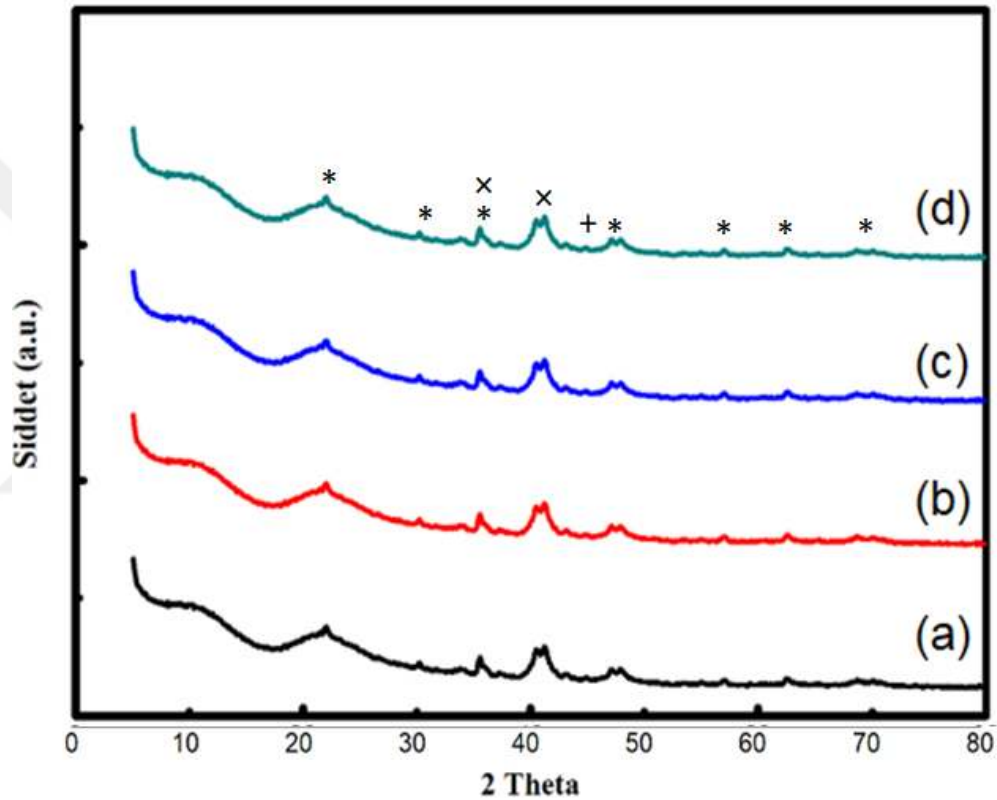
(b)

Şekil 4.101. (a) 1Ni-2Pd (b) 4Ni-1Pd sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme ile hazırlanan katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM görüntüsü (10.00 KX büyütme).

Görüntülerden sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen mikro kürelere benzer şekilde yapının bozulduğuna veya kok oluşumuna dair herhangi bir

görüntüye rastlanmamıştır. Mikro kürelerin farklı bölgelerine de bakılmış ancak karbon filamentlerini gösteren görüntü bulunamamıştır. Bu da aktivitelerin yüksek olduğunu kanıtlayıcı şekilde kok oluşumu olmadığını göstermektedir. Ancak bu durumu kanıtlamak üzere diğer mikro kürelere benzer şekilde XRD, TGA ve Raman spektroskopisi analizleri de gerçekleştirilmiştir.

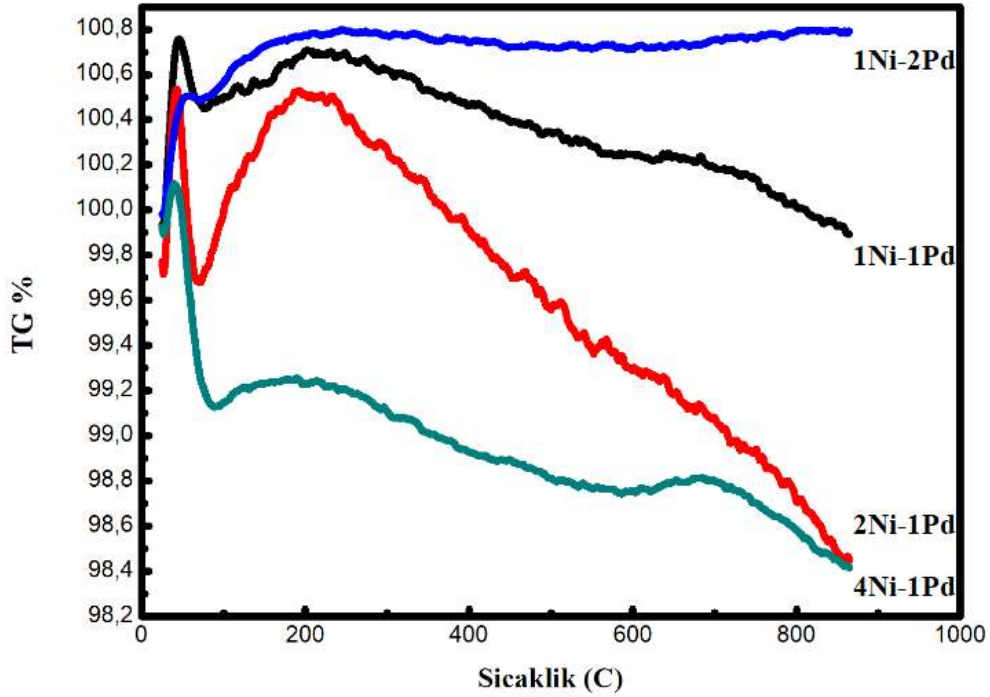
Şekil 4.102’de sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemleriyle sentezlenen mikro kürelerin XRD analiz sonuçları verilmektedir.



Şekil 4.102. Ni-Pd sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası XRD grafiği (a) 1-1 Ni-Pd (b) 1-2 Ni-Pd (c) 2-1 Ni-Pd (d) 4-1 Ni-Pd (*: SiC, +: Ni, x: Pd).

Şekil 4.102’de görülen 2θ : 22,4; 31,8; 36,8; 44,6; 47,2; 57,2; 60,3; 72,78 ve 76,4°’deki piklerin kübik SiC, 2θ : 44,6; 51,9 ve 76,4°’deki piklerin kübik Ni ve 2θ : 33,6; 41,7°’deki piklerin ise kübik Pd fazına ait olduğu görülmektedir. Sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Pd yüklü mikro küre katalizörlerin hiçbirinde grafit türü karbona ait karakteristik pike rastlanmamıştır. Sol-

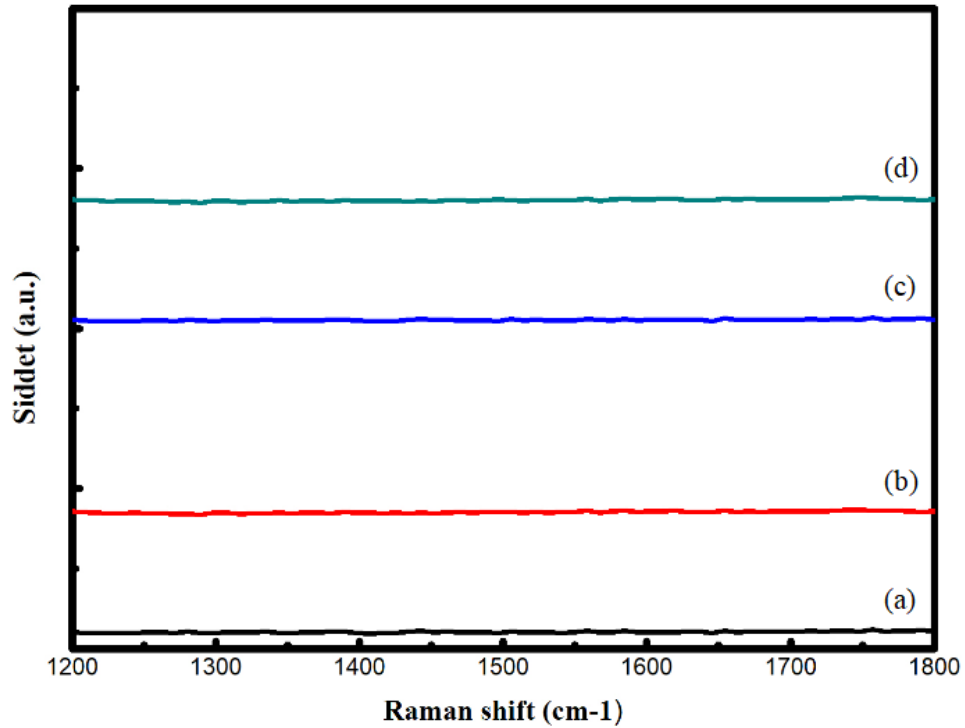
jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Pd yüklü mikro kürelerin TGA analiz sonuçları Şekil 4.103'te verilmektedir.



Şekil 4.103. Ni-Pd sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası TGA analizi.

TGA analizlerinde 25-100°C arası olan kütle kayıpları, yapıdaki suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 550-600°C civarında başlayan ve 900°C' a kadar devam eden kütle kayıplarının reaksiyon sırasında katalizör yüzeyinde biriken karbondan kaynaklandığı bilinmektedir. Sırasıyla kütle kayıpları 4Ni-1Pd yüklü mikro küre için % 0,4, 2Ni-1Pd yüklü mikro küre için % 0,5 ve 1Ni-1Pd yüklü mikro küre için ise % 0,3'tür. En iyi aktiviteyi ve stabiliteyi veren 1Ni-2Pd yüklü mikro kürenin TGA analizleri sonucunda kütle kaybı görülmemiştir. Bu da Ni-Pd yüklü mikro küre katalizörlerin bu reaksiyon için oldukça aktif ve koka karşı dayanıklı olduklarını göstermektedir.

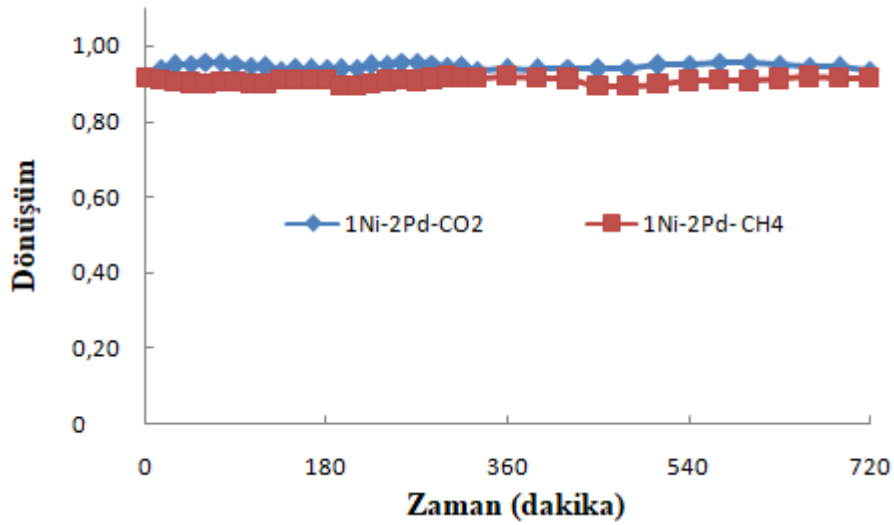
Şekil 4.104' te reaksiyon sonrası sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemiyle sentezlenen mikro kürelerin Raman spektroskopisi analiz sonuçları görülmektedir.



Şekil 4.104. Ni-Pd sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası Raman spektroskopisi analizi (a) 1-1 Ni-Pd (b) 1-2 Ni-Pd (c) 2-1 Ni-Pd (d) 4-1 Ni-Pd.

Şekilde görüldüğü üzere SEM, XRD ve TGA analiz sonuçlarını kanıtlayıcı şekilde sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Pd yüklü bimetalik mikro kürelerde de 1200-1800 cm^{-1} dalga boylarında karbon oluşumunu gösteren herhangi bir pike rastlanmamıştır. Katalizörlerin aktivitelerinden de anlaşılacağı üzere karakterizasyon sonuçlarından da aktivite kaybını sağlayacak karbon oluşumunu gösteren herhangi bir bulguya rastlanmamıştır. Bu da metal yüklü mikro kürelerin kok oluşumunda ne kadar dirençli olduklarını kanıtlamaktadır.

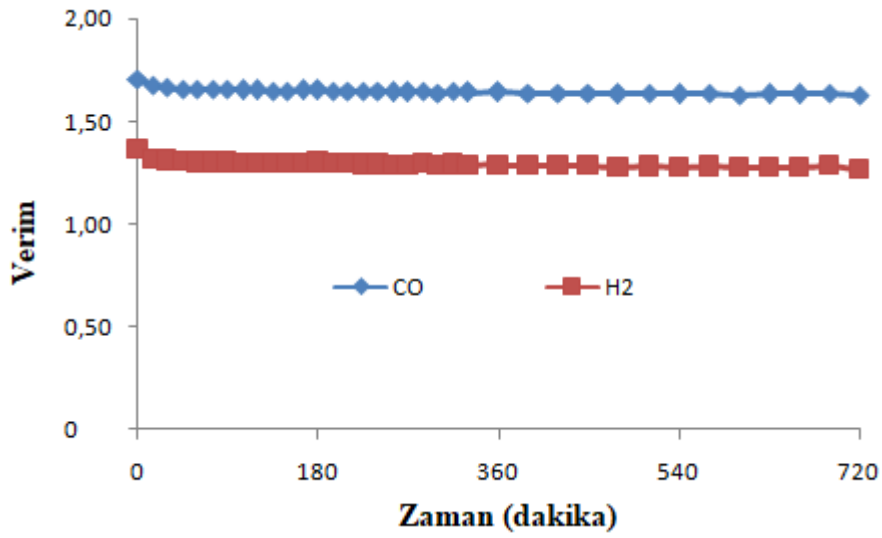
Ni-Pd yüklü bimetalik silika mikro kürelerde 3 saat boyunca reaksiyonda tüm yüklemeler ve sentez metodları yüksek aktivite ve karbon oluşumuna karşı iyi direnç göstermiştir. İçlerinde en iyi aktivite ve stabilite gösteren katalizörün sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme yöntemiyle sentezlenen 1Ni-2Pd yüklü bimetalik silika mikro küre olduğu tespit edilerek uzun ömürlülük aktivite deneyi 12 saat (720 dk.) süreyle bu katalizör için gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.105'te 12 saat sonunda CH_4 ve CO_2 dönüşümleri görülmektedir.



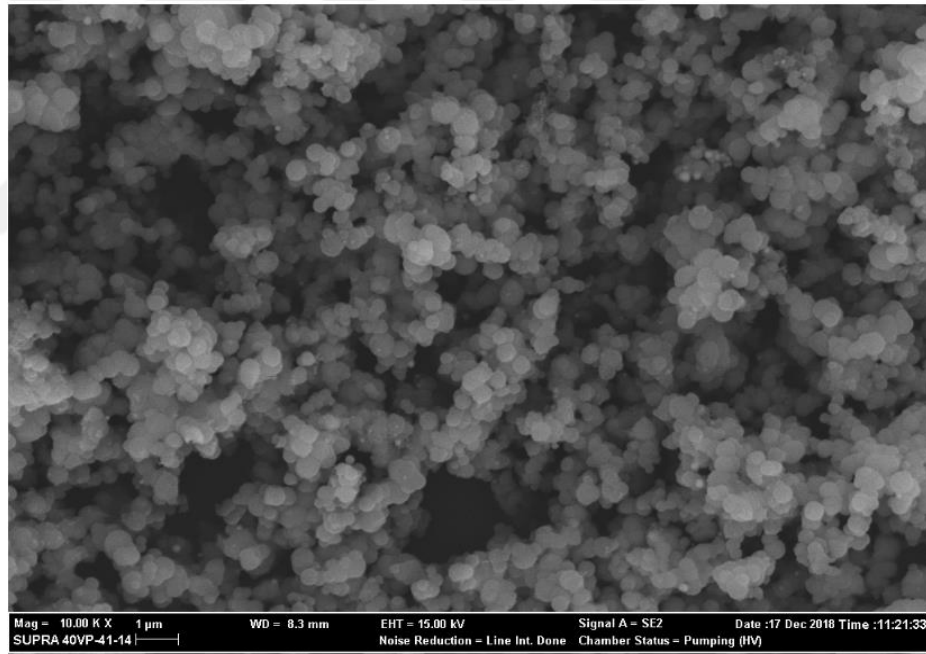
Şekil 4.105. 1Ni-2Pd (sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme) yüklü bimetalik mikro küre katalizörün uzun ömürlülük aktivite deney sonucu (Reaksiyon koşulları: T: 750°C, 0,1 g katalizör, CH₄/CO₂/N₂: 1/1/1).

Şekilde görüldüğü üzere 12 saat süresince katalizörün aktivitesinde önemli bir değişim olmamış ve katalizör stabilitesini korumuştur. Metan dönüşümünde 12 saat sonunda önemli bir düşüş olmamış ve aktivite başlangıçtakine benzer şekilde 0,88 olarak bulunmuştur. Bu da katalizörün bu reaksiyon için oldukça aktif ve korunaklı olduğunu herhangi bir kok oluşumu olmadığını göstermektedir. Bunun kanıtı için katalizörün 12 saat sonundaki SEM görüntüsü alınmıştır (Şekil 4.107).

Şekil 4.106' da ise CO ve H₂' nin 12 saat sonundaki verim değerleri görülmektedir. Şekilde de görüldüğü üzere 750°C reaksiyon sıcaklığında 12 saat boyunca H₂ veriminin stabil olduğu gözlenmiştir. H₂/CO oranı 12 saatin sonunda 0,92 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.106. 1Ni-2Pd yüklü bimetallik mikro küre katalizör için CO ve H₂ verim değerleri.



Şekil 4.107. 1Ni-2Pd sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme ile hazırlanan katalizörün uzun ömürlülük testi sonrası SEM görüntüsü (10.00 KX büyütme).

12 saat reaksiyon sonucunda 1Ni-2Pd sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile sentezlenen mikro küre katalizörde kok oluşumunu gösteren herhangi bir bulguya rastlanmamıştır. 12 saat boyunca aktivite kaybının görülmemesi kok oluşmadığını doğrular niteliktedir. SEM görüntüsü sonucunda yüksek aktivite ve stabiliteye kanıt

olarak herhangi bir kok oluşumu veya yapı değişimi tespit edilmemiştir. Bu da Ni-Pd yüklü bimetalik silika mikro kürelerin bu reaksiyon için oldukça aktif olduğunu ve stabilitelelerini koruduklarını göstermektedir.

Ni-Co ve Ni-Fe yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerden farklı şekilde Ni-Pd yüklü bimetalik mikro kürelerde emdirme yöntemiyle yapının duvar kısmına yüklenen Pd metalinin Co ve Fe'ye kıyasla oldukça aktif olduğu görülmektedir. Ni-Co ve Ni-Fe yüklü mikro kürelerde yapıya yüklenen Co ve Fe miktarına bağlı olarak sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin aktiviteleri daha yüksekken, Ni-Pd yüklü mikro kürelerde sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin aktiviteleri daha yüksek bulunmuştur. Co metali anti-kok özelliğinden dolayı yüzey karbonunu CO ve/ veya CO₂'ye dönüştürerek kok oluşumunu azaltırken (Xin, J., vd., 2018), belli bir orana kadar Fe metali de katalizör- oksijen hareketliliğini artırarak karbonun oksidasyonunu sağlamıştır (Theofanidis, S., vd., 2016). Soy metal Pd ise, C-H bağı parçalayarak karbon birikimini azaltmıştır (Mosayebi, A., vd., 2017). Bu da Pd metalinin soy olmayan metallere (Ni, Co ve Fe) kıyasla bu reaksiyon için ne kadar aktif olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda metal yükleme yöntemiyle birlikte metal yükleme oranlarının da oldukça önemli olduğu görülmüştür. Ni-Co, Ni-Fe ve Ni-Pd yüklü bimetalik mikro küre katalizörler kıyaslandığında Ni-Pd yüklü mikro kürelerin daha aktif oldukları tespit edilmiştir. Hem aktivite hem stabilite hem de H₂/CO oranları kıyaslandığında bu mikro küre katalizörlerin daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Ni-Co yüklü bimetalik mikro kürelerin de benzer şekilde yüksek aktivite gösterdikleri ve stabilitelelerini korudukları gözlenmiştir. Ancak Co metalinin mikro kürenin duvar kısmına yüklendiğinde aktivitelerin biraz daha düştüğü görülmüştür. Ni-Pd yüklü mikro kürelere benzer şekilde kok oluşumuna karşı oldukça dirençli oldukları tespit edilmiştir. Ni-Fe yüklü mikro kürelerin ise aktivite verdikleri ancak stabilitelelerini çok fazla koruyamadıkları ve Fe/Ni yükleme oranının artmasıyla da kok oluşumuna karşı dirençlerinin ve buna bağlı olarak aktivitelerinin önemli ölçüde azaldığı gözlenmiştir. Literatürdeki benzer metal yüklü çalışmalarla kıyaslandığında tüm mikro küreler için metallerin oldukça iyi sinerjik etki verdikleri ve mikro kürenin yapısı gereği aktivitelerin de oldukça arttığı görülmüştür. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda monometalik Ni yüklü silika mikro kürelerin

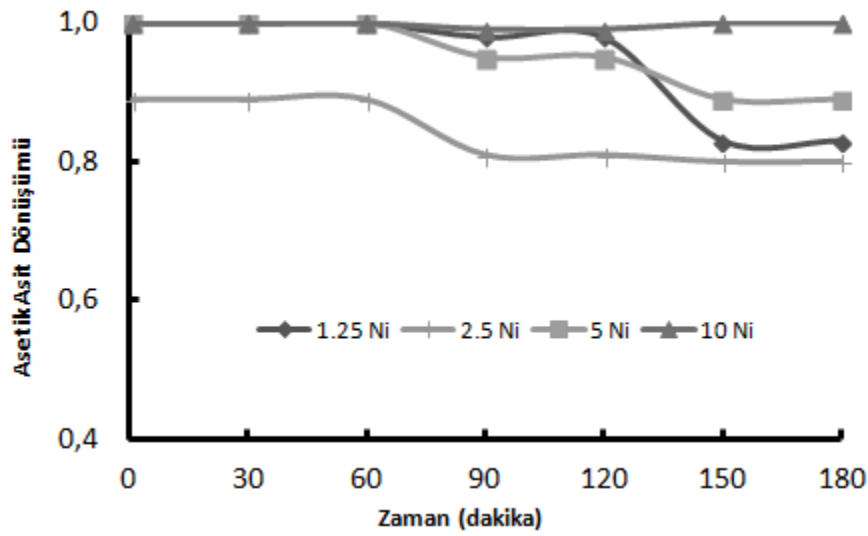
yanı sıra bimetalik Ni-Co, Ni-Fe ve Ni-Pd yüklü bimetalik silika mikro kürelerin de oldukça aktif, kok oluşumuna karşı dirençli ve stabil oldukları gözlenmiştir.

