



**METANIN KATALİTİK AYRIŞMASININ KARBON DESTEKLİ Ni/La
ESASLI KATALİZÖRLER İLE MİKRODALGA REAKTÖR SİSTEMİNDE
İNCELENMESİ**

Hazal Pınar KÖSE

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2025

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Hazal Pınar KÖSE

11/06/2025

METANIN KATALİTİK AYRIŞMASININ KARBON DESTEKLİ Ni/La ESASLI KATALİZÖRLER İLE MİKRODALGA REAKTÖR SİSTEMİNDE İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Hazal Pınar KÖSE

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2025

ÖZET

Bu tez çalışması kapsamında, yüzey alanları farklı iki mezogözenekli karbon (MC1 ve MC2) ve silisyum karbür (SiC) destekli, lantanyum düzenleyici içeren nikel bazlı katalizörler sentezlenerek mikrodalga reaktör sisteminde metanın katalitik ayrışması reaksiyonunda test edilmiştir. Katalizörler ıslak emdirme yöntemiyle sentezlenmiş olup farklı Ni/La mol oranlarıyla sentezlenen katalizörlerin yapısal özelliklerini incelemek amacıyla çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılmıştır. Bu yöntemler arasında XRD, ICP-OES, N₂ adsorpsiyon, TEM ve Raman bulunmaktadır. Aktivite çalışmaları mikrodalga reaktör sisteminde 12 000 mL/ gkat.sa metan akışında (0,7/0,3 N₂/CH₄) gerçekleştirilmiş olup MC1 destekli katalizörler 500°C’de, MC2 ve SiC destekli katalizörler 500, 600 ve 700°C’de çalışılmışlardır. La düzenleyici olarak katalizörlere eklendiğinde nikelin destek üzerinde yayılmasını iyileştirmiş ve oluşan karbonun daha düzenli bir yapıda olmasına katkı sağlamıştır. MC1 destekli katalizörlerde La eklenmesi başlangıç aktivitesini artırmış fakat lantanyum arttıkça stabilite azalmıştır. Kütlece %50 nikel içeren katalizörler arasında en kararlı katalizör %73 başlangıç aktivitesi ile 50Ni-La(2/0,002)@MC1 katalizörünün olduğu görülmüştür. MC2 destekli katalizörlerin MC1 destekli katalizörlerden hem başlangıç aktivitesi hem de stabilite açısından daha düşük performans sergilediği görülmüştür. SiC destekli katalizörlerde ise katalizörlerin düşük sıcaklıklarda daha stabil olduğu fakat başlangıç aktivitelerinin de daha düşük olduğu görülmüştür. Fe katkısı, 600°C’de kütlece %6 oranında eklendiğinde 50Ni-La(0,45/0,1)@MC2 katalizörünün dönüşümünü %72’den %95’e çıkarmış; ancak stabiliteye önemli bir etkisi olmamıştır. Buna karşılık, 50Ni-La(2/0,25)@SiC katalizörüne Fe katkısı dönüşümü artırmasa da stabiliteyi iyileştirmiştir. Bu çalışma, mikrodalga reaktör sisteminde metanın katalitik ayrışması için geliştirilen Ni/La ve Ni/La/Fe bazlı katalizörlerin performansını ilk kez farklı mezogözenekli karbon ve SiC destekleri üzerinde karşılaştırmalı olarak inceleyerek, La ve Fe katkılarının katalizör aktivitesi ve stabilitesi üzerindeki etkilerini ortaya koymuştur.

Bilim Kodu : 91209

Anahtar Kelimeler : Metanın katalitik ayrışması, lantanyum düzenleyici, mikrodalga reaktör

Sayfa Adedi : 63

Danışman : Prof. Dr. Dilek VARİŞLİ

INVESTIGATION OF METHANE CATALYTIC DECOMPOSITION OVER CARBON SUPPORTED Ni/La BASED CATALYSTS IN A MICROWAVE REACTOR SYSTEM

(M. Sc. Thesis)

Hazal Pınar KÖSE

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

May 2025

ABSTRACT

In this thesis, nickel-based catalysts containing lanthanum as a promoter were synthesized on two different mesoporous carbon supports (MC1 and MC2) with different surface areas and silicon carbide (SiC) supports, and tested in a microwave reactor system for the catalytic decomposition of methane. The catalysts were prepared via the wet impregnation method with varying Ni/La molar ratios, and their structural properties were analyzed using XRD, ICP-OES, N₂ adsorption, TEM, and Raman spectroscopy. Activity tests were conducted under 12 000 mL/g_cat·h methane flow (0,7/0,3 N₂/CH₄), with MC1-supported catalysts tested at 500°C, MC2 and SiC supported catalysts at 500, 600, and 700°C. Lanthanum addition improved Ni dispersion and contributed to the formation of more ordered carbon structures. While La increased the initial activity in MC1 supported catalysts, excessive amounts decreased stability. Among the catalysts containing 50 wt.% Ni, 50Ni-La(2/0.002)@MC1 showed the highest stability with 73% initial conversion. MC2-supported catalysts exhibited lower performance than MC1 in terms of both activity and stability. SiC-supported catalysts showed higher stability at low temperatures but lower initial activity. When 6 wt.% Fe was added at 600°C, methane conversion increased from 72% to 95% for 50Ni-La(0.45/0.1)@MC2, though stability remained largely unaffected. In contrast, Fe addition to 50Ni-La(2/0.25)@SiC improved stability without enhancing initial conversion. This study is the first to comparatively evaluate the performance of Ni/La and Ni/La/Fe-based catalysts supported on different mesoporous carbon and SiC materials in a microwave reactor, and reveals the critical influence of La and Fe on catalyst activity and stability in CO_x-free hydrogen production.

Science Code : 91209

Key Words : Catalytic decomposition of methane, lantanhum promoter, microwave reactor

Page Number : 63

Supervisor : Prof. Dr. Dilek VARIŞLI

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanması sürecinde bana destek olan ve katkı sağlayan herkese en içten teşekkürlerimi sunarım. Öncelikle, bilgi ve tecrübeleriyle her adımda bana rehber olan, sürekli daha iyisine ulaşmamı teşvik eden ve bana her konuda örnek olan tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Dilek VARIŞLI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte manevi desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca, araştırmalarım boyunca bana destek olan Ceren ACAR ve Can SEYFELİ çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Son olarak bu çalışmaya gösterdikleri destekten ötürü TÜBİTAK 1001 Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı'na (Proje no: 123M056) ve Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje Kodu: FYL2024-9614) teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
3. DENEYSEL YÖNTEM.....	9
3.1. Katalizör Sentezi	9
3.2. Katalizör Karakterizasyon Çalışmaları	11
3.3. Katalitik Aktivite Çalışmaları	11
4. BULGULAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ.....	15
4.1. Mezogözenekli Karbon Destekli Katalizörlere Ait Sonuçlar.....	15
4.1.1. Aktivite öncesi karakterizasyon sonuçları.....	15
4.1.2. Katalitik aktivite sonuçları	18
4.1.3. Aktivite testleri sonrası karakterizasyon sonuçları.....	21
4.2. Mezogözenekli Karbon Destekli Katalizörlere Ait Sonuçlar.....	30
4.2.1. Aktivite öncesi karakterizasyon sonuçları.....	30
4.2.2. Katalizörlerin katalitik aktivite sonuçları	30
4.3. SiC Destekli Katalizörlere Ait Sonuçlar	37
4.3.1. Aktivite öncesi karakterizasyon sonuçları.....	37

	Sayfa
4.3.2. Katalitik aktivite sonuçları	40
4.3.3. Aktivite sonrası karakterizasyon sonuçları.....	46
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	51
KAYNAKLAR	53
EKLER.....	59
EK-1. Katalizör sentezi için örnek hesaplama	60
EK-2. Kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması.....	61
EK-3. Metan dönüşümü hesaplanması	62
ÖZGEÇMİŞ	63

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Katalizör adlandırması ve metal yükleme oranları	10
Çizelge 4.1. MC1 destekli bimetalik Ni-La katalizörlerinin ICP-OES, BET, XRD kristal boyutları	15
Çizelge 4.2. MC1 destekli katalizörlerin reaksiyon sonrasına ait kristal boyutları	23
Çizelge 4.3. MC1 destekli katalizörlerin band yoğunlukları	24



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 4.1. MC1 destekli monometalik Ni ve Ni-La katalizörlerinin reaksiyon öncesi XRD grafikleri.....	16
Şekil 4.2. MC1 destekli Ni-La katalizörlerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	17
Şekil 4.3. MC1 destekli kütlece %50 nikel yüklenmiş katalizörlerin 500°C aktivite sonuçları.....	20
Şekil 4.4. MC1 destekli kütlece %10 nikel yüklenmiş katalizörlerin 500°C aktivite sonuçları	21
Şekil 4.5. MC1 destekli katalizörlerin reaksiyon sonrası XRD analizi	22
Şekil 4.6. MC1 destekli katalizörlerin raman spektrumları	24
Şekil 4.7. MC1 destekli katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM-EDS görüntüleri.....	26
Şekil 4.8. a) Reaksiyon sonrası 50Ni-La(2/0,002)@MC1 katalizörünün SEM-EDS görüntüleri ve b) EDS haritalandırması	27
Şekil 4.9. Reaksiyon sonrası 50Ni-La(2/0,002)@MC1 katalizörünün HR-TEM görüntüleri	28
Şekil 4.10. MC1 destekli katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM-EDS görüntüleri.....	29
Şekil 4.11. MC2 destekli Ni-La katalizörlerinin reaksiyon öncesi XRD grafiği.....	30
Şekil 4.12. MC2 destekli kütlece %50 nikel yüklenmiş Ni-La@MC2 katalizörlerinin aktivite sonuçları.....	31
Şekil 4.13. MC2 destekli kütlece %10 nikel yüklenmiş Ni-La@MC2 katalizörlerinin 500, 600 ve 700°C reaksiyon sıcaklığında aktivite sonuçları	32
Şekil 4.14. Kütlece %50 nikel yüklenmiş Ni-La@MC2 katalizörlerinin.....	33
Şekil 4.15. Kütlece %10 nikel yüklenmiş Ni-La@MC2 katalizörlerinin.....	34
Şekil 4.16. 50Ni-La(0,45/0,1)-6Fe@MC2 katalizörünün.....	35
Şekil 4.17. 10Ni-La(2/0,1)-6Fe@MC2 katalizörünün.....	36
Şekil 4.18. SiC destekli katalizörlerin reaksiyon öncesi XRD grafiği.....	38
Şekil 4.19. 50Ni-La(0,45/0,1)@SiC katalizörünün	38
Şekil 4.20. SiC desteğinin reaksiyon öncesi SEM görüntüleri	39

Şekil	Sayfa
Şekil 4.21. Reaksiyon öncesi Ni-La@SiC katalizörlerine ait SEM görüntüleri.....	40
Şekil 4.22. Kütlece %50 ve %10 nikel ve farklı oranlarda La içeren katalizörlerin 500°C aktivite sonuçları	41
Şekil 4.23. Kütlece %50 ve %10 nikel ve farklı oranlarda La içeren katalizörlerin 600°C aktivite sonuçları	41
Şekil 4.24. Kütlece %50 ve %10 nikel ve farklı oranlarda La içeren katalizörlerin 700°C aktivite sonuçları	41
Şekil 4.25. Kütlece %50 nikel, %6 demir ve farklı oranlarda lantanyum düzenleyici içeren katalizörlerin	44
Şekil 4.26. Kütlece %50 nikel ve %20 lantanyum düzenleyici içeren katalizör ve bu katalizöre %6 demir eklenmiş katalizörlerin.....	45
Şekil 4.27. Kütlece %50 nikel ve %12 lantanyum düzenleyici içeren katalizör ve bu katalizöre %6 demir eklenmiş katalizörlerin.....	46
Şekil 4.28. Katalizörlerin 500°C’de test edilmeleri sonrasında elde edilen SEM görüntüleri	47
Şekil 4.29. Katalizörlerin 500°C’de test edilmeleri sonrasında elde edilen SEM-EDS görüntüleri	48
Şekil 4.30. a) 50Ni-La(0,45/0,1)-6Fe@SiC ve b) 50Ni-La(2/0,25)-6Fe@SiC katalizörlerinin 600°C reaksiyon sonrası SEM görüntüleri	49

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Karbon büyüme şekilleri.....	6
Resim 3.1. Katalizörlerin sentez şeması	10
Resim 3.2. Mikrodalga reaktör sisteminin şematik gösterimi	12



SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

kW

Kilowatt

m²

Metrekare

nm

Nanometre

Kısaltmalar

Açıklamalar

AC

Aktif Karbon

BET

Brauner-Emmet-Teller Metodu

CB

Karbon Siyahı

ICP-OES

Endüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi

MC

Mezogözenekli Karbon

MWCNT

Çok Duvarlı Karbon Nanotüp

SEM

Taramalı Elektron Mikroskopisi

SiC

Silisyum Karbür

SWCNT

Tek Duvarlı Karbon Nanotüp

TEM

Geçirimli Elektron Mikroskopisi

XRD

X-Işını Kırınımı Difraktometresi

1. GİRİŞ

Fosil yakıtların yaygın olarak ve yüksek oranda kullanılması, küresel ölçekte karbon emisyonları gibi çevresel sorunların artmasına neden olmuş ve bu durum, sera gazı emisyonlarının azaltılmasına yönelik çeşitli çözüm arayışlarını beraberinde getirmiştir [1]. Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) tarafından farklı iklim senaryoları geliştirilmiş olup emisyonları azaltmak amacıyla uygulanabilecek teknolojiler analiz edilmiştir. En iddialı senaryoda, küresel ortalama sıcaklık artışının 2°C ile sınırlandırılması hedeflenmiştir; ancak 2015 yılında gerçekleştirilen Paris İklim Konferansı'nda bu hedef 1,5 °C olarak güncellenmiştir. Bu hedeflere ulaşılabilmesi için fosil yakıtların yerine karbon nötr enerji kaynaklarının tercih edilmesi, enerji verimliliğinin artırılması ve karbon yakalama ve depolama (CCS) teknolojilerinin hayata geçirilmesi gibi çeşitli stratejiler öne çıkmaktadır [2]. Bu çerçevede, çevresel sürdürülebilirliği ve yüksek bulunabilirliği sayesinde hidrojen, fosil temelli enerji sistemlerine alternatif olabilecek potansiyel bir enerji taşıyıcısı olarak ön plana çıkmaktadır [3]. Hidrojen doğada en çok bulunan element olmasına rağmen, saf halde bulunmaması sebebiyle genellikle doğal gaz, biyokütle, su veya fosil yakıtlardan elde edilmektedir. Dünyada hidrojen üretiminin yaklaşık %48'lik kısmı doğal gazdan gelmektedir. Metan (CH₄), doğal gazın ana bileşeni olmakla birlikte hidrojen/karbon (H/C) oranı en yüksek olan bileşiktir. Metanın katalitik ayrışması (CDM), reaksiyonda karbon emisyonu olmaması ve üretilen hidrojenin ek saflaştırma aşamalarına ihtiyaç duyulmadan yakıt pili ve amonyak üretimi gibi alanlarda doğrudan kullanılabilmesi sebebiyle son yıllarda önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir [4]. Metanın katalitik ayrışması, metan molekülündeki güçlü C-H bağları nedeniyle, katalizör kullanmadan çok yüksek sıcaklıklarda (>1200 °C) gerçekleşmektedir. Bu sıcaklığı düşürmek için çeşitli geçiş metali katalizörleri (Ni, Fe, Co) kullanılmıştır. Metal katalizörler reaksiyonun gerçekleşme sıcaklığını düşürüp iyi aktivite gösterebilirler de oluşan karbonun yüzey aktif bölgelerini tıkamasıyla hızlı deaktivasyona uğramaktadırlar. Aktif karbon (AC) ve karbon siyahı (CB) gibi karbon bazlı katalizörler ise metal katalizörlere kıyasla daha uygun maliyetli, dayanıklı ve kolay erişilebilirlerdir [5].