Bimetalik mikro kürelerle ilgili çalışmaların literatürde az sayıda olduğu bilinmektedir. Yapılan az sayıdaki çalışma ile sonuçlar kıyaslandığında, Ni-Co yüklü mikro küre katalizörler için sonuçların başarılı olduğu görülmüştür. Örneğin Gao vd. (2017) tarafından yapılan benzer bir çalışmada CH_4 dönüşümünün % 82 olduğu ve aynı şekilde katalizör yapısına Co yüklenmesi ile kok oluşumunun engellendiği görülmüştür. Co-Ni yüklü SBA-15 destekli bir başka çalışmada yapıya Mg, La ve Sc eklenmesi ile metan dönüşümünün % 92 ve H_2/CO oranının ise 0,9 olduğu ve katalizörün 50 saat boyunca aktivitesini koruduğu gözlenmiştir (Al-Fatesh, vd., 2017). CeO_2 destekli Co-Ni yüklü bir başka çalışmada (Ay vd., 2015), metan dönüşümünün % 60 ve H_2/CO oranının ise 0,8 olduğu tespit edilmiştir. Görüldüğü üzere Ni-Co yüklü mikro küreler literatürde benzer çalışmalara kıyasla başarılı sonuçlar vermiştir. Ni-Fe yüklü mikro küreler için ise benzer bimetalik katalizörlere bakıldığında, örneğin Tsoukalou vd. (2016) tarafından yapılan çalışmada % 60 CH_4 dönüşümü ve 0,5 H_2/CO oranı Ni-Fe/ La_2O_3 destekli katalizör için bulunmuştur. Yine Ray vd. (2017) tarafından yapılan Al_2O_3 destekli Ni-Fe yüklü katalizörde % 13 CH_4 ve 0,3 H_2/CO oranı tespit edilmiştir. Literatür çalışmalarına kıyasla Ni-Fe yüklü bimetalik mikro kürelerin başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür. Ni-Pd yüklü katalizörlerle yapılan benzer çalışmalara bakıldığında ise, örneğin Oemar vd. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada Pd-Ni/ Y_2O_3 katalizörü ile % 70 CH_4 dönüşümü tespit edilmiş ve katalizörün aktivitesini 800 dk boyunca koruduğu görülmüştür. Ni-Pd yüklü mikro küreler ile literatürde farklı reaksiyonlarda çalışıldığı ve bu çalışmaların sonuçlarıyla benzer şekilde aktivitelerin yüksek olduğu ve stabilitelerin de korundukları tespit edilmiştir (Mosayebi, A., vd., 2017; Yue, L., vd., 2018; Nabgan, vd., 2017).

4.3. Asetik Asit Buharlı Reformlanma Reaksiyonu Aktivite Sonuçları

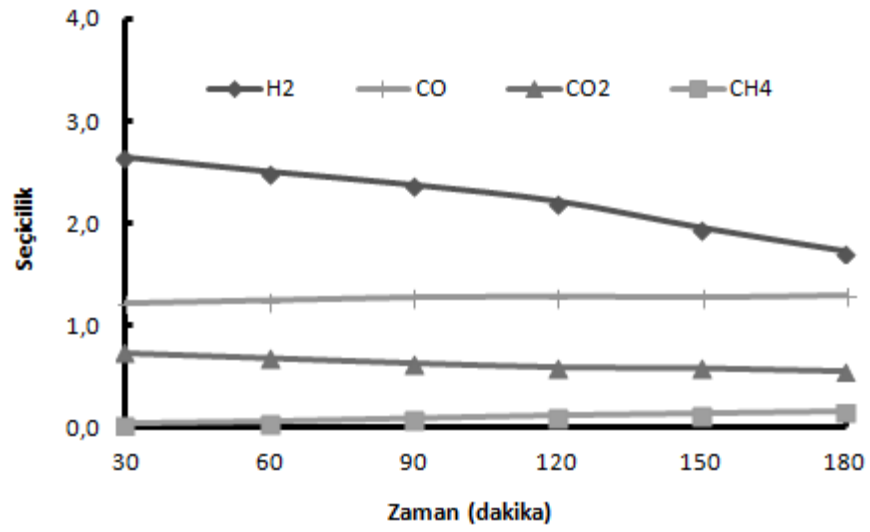
Çalışma kapsamında hazırlanan Ni yüklü monometalik silika mikro küre katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonunun yanı sıra asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonunda da aktiviteleri araştırılmıştır. Asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonu deneyleri 3 saatlik reaksiyon süresince dolgu kolon reaktör sisteminde 750°C reaksiyon sıcaklığında yürütülmüştür. Aktivite deneylerinden önce katalizörler H_2 gazı ile indirgenmişlerdir. Çalışmada farklı Ni yükleme oranlarında (%)

1,25, % 2,5, % 5 ve % 10 Ni) hazırlanan katalizörlerin katalitik aktivite deneyleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin katalitik aktivite deneyleri sonucunda belirlenen asetik asit dönüşümü, ürün seçicilikleri ve ürün mol yüzdeleri sırasıyla Şekil 4.108, Şekil 4.109 ve Şekil 4.110’da verilmiştir.

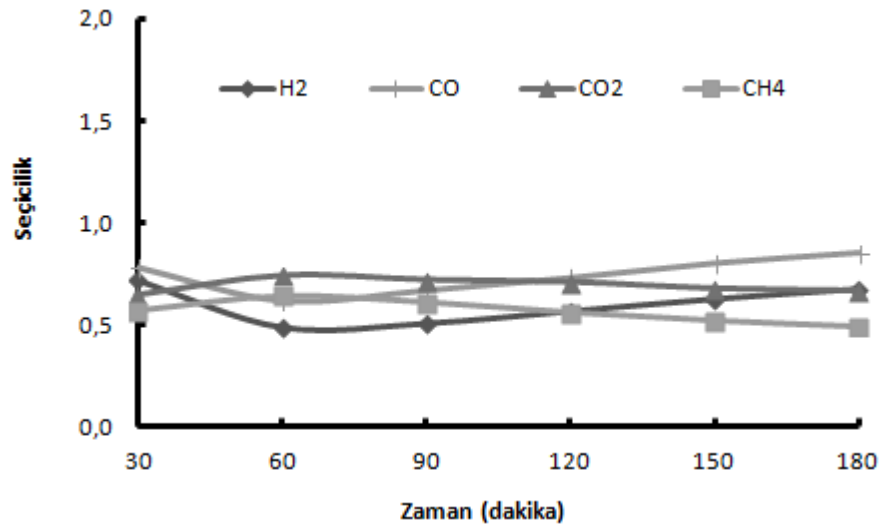


Şekil 4.108. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu sonrası AA dönüşümü (T: 750°C, besleme oranı, AA/H₂O: 1/2,5, toplam hacimsel akış hızı: 82,5 ml/dk, katalizör miktarı: 0,1 g).

Şekil 4.108’ de katalizörlerin katalitik aktivite sonuçları görülmektedir. % 10 Ni yükleme oranında sentezlenen mikro küre katalizörde asetik asit dönüşümünde önemli ölçüde değişim olmamıştır ve 3 saat sonunda asetik asit dönüşümünün % 100 olduğu görülmüştür. 60. dakikadan itibaren % 5, 2,5 ve 1,25 Ni yüklü katalizörler için AA dönüşümünde azalma olduğu tespit edilmiştir. En az AA dönüşümünün ve en fazla aktivite kaybının % 2,5 Ni yüklü katalizörde olduğu görülmüştür. 3 saat sonunda % 5 Ni yükleme oranında sentezlenen mikro küre katalizörde % 89 AA dönüşümüne ulaşılmıştır. 1.25 Ni ve 2.5 Ni yükleme oranlarındaki katalizörlerde 3 saat sonunda AA dönüşümünün yaklaşık % 82 olduğu ve dönüşümlerde başlangıca göre azalmalar olduğu tespit edilmiştir. Ni yükleme oranı arttıkça AA dönüşümü, hidrojen verimi ve hidrojen mol yüzdesinde artış olduğu gözlenmiştir.

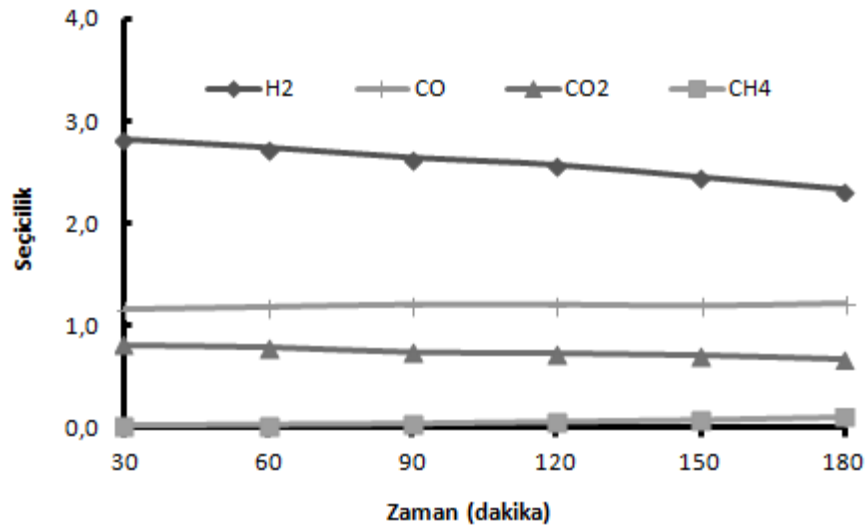


(a)

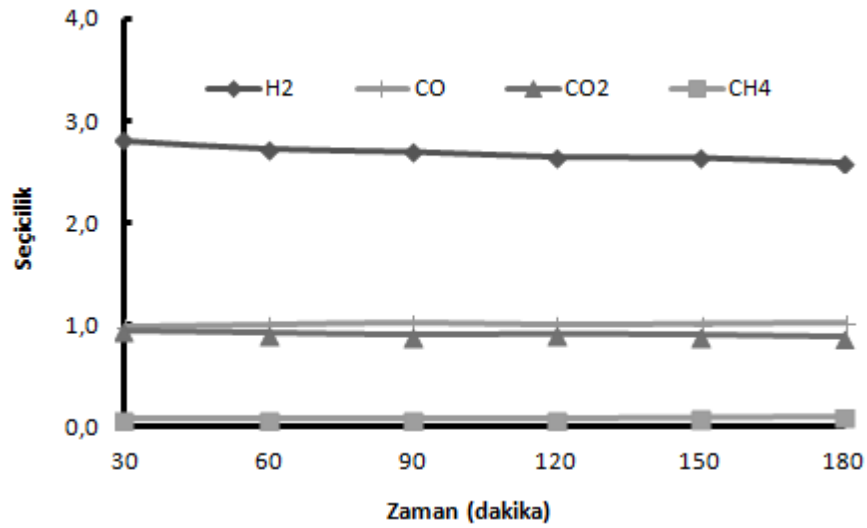


(b)

Şekil 4.109. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu sonrası ürün seçicilikleri (a) 1.25 Ni (b) 2.5 Ni (c) 5 Ni (d) 10 Ni (T: 750°C, besleme oranı, AA/H₂O: 1/2.5, toplam hacimsel akış hızı: 82.5 ml/dk, katalizör miktarı: 0,1 g).



(c)



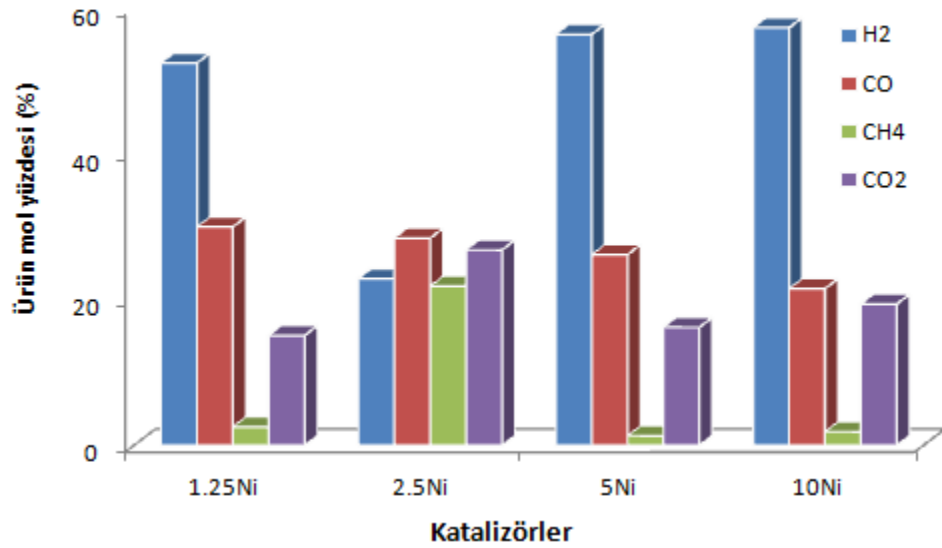
(d)

Şekil 4.109. (Devam) Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu sonrası ürün seçicilikleri (a) 1.25 Ni (b) 2.5 Ni (c) 5 Ni (d) 10 Ni (T: 750°C, besleme oranı, AA/H₂O: 1/2.5, toplam hacimsel akış hızı: 82.5ml/dk, katalizör miktarı: 0,1 g).

Reaksiyon sonucunda gaz fazında oluşan ürünler H₂, CO ve CO₂' dir. CH₄ küçük miktarlarda oluşmaktadır. Şekil 4.109' da H₂, CO, CO₂ ve CH₄ ürünlerinin 3 saat sonundaki seçicilik değerleri verilmiştir. En yüksek H₂ seçiciliğine (2,69) % 10 Ni yüklü katalizör ile ulaşılmıştır. Bu ürünler çoğunlukla buharlı reformlanma, su gazı,

dekarboksilasyon ve bozunma reaksiyonlarıyla oluşmaktadır. Metan asetik asitin bozunma reaksiyonuyla oluşup daha sonra da H_2 ve CO_x formuna buharlı reformlanması sonucunda dönüşmektedir. CO seçicilindeki değişimde ters su gazı reaksiyonunun etkisi büyük ölçüde bulunmaktadır. $750^\circ C$ reaksiyon sıcaklığında karbon oksitlerinin ve hidrojenin seçiciliklerinin yüksek olması büyük olasılıkla reformlanma ana reaksiyonu ve buna bağlı olarak metanın buharlı reformlanma yan reaksiyonu oluşumundan kaynaklanmaktadır. Katalizör deaktivasyonu sebebiyle hem AA dönüşümü hem de ürün seçicilikleri zamana bağlı olarak azalmaktadır.

Şekil 4.110' da ürünlerin mol yüzdeleri Ni yükleme oranındaki artışa bağlı olarak gösterilmektedir. Ni yükleme oranı arttıkça H_2 ve CO_2 mol yüzdelerinde artış, CO ve CH_4 mol yüzdelerinde azalış görülmektedir. En yüksek H_2 mol yüzdesine (% 57,3) % 10 Ni yüklü katalizör ile ulaşılmıştır.



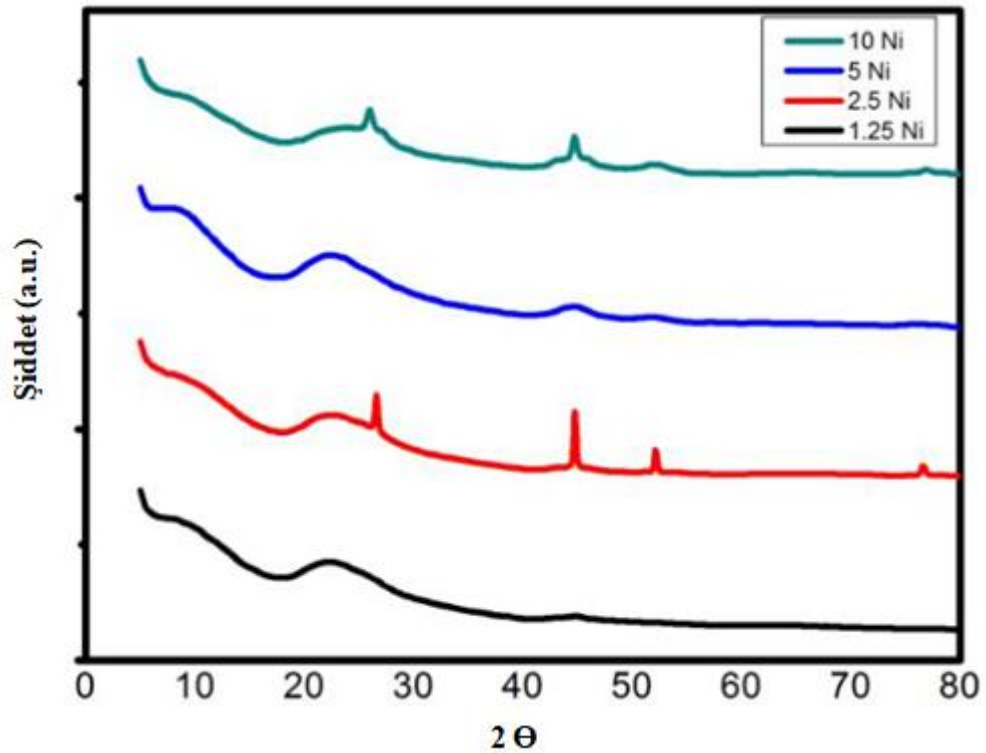
Şekil 4.110. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu sonrası ürün mol yüzdeleri (T: $750^\circ C$, besleme oranı, AA/ H_2O : 1/2.5, toplam hacimsel akış hızı: 82.5 ml/dk, katalizör miktarı: 0,1 g, t: 180 dk.).

Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda kok oluşumu aktivasyonu düşüren önemli bir problemdir. Genellikle kok CH_4 ve CO ürünlerinin oluşumuna bağlı olarak Boudourd reaksiyonu, asetik asit bozunması ve metan bozunması reaksiyonlarıyla oluşmaktadır. Metan da büyük çoğunlukla bozunma ve karbon

oksitleriyle hidrojenin reaksiyona girip metanlaşmasından oluşmaktadır. Literatür incelendiğinde yapılan çalışmaya benzer şekilde Ni yükleme oranı arttıkça katalizör aktivitesinin ve H_2 seçiciliğinin arttığı gözlenmiştir (Li, Z., vd., 2012). Ancak katalizör deaktivasyonunun önüne geçilememiştir. Katalizör deaktivasyonuna bağlı olarak metan üretiminin de azaldığı görülmektedir.

4.3.1. 1.25, 2.5, 5 ve Ni yüklü monometalik silika mikro küre katalizörlerin asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu sonrası karakterizasyon çalışmaları

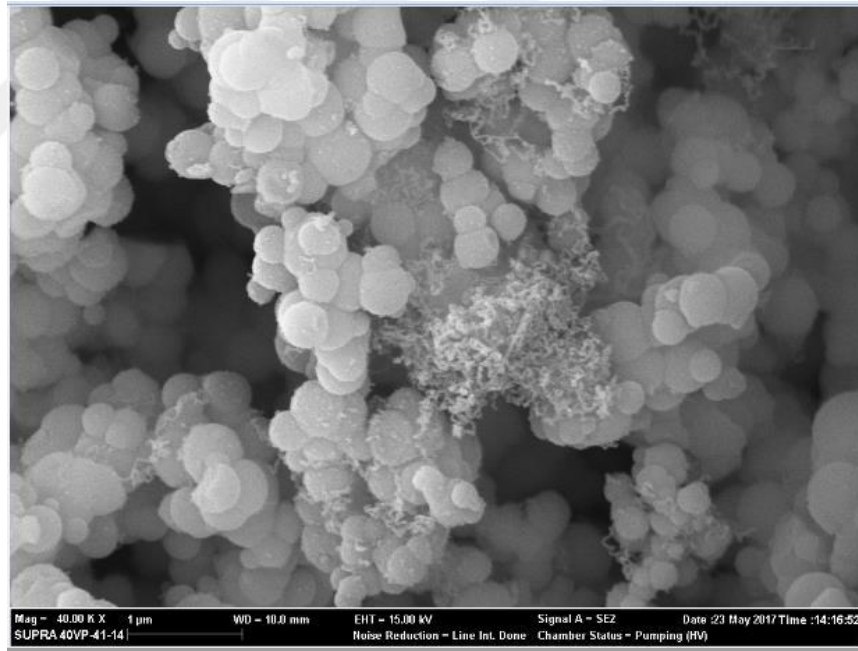
Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu sırasında birçok yan reaksiyon meydana gelmektedir. Bu yan reaksiyonlar sonucunda oluşan karbon, katalizörün aktivite kaybına neden olabilmektedir. Çalışma kapsamında farklı Ni yükleme oranlarında sentezlenen katalizörlerde Ni miktarının aktiviteye etkisinin yanı sıra karbon oluşumuna etkisinin de belirlenebilmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu sonucunda 3 saat sonunda katalizörlerin XRD analiz sonuçları Şekil 4.111’de verilmektedir.



Şekil 4.111. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu sonunda katalizörlerin XRD grafiği.

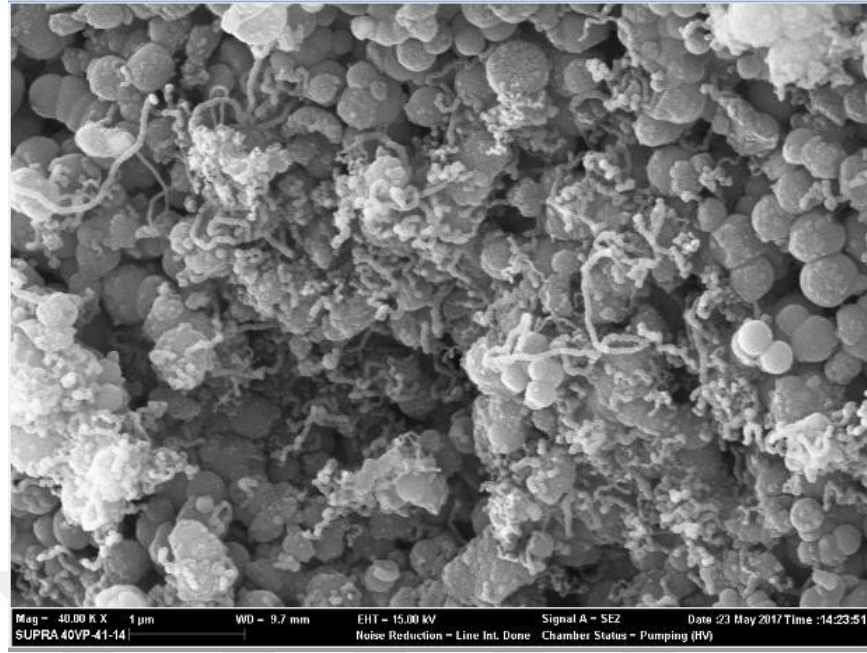
Şekilde görüldüğü üzere 2.5 Ni ve 10 Ni yüklü katalizörlerde $2\theta: 26^\circ$ de grafit türü karbon pikine rastlanmıştır. Diğer görülen pikler elementel nikel aittir. 1.25 Ni ve 5 Ni katalizörlerinde reaksiyon sonrasında herhangi bir pike rastlanmamıştır. XRD analizleri sonucunda NiO, SiC veya NiC piklerine ait herhangi bir bulguya rastlanmamıştır. Karbon oluşumunun asetik asit ve metan bozunmasıyla Boudourd reaksiyonlarından kaynaklandığı görülmektedir. Bu durum katalizörün ömrünü kısaltmaktadır. Ancak literatürde yapılmış olan diğer çalışmalara bakıldığında sentezlemiş olduğumuz katalizörlerin bu reaksiyon için yüksek aktivite verdikleri gözlenmiştir. % 10 Ni yüklü katalizör 3 saat sonunda aktivitesini korumaktadır.

3 saat reaksiyon sonucunda katalizörlerin SEM görüntüleri Şekil 4.112'de görülmektedir. Resimlerde görüldüğü üzere reaksiyon sonrasında mikro kürelerin etrafında karbon oluşumunun oldukça fazla olduğu saptanmıştır. Ni yükleme oranı arttıkça karbon oluşan bölgelerin de arttığı SEM görüntülerinden görülmektedir.

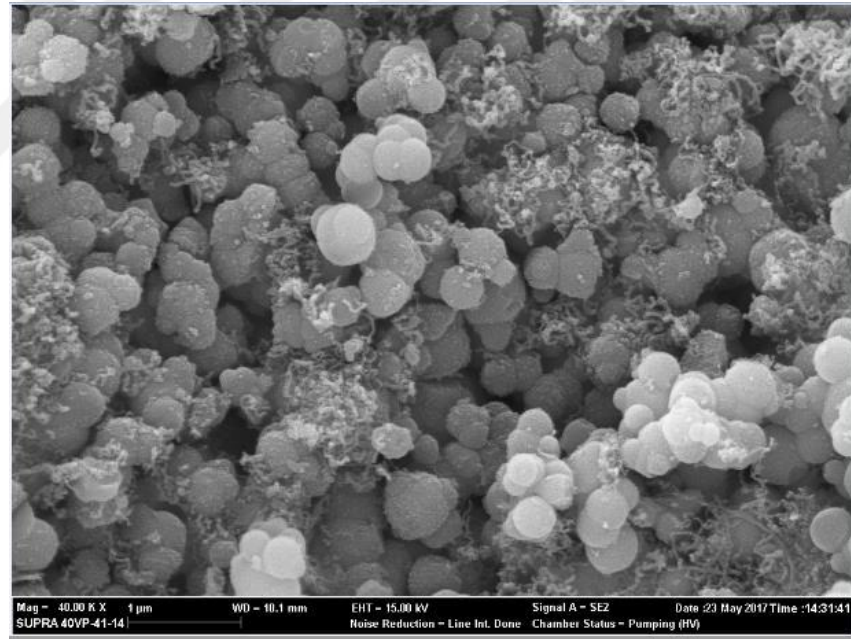


(a)

Şekil 4.112. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu sonunda katalizörlerin SEM görüntüsü (a) 1.25 Ni (b) 2.5 Ni (c) 5 Ni (d) 10 Ni (40.00 KX büyütme).

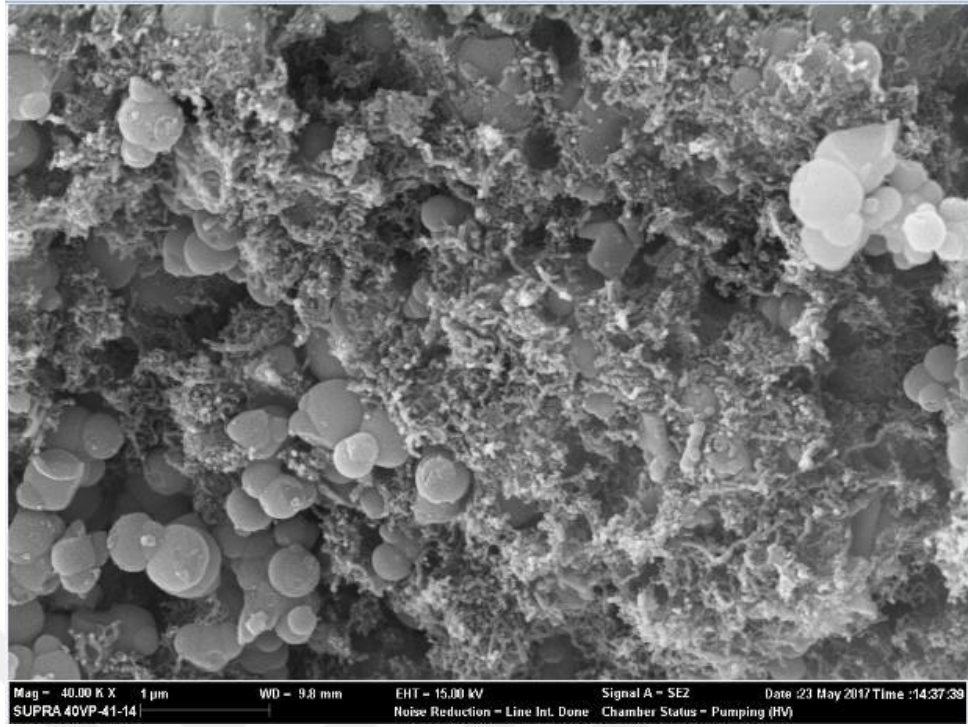


(b)



(c)

Şekil 112. (Devam) Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu sonunda katalizörlerin SEM görüntüsü (a) 1.25 Ni (b) 2.5 Ni (c) 5 Ni (d) 10 Ni (40.00 KX büyütme).

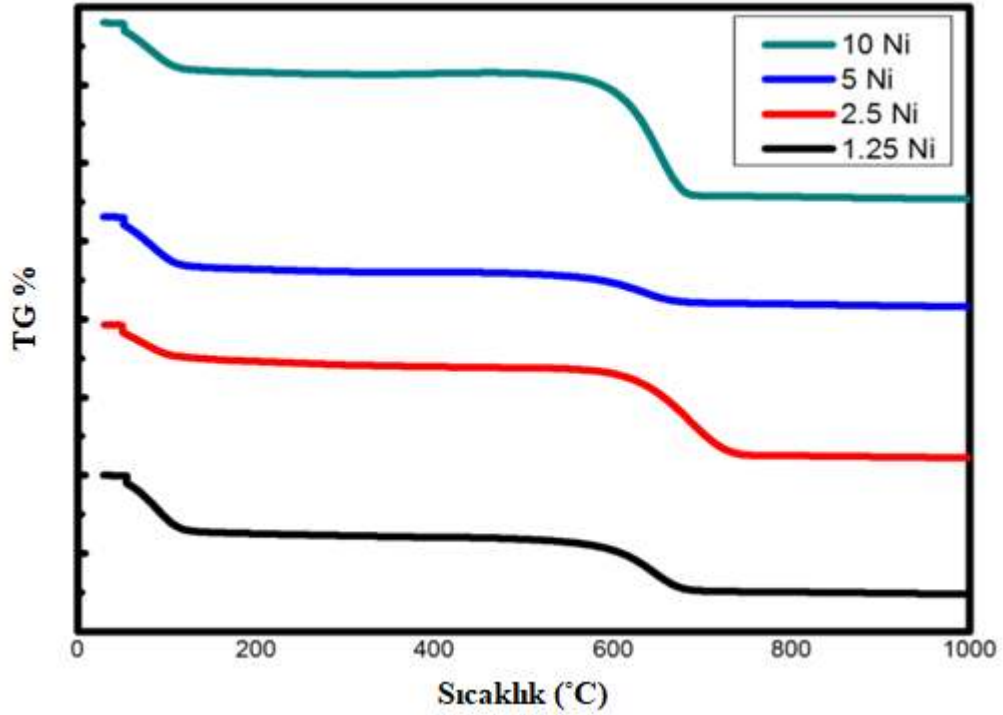


(d)

Şekil 112. (Devam) Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu sonunda katalizörlerin SEM görüntüsü (a) 1.25 Ni (b) 2.5 Ni (c) 5 Ni (d) 10 Ni (4.00 KX büyütme).

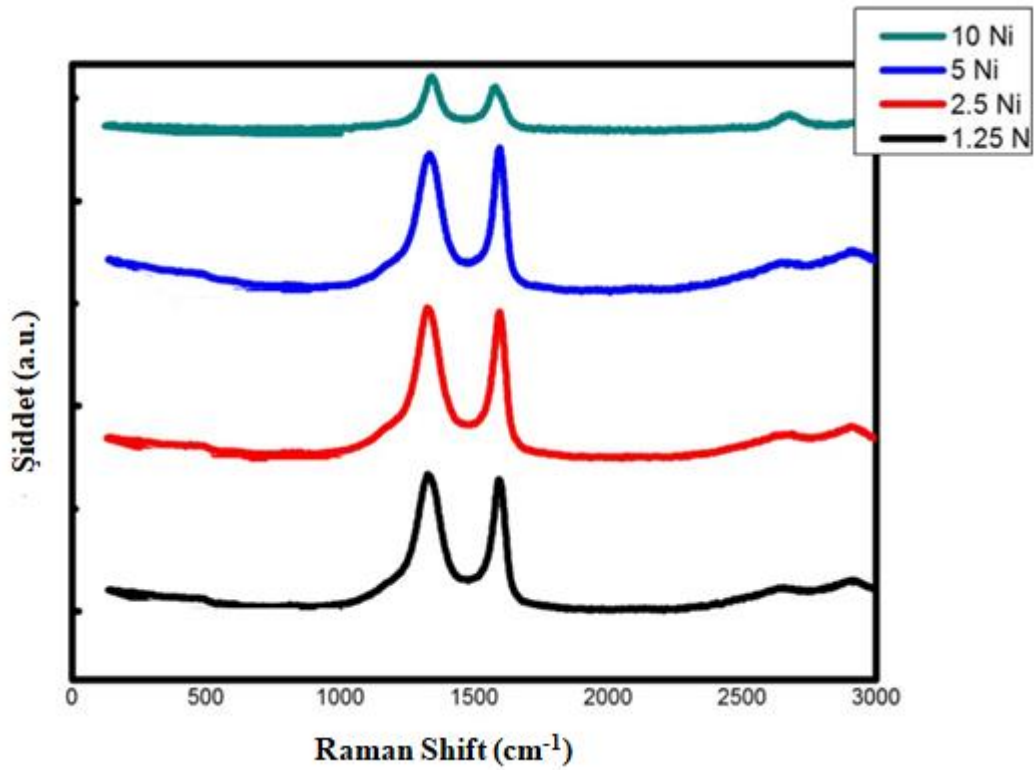
Farklı Ni yükleme oranlarında sentezlenen monometalik mikro kürelere ait reaksiyon sonrası TGA grafikleri Şekil 4.113'te görülmektedir. Benzer şekilde 550-600°C civarında başlayan ve 900°C' a kadar devam eden kütle kayıplarının reaksiyon sırasında katalizör yüzeyinde biriken karbondan kaynaklı olduğu belirlenmiştir. 5 Ni yüklü mikro kürede % 10 karbon birikimi görülürken, en yüksek karbon birikimi (yaklaşık % 120) 2.5 ve 10 Ni yüklü mikro küre katalizörlerde tespit edilmiştir. SEM görüntüleri ve XRD sonuçlarıyla uyumlu olarak en çok karbon birikimi görülen 2.5 Ni ve 10 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörlerde asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu sonunda TGA analizi sonucunda da daha çok karbon oluşumu saptanmıştır. Mikro küre katalizörlerde 2.5 Ni yüklü katalizörde mezo gözenekten ziyade mikro gözeneklerin oluşumuna bağlı olarak reaktan moleküllerinin çekirdek içerisindeki aktif metale ulaşamamasına ve mikro gözenekler içerisinde metalin tıkanmasına bağlı olarak aktivitesinin düşük ve karbon oluşumunun da fazla olduğu görülmüştür. Karbon oluşumu ve reaksiyon sonucu gösterdiği aktiviteye göre metanın kuru reformlanma

reaksiyonundaki sonuçlarla uyumlu olarak en iyi yükleme oranının % 5 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizör olduğu bu reaksiyon sonucunda da görülmüştür.



Şekil 4.113. 1.25 Ni, 2.5 Ni, 5 Ni ve 10 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörlerine ait asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu sonucu TGA analizi.

Şekil 4.114' te reaksiyon sonrası mikro kürelerin Raman spektroskopisi analiz sonuçları görülmektedir. Raman spektroskopisi analizinde metanın kuru reformlanma reaksiyonunda SiC oluşumundan kaynaklı karbona ait herhangi bir karakteristik pike rastlanmamıştır. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu sonucunda ise tam aksine tüm katalizörlerde karbon oluşumunu gösteren 1337 cm^{-1} ve 1584 cm^{-1} dalga boylarında sırasıyla D band ve grafit G band türlerine ait karakteristik pikler tespit edilmiştir.



Şekil 4.114. 1.25 Ni, 2.5 Ni, 5 Ni ve 10 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörlerine ait asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu sonucu Raman spektroskopisi analizi.

Doktora tezi olarak belirlenen monometalik mikro kürelerin aktiviteleri metanın kuru reformlanma reaksiyonu yanında asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda da test edilmiştir. Sonuç olarak çalışma kapsamında hazırlanan mikro küre katalizörler metanın kuru reformlanma reaksiyonunun yanı sıra asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda da yüksek aktivite göstermişlerdir. Kok oluşumuna karşı dirençlerine bakıldığında doktora tezi olarak belirlenen metanın kuru reformlanma reaksiyonunda mikro kürelerin daha dirençli oldukları tespit edilmiştir. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda reaksiyon sonucunda kok oluşumu görülürken metanın kuru reformlanma reaksiyonunda reaksiyon sonucunda kok oluşumu gözlenmemiş farklı olarak reaksiyon sonucunda SiC oluşumu görülmüştür. Bu da katalizörlere reaksiyon boyunca stabilite ve sürdürülebilirlik sağlamıştır.

Doktora tezi kapsamında metanın kuru reformlanma reaksiyonunda denenen Ni-Co ve Ni-Fe yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerden farklı şekilde Ni-Pd yüklü bimetalik mikro kürelerde emdirme yöntemiyle yapının duvar kısmına yüklenen Pd metalinin Co ve Fe'ye kıyasla oldukça aktif olduğu görülmektedir. Ni-Co ve Ni-Fe

yüklü mikro kürelerde yapıya yüklenen Co ve Fe miktarına bağlı olarak sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin aktiviteleri daha yüksekken, Ni-Pd yüklü mikro küreler de sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin aktiviteleri daha yüksek bulunmuştur. Bu da Pd metalinin soy olmayan metallere (Ni, Co ve Fe) kıyasla bu reaksiyon için ne kadar aktif olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda metal yükleme yöntemiyle birlikte metal yükleme oranlarının da oldukça önemli olduğu görülmüştür. Ni-Co, Ni-Fe ve Ni-Pd yüklü bimetalik mikro küre katalizörler kıyaslandığında Ni-Pd yüklü mikro kürelerin daha aktif oldukları tespit edilmiştir. Hem aktivite hem stabilite hem de H_2/CO oranları kıyaslandığında bu mikro küre katalizörlerin daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Ni-Co yüklü bimetalik mikro kürelerin de benzer şekilde yüksek aktivite gösterdikleri ve stabilitelerini korudukları gözlenmiştir. Ancak Co metalinin mikro kürenin duvar kısmına yüklendiğinde aktivitelerin biraz daha düştüğü görülmüştür. Ni-Pd yüklü mikro kürelere benzer şekilde kok oluşumuna karşı oldukça dirençli oldukları tespit edilmiştir. Ni-Fe yüklü mikro kürelerin ise aktivite verdikleri ancak stabilitelerini çok fazla koruyamadıkları ve Fe/Ni yükleme oranının artmasıyla da kok oluşumuna karşı dirençlerinin ve buna bağlı olarak aktivitelerinin önemli ölçüde azaldığı gözlenmiştir. Literatürdeki benzer metal yüklü çalışmalarla kıyaslandığında tüm mikro küreler için metallerin oldukça iyi sinerjik etki verdikleri ve mikro kürenin yapısı gereği aktivitelerin de oldukça arttığı görülmüştür. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda monometalik Ni yüklü silika mikro kürelerin yanı sıra bimetalik Ni-Co, Ni-Fe ve Ni-Pd yüklü bimetalik silika mikro kürelerin de oldukça aktif, kok oluşumuna karşı dirençli ve stabil oldukları gözlenmiştir.

5. GENEL SONUÇLAR

Doktora tez çalışması kapsamında ilk aşamada katalizör olarak belirlenen metal yüklü silika mikro kürelerin sentez prosedürünü oluşturmak üzere asidik ve bazik iki prosedür kullanılarak demir yüklü mikro küre katalizörler sentezlenmiştir. Hazırlanan demir yüklü mikro küre katalizörler referans olarak belirlenen sıvı faz hidrojen peroksitin bozunma reaksiyonunda denenmişlerdir. Hazırlanan katalizörlerin aktivitelerinin belirlenebilmesi amacıyla geri soğutuculu cam balon kesikli reaktör sistemi kurulmuştur. Her bir katalizör için eş zamanlı olarak KMnO_4 varlığında 4 titrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Asidik prosedürle sentezlenen katalizörler yaklaşık % 40 dönüşüm verirken, bazik prosedür ile sentezlenen katalizörler yaklaşık % 60 dönüşüm vermişlerdir. SEM analizleri sonucunda da mikro küre yapısının başarılı şekilde oluşturulduğu görülmüştür. Sonuç olarak hazırlanan mikro küre katalizörlerin sentez prosedürü belirlenerek aktivite sonuçlarına bakılarak bazik prosedürle devam edilmesine karar verilmiştir.

Doktora tez çalışması kapsamında esas olarak belirlenen metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktivitelerini incelemek amacıyla öncelikle (nikel metalinin aktif ve ucuz olmasına bağlı olarak) farklı Ni yükleme oranlarında monometalik (% 1,25, % 2,5, % 5 ve % 10 Ni) silika mikro küre katalizörler bazik prosedür doğrultusunda hazırlanmıştır. Farklı Ni yükleme oranının sabit reaksiyon sıcaklığı (750°C) ve sabit reaktan besleme oranında ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2:1/1/1$) katalizörlerin aktivitesine ve karbon birikimine etkisi incelenmiştir. Aynı zamanda reaksiyon sonucunda aktivitesi en iyi olan ve aktivitesini 3 saat boyunca kaybetmeyen % 5 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizörün uzun ömürlülük testi 18 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. 18 saat sonunda katalizörün aktivitesinin belirgin bir şekilde değişmediği (% 83' ten % 78 CH_4 ve % 87'den % 83 CO_2 dönüşümü) gözlenmiştir. % 5 Ni yüklü mikro küre katalizör aynı koşullarda sentezlenen % 5 Ni yüklü alümina destekli katalizör ile kıyaslanmış ve mikro küre katalizörün CH_4 ve CO_2 dönüşümlerinin çok daha yüksek olduğu ve aktivitelerini koruduğu gözlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla hidrojen gazıyla indirgmeden sonra XRD, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonrası kullanılmış katalizörlerin XRD, TGA, SEM ve N_2 adsorpsiyon- desorpsiyon analizleri gerçekleştirilmiş ve reaksiyon sonrası oluşması

muhtemel karbonun analizi yapılmıştır. Sonuçlardan % 5 Ni yüklü mikro küre katalizörün daha yüksek aktivite gösterdiği (% 78 CH₄ ve % 83 CO₂) gözlenmiştir. TGA analizleri sonucunda oluşan kütle artmasının reaksiyon sırasında SiC oluşumundan kaynaklı olduğu bulunmuştur. Ayrıca reaksiyon sonrası gerçekleştirilen ve oluşan karbon türlerini belirlemek üzere yapılan Raman spektroskopisi analizleri sonucunda hiçbir pike rastlanmamıştır. Katalizörde karbonun çok az olduğu ve oluşan karbonun da reaksiyon sırasında SiC' e dönüştüğü bu analiz sonucundan da kanıtlanmıştır. Sonuç olarak çalışma kapsamında hazırlanan katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktivite verdikleri ve karakterizasyon sonuçlarından karbon oluşumunun az olduğu ve reaksiyon sırasında katalizör yapısındaki silikanın ve oluşan karbonun SiC' e dönüştüğü gözlenmiştir.