Bu çalışmada, ıslak emdirme yöntemiyle sentezlenen katalizörler düzenleyici içeren (Ni, La) ve düzenleyici içeren iki metalli (Ni, Fe, La) olarak incelenmiştir. Katalizörler iki farklı mezogözenekli karbon (MC1, MC2) destek materyali ve silisyum karbür (SiC) destek malzemesi üzerine eklenerek hazırlanmış, çeşitli karakterizasyon yöntemleri uygulanarak

yapısal özellikleri belirlemiş ve aktivite açısından test edilmiştir. Bölüm 3, katalizör sentezi, deneysel sistem ve prosedür hakkında detaylı bilgiler sunmaktadır. Mezogözenekli karbon destekli katalizörlere ait bulgular Bölüm 4.1 ve 4.2’de, SiC destekli katalizörlere ait sonuçlar ise Bölüm 4.3’te incelenmiştir. Sentezlenen katalizörlerde nikel miktarı düşük (kütlece %10) ve yüksek (kütlece %50) olacak şekilde değerlendirilmiş, lantanyum oranı ise farklı Ni/La mol oranlarına göre değiştirilmiştir. Demir miktarı ise kütlece %6 olarak ayarlanmıştır.

Literatürde metanın katalitik ayrışmasıyla hidrojen üretimine yönelik çalışmaların büyük bir kısmının geleneksel sistemlerle yapıldığı görülmektedir. Mikrodalga enerjisi, geleneksel sistemlere kıyasla çeşitli avantajlar sunmakta olup, literatürde bazı heterojen reaksiyonlarda sınırlı sayıda incelenmiştir. Bu çalışmada, mikrodalga enerjisi kullanılarak metanın katalitik ayrışması detaylı bir şekilde ele alınmıştır.

Sonuçlar, mikrodalga enerjisinin özellikle düşük sıcaklıklarda katalizör performansını önemli ölçüde artırdığını göstermektedir. Bu bulgular, hidrojen üretiminde yenilikçi ve verimli bir yaklaşım olarak mikrodalga teknolojinin önemli bir potansiyele sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Dünya genelinde enerji ihtiyacının büyük bir bölümü fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Ancak bu kaynakların sınırlı olması ve yanma süreçleri sonucunda CO₂ ve CH₄ gibi sera gazlarının salınarak çevre kirliliği ile küresel ısınmaya yol açması, sürdürülebilir ve alternatif enerji kaynaklarına olan ilgiyi artırmıştır [6]. Yenilenebilir enerji kaynakları sürdürülebilir bir gelecek için hayati önem taşımaktadır. Güneş, rüzgar, hidroelektrik, biyokütle ve biyogaz gibi yenilenebilir enerji kaynakları, yenilenebilir olmalarına rağmen yüksek maliyet ve hammadde tedarikinde yaşanan zorluklar nedeniyle yaygınlaşma sürecinde bazı zorluklarla karşılaşmaktadır. Hidrojen, temiz, güvenli ve uygun maliyetli bir enerji taşıyıcısı olarak geleceğin enerji sistemlerinde kullanılmak için önemli bir potansiyele sahiptir [7,8]. Hidrojen yandığında (39,4 kWh.kg⁻¹) diğer sıvı hidrokarbonlara kıyasla (13,1 kWh.kg⁻¹) üç kat daha fazla enerji üretebilmektedir [9]. Bununla birlikte, hidrojen doğada serbest halde bulunmadığından, birincil enerji kaynağı olarak doğrudan kullanılamamaktadır. Bu nedenle, hidrojenin kömür, doğal gaz, biyokütle, atık, güneş, rüzgar veya nükleer enerji gibi birincil kaynaklardan düşük maliyet ve çevresel etkiyle üretilmesi gerekmektedir. Küresel ölçekte hidrojen üretiminin yaklaşık %48'i doğal gazdan, %30'u petrolden, %18'i kömürden ve %4'ü suyun elektrolizinden elde edilmektedir. Bu üretimin %65'i amonyak, metanol ve hidroklorik asit gibi kimyasalların üretiminde kullanılmakta; %25'i metalürji, petrokimya ve yağ hidrojenasyonu gibi endüstriyel süreçlerde reaktan olarak değerlendirilmekte; geri kalan %10'u ise balon gazı, roket yakıtı ve elektrik jeneratörlerinde soğutucu olarak kullanılmaktadır [9,10]. Bunun yanı sıra, hidrojen bazlı yakıt hücreleri, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik ve ısıya dönüştüren teknolojiler olarak çevre dostu ve ekonomik yapıları nedeniyle gelecekte sanayi ve ulaştırma sektöründe daha geniş uygulama alanları bulacaktır [11]. Hidrojen üretimi için kullanılan başlıca yöntemler arasında metanın buhar reformasyonu (SRM), metanın kısmi oksidasyonu (POX), suyun elektrolizi, metanın katalitik ayrışması (CMD) ve kömür ya da biyokütlenin gazlaştırılması bulunmaktadır. Mevcut durumda hidrojen üretiminin yalnızca %4'ü suyun elektrolizi ile gerçekleştirilmekte olup, bu yöntem karbon emisyonu üretmese de yüksek maliyet ve düşük verimlilik gibi dezavantajlara sahiptir [11,12].

Endüstriyel ölçekte hidrojen üretiminin yaklaşık %50'si metanın buhar reformasyonu (SRM) yöntemiyle gerçekleştirilmektedir. SRM, yüksek verimlilik ve nispeten düşük maliyet avantajlarına rağmen önemli miktarda CO₂ emisyonu üretmektedir. Ayrıca, bu

yöntemle elde edilen hidrojen, ek saflaştırma işlemleri gerektirmekte ve nihai ürün akışında kalıntı karbon monoksit (CO) bulunabilmektedir. Bu durum, özellikle proton değişim membranlı yakıt hücreleri (PEMFC) için zarar verici etkiler yaratmaktadır [12,13]. Bu nedenlerle, karbon emisyonunu sıfırlayacak alternatif hidrojen üretim yöntemlerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Metan, yüksek hidrojen/karbon oranı ve kolay depolama özelliğiyle hidrojen üretimi için ön plana çıkmaktadır. Katalitik metan ayrışması reaksiyonu (CMD) metan ürün olarak yalnızca katı karbon ve hidrojen ürettiği için karbon emisyonu hidrojen üretimi için önemli bir araştırma alanı olmuştur. Bu yöntemle üretilen karbon, enerji depolama, su arıtma, katalizör destekleri ve metal çıkarma gibi çeşitli endüstriyel uygulamalarda değerlendirilebilmektedir. Üretilen hidrojen ise yüksek enerji yoğunluğu ve CO_x içermeyen emisyonlarıyla çevre dostu bir yakıt olarak öne çıkmaktadır [14,15]. Metanın katalitik ayrışması için reaksiyon aşağıda verilmiştir.



Metan, yüksek simetrik tetrahedral yapısı nedeniyle çok kararlı bir yapıya sahiptir ve katalizörler olmadan ayrışmak için 1200°C gibi yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duymaktadır. Katalizörlerin varlığında ise metan dönüşümü 500-750°C gibi düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir [14,16]. Metanın katalitik ayrışması için sıklıkla kullanılan katalizörlere Ni, Fe, Cu, Co ve Pd örnek verilebilir [17-21]. Geçiş metallerinin, bu reaksiyonda bu kadar aktif olmasının sebebinin kısmi dolu 3d orbitalleri sayesinde olduğu bilinmektedir. Kullanılan katalizörler arasında Ni katalizörler, aktif bileşenin kütle birimi başına daha yüksek hidrojen verimi verdiği bilindiğinden, metanın katalitik ayrışması için en etkili olarak kabul edilmiştir, öte yandan 650 °C üzerindeki sıcaklıklarda kararlılıklarını yitirmektedirler. Bunun yanı sıra, nikel katalizörlerin performansı metal yükleme oranına bağlıdır. Örneğin, %50 Ni yüklemesiyle en yüksek aktivite elde edilirken, daha yüksek yüklemeler karbon oluşumunu artırarak katalizörün deaktivasyonuna neden olmaktadır. Saraswat ve Pant'ın (2011) yaptığı çalışmada, Ni/SiO₂ katalizörleri nikel yükleme oranı %30-70 arası değiştirilerek 700°C reaksiyon sıcaklığında metanın katalitik ayrışması reaksiyonunda incelenmiştir. %50 Ni yüklü katalizörün diğer katalizörlere kıyasla daha yüksek aktivite ($\approx$ %74) ve 300 dk reaksiyon süresi boyunca daha iyi stabilite verdiği gözlenmiş olup %60 ve %70 Ni yüklenen katalizörlerin aktivitesi daha düşük kalmıştır [22].

Nikel bazlı katalizörlerin performansını artırmak için düzenleyici etkisi araştırılmıştır. Lantanyumun, nikel partiküllerinin daha iyi dağılmasını sağladığı, metal-destek etkileşimini güçlendirdiği ve katalizör indirgenabilirliğini artırdığı gösterilmiştir. Ayrıca, grafit oluşumunu önleyerek katalizör aktivitesini desteklemektedir [23].

Maneerung, Hidajat ve Kawi (2011) LaNiO_3 perovskit tipi katalizörü metanın katalitik ayrışması reaksiyonunda incelemiş ve 800°C 'de yaklaşık %90 CH_4 dönüşümünü sağlamışlardır. Yüksek sıcaklıklarda bile katalizörde önemli bir deaktivasyon gözlenmemiş ve katalitik aktivite reaksiyon süresi boyunca (5 saat) sürdürülmüştür [24].

Anjaneyulu, Kumar, Bhargava ve Venugopal(2013) tarafından yapılan çalışmada ise kompozisyonları Ni:RE:Al (RE: La, Pr, Nd, Gd, Sm) 2:0.1:0.9 olan katalizörler reaksiyon çalışmalarına tabii tutulmuş ve nadir toprak elementleri arasında lantanyumun hidrojen verimi açısından en yüksek değeri sunduğu görülmüştür. 600°C 'de Al_2O_3 destekli katalizör yaklaşık olarak en yüksek %56, SiO_2 destekli olan ise %42 metan dönüşümü göstermiştir. Reaksiyon sonrası oluşan karbonun filament şeklinde olduğu gözlenmiş olup çapının filamentin ucundaki nikel kristalinin boyutuna yakın olduğu bildirilmiştir [25].

Metanın katalitik ayrışmasında yüksek aktivite ve kararlılık sağlanabilmesi için metal türü ve metal katkılama miktarının yanı sıra destek malzemesi seçimi de büyük önem taşımaktadır. Yaygın olarak kullanılan destek malzemeleri arasında Al_2O_3 [26], SiO_2 [27], TiO_2 [28], CeO_2 [29] ve MgO [30] yer almakta olup, bu malzemeler yüksek kararlılık ve aktivite özellikleri nedeniyle tercih edilmektedir [31]. Bu malzemelerin yanısıra karbon malzemeler de katalizör desteği olarak ilgi görmüştür. Yüksek gözeneklilik ve yüzey alanına sahip olmaları aktif fazların homojen dağılımlarını kolaylaştırmaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklıklara karşı dayanımları ve düşük maliyetli olmaları da avantajlarındandır [32].

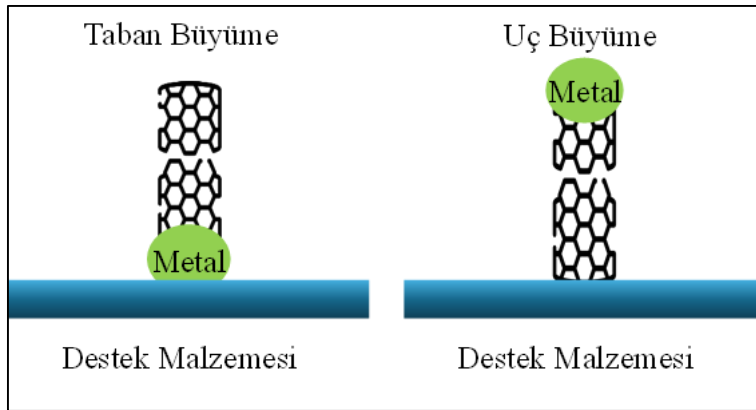
Takenaka, Ogihara, Yamanaka ve Otsuka (2001) katalitik metan ayrışması reaksiyonunda Ni katalizörünü çeşitli (SiO_2 , grafit, ZrO_2 , TiO_2) destekler üzerinde test etmiştir. Hazırlanan katalizörler arasında SiO_2 , TiO_2 ve grafit destekli nikel metali için en etkili katalizör destek malzemeleri olduğu ve gözenek yapısı olmayan silikanın (SiO_2), 500°C reaksiyon sıcaklığında, en yüksek katalitik aktiviteyi ($1655 \text{ mmol H}_2.\text{gcat}^{-1}$) ve en uzun katalizör ömrünü (400 dk) sağlayan en iyi destek malzemesi olduğu söylenmiştir [33].

Bu reaksiyonda yapılan bir başka çalışma Venugopal ve diğeri (2007) tarafından Ni/SiO₂ katalizörleri ile gerçekleştirilmiştir. Kütlece %5-90 arasında değişen nikel yüklemelerinin SiO₂ desteği üzerinde aktivitesini incelemişlerdir ve kütlece %30 Ni içeren katalizörün 600°C'de en iyi aktivite ($\approx$ %33 CH₄ dönüşümü) ve stabilite (650 dk) verdiği vurgulanmıştır [34].

Üretilen hidrojenin yanısıra reaksiyonda oluşan katı karbon da oldukça ilgi görmüştür. Oluşan elementel karbon, metal katalizör boyunca difüzyona uğramakta ve çalışma koşulları, malzeme etkileşimleri gibi parametrelere bağlı olarak iki şekilde olacağı bildirilmektedir;

- Taban büyüme: Katı karbon, katalizörün açıkta kalan yüzü üzerinde çöker, metal üzerinde tabandan büyüyen karbon yapıları oluşturur (güçlü metal-destek etkileşimi); veya
- Uç büyüme: Katalizör kısmen veya tamamen destekten (veya desteksiz katalizörler söz konusu olduğunda kütleden) ayrılarak, metal parçacığı yükselmekte ve uçtan büyümektedir. (zayıf metal-destek etkileşimi) [23].

Resim 2.1'de uç büyüme ve taban büyüme mekanizmaları şemasal olarak gösterilmektedir.



Resim 2.1. Karbon büyüme şekilleri

Literatürde oluşan karbon tipinin, reaksiyon sıcaklığı, kullanılan katalizör ve ısıtma yöntemine göre değişiklik gösterdiği bilinmektedir. Zhao ve diğeri (2007), yaptıkları çalışmada metanın katalitik ayrışmasını Ni/Al katalizörleri ile incelemişler ve 600°C reaksiyon sıcaklığında bambu şekilli karbon nanotüpler (CNT) elde etmişlerdir. Oluşan

bambu şeklindeki CNT'lerin, bir parçacık içermeyen kapalı uçla uzadığını ve taban büyümesi ile oluştuğunu öne sürmüşlerdir [35].

Takenaka, Kobayashi, Ogihara ve Otsuka diğerleri (2003) ise kütlece %40 nikel içeren Ni/SiO₂ katalizörünü sabit yataklı reaktörde aynı reaksiyonda incelemişler ve 700°C sıcaklıkta %25 metan dönüşümü elde etmişlerdir. Reaksiyon sonucu oluşan karbonun ise çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) olduğunu raporlamışlardır [36].

Metanın katalitik ayrışması literatürde çoğunlukla konvansiyonel ısıtma sistemlerinde gerçekleştirilmiştir. Daha yeni bir yöntem olan mikrodalga ısıtma 1980'lerin sonlarından itibaren, heterojen katalitik reaksiyonlar üzerinde incelenmeye başlanmıştır. Mikrodalga ısıtma, geleneksel yöntemlere göre daha hızlı reaksiyon hızı, daha yüksek verim ve daha iyi ürün seçiciliği sağlamıştır. Mikrodalga ısıtmanın avantajları arasında temassız ısıtma, ısı transferine gerek olmadan enerji aktarımı, hızlı ısıtma ve soğutma, hacimsel ısıtma ve malzeme içerisinden başlayan ısıtma yer almaktadır. Ayrıca, seçici mikrodalga ısıtma, katalizörün farklı fazlarında lokal sıcaklık artışları (hotspot) oluşturarak metal parçacıkları gibi belirli noktalarda sıcaklığı yükseltmekte ve performansı artırmaktadır [37-39]. Mikrodalga reaktör kullanmak, mikrodalga enerjiyi absorplayıcı bir malzemeyi de kullanmayı gerektirmektedir. Dielektrik malzemeler mikrodalga enerjisini verimli bir şekilde emerek elektromanyetik enerjiyi ısıya dönüştürme kapasitesine sahiptir. Bir katalizör mikrodalga destekli bir süreçte kullanıldığında, mikrodalga enerjisini iyi bir şekilde alabilmesi ve yüksek aktivite, seçicilik ve stabilite taleplerini karşılamak için yapısını mikrodalga radyasyonu altında koruyabilmesi gereklidir. Mikrodalga ısıtmasında kullanılan çeşitli absorbanlar arasında silisyum karbür (SiC), en umut verici adaylardan biri olarak öne çıkmaktadır. Karbonlu malzemeler de mikrodalga destekli reaksiyonlarda çok önemli bir rol oynamaktadır. Hem katalizör desteği olarak hem de mikrodalga enerjiyi emmekte rol oynamaktadırlar [40-43].

Mikrodalga reaktörün kullanımı, düşük sıcaklıklarda yüksek dönüşüm elde etmek için, endotermik bir reaksiyon olan metanın katalitik ayrışması reaksiyonu için önemlidir. Her ne kadar bu reaksiyonda mikrodalga reaktör içeren çalışmalar mevcut olsa da sınırlı sayıdadır ve araştırmaya açıktır [44-46].

Bu çalışmada, metanın katalitik ayrışması mezogözenekli karbon (MC1, MC2) ve silisyum karbür (SiC) olmak üzere farklı karbon içeren desteklerde, nikel metali ve lantanyum düzenleyici içeren katalizörlerle mikrodalga reaktörde incelenmiştir. Düzenleyici içeren (Ni-La) katalizörlerin yanısıra düzenleyici içeren iki metalli (Ni-La-Fe) katalizörler de incelenmiştir. Ayrıca, üretilen karbonun türü ve büyüme mekanizması çeşitli karakterizasyon teknikleriyle incelenerek ekonomik ve değerli bir karbon ürünü elde etmenin önemi vurgulanmıştır.



3. DENEYSEL YÖNTEM

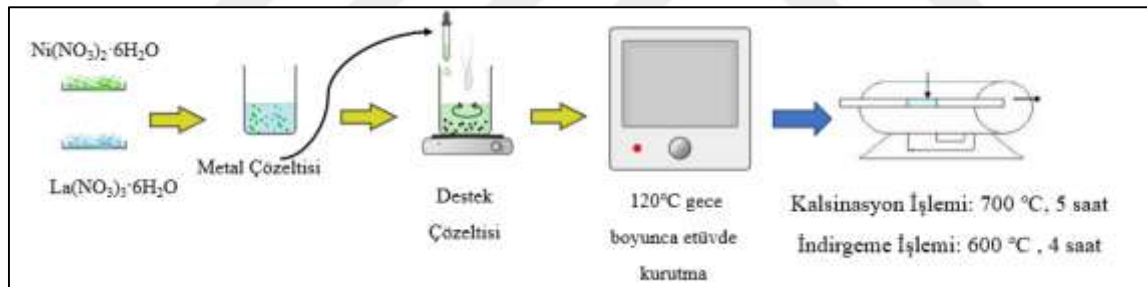
Bu bölümde metanın katalitik ayrışma reaksiyonu için hazırlanan katalizörlerin sentezi, karakterizasyonu ve kullanılan deney sistemi detaylandırılmıştır.

3.1. Katalizör Sentezi

Karbon destek üzerine yüklenmiş olan nikel katalizörlerin yapısında lantanyumun düzenleyici etkisini incelemek amacıyla, farklı Ni/La mol oranlarına sahip katalizörler sentezlenmiştir. Literatürde optimum nikel yükleme miktarının kütlece %50 olarak belirtilmesi sebebiyle, hem kütlece %50 nikel hem de daha düşük bir yükleme oranının etkisini gözlemlemek için kütlece %10 nikel içeren katalizörler hazırlanmıştır. Ni/La mol oranı ise literatürde belirtilen 0,45/0,1 değeriyle başlanıp, lantanyumun pahalı bir metal olması nedeniyle farklı oranlarda da incelenmiştir. Sonuçlara göre düzenleyici içeren Ni esaslı katalizörlere ikinci metal olarak kütlece %6 Fe metali eklenmiştir. Destek malzemesi olarak seçilen mezogözenekli karbon (MC1 ve MC2) ve SiC malzemeleri mikrodalga ışıını absorplama özelliklerinden dolayı seçilmiştir. Yapısal özelliklerindeki farklılıkla reaksiyon çalışmasında aktiviteye etkilerinin kıyaslanması için önem içermektedir. Katalizörler, ıslak emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Mezogözenekli karbon (MC1, %99,95 saflıkta, Sigma Aldrich, Cas No: 699624; MC2, Sigma Aldrich, Cas No: 699640), Silisyum Karbür (%99,9 saflıkta, Nanografi), nikel (II) nitrat heksahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich), lantanyum nitrat heksahidrat ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck) ve demir(III) nitrat nonahidrat tuz ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, %99,95 saflıkta, Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Katalizörlerin adlandırılması, (x)Ni-La(y)@MC, (x)Ni-La(y/a)-(z)Fe@MC, (x)Ni-La(y/a)@SiC, (x)Ni-La(y/a)-(z)Fe@SiC olarak gösterilmiştir. Burada (x), nikelin belirlenen miktarda destek maddesi üzerine kütlece yükleme oranını, (y/a) ise Ni/La mol miktarlarını ifade ederken (z) ise Fe yükleme oranını göstermektedir. Çizelge 3.1’de hazırlanan katalizörlerin adlandırmaları ve yükleme oranları verilmiştir. Bu çizelgede sentezlerde kullanılan lantanyum miktarı sunulmuştur. Katalizörlerin sentez şeması ise Resim 3.1’de gösterilmiştir.

Sentez aşamaları

- Islak emdirme için, gerekli tuzlar 20 ml saf su içinde birlikte çözündürülmüştür. Sentez için gerekli miktarların belirlenmesi için örnek hesaplama EK-1’de verilmiştir.
- Destek malzemesi çözeltileri ise mezogözenekli karbona (MC1, MC2) 20 ml saf su, silisyum karbürü (SiC) ise 20 ml etanol eklenerek hazırlanmıştır.
- Metal çözeltisi, destek malzemesi çözeltisine homojen karışımı sağlamak için her 10 dakikada bir 2 ml eklenmiş ve 60 °C’de kuruyana kadar karıştırılmış, ardından 120 °C’de bir gece boyunca bekletilmiştir.
- Son aşamada katalizörler, düzenleyici içeren nikel katalizörler (Ni-La) için 700 °C’de 5 saat boyunca azot akışında (60 ml/dak) 2 °C/dak ısıtma hızıyla kalsinasyona ve 600 °C’de 4 saat boyunca hidrojen akışında (60 ml/dak) indirgenmeye; düzenleyici içeren iki metalli katalizörler (Ni-La-Fe) için 750 °C’de 5 saat boyunca azot akışında (60 ml/dak) 2 °C/dak ısıtma hızıyla kalsinasyona ve 600 °C’de 4 saat boyunca hidrojen akışında (60 ml/dak) indirgenmeye tabi tutulmuştur.



Resim 3.1. Katalizörlerin sentez şeması

Çizelge 3.1. Katalizör adlandırması ve metal yükleme oranları

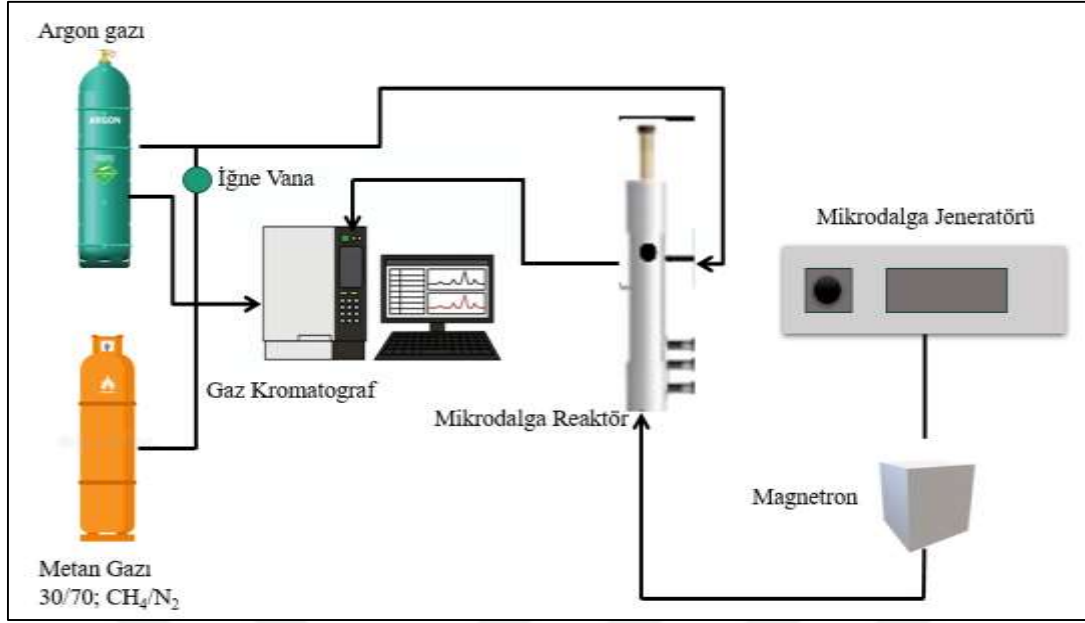
Katalizör	Destek Malzemesi (g)	Kütlece Nikel Yükleme Miktarı (%)	Kütlece La Yükleme Miktarı (%)	Kütlece Fe Yükleme Miktarı (%)
50Ni-La(0,45/0,1)@MC(1, 2) /SiC	0,5	50	20,82	-
50Ni-La(2/0,25)@MC (1,2) /SiC	0,5	50	12,89	-
50Ni-La(2/0,1)@MC2/SiC	0,5	50	5,57	-
50Ni-La(2/0,002)@MC1/SiC	0,5	50	0,23	-
10Ni-La(0,45/0,1)@MC (1,2) /SiC	0,5	10	4,99	-
10Ni-La(2/0,25)@MC (1,2) /SiC	0,5	10	2,87	-
10Ni-La(2/0,1)@MC (1,2) /SiC	0,5	10	1,17	-
50Ni-La(0,45/0,1)-6Fe@MC2/SiC	0,5	50	20,82	6
50Ni-La(2/0,25)-6Fe@MC2	0,5	50	12,89	6
10Ni-La(2/0,1)-6Fe@MC2	0,5	10	1,17	6

3.2. Katalizör Karakterizasyon Çalışmaları

Katalizörlerin fiziksel ve yapısal özelliklerini analiz etmek için çeşitli karakterizasyon tekniklerinden yararlanılmıştır. Metal yükleme oranlarının tespiti, Perkin Elmer DRC II modeli Endüktif Eşleşmiş Plazma (ICP-OES) cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Kristal yapı analizi için BRUKER-AXS D8 ADVANCE X-Işını Kırınımı (XRD) cihazı kullanılmış; bu analizde $\text{CuK}\alpha$ radyasyon kaynağı ile 40 kV gerilim ve 40 mA akımda ölçümler yapılmıştır. Difraktogramlar, 10° ile 80° arasındaki açılarda, $0,02^\circ$ adımlarla kaydedilmiş ve ortalama kristal boyutları Scherrer denklemi yardımıyla hesaplanmıştır. Katalizörlerin yüzey alanları, Quantachrome Autosorb-6B cihazında azot fizisorpsiyonu yöntemiyle belirlenmiş ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) analiziyle hesaplanmıştır. Yüzey morfolojisi ve elementel dağılım incelemesi için ise JEOL JSM 7001F model taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) kullanılmıştır. Bu cihaz, maksimum 0,1-30 kV arası ivme gerilimi ve 5 eksenli motorlu eucentric gonyometre ile çalıştırılmıştır. TEM analizi için ise maksimum 200kV ivme gerilimine sahip JEOL JEM 2100F yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM) kullanılmıştır. Numune, etanol içinde dağıtılarak hazırlanmış ve bu süspansiyonun bir damlası, C-filmi ile kaplı bir ızgara üzerine bırakılmıştır. Tüm karakterizasyon analizleri, ODTÜ Merkezi Laboratuvarı ile Ondokuz Mayıs Üniversitesi Karadeniz İleri Teknik ve Araştırma Laboratuvarı'ndan hizmet alınarak gerçekleştirilmiştir.

3.3. Katalitik Aktivite Çalışmaları

Bu çalışma kapsamında, sentezlenen katalizörlerin katalitik aktivitelerini ve stabilitelerini belirlemek için Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Kinetik Laboratuvarında bulunan ve TÜBİTAK 123M056 proje kapsamında kurulumu gerçekleştirilen mikrodalga reaktör sistemi kullanılmıştır. Aktivite çalışmaları için kullanılan sistem Resim 3.2'de gösterilmiştir.



Resim 3.2. Mikrodalga reaktör sisteminin şematik gösterimi

Mikrodalga reaktör sistemi; 2 KW güce sahip mikrodalga jeneratörü (SAIREM), magnetron, mikrodalga sistemini soğutması için soğutucu ve kuvars reaktörün yerleşeceği mikrodalga ısıtma oyuğundan oluşmaktadır. 13 mm iç çapa sahip olan kuvars reaktörün kullanılma sebebi mikrodalga ışınını absorplamamasıdır. 0,1 g olarak belirlenen katalizör kuvars reaktörün içine yerleştirildikten sonra mikrodalga ısıtma oyuğuna dikkatlice yerleştirilmiştir. Ticari olarak elde edilen SiC malzemesinin mikrodalga enerjisini absorplayamadığı belirlenmiş ve aktif karbon ise ortamda mikrodalga absorplayıcı olarak bulunup katalizörün ısınmasını sağlamak üzere 0,1g SiC destekli katalizör ve 0,05g aktif karbon karıştırılarak kullanılmıştır. Reaksiyon çalışmaları öncesinde sistem içinde havanın süpürülmesi için 15 dk boyunca argon gazı sistemden geçirilmiştir. Ardından sadece gaz kromatografisine gönderilmesi sağlanmıştır. Mikrodalga jeneratörü açılmış ve sistem ısıtılmaya başlanmıştır. Sistemi ısıtmak için mikrodalga jeneratöründe ‘set power’ gerekli miktarda ayarlandıktan sonra, ‘front power (gönderilen güç) ve reflected power (yansıyan güç)’ verileri de deney sırasında kaydedilmiştir. ‘Front power ve reflected power’ arasındaki fark ise katalizörün absorpladığı mikrodalga enerjisi verisini vermiştir. Aktivite çalışmaları sırasında belirlenen güç değeri sabit tutularak deney boyunca herhangi bir ayarlama yapılmamıştır. Kızılötesi pirometre cihazı (Raytek MI3) yardımıyla yatağın sıcaklığı ve içerideki maksimum ölçülen sıcaklık verileri (hot spot) kaydedilmiştir. İstenilen sıcaklık elde edildiğinde metan gazı (0.7/0.3 azot/metan karışım gazı), 20 ml/dk akış hızında olacak şekilde sisteme verilmiştir. Ürünlerin analizleri SRI 8610C model ve Termal İletkenlik Dedektörü (TCD) ile donatılmış

gaz kromatografi cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Kullanılan Carboxen kolon, reaksiyonda açığa çıkabilecek C emisyonlarını da analiz etme özelliğine sahiptir. Kalibrasyon için hacimce %2 H₂, %2 CO, %2 CO₂, %2 CH₄ ve %92 Ar içerikli gaz kullanılmış ve detaylı dönüşüm kalibrasyon hesabı Ek 2’de sunulmuştur.





4. BULGULAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu bölümde, çalışma kapsamında sentezlenen katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrasında karakterizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar ve metanın katalitik ayrışma reaksiyonu deneylerinden elde edilen sonuçlar alt başlıklar halinde sunulmaktadır. Bölüm 4.1’de MC1 destekli katalizörlere, bölüm 4.2’de MC2 destekli katalizörlere, bölüm 4.3’te ise SiC destekli katalizörlere ait reaksiyon öncesi ve sonrası karakterizasyonlar ve aktivite sonuçları verilmiştir.

4.1. Mezogözenekli Karbon (MC1) Destekli Katalizörlere Ait Sonuçlar

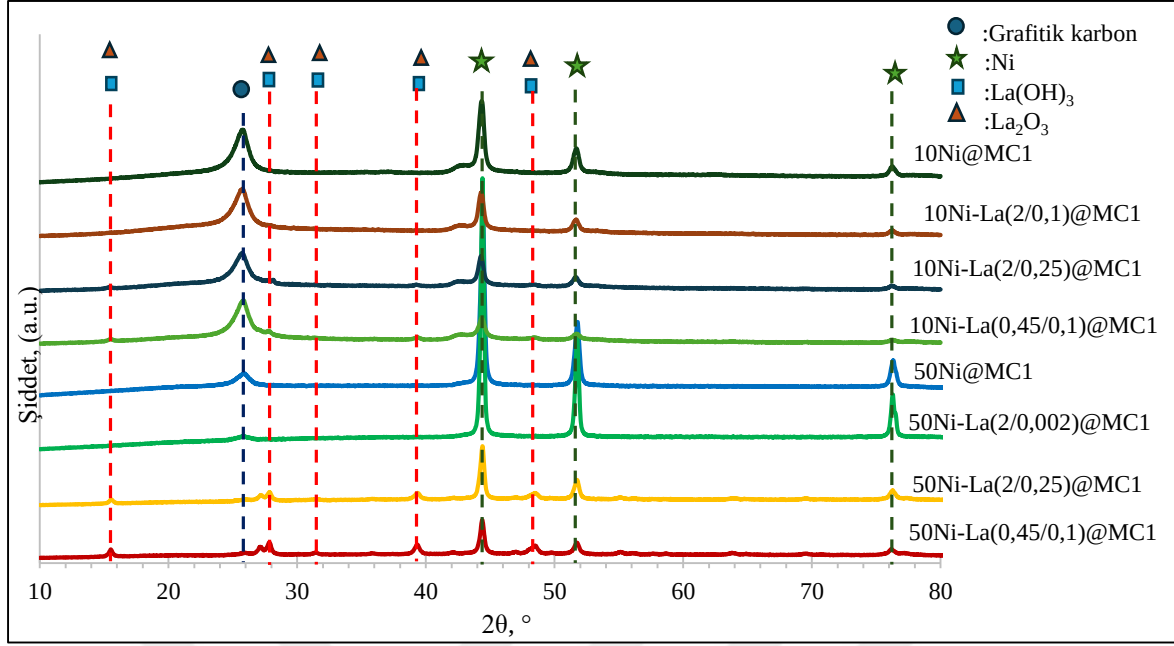
4.1.1. Aktivite öncesi karakterizasyon sonuçları

Sentezlenen katalizörlerin ICP-OES analiz sonuçları, çok noktalı BET yüzey alanları, gözenek hacimleri, gözenek boyutları ve kristal boyutlarına ilişkin veriler Çizelge 4.1’de sunulmuştur. Kütlece %50 oranında nikel içeren sentez çözeltileriyle hazırlanan katalizörler arasında, ICP-OES analizine göre en yüksek nikel yükleme miktarı 50Ni-La(2/0,002)@MC1 katalizöründe tespit edilmiştir. Bu katalizör, en düşük lantanyum içeriğine (%0,23 ağırlıkça) sahip olup, XRD analizlerine göre en büyük nikel kristal boyutlarını göstermektedir. Lantanyumun bu kadar düşük seviyede eklenmesi, nikelin yüzeyde homojen dağılımını engellemiş ve bu durumun aglomerasyona neden olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.1. MC1 destekli bimetalik Ni-La katalizörlerinin ICP-OES, BET, XRD kristal boyutları

Katalizör	ICP-OES, %		Çok Noktalı BET Yüzey Alanı, m ² /g	BJH Desorpsiyon Yüzey Alanı, m ² /g	BJH Desorpsiyon Gözenek Hacmi, cm ³ /g	BJH Desorpsiyon Gözenek Boyutu, nm	Kristal Boyutu, nm	
	Ni	La					Ni	La
10Ni-La(0,45/0,1)@MC1	9,7±0,1	4,8±0,1	92,6	192,0	0,80	2,42	19,2	21,5
10Ni-La(2/0,25)@MC1	10,3±0,1	2,9±0,1	121,1	241,2	0,86	2,41	20,1	19,0
10Ni-La(2/0,1)@MC1	13,3±0,1	1,5±0,01	125,2	220,2	0,84	2,68	18,9	-
50Ni-La(0,45/0,1)@MC1	43±1	21,0±1,0	54,9	104,4	0,41	2,40	26,1	20,6
50Ni-La(2/0,25)@MC1	55	15,6±0,3	27,7	68,8	0,29	2,13	25,0	17,5
50Ni-La(2/0,002)@MC1	>60	0,23±0,01	22,0	56,8	0,17	2,13	34,4	-

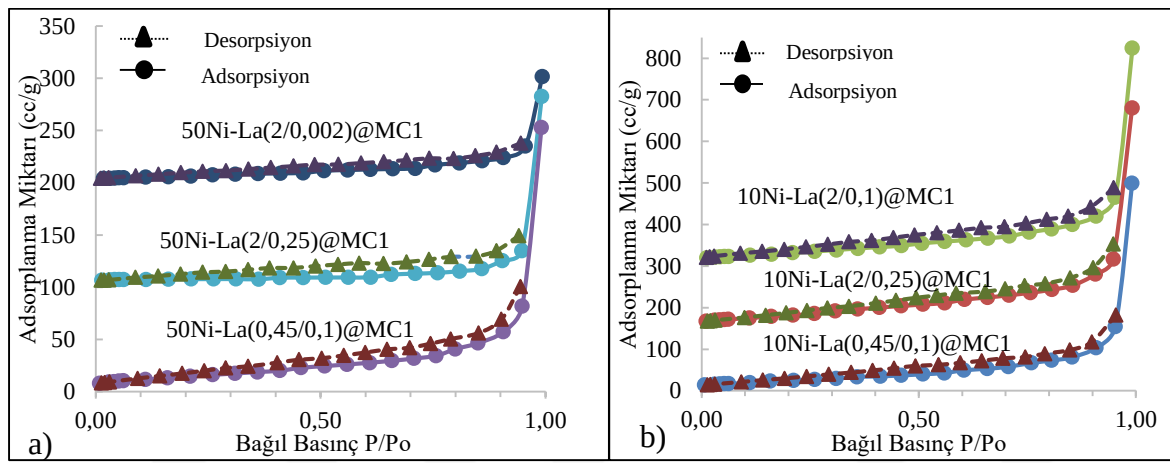
Sentezlenen katalizörlerin XRD analiz sonuçları Şekil 4.1’de sunulmuştur. JCPDS kart numarası 00-041-1487’ye göre 2θ değeri 26°’da gözlemlenen pik grafitik karbonu temsil etmekte olup, kullanılan destek malzemesi sayesinde oluşmuştur. JCPDS kart numarası 04-0850’ye göre, tüm katalizörlerde gözlenen 20; 44°, 52° ve 76° değerlerindeki pikler metalik nikel işaret etmektedir.



Şekil 4.1. MC1 destekli monometalik Ni ve Ni-La katalizörlerinin reaksiyon öncesi XRD grafikleri

Nikel kristal boyutları kütlece %50 nikel yüklenmiş katalizörlerde scherrer denkleminde, 25-26 nm olarak hesaplanırken, yalnızca en düşük La içeriğine sahip olan 50Ni-La(2/0,002)@MC1 katalizöründe nikel kristal boyutu 34 nm olarak hesaplanmıştır. ICP-OES verilerinden nikel miktarının %50'den fazla çıkmasından nikelin aglomerasyona uğradığı düşünülmüştü. Buna ek olarak nikel kristal boyutunun diğer kütlece %50 yüklenmiş katalizörlerden daha yüksek çıkması bu konudaki teoriyi desteklemektedir. Kütlece %10 nikel yüklenmiş katalizörlerde ise nikel kristal boyutları 19-20 nm aralığında kalmış ve lantanyum yüklemesi bu boyutları etkilememiştir. 50Ni-La(0,45/0,1)@MC1 katalizöründe 2θ değerleri $15,5^\circ$, $27,1^\circ$, $27,8^\circ$, $31,5^\circ$, $35,9^\circ$, $39,3^\circ$, $42,1^\circ$, 47° , $48,5^\circ$, $55,1^\circ$, $64,8^\circ$ ve $69,5^\circ$ 'de La_2O_3 'e ait pikler tespit edilmiştir [47, 48]. Ancak, bu açı değerlerinde aynı zamanda $\text{La}(\text{OH})_3$ kristallerine ait tepeler de bulunabilmektedir (ICDD: 00-036-1481). $\text{La}(\text{OH})_3$ oluşumu, La_2O_3 'ün higroskopik yapısından kaynaklanabilmekte ve La_2O_3 oda sıcaklığında hava veya neme maruz kaldığında kolayca hidroksillenerek kararlı $\text{La}(\text{OH})_3$ formuna dönüşebilmektedir [49]. Lantanyuma ait pikler yalnızca en düşük lantanyum içeriğine sahip olan katalizörlerde (50Ni-La(2/0,002)@MC1 ve 10Ni-La(2/0,1)@MC1) tespit edilememiştir. Bunun nedeni, XRD tarafından tespit edilemeyecek kadar az miktarda lantanyumun kullanılması ve lantanyumun mezogözenekli karbon destek malzemesi içinde oldukça iyi bir şekilde dağılmış olması olabileceği düşünülmektedir [50,51].

Şekil 4.2’de sunulan azot adsorpsiyon-desorpsiyon analiz sonuçları, hazırlanan katalizörlerin gözenekli yapısı hakkında bilgi vermektedir. Tüm katalizörlerde gözlemlenen izoterm, IUPAC sınıflandırmasına göre mezogözenekli malzemelere özgü tip IV izoterm özelliği taşımakta ve plaka biçimindeki partiküllerin düzensiz bir şekilde bir araya gelmesiyle oluşan yarık tipli gözenekleri ifade eden H3 tipi histerezis döngüsü sergilemektedir [52,53]. Sentezlenen katalizörlerin Şekil 4.2’de sunulan desorpsiyon verilerinden elde edilen gözenek boyutu dağılımları, nikel içeriğindeki artışla birlikte daha küçük hacimli gözeneklerin oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.2. MC1 destekli Ni-La katalizörlerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi a) kütlece %50 Ni, b) kütlece %10 Ni içeren katalizörler

Destek olarak kullanılan mezogözenekli karbon (MC1) yapısı, $96 \text{ m}^2/\text{g}$ çok noktalı BET yüzey alanına sahiptir. Bu yapı, nikel ve lantanyumun yalnızca yüzeyde değil, aynı zamanda gözenek yapısının içerisine de dağılmasına olanak tanımaktadır. Nikel içeriği kütlece %10 olan katalizörlerde, lantanyum yüklemesi arttıkça çok noktalı BET yüzey alanının azaldığı gözlemlenmiştir. Örneğin, $10\text{Ni-La}(2/0,25)\text{@MC}$ katalizörü $121,1 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanı sergilerken, lantanyum içeriği daha yüksek olan $10\text{Ni-La}(0,45/0,1)\text{@MC}$ katalizörü $92,56 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahiptir. Bu katalizörler arasında nikel miktarı ve metalik nikel kristallerinin boyutu benzer olduğundan, yüzey alanındaki azalma, lantanyumun oluşturduğu kristaller ile ilişkilendirilmektedir. Lantanyum içeriğindeki artış, Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi, daha büyük kristallerin oluşumuna yol açmıştır. Bu durum, gözeneklerin küçük kristallerle dolması ve büyük kristallerin gözenek ağızlarını tıkamasıyla yüzey alanının azalmasına neden olmuş olabileceği düşünülmektedir.

Kütlece %50 nikel içeren katalizörlerde ise metal yükleme miktarından kaynaklı olarak kütlece %10 nikel içeren katalizörlere kıyasla daha düşük yüzey alanı sergilemişlerdir. Lantanyum yüklemesinin artmasıyla, yüzey alanında bir artış sağlamıştır. Örneğin, ağırlıkça %15 lantanyum içeren 50Ni-La(2/0,25)@MC katalizörü 27,7 m²/g yüzey alanına sahipken, lantanyum içeriği %21'e çıkarılan 50Ni-La(0,45/0,1)@MC katalizöründe bu değer 55,0 m²/g'ye yükselmiştir. Bu yüzey alanı artışı, lantanyumun daha büyük kristaller oluşturmaları ve bu kristallerin gözeneklerin içinde değil, dışında çökmesiyle açıklanabilmektedir. Gözenek çapı ve boyutundaki artış da bu durumu desteklemektedir.