SiC oluşumunun nedenlerini belirlemeye yönelik gerçekleştirilen metanın dekompozisyon reaksiyonu sonrası boş mikro küre, % 5 Ni yüklü mikro küre ve % 5 Ni yüklü MCM-41 katalizörlerinin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Karbon veya SiC oluşumunu belirlemeye yönelik Raman spektroskopisi, TGA ve reaksiyon öncesi ve sonrası XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Raman spektroskopisi ve TGA analizleri sonucunda yalnızca % 5 Ni yüklü mikro küre katalizörde 2 saat reaksiyon sonucunda az miktarda karbon oluşumu tespit edilmiştir. Buna bağlı olarak reaksiyon sonrası XRD analizi sonuçlarından sadece % 5 Ni yüklü mikro küre katalizörde SiC kristal fazlarının oluştuğu ve reaksiyon öncesine kıyasla, reaksiyon sonrası SiC piklerindeki artışla da oluşan karbonun reaksiyon süresince SiC' e dönüştüğü tespit edilmiştir. Ni yüklü silika mikro kürelerin karakteristik sentez prosedürüne bağlı olarak SiC oluşumunu sağladığı bulunmuştur. Bu oluşumun da reaksiyon sırasında mikro kürelerin kararlılığını arttırdığı ve buna bağlı olarak da aktivitelerini koruduğu gözlenmiştir.

Doktora tez çalışmasının devamında monometalik Ni yüklü silika mikro küre katalizörlerden çıkan sonuçlar doğrultusunda metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktivitelerini incelemek amacıyla farklı Ni-Co, Ni-Fe ve Ni-Pd oranlarında toplamda % 5 metal oranı (monometalik Ni yüklü mikro küre katalizörlerde en iyi aktiviteyi veren oran) olacak şekilde bimetalik silika mikro küre katalizörler hazırlanarak test edilmişlerdir. Hazırlanan katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla reaksiyon öncesi ICP-OES, N₂ ads.-des., XRD ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin aktivite testleri kurulumu doktora tezi

kapsamında gerçekleştirilen dolgulu kolon reaktör sisteminde yapılmıştır. Çalışmada katalizör sentez yöntemlerinin, metal yükleme oranlarının, metal yükleme şekillerinin, farklı metal-metal alaşımlarının sinerjik etkisinin, mikro küre yapısının katalizörlerin aktivitesine ve reaksiyon sonrası karbon birikimine etkisi incelenmiştir. Reaksiyon sonrası kullanılmış katalizörlerin SEM, XRD, TGA ve Raman spektroskopisi analizleri gerçekleştirilerek reaksiyon sonrası oluşması muhtemel karbonun analizi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar Ni-Co, Ni-Fe ve Ni-Pd yüklü bimetalik mikro küre katalizörleri için sırayla aşağıda özetlenmiştir.

Çekirdek- duvar yapısındaki mikro küre katalizörlerin Ni/Co oranları ve metallerin yüklenme prosedürleri (sol-jel mikroenkapsülasyon ve sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme) ayarlanarak, katalitik aktivitenin etkin bir şekilde modifiye edilebileceği görülmüştür: $4\text{Ni}-1\text{Co} > 2\text{Ni}-1\text{Co} > 1\text{Ni}-1\text{Co} > 1\text{Ni}-2\text{Co}$. Uygun alaşım oluşturan Co ve Ni metalleri sadece katalizör aktivitesini arttırmamış, aynı zamanda reaksiyon sırasında karbon birikimini de engellemiştir. CH_4 dönüşümünün ve H_2/CO oranının Ni/Co oranlarındaki değişime göre değiştiği ve en yüksek dönüşümün (% 87) ve H_2/CO oranının (0,84) sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme ile sentezlenen $4\text{Ni}-1\text{Co}$ yüklü bimetalik mikro küre katalizörde olduğu tespit edilmiştir. Çekirdek-duvar yapıları Ni-Co mikro küre katalizörlerin DRM için oldukça aktif ve seçici oldukları bulunmuştur. Ni-Co uygun alaşımlarının karbon birikiminde ciddi bir azalmaya sebep olduğu ve Ni-Co alaşımının (uygun Ni/Co oranıyla), metalik Co ve Ni bileşenleri arasında, katalizör aktivitesinin yanı sıra dayanıklılığı artıran bir sinerjik etkileşim yarattığı görülmüştür. Kobalt içeren katalizörler, hem destek hem metal içeriği hem de sentez koşullarına duyarlıdırlar. Tek Ni metale kıyasla katalizör ana bileşeninde Ni/Co alaşımının önemli avantajları olduğu görülmüştür: (1) geliştirilmiş H_2/CO oranı; (2) engellenmiş kok oluşumu. Co metali karbon oluşumunda iyi bir oksidasyon katalizörü olduğu için Co'nun Ni içerikli katalizörlere ilavesi ile Co karbonhidratlarının CO_x 'e katalitik oksidasyonu ile kok oluşumunda önemli bir azalma olduğu saptanmıştır. Ni-Co bimetalik alaşımlarının yanı sıra SiO_2 kabukları ile metal partiküllerinin izolasyonunun mikro küre yapısıyla sağlandığı ve bunun sonucunda da metallerin agregasyonunun ve sinterleşmesinin önlendiği görülmüştür. Ni-Co yüklü mikro küre katalizörlerin karakterizasyon sonuçlarında (SEM, XRD, TGA ve Raman spektroskopisi) kok oluşumunu gösteren herhangi bir bulguya rastlanmamıştır. Bu da 3 saatlik süre boyunca

aktivitenin korunduğunu kanıtlar niteliktedir. Ni-Co yüklü silika mikro küre katalizörlerden en iyi aktiviteyi veren 4Ni-1Co sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile sentezlenen mikro küre katalizörün 12 saat uzun ömürlülük aktivite testi sonucunda aktivite kaybetmediği ve katalizörde kok oluşumu gözlenmediği tespit edilmiştir.

Ni-Fe yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörler için yapılan literatür araştırmaları ve çıkan deneysel sonuçlardan belli miktarlardaki Ni/Fe yüklü alaşımlarda Fe'nin miktarına bağlı olarak Fe metalinin, karbon oluşumunu azaltmaya yardımcı olan katalizör- oksijen hareketliliğini arttırdığı gözlenmiştir. Az miktarda Fe metalinin Ni metalinin indirgenabilirliğini arttırarak katalizörün aktivitesini etkileyebildiği görülmüştür. Ni-Fe yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerde indirgenabilirlik Fe'nin varlığına bağlı olarak artmıştır. Aktivite sonuçları Ni/Fe oranının ayarlanabilmesi (4Ni-1Fe) ve sentez koşullarının iyi bir şekilde belirlenebilmesi (sol-jel mikroenkapsülasyon ile her iki metalin çekirdek kısmında yer alması) durumlarında Ni-Fe yüklü bimetalik silika mikro kürelerin de literatüre kıyasla yüksek performans verdiklerini (yaklaşık % 74 CH₄ dönüşümü ve 0,72 H₂/CO oranı) göstermiştir. Ayrıca 3 saatlik reaksiyon boyunca sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen 4Ni-1Fe yüklü mikro kürelerde diğerlerine kıyasla düşük karbon oluşumu gözlenmiştir. Ayrıca yüksek reaksiyon sıcaklıklarında termal sinterleşmeye bağlı aktivite kaybı görülmüştür. Emdirme yöntemiyle Fe'nin duvar kısmına eklendiği Ni-Fe yüklü mikro kürelerde ise zamanla kok oluşumuna bağlı olarak aktivite kaybı gözlenmiştir. Karakterizasyon sonuçlarından (SEM, XRD, TGA ve Raman spektroskopisi) Fe/Ni oranı arttıkça kok oluşumunun arttığı kanıtlanmıştır. En iyi aktivite sonucunu veren 4Ni-1Fe yüklü sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen mikro küre katalizörün 12 saatlik uzun ömürlülük testi sonucunda aktivitesinin düştüğü (% 62 CH₄) ve kok birikiminin de arttığı tespit edilmiştir.

Ni-Pd yüklü bimetalik mikro küre katalizörleri tarafından katalize edilen DRM reaksiyonu için, en yüksek CO₂ ve CH₄ dönüşümleri sırasıyla % 94 ve % 88 olarak tespit edilmiş ve 3 saat reaksiyon sonucunda aktivitelere düşüş olmadığı görülmüştür. Pt ve Au ile kıyaslandığında soy metaller arasında Pd metalinin daha ucuz olduğu için daha iyi bir seçenek olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra DRM reaksiyonu için C-H aktivasyonunu sağlayarak reaksiyonu olumlu yönde desteklediği tespit edilmiştir. Soy metaller C-H bağına parçalayarak karbon birikimini azaltmak için daha yüksek

kapasiteye sahiptirler. Ayrıca yapıya yüklenen Pd atomları doğası gereği küçük oldukları için yüksek sıcaklıklarda metal aglomerasyonu ve sinterleşmesinin önüne geçilerek yapının bozulması engellenmiştir. Sonuçlar, Ni-Pd yüklü bimetalik katalizörlerinin çekirdek-duvar yapıları nedeniyle DRM reaksiyonu için 750 ° C' ye kadar yüksek aktiviteye ve mükemmel stabiliteye sahip olduğunu göstermiştir. Sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemiyle sentezlenen Pd metalinin yüksek miktarda olduğu 1Ni-2Pd yüklü bimetalik katalizör 3 saat katalitik aktivitede belirgin bir azalma olmadan en yüksek stabiliteyi sergilemiştir. Diğer yüklemeler de aynı stabiliteyi devam ettirmişlerdir. Ni-Pd yüklü bimetalik silika mikro kürelerin reaksiyon sonucunda çekilen SEM, XRD, TGA ve Raman spektroskopisi analizleri sonucundan da kok oluşumu ve termal sinterleşmeyi gösteren herhangi bir bulguya rastlanmamıştır. Ni-Co ve Ni-Fe yüklü bimetalik katalizörlerden farklı olarak, miktarca Pd metalinin yüksek olduğu ve emdirme yöntemiyle duvar kısmına yüklendiği katalizörlerin aktivitelerinin daha yüksek olduğu saptanmıştır. Aynı zamanda, silika kabuğundaki gözeneğin, filamentin çapından ve duvardaki mezo-gözeneklerden daha büyük olduğundan, kok filament oluşumunu inhibe ettiği söylenebilir. En iyi aktivite sonucunu veren 1Ni-2Pd sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile sentezlenen mikro küre katalizör üzerinden 12 saatlik uzun ömürlülük testi sonucunda önemli bir aktivite kaybı yaşanmamıştır. Ayrıca 12 saat sonunda SEM görüntülerinden kok oluşumunun olmadığı tespit edilmiştir.

Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için farklı monometalik Ni yükleme oranlarında (% 1,25, 2,5, 5 ve 10 Ni) sentezlenen ve yüksek aktivite verdikleri görünen silika mikro küre katalizörlerin aktiviteleri farklı bir reaksiyon olan asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu ile de test edilmiştir. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu piroliz sonucunda oluşan sıvı ürünün (asetik asit) değerlendirilmesi açısından önemli bir reaksiyondur. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu ile piroliz sıvı ürününden hidrojen elde edebilme potansiyeli bu konudaki çalışmalara hız kazandırmıştır. Bu reaksiyon sırasında farklı reaksiyonlarda meydana gelmektedir. Yan reaksiyonların varlığı H₂ verimini önemli ölçüde etkilemektedir. Sentezlenmiş olan farklı Ni yüklü monometalik silika mikro kürelerin 750°C' de 3 saat süresince asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonunda gösterdikleri aktiviteleri incelenmiştir. Reaksiyonlarda besleme oranı AA/H₂O:1/2.5, toplam hacimsel akış hızı: 82.5 ml/dk ve katalizör miktarı 0,1 g olarak belirlenmiştir. 3 saat gerçekleştirilen reaksiyonlar

sonucunda en iyi asetik asit (AA) dönüşümü (% 100) ve H₂ seçiciliği (2.69) % 10 Ni yüklü monometalik silika mikro küre katalizör ile gerçekleşmiştir. Reaksiyon sonrası katalizörlerin yapısındaki değişimi anlamak üzere XRD, SEM, TGA ve Raman spektroskopisi analizleri yapılmıştır. Metanın kuru reformlanma reaksiyonundan farklı olarak analiz sonuçlarından reaksiyon sonrasında mikro küre katalizörlerde önemli ölçüde kok birikimi tespit edilmiştir. Katalizörlerin yapısında Ni oranı arttıkça daha fazla karbon biriktiği gözlenmiştir.

Kok oluşumu DRM reaksiyonları için önemli bir problemdir, bu problemi çözmek için, son yıllarda oksit, karbon veya diğer metal-destek duvarlarla (çekirdek-duvar yapıları) çevrelenmiş metal çekirdeklerden oluşan eşsiz yapılar önerilmektedir. Çekirdek- duvar tipi katalizörlerin hem aktivitesi hem de dayanıklılığı; hazırlama prosedürü, çekirdek boyutu ve yapısı, gözeneklilik ve uygun çekirdek- duvar etkileşimi gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Mikro küre benzeri yapısal özelliklerin sadece katalizör aktivitesini değil, aynı zamanda yüksek reaksiyon sıcaklıklarında sinterleşmeyi de önlediği gözlenmiştir. Çekirdek- duvar yapısındaki katalizörlerin, sinterleşme probleminin yanı sıra koklaşmanın da etkili bir şekilde üstesinden gelebildiği görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda hidro-karbon reformu, bozunma veya oksidasyon reaksiyonları için çekirdek- duvar yapısındaki katalizörlerin kullanılabileceği görülmüştür. Mikro küre katalizörlerin ayrıca yüksek termal dayanıklılığa sahip oldukları tespit edilmiştir. Çekirdek- duvar yapısı katalitik proseslerde üstün performans sergilemektedir. Ayrıca yapının yüksek aktivite ve kararlılık için çekirdeğin uygun kabuk bileşenleriyle iyileştirilmesinde yüksek potansiyele sahip olduğu görülmüştür. Koruyucu duvarın yüzey özellikleri katalizörlerin katalitik özelliklerini geliştirmek için sinerjik rol oynamaktadır. Geçiş ve soy metallerden oluşan alaşım iki metal arasındaki sinerjik etkiyi temsil eder ve saf bir metalden daha gelişmiş katalitik performansa sahiptir. Ayrıca bu tip yapılarda pahalı olmayan bir metali çekirdek olarak seçip kabuk ile kaplamak gerekli olan pahalı soy metalin miktarını da azaltabilen ekonomik bir yoldur. Bu yolla Pd veya Co duvar ile Ni partiküllerinin kaplanması nikelin sinterleşmesini de önlemiştir. Dış duvar katalitik olarak aktif çekirdeği izole ederek yüksek sıcaklıklarda olası sinterleşmeyi de ortadan kaldırmıştır. Literatürde benzer metal yüklü katalizörlerle kıyaslandığında bu özelliklerinden dolayı mikro küre katalizörlerin oldukça aktif ve kok oluşumuna ve sinterleşmeye karşı oldukça dayanıklı

oldukları görülmüştür. Literatürde Ni-Co, Ni-Fe ve Ni-Pd yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörlerle ilgili reaksiyon çalışmalarının çok az sayıda olduğu ve henüz gelişmekte olan bir çalışma olduğu tespit edilmiştir.



KAYNAKLAR

- Ahmed, I., Al-Salamah, A., El-Toni, A., Almaary, K., El-Tayeb, M., Elbadawi, Y., & Antranikian, G. (2016). Enhancement of alkaline protease activity and stability via covalent immobilization onto hollow core-mesoporous shell silica nanospheres. *International journal of molecular sciences*, 17(2), 184.
- Ahmed Sadeq, A., Yasir, A., Hanan, A., Ahmed, I., Quan Luu Manh, H., Schneiderb, M., M-Pohl, A., Hamza, F. (2017). CO₂-reforming of methane to produce syngas over Co-Ni/SBA-15 catalyst: Effect of support modifiers (Mg, La and Sc) on catalytic stability. *Journal of CO₂ Utilization*, 21: 395–404.
- Aldashukurova, G., Mironenko, A., Mansurov, Z., Shikina, N., Yashnik, S., Ismagilov, Z. (2011). Carbon dioxide reforming of methane over Co-Ni catalysts. Pres. In: Klemes JJ, Varbanov PS, Lam HL, editors. 14th International conference on process integration, modelling and optimisation for energy saving and pollution reduction; p. 63-8.
- Alonso, D., Gomez, M., Martinez, M. (2013). Low metal content Co and Ni alumina supported catalysts for the CO₂ reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2230-2239.
- Amir, M., Reza, A., Hamid, B. (2017). Ni@Pd nanoparticle with core-shell structure supported over γ -Al₂O₃ for partial oxidation process of butane to syngas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42: 18941-18950
- Arbag, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., Dogu, G. (2010). Activity and stability enhancement of Ni-MCM-41 catalysts by Rh incorporation for hydrogen from dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 2296-2304.
- Arbag, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., Dogu, T., Dogu, G. (2013). Coke Minimization in Dry Reforming of Methane by Ni Based Mesoporous Alumina Catalysts Synthesized Following Different Routes: Effects of W and Mg. *Topics in Catalysis*, 56: 1695-1707.
- Arbag, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., Dogu, G., Dogu, T., Crnivec, I.G.O., Pintar, A. (2015). Coke minimization during conversion of biogas to syngas by bimetallic tungsten-nickel incorporated mesoporous alumina synthesized by the one-pot route. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54: 2290-2301.
- Athanasia, T., Qasim, I., Sung, M., Kim, P.M., Abdala, S., Christoph, R. (2016). Dry-reforming of methane over bimetallic Ni–M/La₂O₃ (M= Co, Fe): The effect of the rate of La₂O₂CO₃ formation and phase stability on the catalytic activity and stability. *Journal of Catalysis*, 343: 208–214.
- Ay H., Üner, D. (2015). Dry reforming of methane over CeO₂ supported Ni, Co and Ni–Co catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 179: 128–138.

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Bahador, N., Muhammad, T., Tuan Amran, T. A. (2017). Walid, N.,Yahya, G., Ramli, M., Ibrahim, S.,“Ni/Pd-promoted $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ catalyst forhydrogen production from polyethylene terephthalate waste via steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42: 10708-10721.
- Bai, F.W., Anderson, W.A., Moo-Young, M. (2008). Ethanol fermentation technologies from sugar and starch feedstocks. *Biotechnol. Adv.*, 26: 89–105.
- Balıkçı, F. (2007). Gümüş Kobalt Seryum Karışık Oksit Katalizörlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Düşük Sıcaklıkta Seçici Karbon Monoksit Oksidasyonunun Reaksiyon Mekanizmasının İncelenmesi. Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 189-196.
- Bao, Z., Lu, Y., Han, J., Li, Y., Yu, F. (2015). Highly active and stable Ni-based bimodal pore catalyst for dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 116-126.
- Batista, M.S., Santos, R.K.S., Assaf, E.M., Assaf, J.M., Ticianelli, E.A. (2003). Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol. *Journal of Power Sources* 124: 99–103.
- Bean, K., Black, C.F., Govan, N., Reynolds, P., Sambrook, M.R. (2012). Preparation of aqueous core/silica shell microcapsules. *Journal of Colloid and Interface Science*, 366: 16-22.
- Benítez-Guerrero, M., Perez-Maqueda, LA., Sanchez Jimenez, PE., Pascual-Cosp, J. (2014). Characterization of thermally stable gamma alumina fibres biomimicking sisal. *Microporous Mesoporous Mater.* , 185:167-78.
- Benrabaa, R., Löfberg, A., Caballero, J., Richard, E., Rubbens, A., Vannier, R., Boukhlof, H., Barama, A. (2015). Sol- gel synthesis and characterization of silica supported nickel ferrite catalysts for dry reforming of methane. *Catalysis Communications*, 58: 127- 131.
- Bermúdez, J. M., Arenillas, A., and Menéndez, J. A. (2011). Syngas from CO_2 reforming of coke oven gas: Synergetic effect of activated carbon/Ni- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 13361–13368.
- Bhattacharyya, A., Chang, VW., Schumacher, DJ. (1998). CO_2 reforming of methane to syngas I: evaluation of hydrotalcite clayderived catalysts. *Appl Clay Sci* , 13:317-28.
- Branca, C., Giudicianni,P., Di Blasi, C. (2003). GC/MS characterization of liquids generated from low-temperature pyrolysis of wood. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42:3190–3202.

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Ciriminna, R., Sciortino, M., Alonzo, G., Schrijver, A., Pagliaro, M. (2011). From molecules to systems: sol-gel microencapsulation in silicabased materials. *Chem. Rev.*, 111: 765-789.
- Degirmenci, L., Orbey, N. (2013). Microencapsulation of Silicotungstic Acid to Retain Catalytic Activity, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52: 16714-16718.
- Djinovic, P., Crnivec, I., Erjavec, B., Pintar, A. (2012). Influence of active metal loading and oxygen mobility on coke-free dry reforming of Ni-Co bimetallic catalysts, *Appl Catal. B Environ.*, 125:259-70.
- Duong Viet, C., Ba, H., El-Berrichi, Z., Nhut, J-M., Ledoux, M. J., Liu, Y., Pham-Huu, C. (2016). Silicon carbide foam as a porous support platform for catalytic applications, *New J. Chem*, 40: 4285-4299.
- Fan, G., Li, F., Evans, DG., Duan, X. (2014). Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives, *Chem. Soc. Rev.* , 43:7040-66.
- Faroldi, B.M., Lombardo, E.A., Cornaglia, L.M., Irusta, S. (2012). Application of ETS10 Microporous titanasilicate as support of Ru nanoparticles for hydrogen production, *Applied Catalysis A: General*, 417– 418: 43– 52.
- Feng, J-T., Lin, Y-J., Evans, DG., Duan, X., Li, D-Q. (2009). Enhanced metal dispersion and hydrodechlorination properties of a Ni/Al₂O₃ catalyst derived from layered double hydroxides. *J. Catal.* , 266:351-8.
- Fogassy, G., Thegarid, N., Toussaint, G., Van Veen, A.C., Schuurman, Y., Mirodatos, C. (2010). Biomass derived feedstock co-processing with vacuum gas oil for second-generation fuel production in FCC units, *Appl. Catal. B: Environ.* 96: 476–485.
- Garcia, L., French, R., Czernik, S., Chornet, E. (2000). Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: Effects of catalyst composition, *Appl. Catal. A: Gen.* 201: 225–239.
- Giraud, S., Boubigot, S., Rochery, M., Vroman, I., Tighzert, L., Delobel, R. (2002). Microencapsulation of phosphate: application to flame retarded coated carbon, *Polymer Degradation and Stability*, 77:285-297.
- Goicoechea, S., Kraveva, E., Sokolov, S., Schneider, M., Pohl, M., Kockmann, N., Ehrich, H. (2016). Support effect on structure and performance of Co and Ni catalysts for steam reforming of acetic acid, *Applied Catalysis A: General*, 514: 182-191.

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Guil-Lopez, R., Navarro, R.M., Pena, M.A., Fierro, JLG. (2011). Hydrogen production by oxidative ethanol reforming on Co, Ni and Cu ex-hydrotalcite catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36:1512-23.
- Gunduz Meric, G., Arbag, H., Degirmenci, L. (2017). Coke minimization via SiC formation in dry reforming of methane conducted in the presence of Ni-based core-shell microsphere catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*, 42: 16579-16588.
- Haber, J., Block, H., J., Delmon, B. (1995). Manual Of Methods And Procedures ForCatalyst Characterization, *IUPAC*, Vol. 67, Nos 8/9, pp. 1257-1306.
- He, F., Wang, X., Wu, D. (2014). New approach for sol-gel synthesis of microencapsulated n-octadecanephase change material with silica wall using sodium silicate precursor, *Energy*, 67: 223- 233.
- He, J., Wei, M., Li, B., Kang, Y., Evans, D.G., Duan, X. (2006). Preparation of layered double hydroxides, *Springer*, p. 89-119.
- Himeshima, N., Amao, Y. (2005). Green Process for Hydrogen Production from Cellulose DerivativeUsing Visible Light-harvesting Function of Mg Chlorophyll, *Green Chem.*7: 742-746.
- Hou, Z., Chen, P., Fang, H., Zheng, X., Yashima, T. (2006). Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble (Rh-) promoted Ni catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31: 555- 561.
- Hu, R., Li, D., Xue, H.H., Zhang, N., Liu, Z. (2017). Hydrogen production by sorption-enhanced steam reforming of acetic acid over Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂-CaO catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42: 7786-7797.
- Hu, X., Lu, G. (2010). Bio-oil steam reforming partial oxidation or oxidative steam reforming coupled with bio-oil dry reforming to eliminate CO₂ emission, *Int J Hydrogen Energy*, 35(13): 7169–7176.
- Hu, X., Zhang, L., Lu, G. (2012). Pruning of the surface species on Ni/Al₂O₃ catalyst to selective production of hydrogen via acetone and acetic acid steam reforming, *Applied Catalysis A: General*, 427-428: 49-57.
- Igor, L., Simonetta, T., Elisabetta, D.B. (2012). Co and Ni supported on CeO₂ as selectivebimetallic catalyst for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37: 15992-15999.
- Ji, H.B., Kuang, J.G., Qian, Y. (2005). Development of an immobilization method by encapsulating inorganic metal salts forming hollow microcapsules, *Catalysis Today*, 105: 605-611.

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Ji, J., Zeng, P., Ji, S., Yang, W., Liu, H., Li, Y. (2010). Catalytic activity of core-shell structured Cu/Fe₃O₄@SiO₂ microsphere catalysts, *Catalysis Today*, 158: 305-309.
- Kang, D., Jae, W. (2016). Enhanced methane decomposition over nickel-carbon-B₂O₃ core-shell catalysts derived from carbon dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, 186: 41-55.
- Kang, M. K., Byeong, S.K., No-Kuk, P., Tae Jin, L., Sang Tae, L., Misook, K. (2017). Effective hydrogen production from propane steam reforming over bimetallic co-doped NiFe/Al₂O₃ catalyst, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 46: 324-336.
- Kormanyos, A., Endrodi, B., Ondok, R., Sapi, A., Janaki, C. (2016). Controlled photocatalysis of core-shell SiC/polyaniline hybrid nanostructures, *Materials*.
- Koustuv, R., Siddhartha, S., Goutam, D. (2017). Reforming and cracking of CH₄ over Al₂O₃ supported Ni, Ni-Fe and Ni-Co catalysts, *Fuel Processing Technology*, 156: 195-203.
- Li, F., Duan, X. (2006). Applications of layered double hydroxides. Layered double hydroxides, *Springer*, p. 193-223.
- Li, Z., Hu, X., Zhang, L., Liu, S., & Lu, G. (2012). Steam reforming of acetic acid over Ni/ZrO₂ catalysts: Effects of nickel loading and particle size on product distribution and coke formation, *Applied Catalysis A: General*, 417-418(0): 281-289.
- Long, H., Xu, Y., Zhang, X., Hu, S., Shang, S., Yin, Y. (2013). Ni-Co/ Mg-Al catalyst derived from hydrotalcite-like compound prepared by plasma for dry reforming of methane, *J. Energy Chem.*, 22:733-9.
- Lotina, A. S., Daza, L. (2014). Long term stability test of Ni-based catalyst in carbon dioxide reforming of methane, *Applied Catalysis A*, 107-113.
- Majewski, A.J., Wood, J., Bujalski, W. (2013). Nickel-silica core@shell catalyst for methane reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (34): 14531-14541.
- Maluf, S.S., Nascente, P.A.P., Afonso, C.R.M., Assaf, E.M. (2012). Study of La_{2-x}Ca_xCuO₄ perovskites for the low temperature water gas shift reaction, *Appl. Catal. A: Gen.*, 413-414: 85-93.
- Michel, C. R., Martínez-Preciado, A. H. (2015). CO sensing properties of novel nanostructured La₂O₃ microspheres, *Sensors and Actuators B*, 208: 355- 362.

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Mizuno, S., Braga, A., Hori, C., Santos, J. Bueno, J. (2016). Steam reforming of acetic acid over MgAl_2O_4 -supported Co and Ni catalysts: Effect of the composition of Ni/Co and reactants on reaction pathways, *Catalysis Today*, 144-153.
- Mohamed, F., Van Der Walle, C.F. (2008). Engineering biodegradable polyester particles with specific drug targeting and drug release properties, *J. Pharm. Sci.*, 97: 71-87.
- Nabgan, W., Amran Tuan Abdullah, T., Mat,R., Nabgan,B., Abdul Jalil, A., Firmansyah,L., Triwahyono, S. (2017). *International Journal of Hydrogen Energy*, 42: 8975- 8985.
- Nalawade, P., Aware, B., Kadam, V., Hirlekar, R. (2009). Layered double hydroxides: a review, *J Sci Ind Res*, 68: 267-272.
- Nava, R., Pawelec, B., Castaño, P., Álvarez-Galván, M.C., Loricera, C.V., Fierro, J.L.G. (2009). Upgrading of bio-liquids on different mesoporous silica-supported CoMo catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.* 92: 154–167.
- Navarro, R.M., Peña, M.A., Fierro, J.L.G. (2007). Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass, *Chem. Rev.* 107: 3952–3991.
- Oemar, U., Hidajat,K.,Kawi, S. (2017). High catalytic stability of Pd-Ni/ Y_2O_3 formed byinterfacial Cl foroxy- CO_2 reforming of CH_4 , *Catalysis Today*, 281: 276–294.
- Ozkara-Aydinoglu, S., Aksoylu, E. (2010). Carbondioxide reforming of methane over Co- X/ZrO_2 catalysts (X=La, Ce, Mn, Mg, K), *Catalysis Communications*, 11: 1165- 1170.
- Pal, R., ve Kundu, D. (2009). Sol–gel synthesis of porous and dense silica microspheres, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355: 76-78.
- Peres, A. P. G., Lunelli, B. H., Filho, R. M. (2013). Application of biomass to hydrogen and syngas production, *Chemical Engineering Transactions*, 32: 589–594.
- Pintona, N., Vidal, M.V., Signoretto, M., Martínez-Arias, A., CortésCorberán, V. (2017). Ethanol steam reforming on nanostructured catalysts of Ni, Co and CeO_2 : Influence of synthesis method on activity, deactivation and regenerability, *Catalysis Today*, 296: 135–143.
- Rahemi, N., Haghighi, M., Babaluo, AA., Jafari, MF., Estifae, P. (2013). Plasma assistedsynthesis and physicochemical characterizations of Ni-Co/ Al_2O_3 nanocatalyst used in dry reforming of methane, *Plasma Chem Plasma Process*, 33:663-80.

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Ray, K., Sengupta, S., Deo, G. (2017). Reforming and cracking of CH₄ over Al₂O₃ supported Ni, Ni-Fe and Ni-Co catalysts, *Fuel Processing Technology*, 156: 195-203.
- Remiro, A., Valle, B., Aguayo, A.T., Bilbao, J. Gayubo, A.G. (2013). Steam Reforming of Raw Bio-oil in a Fluidized Bed Reactor with Prior Separation of Pyrolytic Lignin, *Fuel Process. Technol.*, 115: 222–232.
- Renuka, N., Shijina, A., Praveen, A. (2012). Mesoporous γ-alumina nanoparticles: synthesis, characterization and dye removal efficiency, *Mater Lett* , 82:42-4.
- Richardson, Y., Blin, J., Volle, G., Motuzas, J., Julbe, A. (2010). In situ generation of Ni metal nanoparticles as catalyst for H₂-rich syngas production from biomass gasification, *Appl. Catal. A: Gen.*, 382: 220–230.
- San-Jose-Alonso, D., Juan-Juan, J., Illan-Gomez, M., Roman Martinez, M. (2009). Ni, Co and bimetallic Ni-Co catalysts for the dry reforming of methane, *Appl Catal A Gen*, 371:54-9.
- Sá,S., Silva,H., Brandão,L., Sousa,J.M., Mendes,A. (2010). Catalysts for methanol steam reforming - A review, *Appl. Catal. B: Environ.*,99: 43–57.
- Shao, D., Xu, K., Song, X., Hu, J., Yang, W., Wang, C. (2009). Effective adsorption and separation of lysozyme with PAA-modified Fe₃O₄@silica core/shell microspheres, *Journal of Colloid and Interface Science*, 336:526-532.
- Silva-Rodrigo, R., Jimenez, HC., Guevara-Lara, A., Melo-Banda, J., Sarabia, AO., Torre, AR. (2015). Synthesis, characterization and catalytic properties of NiMoP/MCM41- Al₂O₃ catalysts for DBT hydrodesulfurization, *Catal Today* , 250:2-11.
- Sing, K., S., W., Everett, D., H., Haul, D., H., W., Moscou, L. (1985). Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems With Special Reference To The Determination Of Surface Area And Porosity, *IUPAC*, Vol. 57, No. 4, pp.603—619.
- Solymosi, F., Barthos, R., Kecskemeti, A. (2008). The decomposition and steam reforming of dimethyl ether on supported Mo-2C catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* 350: 30–37.
- Stavros, A.T., Vladimir, V., Galvitaa, M.S., Hilde, P., Christophe, D., Guy, B. (2017). Controlling the stability of a Fe–Ni reforming catalyst: Structural organization of the active components, *Applied Catalysis B: Environmental*, 209: 405–416.

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Takehira, K., Shishido, T., Wang, P., Kosaka, T., Takaki, K. (2004). Autothermal reforming of CH₄ over supported Ni catalysts prepared from Mg-Al hydrotalcite-like anionic clay, *J. Catal.*, 221:43-54.
- Tao, P., Shao, M., Song, C., Wu, S., Cheng, M., Cui, Z. (2014). Preparation of porous and hollow Mn₂O₃ microspheres and their adsorption studies on heavy metal ions from aqueous solutions, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20: 3128-3133.
- Taufiq- Yap, Y. H., Sudarno, Rashid, U., Zainal, Z. (2013). CeO₂- SiO₂ supported nickel catalysts for dry reforming of methane toward syngas production, *Applied Catalysis A*, 359- 369.
- Thaicharoensutcharittham, S., Meeyoo, V., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., Rirksomboon, T. (2011). Hydrogen production by steam reforming of acetic acid over Ni-based catalysts, *Catalysis Today*, 164 257-261.
- Tonelli, D., Scavetta, E., Giorgetti, M. (2013). Layered-double-hydroxide modified electrodes: electroanalytical applications, *Anal. Bioanal. Chem.*, 405:603-14.
- Torres, J.A., Llorca, J., Casanovas, A., Domínguez, M., Salvadó, J., Montané, D. (2007). Steam reforming of ethanol at moderate temperature: Multifactorial design analysis of Ni/La₂O₃-Al₂O₃, and Fe- and Mn-promoted Co/ZnO catalysts, *J. Power Sources*, 169: 158–166.
- Vagia, E.C., Lemonidou, A.A. (2010). Investigations on the properties of ceria-zirconia supported Ni and Rh catalysts and their performance in acetic acid steam reforming, *Journal of Catalysis*, 269(2): 388-396.
- Wang, F, Xu, L., Shi, W. (2016). Syngas production from CO₂ reforming with methane over core-shell Ni@SiO₂ catalysts, *Journal of CO₂ Utilization*, 16: 318-327.
- Wang, F.H., Jiang, W., Fang, Y., Cheng, C.W. (2015). Preparation of Fe₃O₄ magnetic porous microspheres (MPMs) and their application in treating mercury-containing wastewater from the polyvinyl chloride industry by calcium carbide method, *Chemical Engineering Journal*, 259:827-836).
- Wang, S., Zhang, M., Zhong, L., Zhang, W. (2010). Strategy to immobilize noble metal nanoparticles on silica microspheres, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 327: 92- 100.
- Wang, Y., Qu, F., Liu, J., Wang, Y., Zhao, J., Ruan, S. (2015). Enhanced H₂S sensing characteristics of CuO-NiO core-shell microspheres sensors, *Sensors and Actuators B* 209: 515- 523.
- Wang, Z., Shao, X. (2013). A study on carbon formation over fibrous NiO/CeO₂ nanocatalysts during dry reforming of methane, *Catalysis Today*, 44-49.

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Wisniewski, M., Bore'ave, A., Ge'lin, P. (2005). Catalytic CO₂ reforming of methane over Ir/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂, *Catalysis Communications*, 6: 596–600.
- Wolfbeisser, A., Sophiphun, O, Bernardi, J., Wittayakun, J., Föttinger, K., Rupprechter, G. (2016). Methane dry reforming over ceria- zirconia supported Ni catalysts, *Catalysis Today*.
- Xingyuan, G., Zhenwei, T., Kus, H., Sibudjing, K. (2017). Highly reactive Ni-Co/SiO₂ bimetallic catalyst via complexation with oleylamine/oleic acid organic pair for dry reforming of methane, *Catalysis Today*, 281: 250–258.
- Xu, J., Zhou, W., Li, Z., Wang, J., Ma, J. (2009). Biogas reforming for hydrogen production overnickel and cobalt bimetallic catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34:6646-54.
- Xu, L., Wang, F., Chen, M., Fan, X., Yang, H., Nie, D., Qi, L. (2017). Alkaline-promoted Co-Nibimetal ordered mesoporous catalysts with enhanced coke-resistant performance towardCO₂ reforming of CH₄, *Journal of CO₂ Utilization*, 18: 1–14.
- Yang, W., Liu, H., Li, Y., Zhang, J., Wu, H., He, D. (2016). Properties of yolk-shell structured Ni@SiO₂ nanocatalyst and its catalytic performance in carbon dioxide reforming of methane to syngas, *Catalysis Today*, 438- 445.
- Yang, W., Liu, H. (2016). Properties of yolk-shell structured Ni@SiO₂ nanocatalyst and its catalytic performance in carbon dioxide reforming of methane to syngas, *Catalysis Today*, 438-445.
- Yang, X., Wang, X. (2013). Nickel on a macro-mesoporous Al₂O₃@ZrO₂ core/shell nanocomposite as a novel catalyst for CO methanation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 13926-13937.
- Yasyerli, S., Filizgok, S., Arbag, H., Yasyerli, N., Dogu, G. (2011). Ru incorporated Ni-MCM-41 mesoporous catalysts for dry reforming of methane: Effects of Mg addition, feed composition and temperature, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 4863-4874.
- Yu, S., Wang, X., Wu, D. (2014). Microencapsulation of n-octadecane phase change material with calciumcarbonate shell for enhancement of thermal conductivity and serving durability: Synthesis, microstructure, and performance evaluation, *Applied Energy*, 114: 632- 643.
- Zamorategui, A., Sugita, S., Zarraga, R., Tanaka, S., Uematsu, K. (2012). Evaluation of dispersibility of gamma alumina prepared by homogeneous precipitation, *J Ceram Soc Jpn* , 120:290-4.
- Zhang, J., Wang, H., Dalai, A.K. (2007). Development of stable bimetallic catalysts for carbondioxide reforming of methane, *J Catal*, 249:300-10.

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Zhang, T., Lin, L., Zhang, X., Liu, H., Yan, X., Qiu, J., Yeung, K. L. (2015). Synthesis and characterization of ZIF8@SiO₂@Fe₃O₄ core@double shell microspheres nanoparticles sandwiched between two shell layers, *Materials Letters*, 148: 17-21.
- Zhang, Y., Brown, T.R., Hu, G., Brown, R.C. (2013). Comparative techno-economic analysis of biohydrogen production via bio-oil gasification and bio-oil reforming, *Biomass Bioenergy*, 51: 99–108.
- Zhao, M., Johnson, M., He, W., Li, G., Zhao, C., Huang, J., Zhu, H. (2017). Transformation of waste crystalline silicon into submicro β-SiC by multimode microwave sintering with low carbon emissions, *Powder Tech.*, 322: 290-295.
- Zhao, X., Li, H., Zhang, J., Shi, L., Zhang, D. (2016). Design and synthesis of NiCe@m-SiO₂ yolk-shell framework catalysts with improved coke- and sintering-resistance in dry reforming of methane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 1- 10.
- Zhao, X., Li, H. (2016). Design and synthesis of NiCe@m-SiO₂ yolk-shell framework catalysts with improved coke- and sintering-resistance in dry reforming of methane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 1-10
- Zhu, J., Peng, X., Yao, L., Shen, J., Tong, D., Hu, C. (2011). The promoting effect of La, Mg, Co and Zn on the activity and stability of Ni/ SiO₂ catalyst for CO₂ reforming of methane, *Int J Hydrogen Energy*, 36:7094-104.
- Zumreoglu-Karan, B., Ay, A. (2012). Layered double hydroxides multifunctional nanomaterials, *Chem Pap*, 66:1-10.
- Zuo, Z., Shen, C, Tan, P., Huang, W. (2013). Ni based on dual-support Mg-Al mixed oxides and SBA-15 catalysts for dry reforming of methane, *Catalysis Communications*, 132-135.

EKLER

EK-1. Gaz kromatografi cihazı kalibrasyonu sonuçları ve metanın kuru reformlanma reaksiyonunda katalizörlerin aktivitelerinin belirlenebilmesi için yapılan dönüşüm, seçicilik ve verim hesabı örneği

Öncelikle reaktant olarak kullanılan metan ve karbondioksitin saf hallerinin mol sayıları hesaplanmıştır.

Saf metan ve karbondioksitin mol sayılarının (n_{CH_4} - n_{CO_2}) hesaplanması:

Kalibrasyon amaçlı kullanılan örnek için ($CH_4/N_2=1/2$, toplam akış hızı=3,6 lt/sa) saf metan mol sayısı ideal gaz varsayımıyla aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır (Eş.1.1).

$$\frac{P \times V}{R \times T} = n_{CH_4} \quad (1.1)$$

$$V_{CH_4} = 1,2 \text{ lt/sa}$$

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$T = 25^\circ C = 298,15 \text{ K}$$

$$R = 0,082 \text{ lt.atm/mol.K}$$

$$\frac{1 \text{ atm} \times 1,2 \text{ lt/sa}}{0,082 \text{ lt.} \cdot \frac{\text{atm}}{\text{molK}} \times 298,15 \text{ K}} = 0,049 \text{ mol/sa}$$

Saf karbondioksit($CO_2/N_2=1/2$, toplam akış hızı=3,6 lt/sa) mol sayısı da aynı şekilde hesaplandığında $n_{CO_2} = 0,049 \text{ mol/sa}$ olarak bulunur.