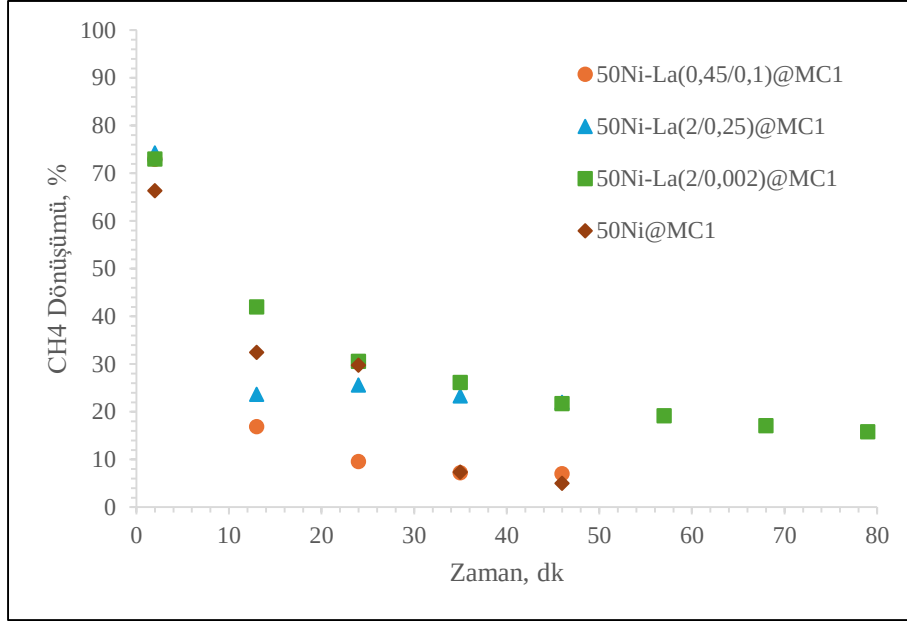
4.1.2. Katalitik aktivite sonuçları

Mikrodalga reaktör sisteminde 500°C sıcaklıkta ve CH₄/N₂ oranı 30/70 olan 20 ml/dk besleme gazı akışı altında, MC1 destekli ve lantanyum düzenleyici içeren nikel katalizörler incelenmiştir. Yüksek nikel yüklemesine sahip 50Ni-La(0,45/0,1)@MC1, 50Ni-La(2/0,25)@MC1 ve 50Ni-La(2/0,002)@MC1 katalizörlerinin aktivite sonuçları, lantanyum içermeyen 50Ni@MC1 katalizörü ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.3'te verilmiştir. Lantanyum katkılı tüm katalizörlerin, başlangıçta yaklaşık %72-74 gibi yüksek metan dönüşüm değerleri sağladığı ve bu değerlerin, lantanyum katkısı bulunmayan 50Ni@MC1 katalizörüne göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Lantanyum içeriği en yüksek olan 50Ni-La(0,45/0,1)@MC1 katalizöründe, metan dönüşüm değeri 46 dakikanın sonunda %7'ye düşerken, bu değer lantanyum içermeyen katalizör için de aynı seviyede bulunmuştur. Öte yandan, daha düşük lantanyum içeriğine sahip 50Ni-La(2/0,25)@MC1 ve 50Ni-La(2/0,002)@MC1 katalizörleri, 46 dakika sonunda yaklaşık %21 metan dönüşüm değerini korumuştur. 50Ni-La(0,45/0,1)@MC1 ve 50Ni@MC1, aynı nikel yüklemesine sahip olmasına rağmen, lantanyum düzenleyicisi içeren 50Ni-La(0,45/0,1)@MC1 katalizörünün daha yüksek başlangıç aktivitesinin sebebi, daha yüksek yüzey alanına sahip olması olabilir. 50Ni@MC1'in yüzey alanı 43 m²/g olarak belirlenmiştir. Ancak, bu durum yalnızca yüzey alanı ile açıklanamamaktadır, çünkü 50Ni-La(2/0,25)@MC ve 50Ni-La(2/0,002)@MC, 50Ni@MC'den daha düşük yüzey alanına sahip olmalarına rağmen daha iyi performans sergilemiştir. Bu sonuçlar, katalizör yapısındaki lantanyum varlığının başlangıç ve uzun vadeli katalitik aktiviteyi artırdığını, ancak lantanyum miktarının performansı optimize etmek için kritik bir öneme sahip olduğunu göstermektedir.

Lantanyumun aktiviteyi artırıcı etkisi, La_2O_3 'ün elektronik bir destekçi olarak görev yapması ve nikel üzerinde yük transferi sağlayarak C-H bağının kopmasını kolaylaştırmasıyla açıklanabilir.

Cunha, Mahata, Órfão ve Figueiredo'nun (2009) çalışmalarında, La_2O_3 ile desteklenmiş Raney tipi Fe katalizörlerinin, metanın katalitik ayrışmasında 600°C 'de çalıştırıldığı ve belirli bir yükleme seviyesine kadar La_2O_3 'ün aktiviteyi artırdığı, ancak aşırı miktarların aktif Fe yüzeylerini bloke ederek aktiviteyi düşürdüğü belirtilmiştir. Bu çalışmada, ağırlıkça %20 La_2O_3 içeren katalizör, %55 metan dönüşümüyle en yüksek performans sergilemiş ve 5 saat boyunca %42 dönüşümde kalmıştır. La_2O_3 'ün, hem yüzey alanını artırarak hem de demire elektron aktarımı sağlayarak katalizör üzerinde yapısal ve elektriksel bir destekleyici görevi gördüğü belirtilmiştir. XPS analizleri, bu yük aktarımını doğrulamaktadır. Bu sayede, C-H bağının kopma hızı artmaktadır. Ayrıca, demir üzerindeki elektron yoğunluğunun yükselmesi, metan molekülünün σ anti-bağlayıcı orbitaline elektron taşınmasını kolaylaştırmakta ve C-H bağının daha kolay kırılmasını sağlamaktadır [54]. Benzer şekilde, Figueiredo, Órfão ve Cunha (2010), CMD reaksiyonunda Ni ve Ni-Cu Raney tipi katalizörlerin kararlılığını artırmada belirli bir La_2O_3 yükleme aralığının (0,03-0,06 g) etkili olduğunu, ancak bu aralığın dışındaki miktarların önemli bir etkisinin olmadığını raporlamıştır [55].

Bu çalışmada 50Ni-La(0,45/0,1)@MC1 katalizöründe lantanyum yüklemesinin %21'e çıkmasının stabilitede bir düşüşe neden olduğu, ancak lantanyum yüklemesinin %0,23 seviyesinde tutulmasının (50Ni-La(2/0,002)@MC1) diğer katalizörlere göre üstün bir stabilite sağladığı gözlemlenmiştir. Lantanyum yüklemesinin %15'e kadar artırılması (50Ni-La(2/0,25)@MC), %0,23 yükleme oranına sahip katalizörle benzer bir stabilite göstermiştir. Bu sonuçlar, lantanyum miktarının dikkatlice ayarlanmasının katalizör verimliliğini optimize etmek için önemli olduğunu ortaya koymaktadır.



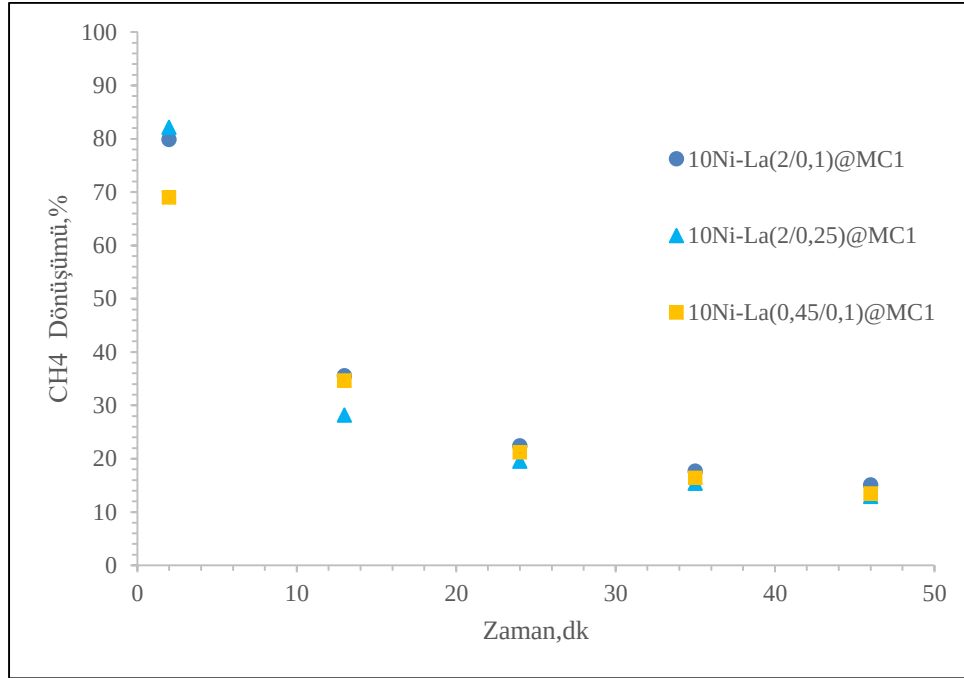
Şekil 4.3. MC1 destekli kütlece %50 nikel yüklenmiş katalizörlerin 500°C aktivite sonuçları

Kütlece %10 nikel içeren katalizörlerin aktivite sonuçları Şekil 4.4.'te sunulmuştur. Sentezlenen katalizörler arasında, 10Ni-La(2/0,25)@MC1 katalizörü %82 ile en yüksek başlangıç metan dönüşümünü sağlamış ve 46 dakika sonunda bu değer yaklaşık %15'e düşmüştür. Lantanyum miktarındaki değişim bu grup katalizörlerin aktivitesini belirgin şekilde etkilememiştir.

Literatürde, metanın katalitik ayrışması genellikle geleneksel reaktör sistemleri kullanılarak çalışılmıştır. Inaba, Murata, Saito, Takahara ve Mimura (2002), farklı zeolitler üzerinde desteklenmiş %10 nikel içeren katalizörleri 650°C'de test etmiş ve destek malzemesinin metan dönüşümü ve kararlılık üzerinde önemli bir etkisi olduğunu belirtmiştir. Çalışmalarında, USY zeolit, diğer katalizörlere kıyasla üstün aktivite ve kararlılık göstermiş, en yüksek metan dönüşüm değeri %43 olarak bulunmuştur [56].

Jiang ve arkadaşları (2022), karbon nanotüpler (CNT'ler) üzerinde desteklenmiş Ni-Pd katalizörleri kullanarak mikrodalga ısıtımını ile katalitik metan ayrışmasını incelemiştir. Katalizördeki nikel içeriği %10, paladyum içeriği ise %1 olarak belirlenmiştir. Çalışmalarında, 550°C'deki mikrodalga ısıtmanın %68 metan dönüşümüne yol açtığı, buna karşın 600°C'deki geleneksel ısıtmanın %50 dönüşüm sağladığı gözlemlenmiştir. Bu artan aktivite, CNT'lerin sp²-karbon yapısı sayesinde güçlü mikrodalga soğurması ve iyileştirilmiş ısı transferine bağlanmıştır [57].

Bu çalışmada, mezogözenekli karbon destekli lantanyum ile desteklenmiş nikel katalizörlerden elde edilen sonuçlar, literatürdeki verilere kıyasla oldukça umut vericidir. Özellikle, lantanyum içeriği %1,5 kadar düşük olan ve %10 nikel içeren katalizörlerin ekonomik açıdan değerlendirilmesi durumunda dikkat çekici olabileceği görülmektedir.

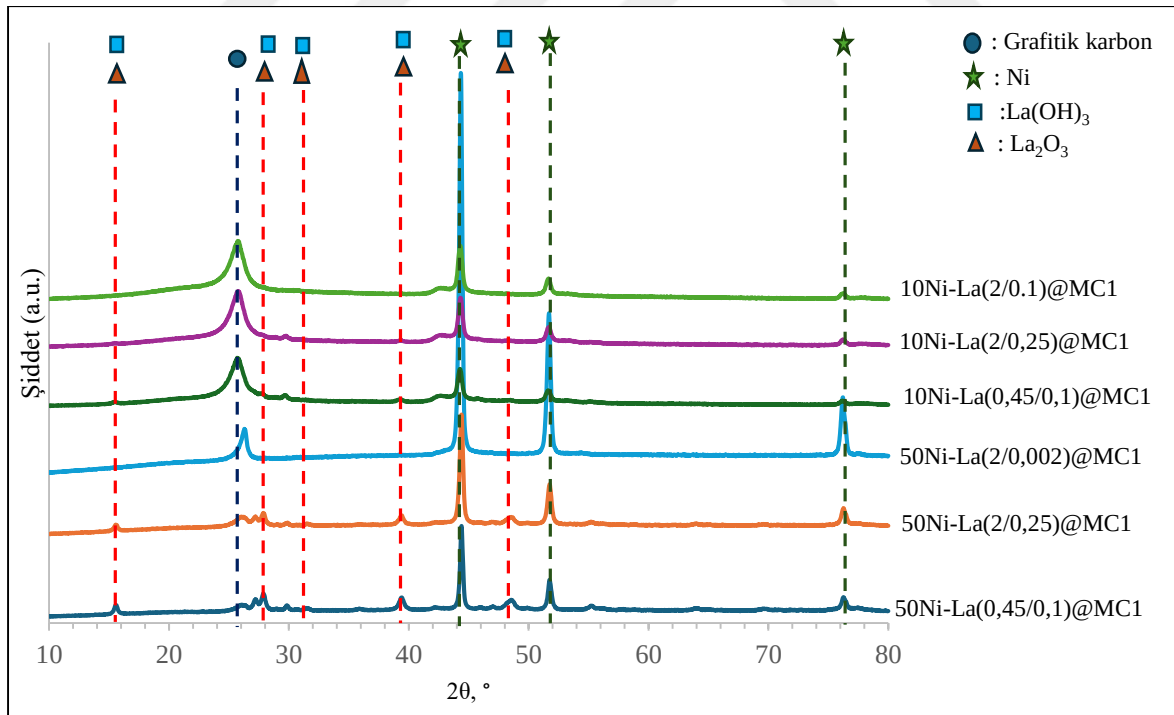


Şekil 4.4. MC1 destekli kütlece %10 nikel yüklenmiş katalizörlerin 500°C aktivite sonuçları

4.1.3. Aktivite testleri sonrası karakterizasyon sonuçları

Reaksiyon sonrası oluşan karbonun yapısal özelliklerini incelemek ve mikrodalga enerjisinin katalizörün yapısındaki etkisini araştırmak için MC1 destekli katalizörler çeşitli karakterizasyon testlerine tabii tutulmuştur. Reaksiyon sonrası alınan katalizörlere ait XRD analiz sonuçları Şekil 4.5'te gösterilmektedir. %10 nikel yüklü katalizörlerde, reaksiyon öncesinde olduğu gibi grafitik karbon, metalik nikel ve La_2O_3 veya $\text{La}(\text{OH})_3$ 'e karşılık gelen pikler gözlenmiştir. Scherrer denklemi ile hesaplanan ve Çizelge 4.2'de gösterilen kristal boyutlarına göre metalik nikel kristal boyutlarının reaksiyon öncesi ve sonrası yaklaşık olarak aynı aralıkta kaldığı (20-23 nm), ayrıca lantanyum kristallerinin de yaklaşık aynı boyutlarda kaldığı (21-22 nm) belirlenmiştir. Bu durum, mikrodalga enerjisinin nikel metali üzerinde sinterleme veya aglomerasyon etkisi göstermemesi ile açıklanabilir.

Kütlece %50 nikel sahip katalizörlerde de reaksiyon öncesi gözlenen grafitik karbon, nikel ve lantanyum türlerine benzer pikler gözlenmiş; ancak, düşük nikel yüklü katalizörlerden farklı olarak metalik nikel partiküllerinin kristal boyutunda artış tespit edilmiştir. Örneğin, kütlece %21 lantanyum içeren 50Ni-La(0,45/0,1)@MC1 katalizöründe nikel kristal boyutu, reaksiyon sırasında 26,1 nm'den 37,5 nm'ye yükselmiş, bu da mikrodalga enerjisi altında nikel partiküllerinin sinterlenmesi göstermiştir. Diğer yandan, kütlece %15 lantanyum içeren 50Ni-La(2/0,25)@MC1 katalizöründe nikel kristal boyutu 25,01 nm'den 29,81 nm'ye çıkmıştır. Bu seviyedeki lantanyumun daha büyük nikel partiküllerinin oluşumunu önlediğini göstermektedir. Kütlece %50 nikel yüklü katalizörlerde lantanyum kristal boyutları incelendiğinde, 50Ni-La(0,45/0,1)@MC1 katalizöründe lantanyum kristal boyutun reaksiyon öncesi ve sonrasında sabit kaldığı (20 nm) görülmüştür. Ancak, 50Ni-La(2/0,25)@MC1 katalizöründe bu boyut 17,5 nm'den 21,3 nm'ye yükselmiştir. Bu durum, düşük lantanyum yüklemesinde kristallerin birleşerek daha büyük yapılar oluşturabileceğini ve nikel kristallerinin büyümesini engelleyebileceğini, yüksek lantanyum yüklemesinde ise lantanyumun daha kararlı kalarak bu etkiyi göstermediğini işaret etmektedir.