Metan ve karbondioksit sisteme birlikte gönderildiklerinde ürün olarak mol sayıları aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır (Eş. 1.2).

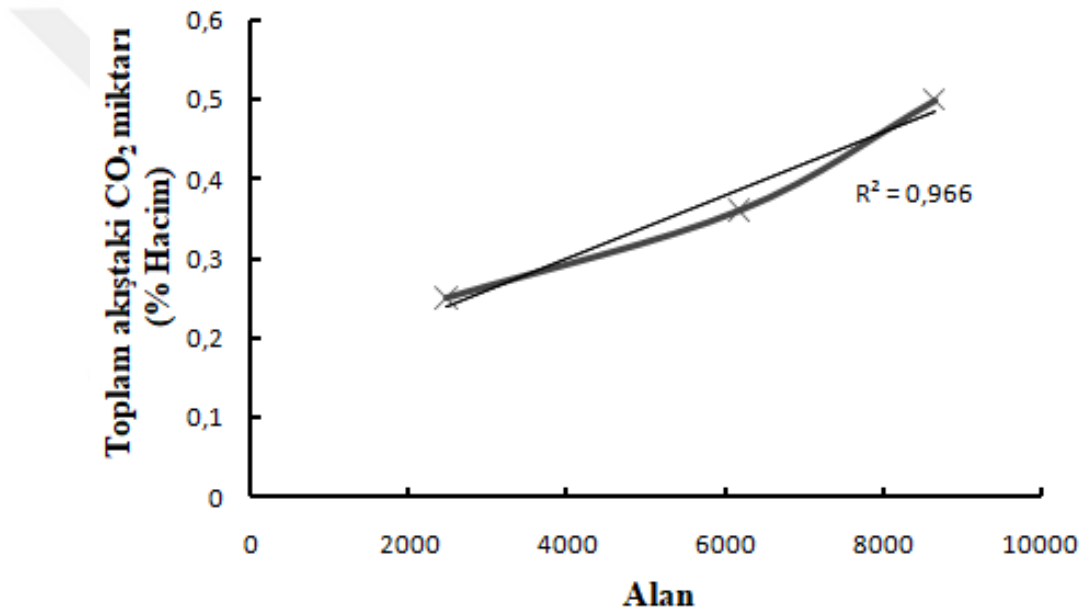
$$\frac{Alan_{ii} \times n_{saf}}{Alan_{saf}} = n_{ii} \quad (1.2)$$

Kalibrasyon yapılması:

Her bir gazın kalibrasyonunun yapılabilmesi için farklı akış hızlarındaki gaz, toplam akış hızı 3,6 lt/sa olacak şekilde azot gazı ile ayarlanır ve gaz karışımı gaz kromatografına gönderilir. Örneğin metan gazının akışı 1,2 lt/sa olarak ayarlandığında

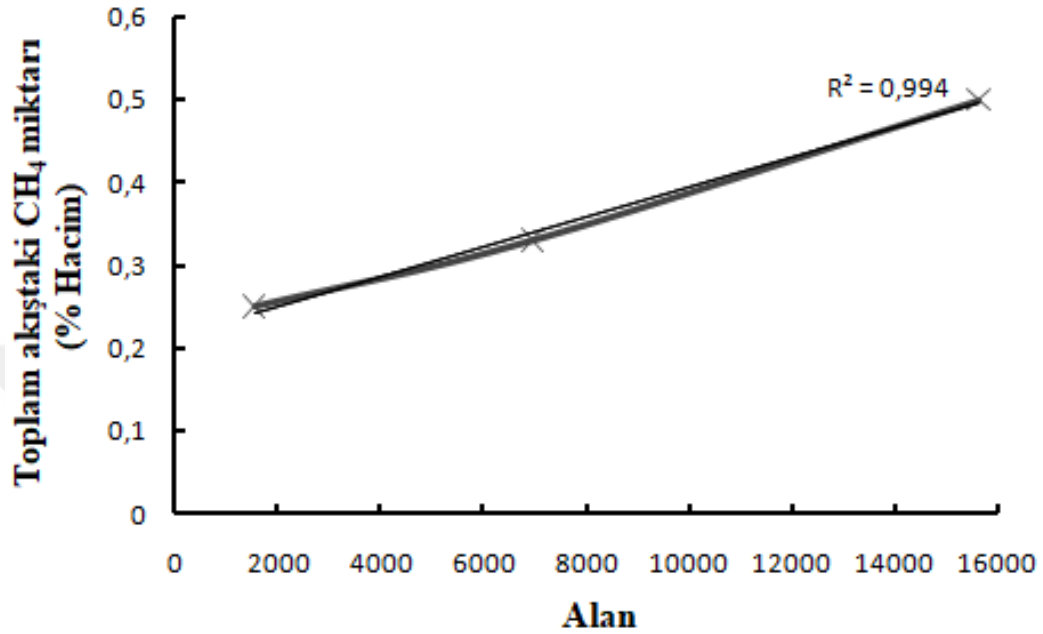
EK-1.(devam) Gaz kromatografi cihazı kalibrasyonu sonuçları ve metanın kuru reformlanma reaksiyonunda katalizörlerin aktivitelerinin belirlenebilmesi için yapılan dönüşüm, seçicilik ve verim hesabı örneği

azot gazının akış hızı 2,4 lt/sa ayarlanır. Bu şekilde üç farklı hacimsel oranda metan, karbondioksit, hidrojen ve karbonmonoksit içeren gaz karışımları gaz kromatografına gönderilir. CO₂, CH₄, H₂ ve CO gazları için belirlenen kalibrasyon sonuçları sırasıyla Şekil 1.1, Şekil 1.2, Şekil 1.3 ve Şekil 1.4' te verilmiştir.

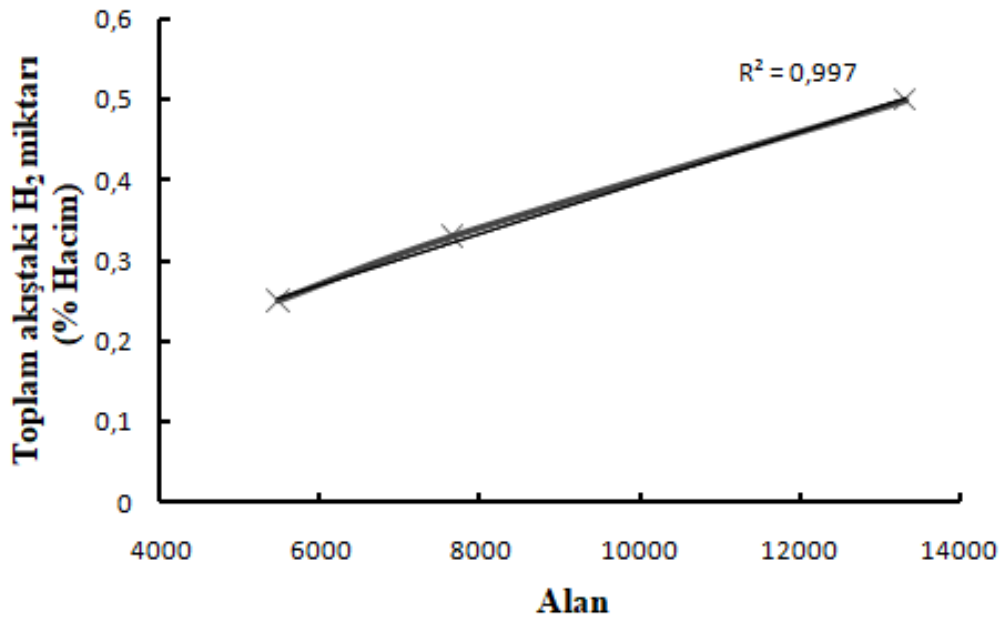


Şekil 1.1. CO₂ gazının kalibrasyon eğrisi.

EK-1.(devam) Gaz kromatografi cihazı kalibrasyonu sonuçları ve metanın kuru reformlanma reaksiyonunda katalizörlerin aktivitelerinin belirlenebilmesi için yapılan dönüşüm, seçicilik ve verim hesabı örneği

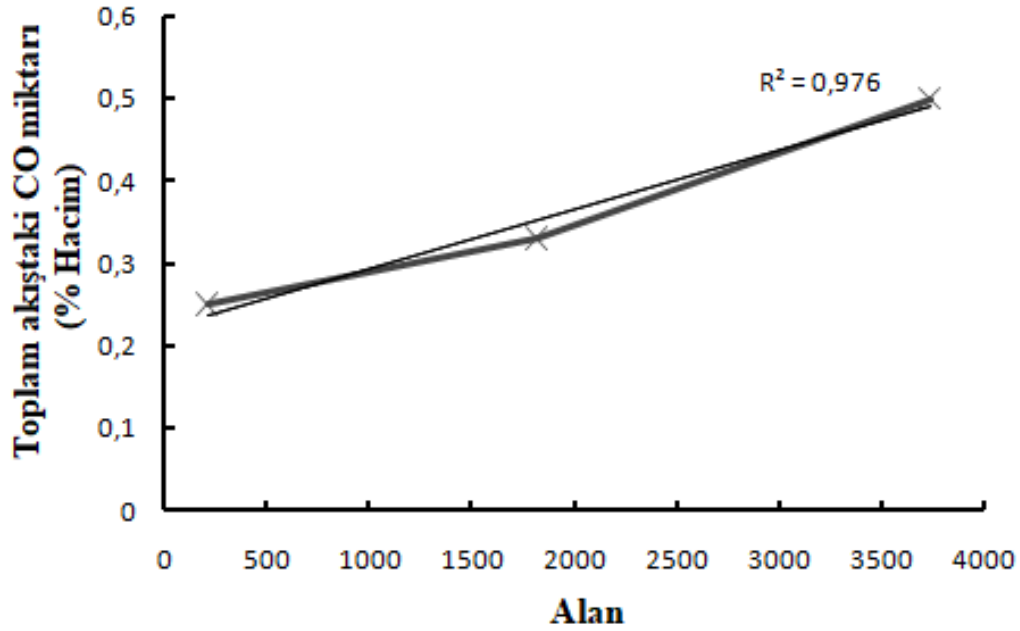


Şekil 1.2. CH₄ gazının kalibrasyon eğrisi.



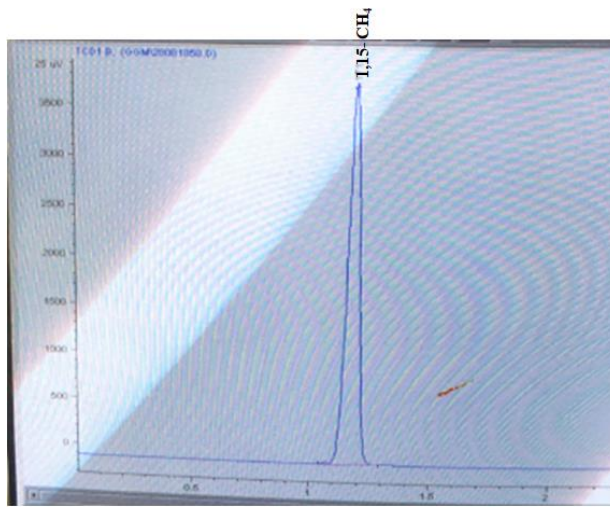
Şekil 1.3. H₂ gazının kalibrasyon eğrisi.

EK-1.(devam) Gaz kromatografi cihazı kalibrasyonu sonuçları ve metanın kuru reformlanma reaksiyonunda katalizörlerin aktivitelerinin belirlenebilmesi için yapılan dönüşüm, seçicilik ve verim hesabı örneği



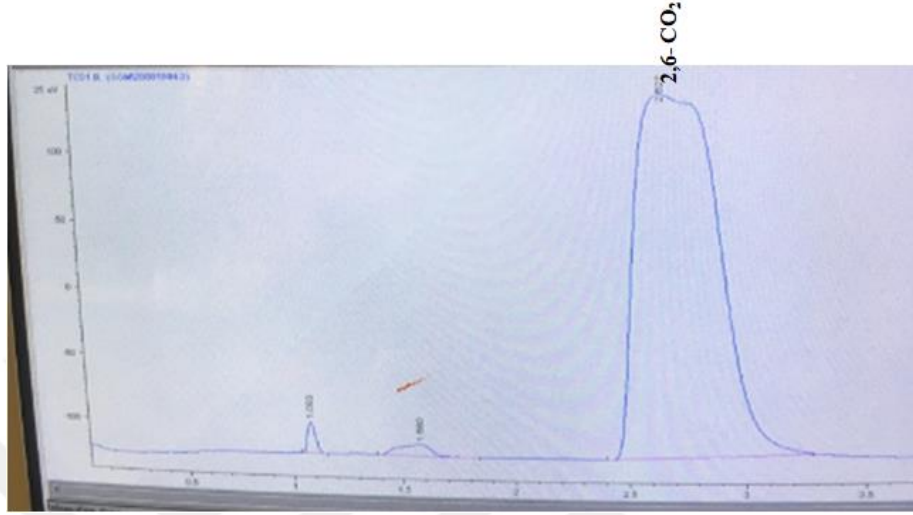
Şekil 1.4. CO gazının kalibrasyon eğrisi.

Herbir gazın kromatogramdaki yerleri sırasıyla Şekil 1.5, Şekil 1.6, Şekil 1.7 ve Şekil 1.8'de verilmiştir.

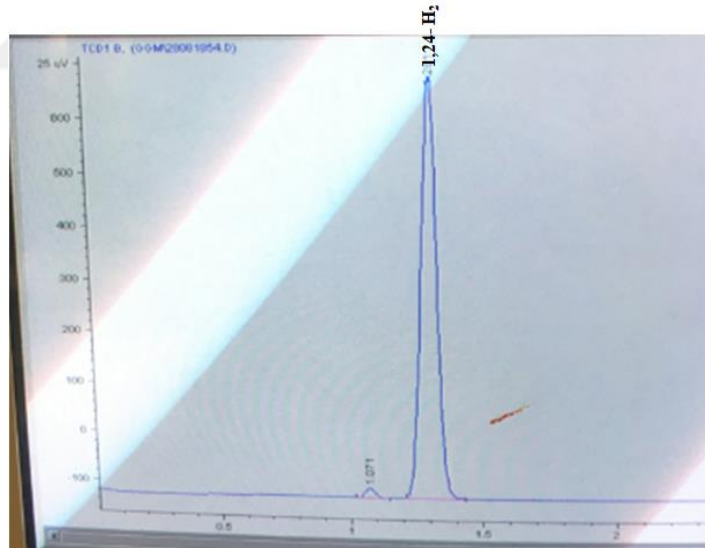


Şekil 1.5. GC cihazından alınan CH₄ gazının kromatografteki yeri.

EK-1.(devam) Gaz kromatografi cihazı kalibrasyonu sonuçları ve metanın kuru reformlanma reaksiyonunda katalizörlerin aktivitelerinin belirlenebilmesi için yapılan dönüşüm, seçicilik ve verim hesabı örneği

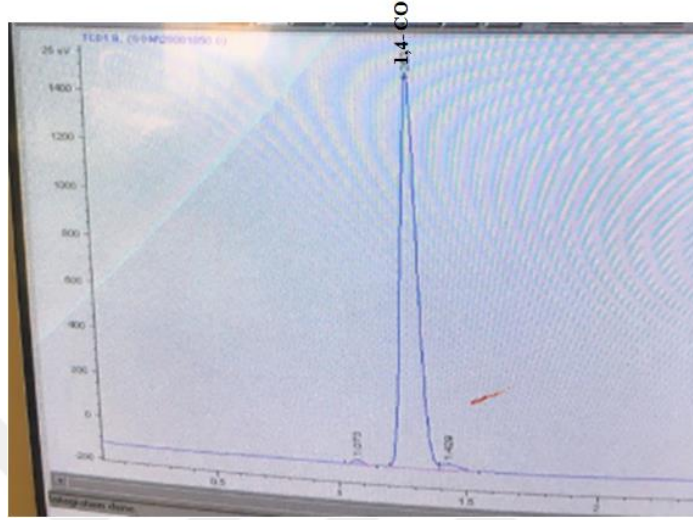


Şekil 1.6. GC cihazından alınan CO₂ gazının kromatografteki yeri.



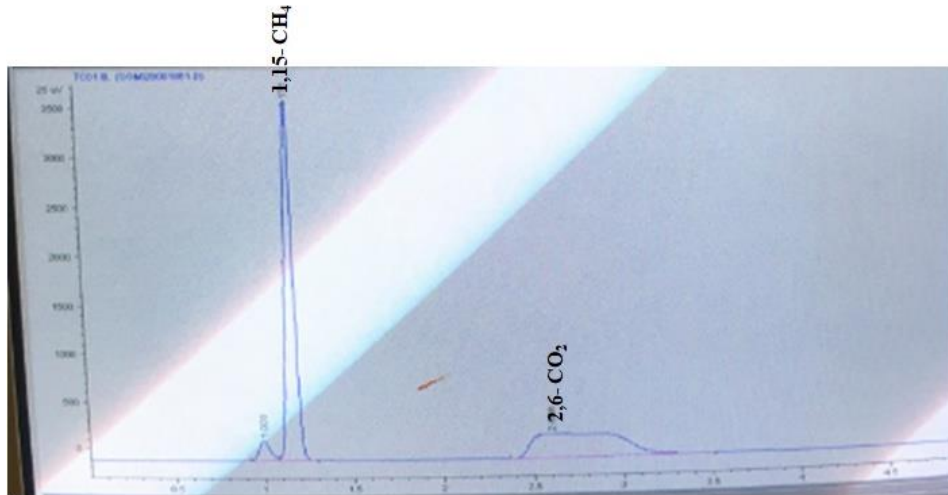
Şekil 1.7. GC cihazından alınan H₂ gazının kromatografteki yeri.

EK-1.(devam) Gaz kromatografi cihazı kalibrasyonu sonuçları ve metanın kuru reformlanma reaksiyonunda katalizörlerin aktivitelerinin belirlenebilmesi için yapılan dönüşüm, seçicilik ve verim hesabı örneği



Şekil 1.8. GC cihazından alınan CO gazının kromatografteki yeri.

$\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2=1/1/1$ olarak sisteme toplamda 3,6 lt/sa akış hızıyla gönderilen gazların GC cihazından alınan örnek kromatogramları Şekil 1.9'da ve alan değerleri Çizelge 1.1'de verilmiştir.



Şekil 1.9. GC cihazından alınan CH_4 - CO_2 gazlarının kromatografteki yerleri.

EK-1.(devam) Gaz kromatografi cihazı kalibrasyonu sonuçları ve metanın kuru reformlanma reaksiyonunda katalizörlerin aktivitelerinin belirlenebilmesi için yapılan dönüşüm, seçicilik ve verim hesabı örneği

Çizelge 1.1. Üründeki metan ve karbondioksitin alan değerleri.

Gazlar	Alan değerleri
CH ₄	7487,02
CO ₂	8489,38

CH₄/N₂=1/2 ve CO₂/N₂=1/2 olarak kalibrasyonlar doğrultusunda toplamda 3,6 lt/sa akış hızıyla gönderilen gazların alan değerleri kalibrasyon eğrilerinde verilmiştir.

Hem saf hem de ürün olarak gönderilen metan ve karbondioksitin alan değerleri ve hesaplanan saf metan ve karbondioksitin mol sayıları doğrultusunda Eş. 1.2’de değerler yerine konulduğunda;

$$\frac{7487,02 \times 0,049 \text{ mol/sa}}{6941,64} = \frac{0,052 \text{ mol}}{\text{sa}} = n, \ddot{u}(\text{CH}_4)$$

$$\frac{8489,38 \times 0,049 \text{ mol/sa}}{8641,096} = 0,048 \frac{\text{mol}}{\text{sa}} = n, \ddot{u}(\text{CO}_2) \quad \text{Bulunmuştur.}$$

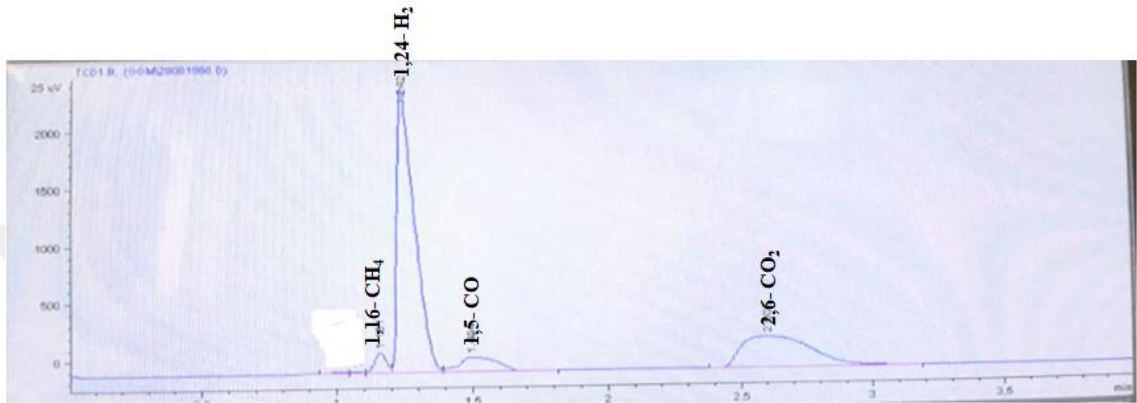
Saf metan ve karbondioksit mol sayıları ile ürün olarak katalizörsüz ortamda aynı akış hızlarında gönderilen metan ve karbondioksitin mol sayılarının yakın değerler olduğu bulunmuştur. Bu da sistemin düzgün şekilde çalıştığını göstermektedir.