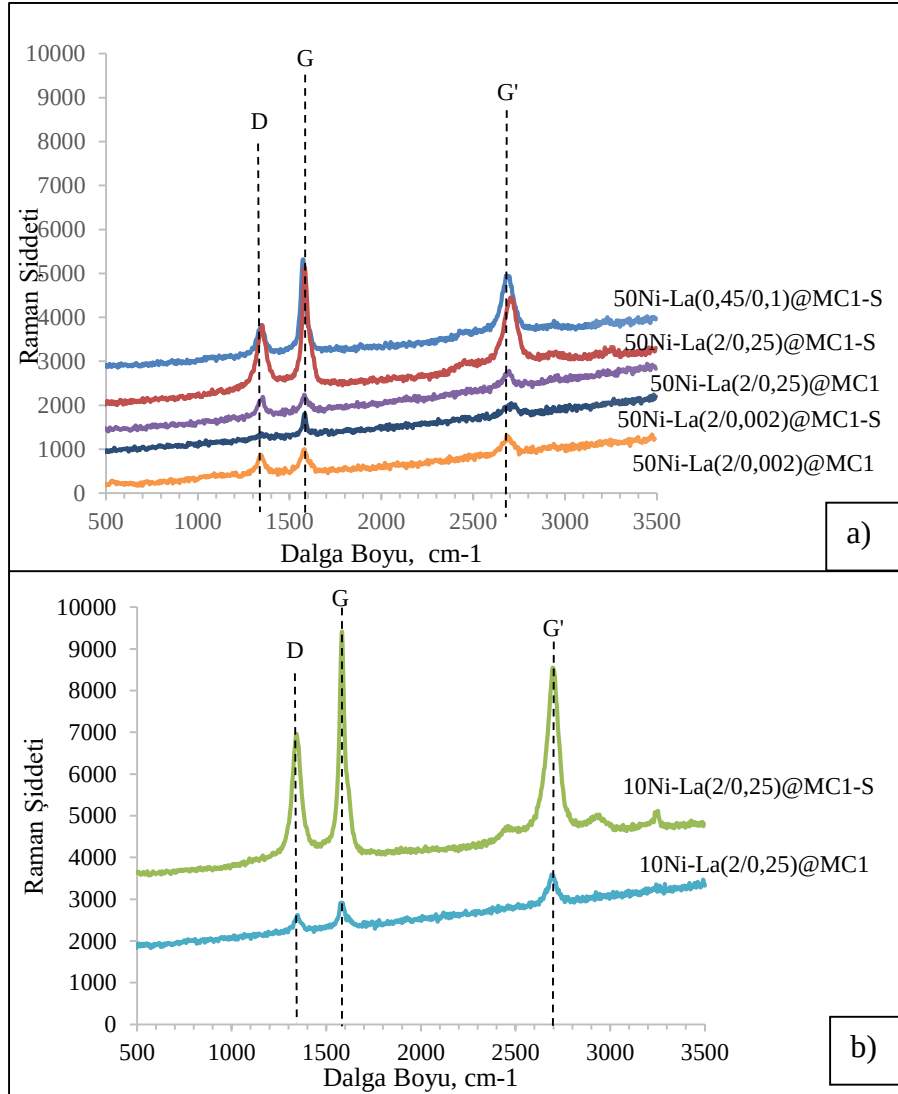
Şekil 4.5. MC1 destekli katalizörlerin reaksiyon sonrası XRD analizi

Çizelge 4.2. MC1 destekli katalizörlerin reaksiyon sonrasına ait kristal boyutları

Katalizör	Kristal Boyutu, nm		Katalizör	Kristal Boyutu, nm	
	Ni	La		Ni	La
50Ni-La(0,45/0,1)@MC1	37,5	20,3	10Ni-La(0,45/0,1)@MC1	21,4	20,3
50Ni-La(2/0,25)@MC1	29,8	21,3	10Ni-La(2/0,25)@MC1	23,1	22,2
50Ni-La(2/0,002)@MC1	30,9	-	10Ni-La(2/0,1)@MC1	22,3	-

Reaksiyon sonrası oluşan karbonun yapısını anlamak için Raman spektroskopisi uygulanmıştır. MC1 destekli Ni-La katalizörler için analiz sonuçları Şekil 4.6’da verilmiştir. 50Ni-La(0,45/0,1)@MC1, 50Ni-La(2/0,25)@MC1, 50Ni-La(2/0,002)@MC1 ve 10Ni-La(2/0,25)@MC1 katalizörlerinde sırasıyla 1348, 1352, 1345 ve 1343 cm^{-1} dalga boylarında D bandı gözlenmiştir. D bandı, karbonun düzensizlik derecesini yansıtmaktadır ve amorf karbonlar ile duvar kusurları içeren karbon nanotüpler (MWNT) gibi yapıların göstergesidir [58-60]. Grafitik tabakaların düzenliliğini ifade eden G bandı ise sırasıyla 1574, 1583, 1583 ve 1582 cm^{-1} dalga boylarında tespit edilmiştir. G’ bandı, grafit tabakalar arasındaki etkileşimin arttığını göstermektedir ve karbon nanotüplerin varlığı ile ilişkilendirilmektedir [58]. G’ zirveleri, sırasıyla 2683, 2702, 2707 ve 2669 cm^{-1} dalga boylarında gözlenmiştir.

Raman spektroskopisinde D ve G bantlarının yoğunluk oranı (I_D/I_G), karbon ürünlerindeki kusur ve düzensizlik seviyesini yansıtmaktadır. Düşük I_D/I_G değeri, daha az kusur ve daha yüksek grafitleşme derecesini gösterirken, bire yakın veya üzerinde bir oran, grafitik katmanlarda ciddi düzensizlik ve çok sayıda kusur olduğunu belirtmektedir [60]. Bunun aksine, I_G/I_G oranı karbon nanotüplerin saflığıyla ilişkilidir; daha yüksek değerler, daha yüksek saflık anlamına gelmektedir [61]. Reaksiyon öncesi ve sonrası katalizörler için I_D/I_G ve I_G/I_G oranları Çizelge 4.3’te sunulmuştur. Reaksiyon öncesi 50Ni@MC katalizörünün I_D/I_G değeri 1,08 iken, nikel ve lantanyumun birlikte emdirilmesi, bu değeri düşürmüş ve I_G/I_G oranını artırmıştır; bu durum grafitleşme derecesinin arttığını göstermektedir.



Şekil 4.6. MC1 destekli katalizörlerin raman spektrumları a) Kütlece %50 Ni içeren , b) Kütlece %10 Ni içeren katalizörler, (-S katalizörün reaksiyon sonrası sonucunu ifade etmektedir.)

Çizelge 4.3. MC1 destekli katalizörlerin band yoğunlukları

Katalizör	Reaksiyon Öncesi		Reaksiyon Sonrası	
	I_D/I_G	$I_{G'}/I_G$	I_D/I_G	$I_{G'}/I_G$
10Ni-La(2/0,25)@MC1	0,93	1,17	0,70	0,90
50Ni-La(2/0,002)@MC1	0,96	1,09	0,87	1,07
50Ni-La(2/0,25)@MC1	0,99	1,14	0,77	0,88
50Ni-La(0,45/0,1)@MC1	-	-	0,70	0,93
50Ni@MC1	1,08	1,08	1,16	0,81

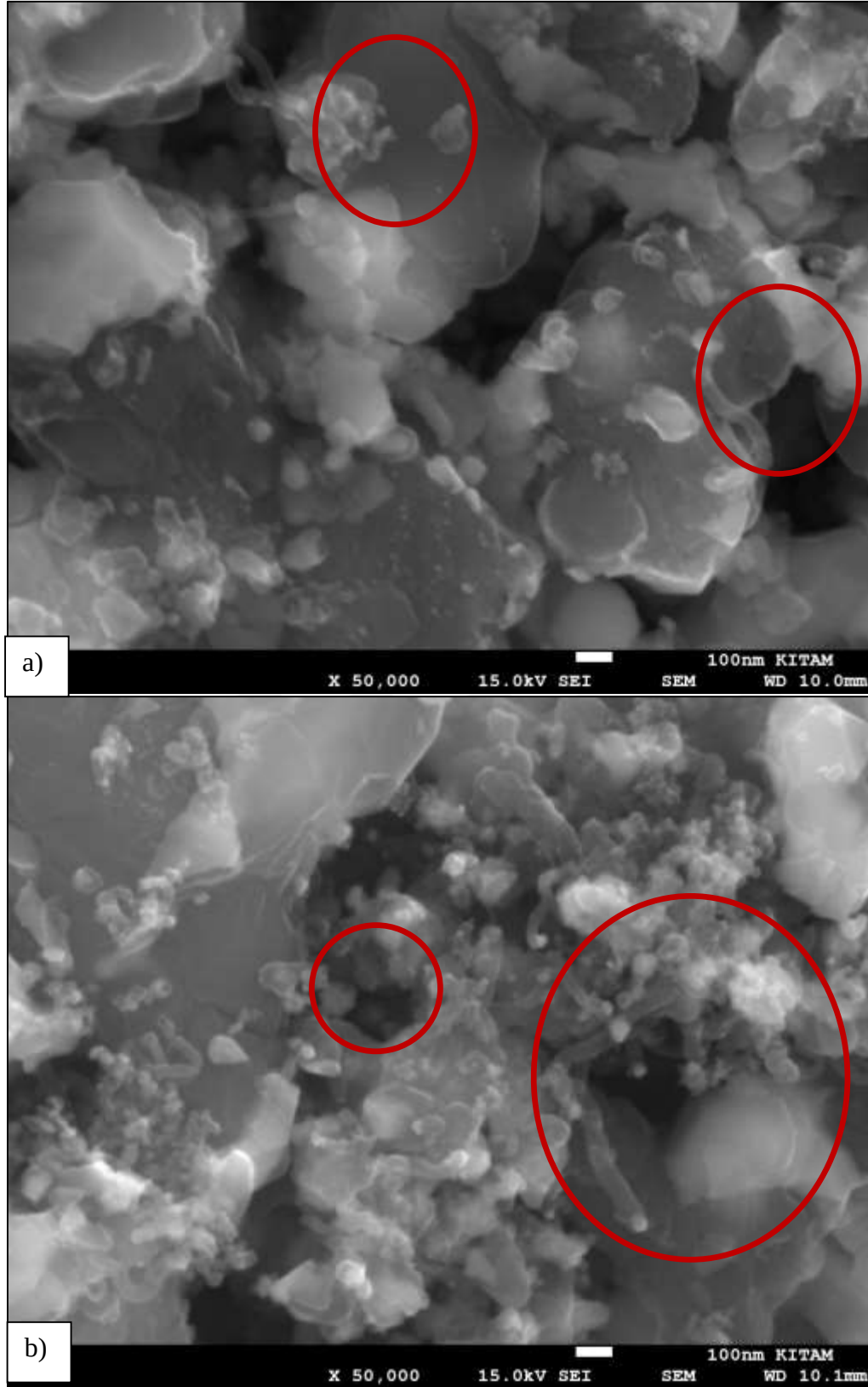
Bu sonuçlar, 50Ni-La(0,45/0,1)@MC1 ve 50Ni-La(2/0,25)@MC1 katalizörleri üzerinde metanın katalitik ayrışması sırasında karbon nanomalzemeler, örneğin karbon nanolifler veya karbon nanotüpler oluşumuna işaret etmektedir. Bu durum, şekil 4.7a ve 4.7b’de sunulan SEM analizleri ile desteklenmektedir. Tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT’ler)

için, $150-250\text{ cm}^{-1}$ arasında ‘radial breathing mode (RBM)’ olarak adlandırılan bir tepe gözlemlenir. Ayrıca, 1600 cm^{-1} civarındaki çift tepe yapısı da SWCNT’ler için özgün bir özelliktir. Ancak, kullanılmış örneklerin grafiğinde bu özellikler gözlemlenmediği için karbon nanotüplerin tek duvarlı olmadığı düşünülmüştür.

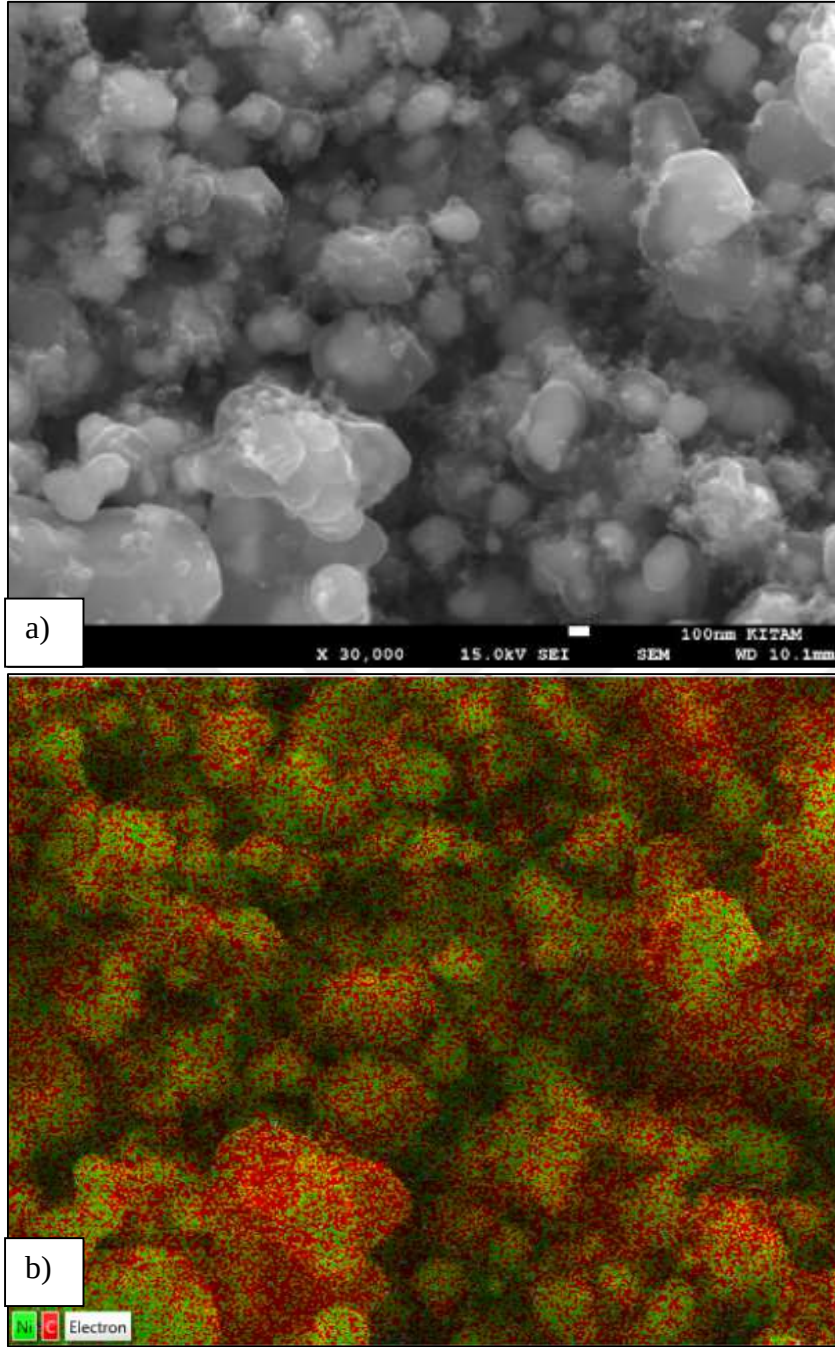
50Ni-La(0,45/0,1)@MC1 ve 50Ni-La(2/0,25)@MC1 katalizörleri için elde edilen I_D/I_G ve $I_{G'}/I_G$ değerleri oluşan karbon nanotüplerin saflığının düşük olduğunu ortaya koymaktadır. Bu durum, reaksiyon süresinin 50 dk gibi kısa bir süre olmasından ve karbon nanotüplerin oluşumunun sınırlı olmasından kaynaklanmaktadır.

Reaksiyon sonrası elde edilen 50Ni-La(2/0,002)@MC1 katalizörünün SEM-EDS görüntüleri Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Şekil 4.8a’da, karbon filmleri ile kaplanmış gibi görünen, farklı boyut ve şekillerdeki nikel parçacıkları görülmektedir. Şekil 4.8b’de sunulan EDS analizinde, büyük nikel parçacıkları üzerinde yüksek karbon yoğunluğu görülmekte ve lantanyumun düşük konsantrasyonu nedeniyle tespit edilemediği belirtilmektedir. 50Ni-La(2/0,002)@MC1 katalizörünün düşük yüzey alanı (Çizelge 4.1), metal nanoparçacıkların çoğunun karbon destek yapısının mikrogözeneklerinde sınırlı kalmasına neden olmuş, metan moleküllerinin metal nanoparçacıkların yüzeyine difüzyonunu engellemiş ve karbon nanotüplerin oluşumu ile büyümeleri ya yavaşlatılmış ya da hiç başlamamıştır [62]. Ayrıca, daha büyük nikel kristallerinin varlığı, yüzeyde karbon filminin oluşmasına neden olmuş olabilir. Şekil 4.8’de gösterilen 50Ni-La(2/0,002)@MC1’in HR-TEM analizi, katalizörde çok daha küçük türlerin dağılımını ve yüksek kristalli yapıların varlığını da göstermiştir.

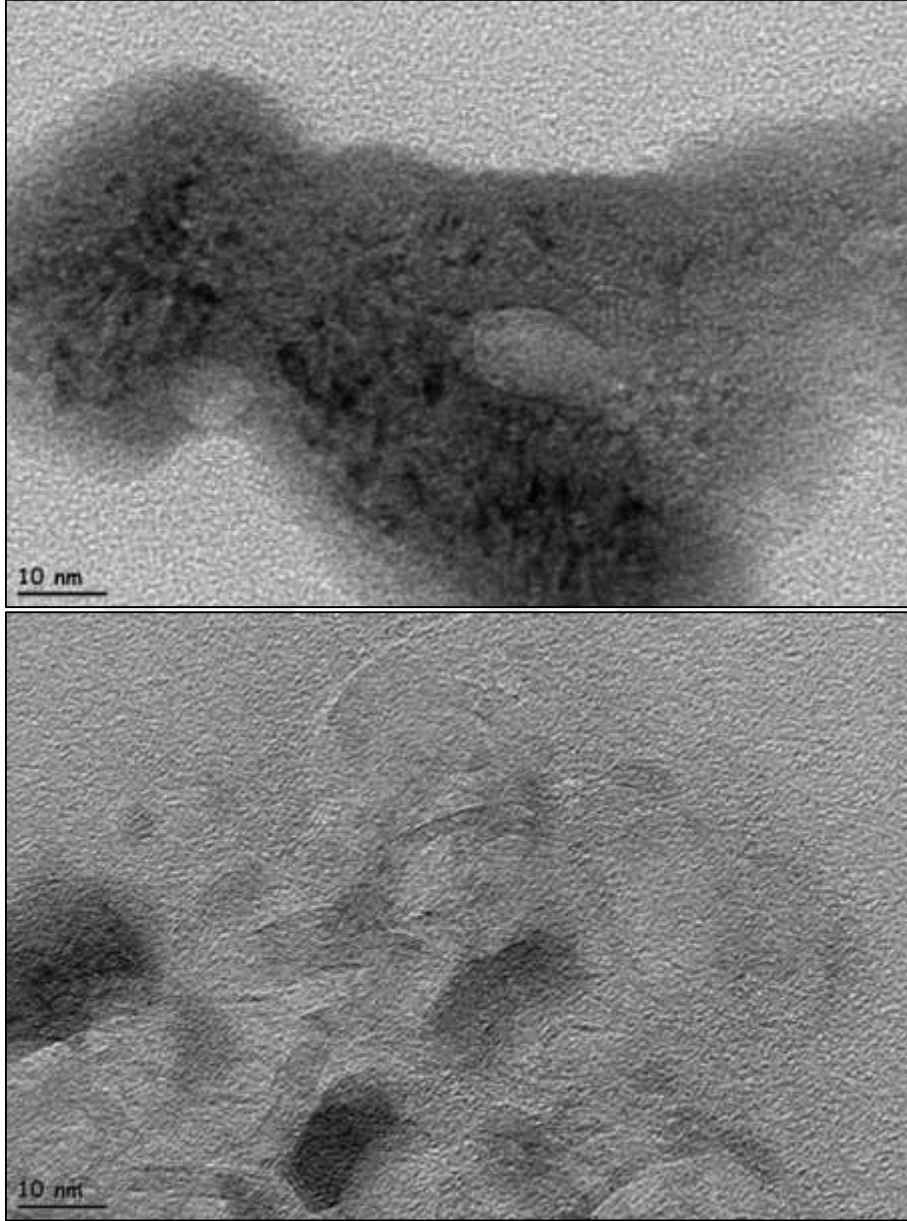
Reaksiyon sonrası alınan 10Ni-La(0,45/0,1)@MC1 ve 10Ni-La(2/0,25)@MC1 katalizörleri için karbon nanotüp büyümesi sırasıyla Şekil 4.9a ve 4.9b’de görülebilir. Karbon nanotüplerin ucunda görülen ve nikel partiküllerine işaret eden parlak noktalar uç büyüme mekanizmasını göstermektedir [63].



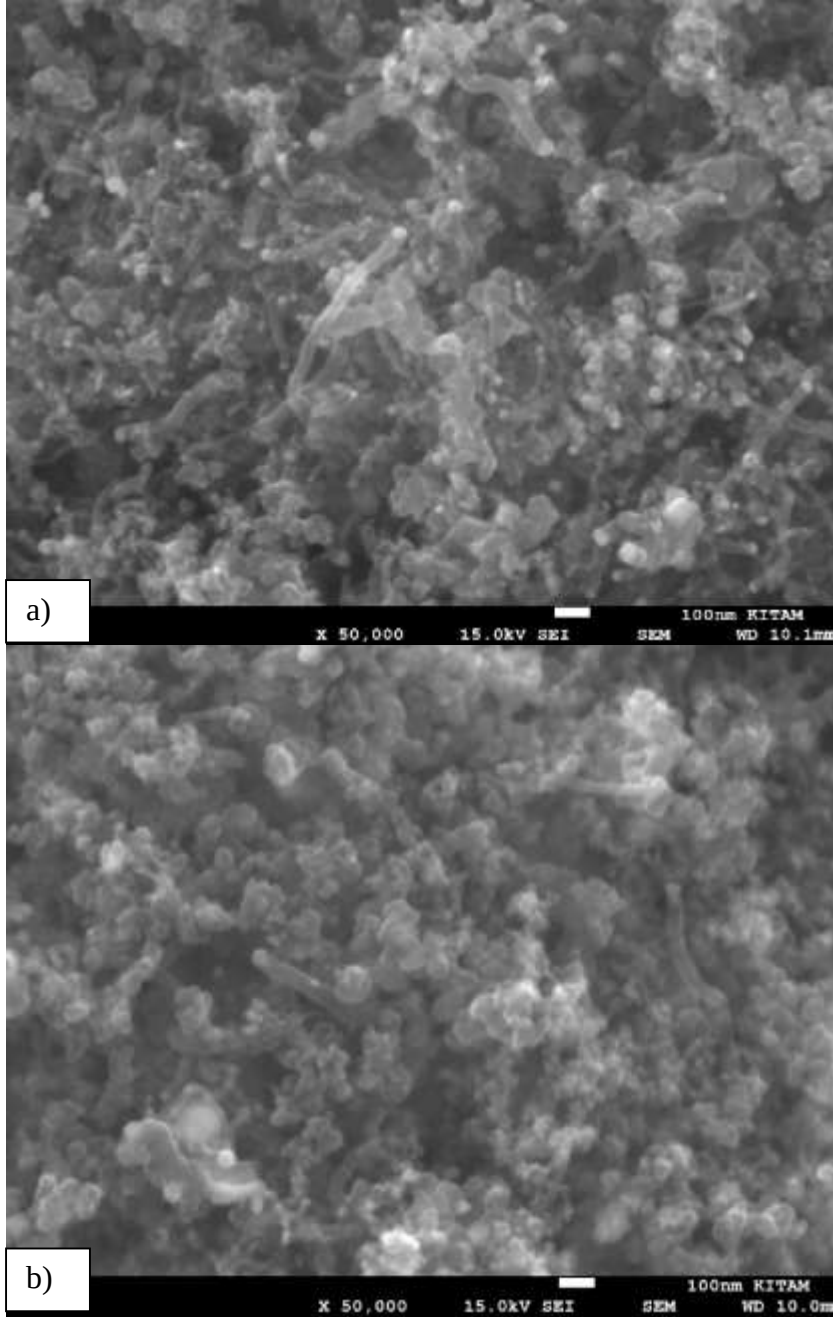
Şekil 4.7. MC1 destekli katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM-EDS görüntüleri a) 50Ni-La(0,45/0,1)@MC, b) 50Ni-La(2/0,25)@MC



Şekil 4.8. a) Reaksiyon sonrası 50Ni-La(2/0,002)@MC1 katalizörünün SEM-EDS görüntüleri ve b) EDS haritalandırması



Şekil 4.9. Reaksiyon sonrası 50Ni-La(2/0,002)@MC1 katalizörünün HR-TEM görüntüleri

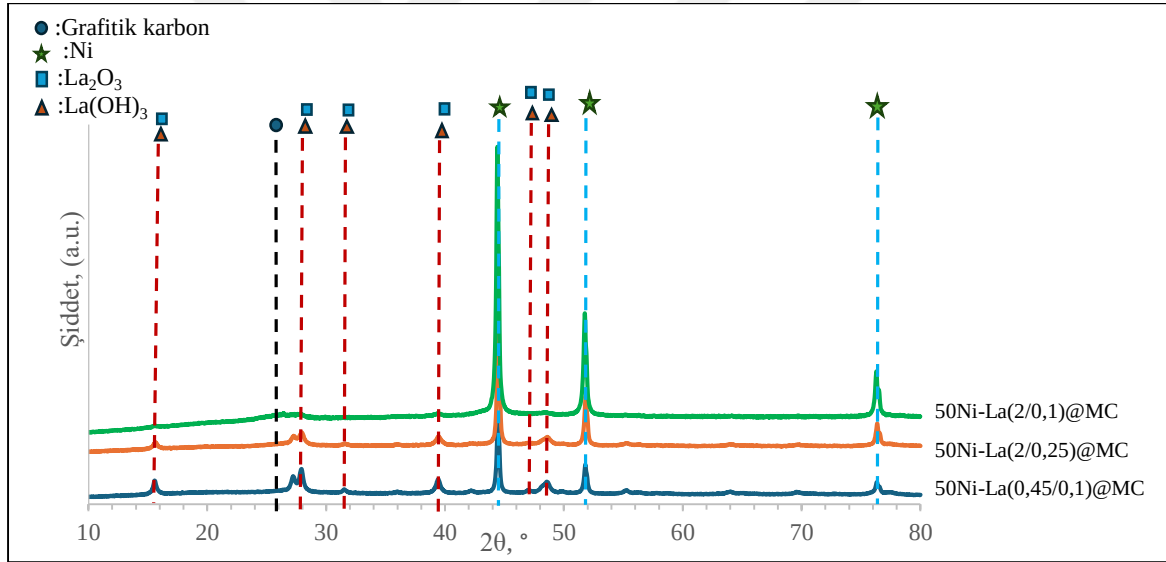


Şekil 4.10. MC1 destekli katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM-EDS görüntüleri a) 10Ni-La(0,45/0,1)@MC, b) 10Ni-La(2/0,25)@MC

4.2. Mezogözenekli Karbon (MC2) Destekli Katalizörlere Ait Sonuçlar

4.2.1. Aktivite öncesi karakterizasyon sonuçları

Daha önce kullanılan mezogözenekli karbon destek malzemesi MC1'den farklı olarak daha yüksek yüzey alanına sahip olan ($186 \text{ m}^2/\text{g}$) mezogözenekli karbon MC2, destek malzemesi olarak kullanılmıştır. MC2 ile sentezlenen katalizörlerin reaksiyon öncesi XRD analiz sonuçları Şekil 4.11'de sunulmuştur. JCPDS kart numarası 00-041-1487'ye göre 2θ değeri 26° 'da gözlemlenen pik grafitik karbonu temsil etmekte olup, kullanılan destek malzemesi sayesinde oluşmuştur. JCPDS kart numarası 04-0850'ye göre, tüm katalizörlerde gözlenen 2θ ; 44° , 52° ve 76° değerlerindeki pikler metalik nikel işaret etmektedir. Diğer pikler ise Bölüm 4.1.1'de detaylıca açıklandığı gibi lantanyum piklerine aittir.

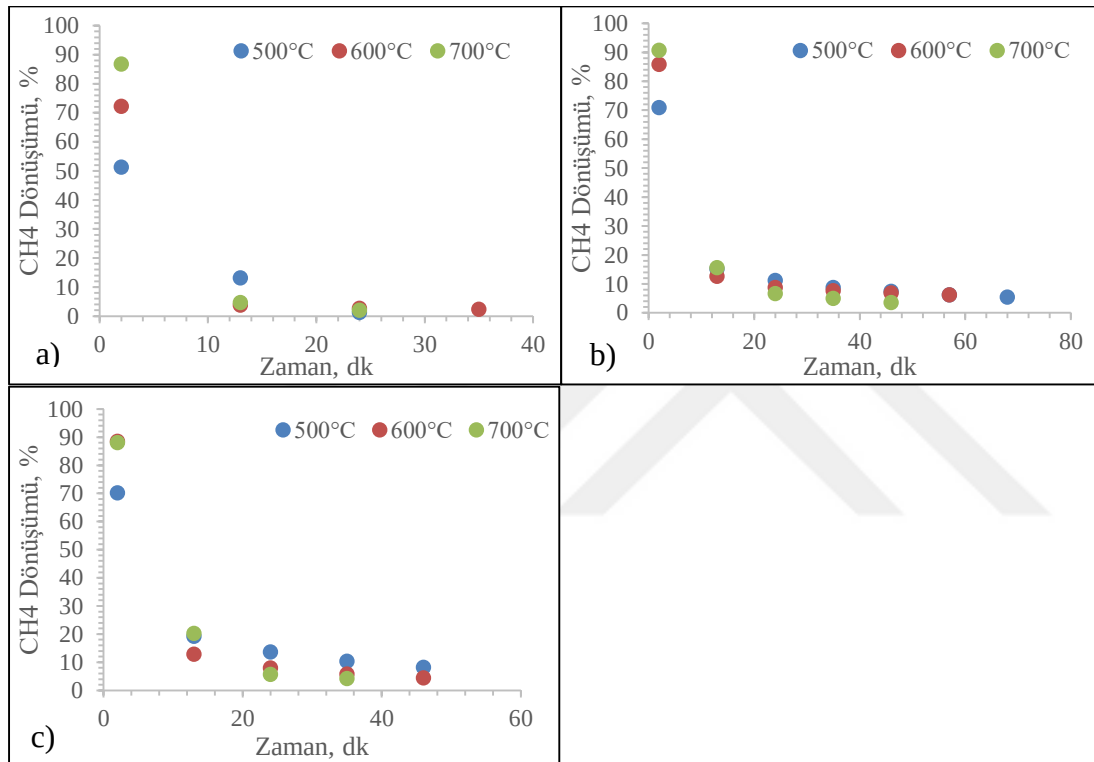


Şekil 4.11. MC2 destekli Ni-La katalizörlerinin reaksiyon öncesi XRD grafiği

4.2.2. Katalizörlerin katalitik aktivite sonuçları

Hazırlanan MC2 destekli ve lantanyum düzenleyici içeren nikel katalizörler, mikrodalga reaktör sisteminde CH_4/N_2 oranı 30/70 olan 20 ml/dk besleme gazı akışı altında, 500, 600 ve 700°C sıcaklıkta incelenmiştir. Yüksek nikel yüklemesine (kütlece %50) ve düşük nikel yüklemesine (kütlece %10) sahip farklı lantanyum yükleme oranlarına sahip Ni-La@MC2 katalizörlerinin farklı reaksiyon sıcaklıklarında aktivite sonuçları Şekil 4.12 ve 13'te her katalizör için gösterilmektedir. Katalizörleri kütlece %50 ve %10 nikel yüklenmiş olarak kendi grupları içinde inceleyen grafikler ise Şekil 4.14 ve 15'te gösterilmiştir.