1.25 Ni yüklü monometalik mikro küre katalizör için örnek hesaplama:

Dönüşüm ve seçicilik değerlerinin hesaplanması amacıyla öncelikle her bir gaz farklı konsantrasyonlarda sırasıyla sisteme gönderilerek gazların yerleri ve alan değerleri belirlenmiştir. Örnek hesap 1.25 Ni monometalik silika mikro küre için 750°C yürütülen reaksiyonun 1. dakikasında alınan alan verilerine göre yapılmıştır. Katalizörün aktivitesini belirlemek için hesaplanan CH₄, CO₂ dönüşümü ve H₂, CO seçicilik ve verim örnek değerleri aşağıda verilmiştir.

EK-1.(devam) Gaz kromatografî cihazı kalibrasyonu sonuçları ve metanın kuru reformlanma reaksiyonunda katalizörlerin aktivitelerinin belirlenebilmesi için yapılan dönüşüm, seçicilik ve verim hesabı örneği

GC cihazından alınan örnek kromatograf Şekil 1.10'da ve reaksiyonun 1. dakikasındaki alan değerleri Çizelge 1.2' de verilmektedir.



Şekil 1.10. GC cihazından alınan örnek kromatograf.

Çizelge 1.2.1.25 Ni monometalik silika mikro küre katalizörü için 1. dakikada gaz kromatografıyla belirlenen CH₄, CO₂, H₂ ve CO gazlarının alan değerleri ve kalibrasyon eğrisi eğimleri.

Gaz	Alan		Kalibrasyon eğrisi eğimi
CH ₄	2437,57		2×10^{-5}
CO ₂	850,27		4×10^{-5}
H ₂	10076,7		3×10^{-5}
CO	869,52		7×10^{-5}

Çizelge 1.2'de verilen alan ve kalibrasyon eğrisi eğimleri kullanılarak ürün içerisindeki gazların hacimce yüzdeleri Eş. 1.3'deki şekilde hesaplanmıştır.

Metan gazının hacimce yüzdesi=Metan gazının alanı $\times$ kalibrasyon eğrisinin eğimi (1.3)

Metan gazının hacimce yüzdesi= $2437,57 \times 2 \times 10^{-5} = 0,049$

Karbondioksit gazının hacimce yüzdesi= $850,27 \times 4 \times 10^{-5} = 0,034$

Hidrojen gazının hacimce yüzdesi= $10076,7 \times 3 \times 10^{-5} = 0,302$

EK-1.(devam) Gaz kromatografi cihazı kalibrasyonu sonuçları ve metanın kuru reformlanma reaksiyonunda katalizörlerin aktivitelerinin belirlenebilmesi için yapılan dönüşüm, seçicilik ve verim hesabı örneği

Karbonmonoksit gazının hacimce yüzdesi= $869 \times 7 \times 10^{-5} = 0,061$

Herbir gaz için ayrı ayrı ürün içerisindeki hacimce yüzde değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 1.3’de hesaplanan hacimce yüzde değerleri verilmiştir.

Çizelge 1.3. Üründeki gazların hacimce yüzdeleri.

Gaz	Üründeki gazların hacimce yüzdeleri
CH ₄	0,049
CO ₂	0,034
H ₂	0,302
CO	0,061

β faktörünün hesaplanması:

β faktörü reaksiyonda temel girdi olan karbondioksitin kalibrasyon alanına göre ürünlerin akış hızlarını hesaplamak amacıyla kullanılan bir düzeltme faktörüdür (Eş. 1.4).

$$\beta \text{ değeri} = \frac{\text{Üründeki gaz yüzdesi}}{\text{Gaz alanı}} \quad (1.4)$$

$$\beta_{\text{CH}_4} = \frac{0,049}{2437,57} = 2 \times 10^{-5}$$

Diğer gazların da β değerleri aynı şekilde hesaplanmıştır.

$$\beta_{\text{CO}_2} = \frac{0,034}{850,27} = 4 \times 10^{-5}$$

$$\beta_{\text{H}_2} = \frac{0,302}{10076,7} = 3 \times 10^{-5}$$

$$\beta_{\text{CO}} = \frac{0,061}{869,52} = 7 \times 10^{-5}$$

EK-1.(devam) Gaz kromatografi cihazı kalibrasyonu sonuçları ve metanın kuru reformlanma reaksiyonunda katalizörlerin aktivitelerinin belirlenebilmesi için yapılan dönüşüm, seçicilik ve verim hesabı örneği

Her bir gazın β' değeri hesaplanırken ana girdi olan karbondioksitin β' değeri 1 kabul edilerek hesaplamalar yapılmıştır (Eş. 1.5).

$$\beta' = \frac{\beta}{\beta_{CO_2}}(1.5)$$

$$\beta'_{CO_2} = \frac{\beta_{CO_2}}{\beta_{CO_2}} = 1$$

$$\beta'_{CH_4} = \frac{2 \times 10^{-5}}{4 \times 10^{-5}} = 0,5$$

$$\beta'_{H_2} = \frac{3 \times 10^{-5}}{4 \times 10^{-5}} = 0,75$$

$$\beta'_{CO} = \frac{7 \times 10^{-5}}{4 \times 10^{-5}} = 1,75$$

Tüm gazların hesaplanan β ve β' faktörleri Çizelge 1.4'te verilmiştir.

Çizelge 1.4.Gazların β ve β' faktörleri.

Bileşen	β faktörü	β' faktörü
CH ₄	2×10^{-5}	0,5
CO ₂	4×10^{-5}	1
H ₂	3×10^{-5}	0,75
CO	7×10^{-5}	1,75

Dönüşüm, seçicilik ve verim değerlerinin hesaplanması:

Her bir gaz için molar akış hızları aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$F_{CH_4} = \beta'_{CH_4} \times CH_4 \text{ gazının alanı}$$

$$F_{CH_4} = 0,5 \times 2437 = 1218,5$$

$$F_{CO_2} = \beta'_{CO_2} \times CO_2 \text{ gazının alanı}$$

$$F_{CO_2} = 1 \times 850,27 = 850,27$$

EK-1.(devam) Gaz kromatografi cihazı kalibrasyonu sonuçları ve metanın kuru reformlanma reaksiyonunda katalizörlerin aktivitelerinin belirlenebilmesi için yapılan dönüşüm, seçicilik ve verim hesabı örneği

$$F_{CO} = \beta'_{CO} \times \text{CO gazının alanı}$$

$$F_{CO} = 1,75 \times 869,52 = 1520,8$$

$$F_{H_2} = \beta'_{H_2} \times \text{H}_2 \text{ gazının alanı}$$

$$F_{H_2} = 0,75 \times 10076,7 = 7557,0$$

Herbir gazın üründeki hesaplanan molar akış hızları Çizelge 1.5'te verilmiştir.

Çizelge 1.5. Üründeki gazların molar akış hızları.

Gaz	F _A
CH ₄	1218,5
CO ₂	850,27
H ₂	7557,0
CO	1520,8

Karbon denkliği yapılarak reaksiyon başlangıcında verilen gazın miktarı bulunmaktadır. Reaksiyon başlangıcında karbon miktarı çok düşük olduğu için bu hesapta karbon birikimi ihmal edilir.



Karbon denkliği:

$$F_{CH_4} + F_{CO_2} = F_{CO_2} + F_{CH_4} + F_{CO} + F_{\text{Karbon}}$$

$$F_{CH_4} = F_{CO_2} \text{ ve } F_{\text{Karbon}} \approx 0$$

$$2F_{CH_4} = F_{CO_2} + F_{CH_4} + F_{CO}$$

$$2F_{CH_4} = 850,27 + 1218,5 + 1520,8$$

$$F_{CH_4} = F_{CO_2} = 1794,6$$

EK-1.(devam) Gaz kromatografi cihazı kalibrasyonu sonuçları ve metanın kuru reformlanma reaksiyonunda katalizörlerin aktivitelerinin belirlenebilmesi için yapılan dönüşüm, seçicilik ve verim hesabı örneği

$$\text{Metan Dönüşümü} = \frac{(F_{\text{metan0}} - F_{\text{metan}})}{F_{\text{metan0}}} \times 100 = \frac{(1794,6 - 1218,5)}{1794,6} \times 100 = \% 32$$

$$\text{Karbon dioksit Dönüşümü} = \frac{(F_{\text{karbondioksit0}} - F_{\text{karbondioksit}})}{F_{\text{karbondioksit0}}} \times 100 = \frac{[(1794,6 - 850,27)]}{1794,6} \times 100 = \% 53$$

$$\text{Hidrojen Seçiciliği}_{(\text{metana göre})} = \frac{F_{\text{Hidrojen}}}{F_{\text{metan0}} - F_{\text{metan}}} = 2,12$$

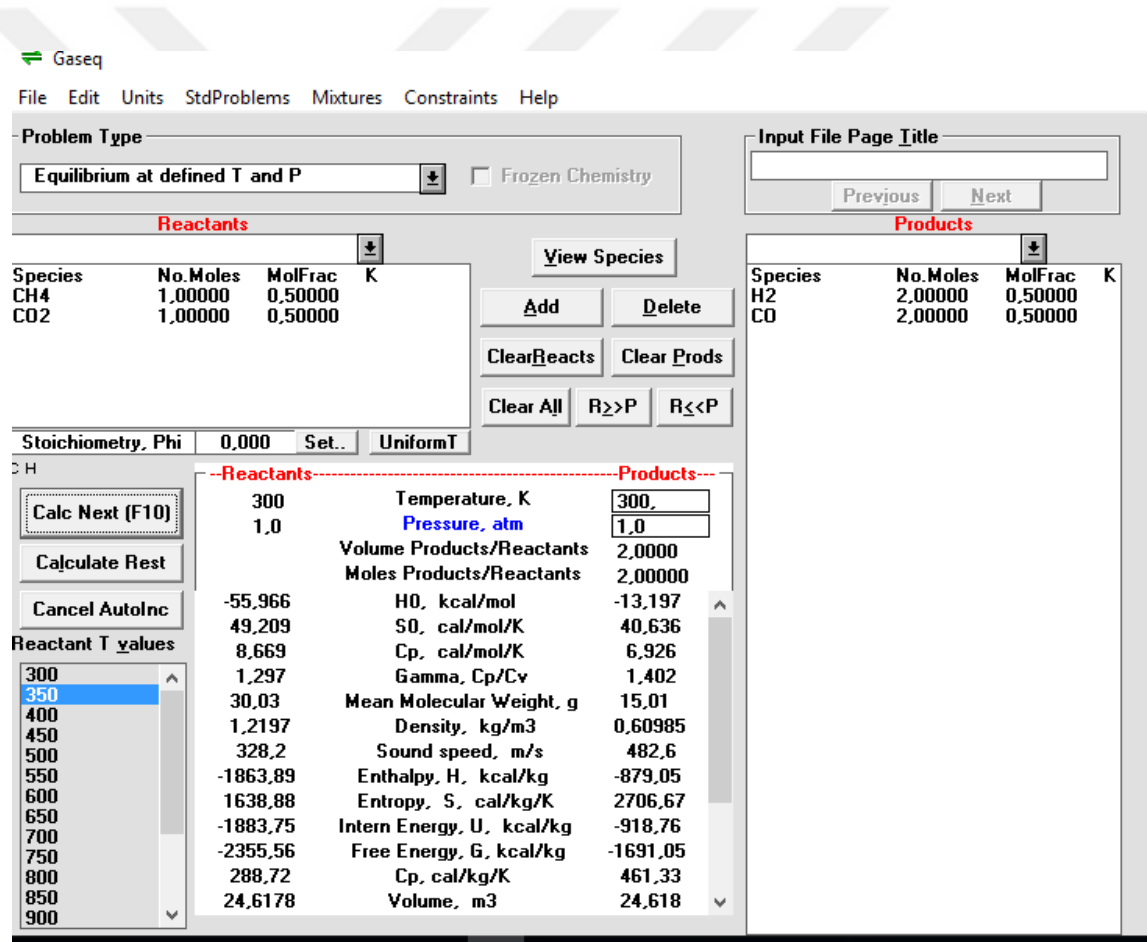
$$\text{Karbonmonoksit Seçiciliği}_{(\text{metana göre})} = \frac{F_{\text{Karbonmonoksit}}}{F_{\text{metan0}} - F_{\text{metan}}} = 2,64$$

$$\text{Hidrojen verimi} = \frac{F_{\text{Hidrojen}}}{F_{\text{metan0}}} = 0,73$$

$$\text{Karbonmonoksit verimi} = \frac{F_{\text{Karbonmonoksit}}}{F_{\text{metan0}}} = 1,067$$

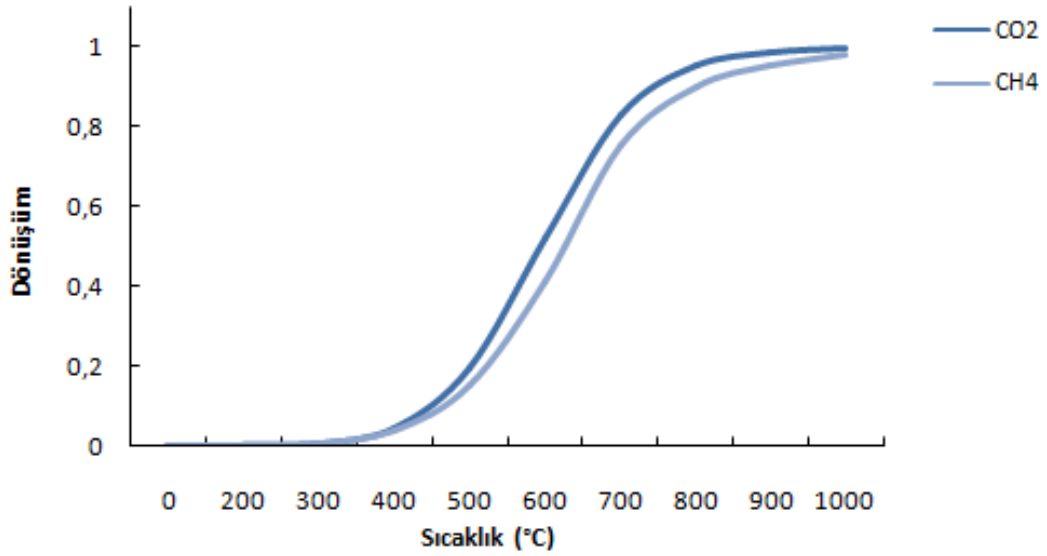
EK-2. Termodinamik denge dönüşüm hesaplamaları

Termodinamik denge dönüşümleri "Gaseq Chemical Equilibrium Program" kullanılarak hesaplanmıştır. Program kullanıcı giriş ürünlerini ve çıkış ürünlerini tanımladıktan sonra farklı sıcaklıklar ve basınçlar için termodinamik denge dönüşümünü hesaplayabilmektedir (Şekil 2.1.). 1 bar basınç ve $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2=1/1/1$ besleme oranı için termodinamik denge dönüşümleri Şekil 2.2' de verilmiştir. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda gerçekleşen yan reaksiyonlar nedeniyle metan ve karbondioksit dönüşümlerinin farklı olduğu görülmektedir. Sadece metanın kuru reformlanma reaksiyonu gerçekleştiği varsayılarak hesaplanan denge dönüşümü Şekil 2.3' te verilmiştir.

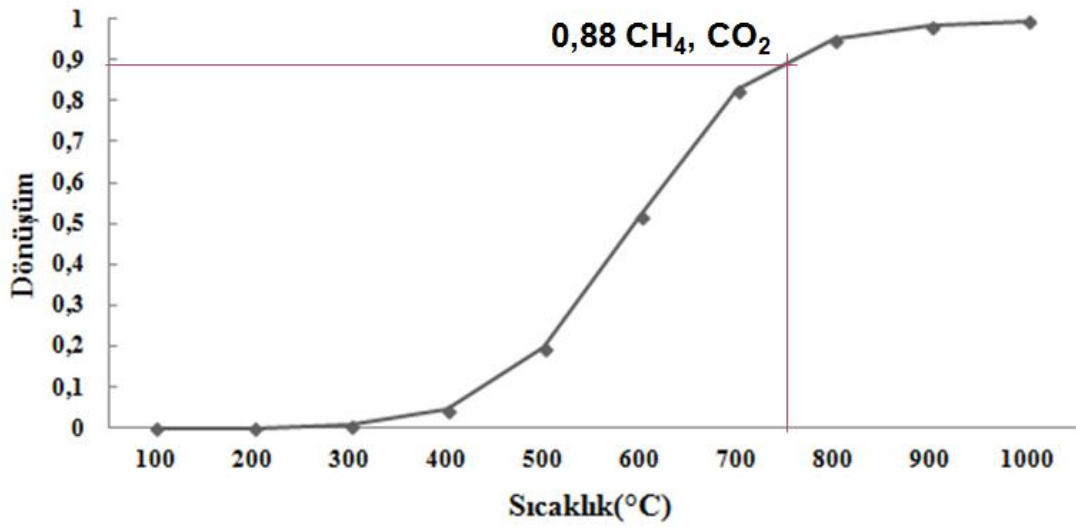


Şekil 2.1. Gaseq Chemical Equilibrium Programı kullanılarak hesaplanan değerlerin örnek ekran görüntüsü.

EK-2. (devam) Termodinamik denge dönüşüm hesaplamaları



Şekil 2.2. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için termodinamik denge eğrisi ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2=1/1/1$), $P_T:1$ atm.



Şekil 2.3. Sadece metanın kuru reformlanma reaksiyonu gerçekleştiği varsayılarak hesaplanan denge dönüşümü ($\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2=1/1/1$), $P_T: 1$ atm .

EK-3. Kurulan sistemin tekrarlanabilirliğinin belirlenmesi amacıyla 1.25 ve 5 Ni yüklü monometaliksilika mikro küre katalizörü ile yapılan tekrarlanabilirlik deneyleri sonuçları

Katalizör Miktarı: 0,1 g

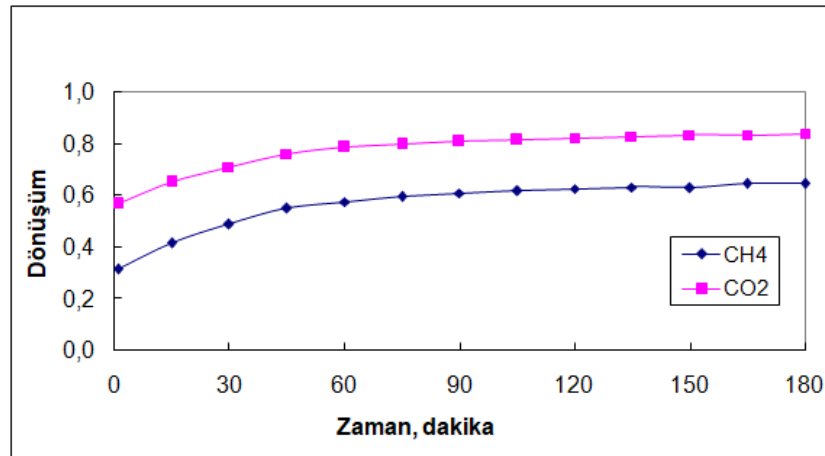
Reaksiyon Sıcaklığı: 750°C

Besleme Akış Hızı: 3,6 lt/sa

Besleme Bileşimi: Metan/Karbondiyoksit/Azot:1/1/1

Çizelge 3.1. 1.25 Ni yüklü monometalik silika mikro küre katalizör ile yürütülen reaksiyon sonuçları.

Katalizör	Dakika	CH ₄ dönüşümü	CO ₂ dönüşümü
1.25 Ni	1	0,321	0,566
	15	0,416	0,651
	30	0,488	0,711
	45	0,550	0,761
	60	0,577	0,785
	75	0,594	0,798
	90	0,610	0,810
	105	0,619	0,813
	120	0,627	0,822
	135	0,633	0,828
	150	0,630	0,834
	165	0,645	0,834
	180	0,647	0,840

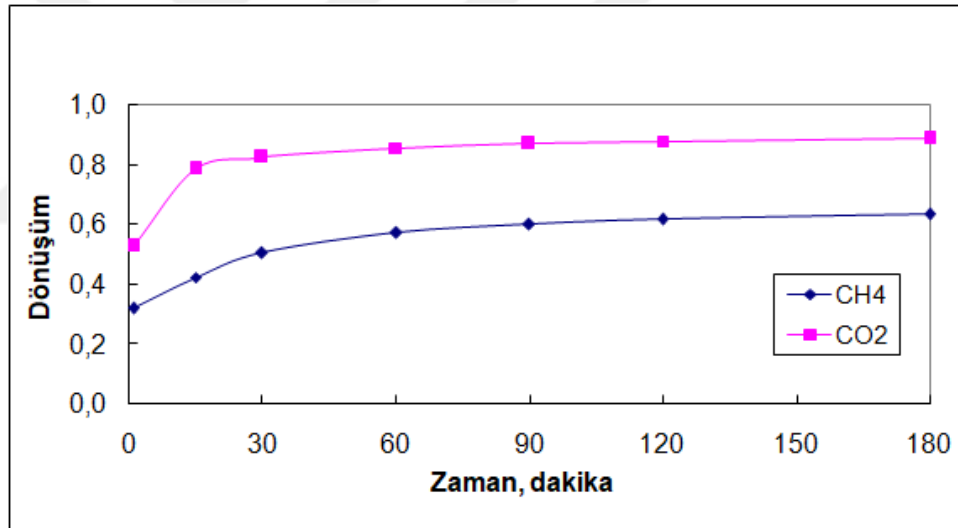


Şekil 3.1. 1.25 Ni monometalik mikro küre katalizör ile yapılan CH₄ ve CO₂ dönüşüm değerleri (T:750°C, CH₄/CO₂/N₂: 1/1/1 0,1 g mikro küre katalizör, t:3 saat).

EK-3. (devam) Kurulan sistemin tekrarlanabilirliğinin belirlenmesi amacıyla 1.25 ve 5 Ni yüklü monometaliksilika mikro küre katalizörü ile yapılan tekrarlanabilirlik deneyleri sonuçları

Çizelge 3.2. 1.25 Ni yüklü monometalik silika mikro küre katalizör ile yürütülen reaksiyon sonuçları (1.tekrar deneyleri).

Katalizör	Dakika	CH ₄ dönüşümü	CO ₂ dönüşümü
1.25 Ni- 1.tekrar	1	0,321	0,526
	15	0,425	0,785
	30	0,505	0,824
	60	0,572	0,856
	90	0,601	0,870
	120	0,619	0,878
	180	0,635	0,886

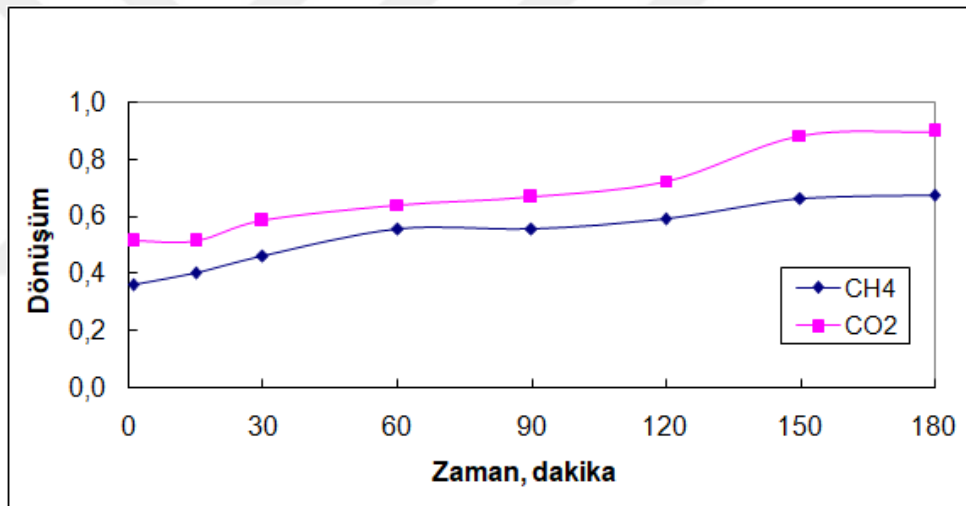


Şekil 3.2. 1.25 Ni monometalik mikro küre katalizör ile yapılan CH₄ ve CO₂ dönüşüm değerleri (T:750°C, CH₄/CO₂/N₂: 1/1/1 0,1 g mikro küre katalizör, t:3 saat)-1.tekrar deneyi.

EK-3. (devam) Kurulan sistemin tekrarlanabilirliğinin belirlenmesi amacıyla 1.25 ve 5 Ni yüklü monometaliksilika mikro küre katalizörü ile yapılan tekrarlanabilirlik deneyleri sonuçları

Çizelge 3.3. 1.25 Ni yüklü monometalik silika mikro küre katalizör ile yürütülen reaksiyon sonuçları (2.tekrar deneyleri).

Katalizör	Dakika	CH ₄ dönüşümü	CO ₂ dönüşümü
1.25 Ni- 2.tekrar	1	0,357	0,513
	15	0,402	0,511
	30	0,459	0,584
	60	0,555	0,639
	90	0,556	0,666
	120	0,592	0,724
	180	0,659	0,884



Şekil 3.3. 1.25 Ni monometalik mikro küre katalizör ile yapılan tekrar deneyleri CH₄ ve CO₂ dönüşüm değerleri (T:750°C, CH₄/CO₂/N₂: 1/1/1 0,1 g mikro küre katalizör, t:3 saat)-2.tekrar deneyi.

Örnek standart sapma hesabı için 60. dakikada okunan karbondioksit dönüşüm değerleri kullanılmıştır (Eş.3.1).

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

(3.1)

EK-3. (devam) Kurulan sistemin tekrarlanabilirliğinin belirlenmesi amacıyla 1.25 ve 5 Ni yüklü monometaliksilika mikro küre katalizörü ile yapılan tekrarlanabilirlik deneyleri sonuçları

N:Veri sayısı

x_i :Veri değeri

$\bar{x}$:Aritmetik ortalama

$$\sigma = \sqrt{1/3[(0,785 - 0,76)^2 + (0,856 - 0,76)^2 + (0,639 - 0,76)^2]} = 0,11$$

Buna göre hesaplanan standart sapma değeri 0,110 olarak belirlenmiştir. Bu da değerlerin birbirinden çok uzaklaşmadığını göstermektedir.

5 Ni yüklü monometalik silika mikro küre katalizör için yapılan tekrar deneyi sonuçları Çizelge 3.4, 3.5 ve 3.6’da görülmektedir.

Çizelge 3.4. 5 Ni yüklü monometalik silika mikro küre katalizör ile yürütülen reaksiyon sonuçları (1.tekrar deneyleri).

Katalizör	Dakika	CH ₄ dönüşümü	CO ₂ dönüşümü
5 Ni-1.tekrar	1	0,72	0,89
	15	0,73	0,89
	30	0,72	0,90
	45	0,72	0,90
	60	0,73	0,90
	75	0,72	0,90
	90	0,72	0,90
	105	0,72	0,90
	120	0,72	0,90
	135	0,72	0,90
	150	0,72	0,90
	165	0,72	0,90
	180	0,73	0,89

EK-3. (devam) Kurulan sistemin tekrarlanabilirliğinin belirlenmesi amacıyla 1.25 ve 5 Ni yüklü monometaliksilika mikro küre katalizörü ile yapılan tekrarlanabilirlik deneyleri sonuçları

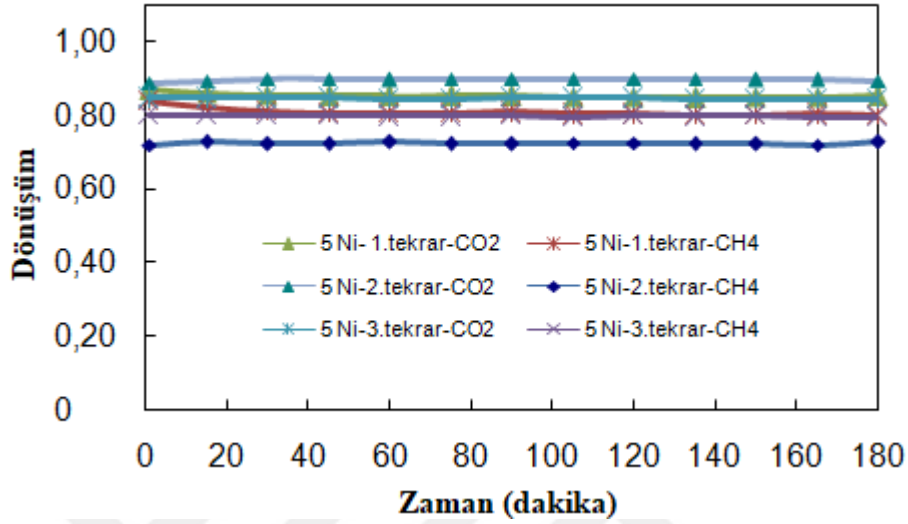
Çizelge 3.5. 5 Ni yüklü monometalik silika mikro küre katalizör ile yürütülen reaksiyon sonuçları (2.tekrar deneyleri).

Katalizör	Dakika	CH ₄ dönüşümü	CO ₂ dönüşümü
5 Ni-2.tekrar	1	0,84	0,87
	15	0,82	0,86
	30	0,81	0,85
	45	0,81	0,85
	60	0,81	0,85
	75	0,80	0,85
	90	0,81	0,85
	105	0,80	0,85
	120	0,80	0,85
	135	0,80	0,85
	150	0,80	0,85
	165	0,80	0,85
	180	0,80	0,85

Çizelge 3.6. 5 Ni yüklü monometalik silika mikro küre katalizör ile yürütülen reaksiyon sonuçları (3.tekrar deneyleri).

Katalizör	Dakika	CH ₄ dönüşümü	CO ₂ dönüşümü
5 Ni-3.tekrar	1	0,80	0,85
	15	0,80	0,85
	30	0,80	0,85
	45	0,80	0,85
	60	0,80	0,84
	75	0,80	0,84
	90	0,80	0,85
	105	0,79	0,85
	120	0,80	0,85
	135	0,80	0,84
	150	0,80	0,84
	165	0,80	0,84
	180	0,79	0,84

EK-3. (devam) Kurulan sistemin tekrarlanabilirliğinin belirlenmesi amacıyla 1.25 ve 5 Ni yüklü monometaliksilika mikro küre katalizörü ile yapılan tekrarlanabilirlik deneyleri sonuçları

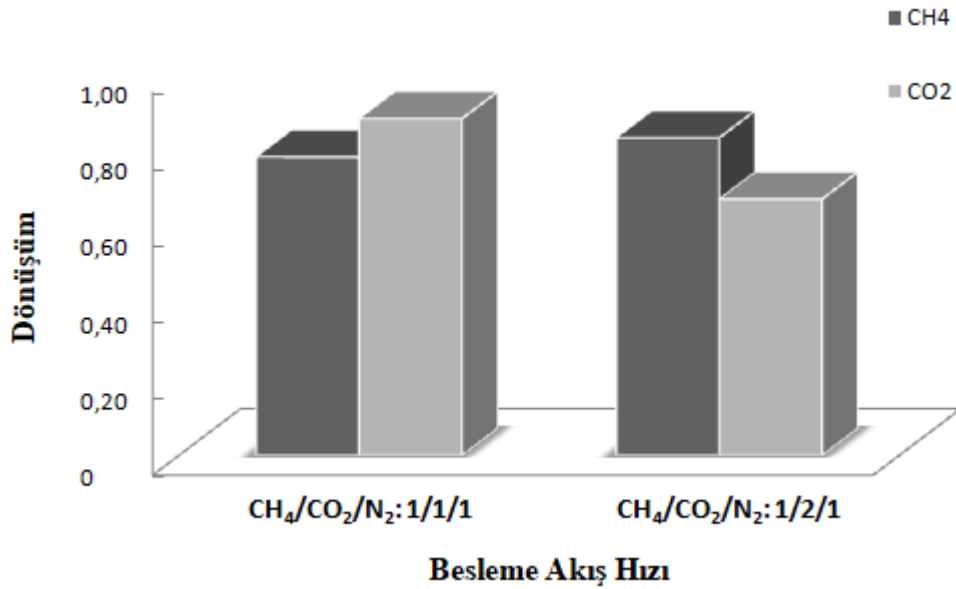


Şekil 3.4. 5 Ni monometalik mikro küre katalizör ile yapılan tekrar deneyleri CH₄ ve CO₂ dönüşüm değerleri (T:750°C, CH₄/CO₂/N₂: 1/1/1 0,1 g mikro küre katalizör, t:3 saat).

Örnek standart sapma hesabı için 90. dakikada okunan metan dönüşüm değerleri kullanılmıştır. Eş.3.1’de verilen standart sapma hesabına göre yapılmış ve sapma değeri 0,07 olarak bulunmuştur. Benzer şekilde değerlerin birbirinden çok uzaklaşmadığı görülmüştür.

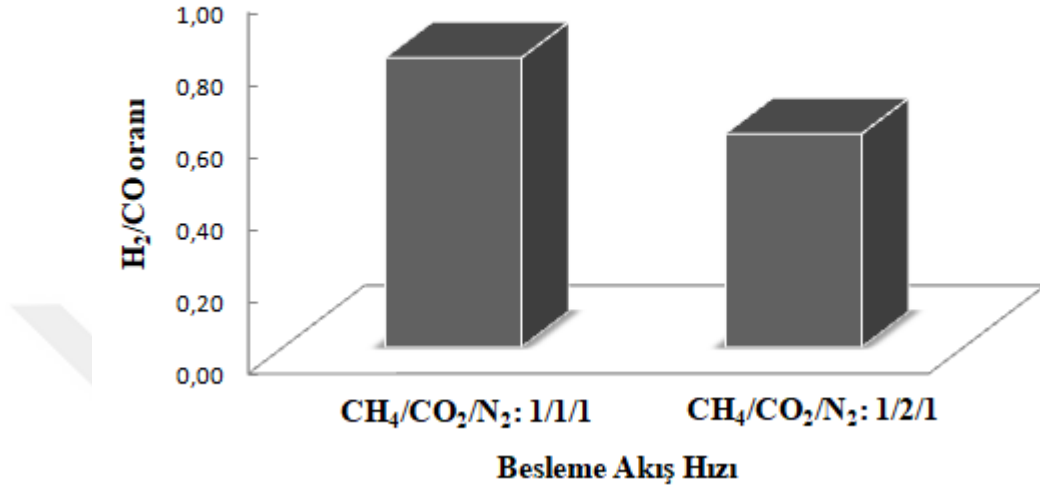
EK-4. Ni-M (M:Co, Fe, Pd) yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörlerin aktivite deneyleri için uygun besleme akış hızının belirlenmesi

Ni yüklü monometalik silika mikro küre katalizörlerde $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$: 1/1/1 besleme akış hızı, 750°C reaksiyon sıcaklığı ve 0,1 g katalizör varlığında farklı metal yükleme oranlarında gerçekleştirilen reaksiyonlarda metal yükleme oranı % 5 olarak, en iyi metan dönüşümü ve $\text{H}_2/\text{CO} \sim 1$ e yakın olmasına göre belirlenmiştir. 5 Ni monometalik mikro küre katalizör üzerinden en uygun besleme akış hızının belirlenmesi için yeni kurulan sistemde ayrıca $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$: 1/2/1 akış hızında deneyler yapılmış ve çıkan sonuçlara göre çalışılacak akış hızı belirlenmiştir. Akış hızlarına göre metan ve karbondioksit dönüşümleri Şekil 4.1 ve H_2/CO oranları Şekil 4.2' de verilmiştir.



Şekil 4.1. Farklı besleme akış hızlarında denenen 5 Ni monometalik mikro küre katalizörün CH_4 ve CO_2 dönüşümleri ($T:750^\circ\text{C}$, 0,1 g 5 Ni monometalik mikro küre katalizör, $t:3$ saat).

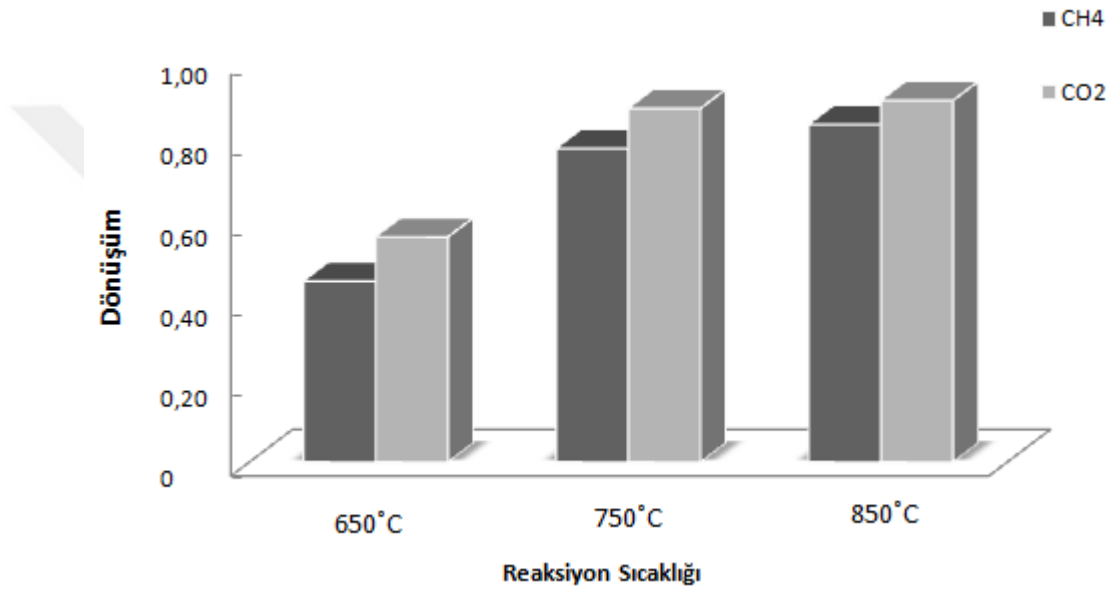
EK-4. (devam) Ni-M (M:Co, Fe, Pd) yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörlerin aktivite deneyleri için uygun besleme akış hızının belirlenmesi



Şekil 4.2. Farklı besleme akış hızlarında denen 5 Ni monometalik mikro küre katalizörün H₂/CO oranları (T:750°C, 0,1 g 5 Ni monometalik mikro küre katalizör, t:3 saat).

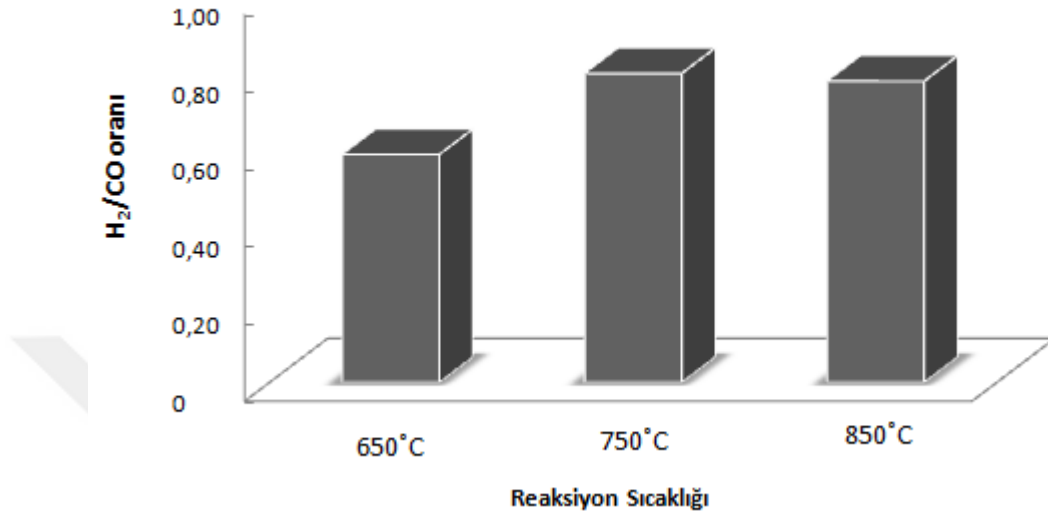
EK-5. Ni-M (M:Co, Fe, Pd) yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörlerin aktivite deneyleri için uygun reaksiyon sıcaklığının belirlenmesi

5 Ni monometalik mikro küre katalizör üzerinden en uygun reaksiyon sıcaklığının belirlenmesi için yeni kurulan sistemde ayrıca T: 650°C ve 850°C reaksiyon sıcaklıklarında deneyler yapılmış ve çıkan sonuçlara göre çalışılacak reaksiyon sıcaklığı belirlenmiştir. Reaksiyon sıcaklıklarına göre metan ve karbondioksit dönüşümleri Şekil 5.1 ve H₂/CO oranları Şekil 5.2’ de verilmiştir.



Şekil 5.1. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında denenen 5 Ni monometalik mikro küre katalizörün CH₄ ve CO₂ dönüşümleri (CH₄/CO₂/N₂:1/1/1, 0,1 g 5 Ni monometalik mikro küre katalizör, t:3 saat).

EK-5. (devam) Ni-M (M:Co, Fe, Pd) yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörlerin aktivite deneyleri için uygun reaksiyon sıcaklığının belirlenmesi



Şekil 5.2. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında denen 5 Ni monometalik mikro küre katalizörün H₂/CO oranları (CH₄/CO₂/N₂:1/1/1, 0,1 g 5 Ni monometalik mikro küre katalizör, t:3 saat).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı: Gamze GÜNDÜZ MERİÇ

Doğum Yeri ve Tarihi: Muğla- 13.02.1984



Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi: Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü

Y. Lisans Öğrenimi: Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü

Yabancı Diller: İngilizce

Akademik Çalışmaları

- Ekinci Emine, **Gündüz Meriç Gamze**, Oktar Nuray, “Biyodizel Yan Ürünü Gliserinin Esterleşme ve Asetilasyonu ile Değerli Kimyasalların Üretimi”, *Journal of The Faculty of Engineering And Architecture of Gazi University*, Vol 30, No 7, 2015.
- **Gündüz Meriç Gamze**, Degirmenci Levent, “Improvement of Production Procedure and Determination of Catalytic Activity for Fe_2O_3 Containing Microspheres Encapsulated with Silica”, *Journal of The Faculty of Engineering And Architecture of Gazi University*, Vol 31, No 2, 277-283, 2016.
- Ekinci Emine, **Gündüz Meriç Gamze**, Oktar Nuray, “Activity Comparison of Acidic Resins in the Production of Valuable Glycerol Acetates”, *Int. J. Chem. React. Eng.*, 14 (1), 309-314, 2016.
- **Gündüz Meriç Gamze**, Arbağ Hüseyin, Degirmenci Levent, “Coke Minimization Via SiC Formation in Dry Reforming Of Methane Conducted in The Presence of Ni-Based Core–Shell Microsphere Catalysts”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 42, Issue 26, 16579-16588, 2017.
- **Gündüz Meriç Gamze**, Degirmenci Levent, “Validation of Consecutive Coke and SiC Formation on Ni Core–Shell Microspheres During Methane Decomposition”, *Catalysis Letters*, Volume 148, Issue 7, pp 2127–2132, 2018.

Yabancı Dil Bilgisi: 80

Tarih:...../...../.....