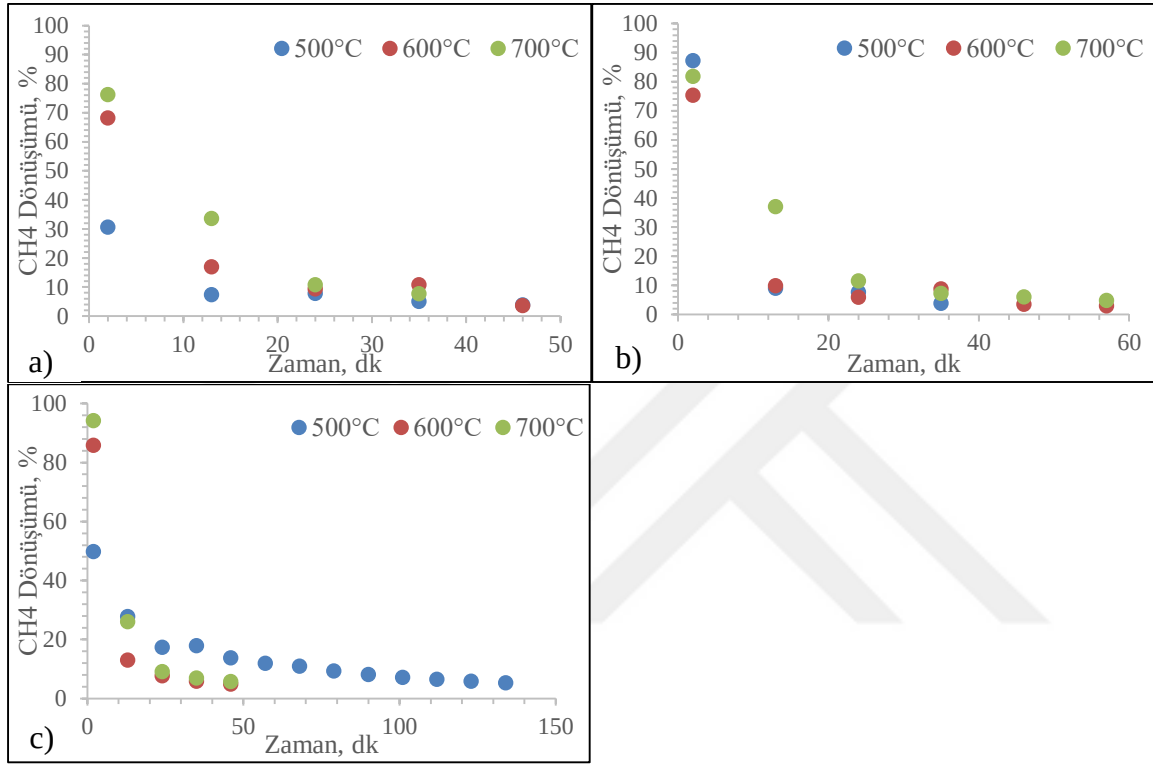
Şekil 4.12'de, sıcaklık değişiminin kütlece %50 nikel yüklenmiş katalizörlerin aktivite ve stabilite üzerindeki etkisi gösterilmektedir. Katalizörler, sıcaklık artışıyla birlikte ilk metan dönüşüm değerlerinde bir artış sergilemiştir; bu durum, endotermik reaksiyonun doğası gereği beklenen bir sonuçtur. Sıcaklık arttıkça aktivitenin yükseldiği gözlemlenmiş olsa da, stabilite değerlerinin düşük sıcaklıklarda daha kararlı olduğu görülmüştür. Bu durum, yüksek sıcaklıklarda elde edilen yüksek metan dönüşümünün, hızlı karbon oluşumu ve buna bağlı olarak hızlı katalizör deaktivasyonuna yol açtığını düşündürmektedir.



Şekil 4.12. MC2 destekli kütlece %50 nikel yüklenmiş Ni-La@MC2 katalizörlerinin aktivite sonuçları; a) 50Ni-La(0,45/0,1)@MC2, b) 50Ni-La(2/0,25)@MC2, c) 50Ni-La(2/0,1)@MC2

Şekil 4.13'te ise kütlece %10 nikel içeren katalizörlerin farklı sıcaklıklardaki aktivite sonuçları sunulmaktadır. 10Ni-La(2/0,25)@MC2 katalizörü hariç diğer katalizörler sıcaklık artışı ile aktivite artışı göstermiştir. 10 Ni-La(2/0,25)@MC2 katalizörünün ise bütün sıcaklıklarda ilk dönüşüm değerleri neredeyse aynıdır. 10Ni-La(2/0,1)@MC2 katalizörü 500°C sıcaklıkta yaklaşık %50 gibi bir metan dönüşümü vermesine karşın bu grup katalizörlerin ve tüm sıcaklıkların arasında en stabil performansı gösteren katalizör olmuştur. En düşük nikel (kütlece %10) ve en düşük lantanyum oranına sahip (kütlece %1.5) bu katalizör, kütlece en yüksek nikel (kütlece %50) ve en yüksek lantanyum (kütlece %21)

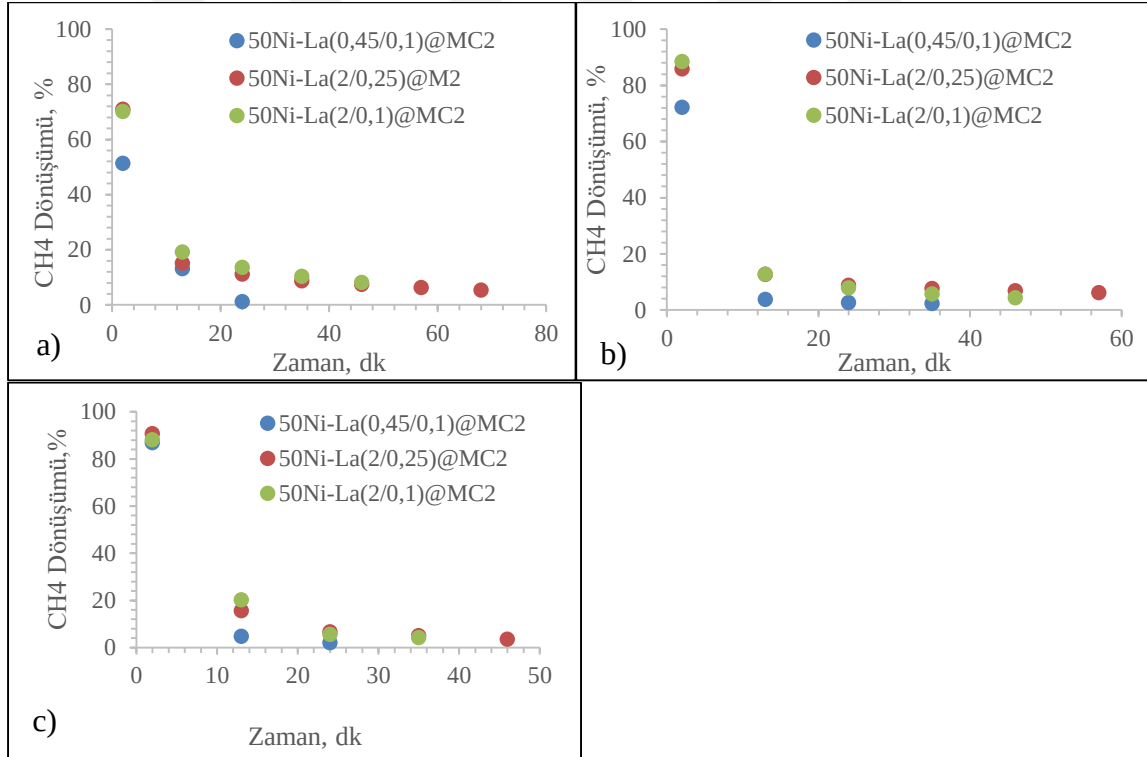
içeren 50Ni-La(0,45/0,1)@MC2 katalizörü ile 500°C’de neredeyse aynı metan dönüşümü göstermiş olup, 10Ni-La(2/0,1)@MC2 katalizörü stabilite açısından 1 saat boyunca %10’un üzerinde seyretmiştir. Öte yandan 50Ni-La(0,45/0,1)@MC2 katalizörü ise Şekil 4.14’ten görüldüğü üzere 500°C reaksiyon sıcaklığında 24 dakika sonra tamamen deaktivasyona uğramıştır.



Şekil 4.13. MC2 destekli kütlece %10 nikel yüklenmiş Ni-La@MC2 katalizörlerinin 500, 600 ve 700°C reaksiyon sıcaklığında aktivite sonuçları; a) 10Ni-La(0,45/0,1)@MC2, b) 10Ni-La(2/0,25)@MC2, c) 10Ni-La(2/0,1)@MC2

Şekil 4.14’e bakıldığında kütlece %50 nikel yüklenmiş katalizörler arasında 500°C reaksiyon sıcaklığında %71 ile en yüksek metan dönüşümü gösteren katalizör 50Ni-La(2/0,25)@MC katalizörü olmuştur. MC1 destekli katalizörlerde de aynı sıcaklıkta %74 ile en yüksek dönüşümü gösteren katalizör kütlece %50 nikel ve %12 lantanyum içeren 50Ni-La(2/0,25)@MC1 katalizörü olmuştur fakat 35 dakika sonunda hala %23 ile devam eden bir aktivite sergileyen MC1 destekli katalizörün durumu burada MC2 destekli katalizörde 35. dakikada %8 olarak görülmüştür. Benzer şekilde MC1 destekli katalizörlerde 500°C’de 50Ni-La(0,45/0,1)@MC1 katalizörü 500°C sıcaklıkta %72 gibi bir dönüşüm ve 46. dakika sonunda %7 ile deaktivasyon süreci göstermişken, aynı oranda metal yüklü MC2 katalizörü %51 ile başlayan metan dönüşümü ile 24. dakika sonunda tamamen deaktivasyona uğrayan

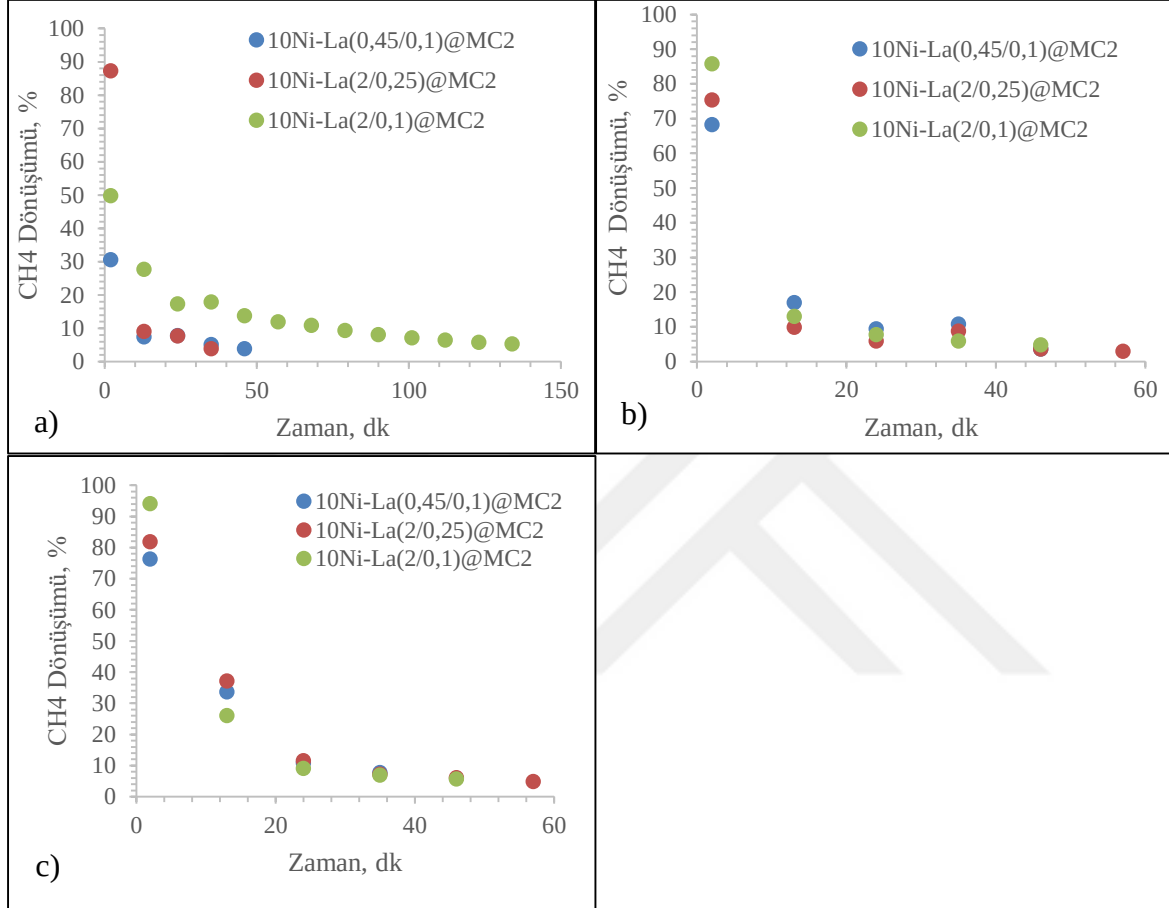
bir performans göstermiştir. MC2 destekli katalizörler MC1 destekli katalizörlerle kıyaslandığında her ne kadar MC2 desteği daha yüksek yüzey alanına sahip olsa da katalizörlerin metan dönüşümü ve özellikle stabiliteleri konusunda daha düşük bir performans sergilemiştir. 600°C reaksiyon sıcaklığında ise 50Ni-La(2/0,25)@MC2 ve 50Ni-La(2/0,1)@MC2 katalizörü aktivite ve stabilite açısından hemen hemen aynı performans sergilemiş, en yüksek lantanyum yüklü 50Ni-La(0,45/0,1)@MC2 ise 500°C’de gösterdiği ilk metan dönüşümünden yüksek bir metan dönüşümü göstermiş fakat daha yüksek dönüşümle birlikte daha çok karbon oluşması sebebiyle 600°C’de stabilitesi düşmüştür. 700°C’de ise tüm katalizörlerin ilk metan dönüşümleri neredeyse aynı olmakla birlikte yüksek lantanyum içeren 50Ni-La(0,45/0,1)@MC2 katalizörünün stabilitesi diğer katalizörlere kıyasla daha kısa ömürlü olmuştur.



Şekil 4.14. Kütlece %50 nikel yüklenmiş Ni-La@MC2 katalizörlerinin a)500, b) 600, c) 700°C reaksiyon sıcaklığında aktivite sonuçları

Kütlece %10 nikel içeren katalizörlerin 500 °C’deki performansları karşılaştırıldığında, 10Ni-La(2/0,25)@MC2 katalizörü hariç olmak üzere, MC2 destekli katalizörler ilk metan dönüşümleri açısından MC1 destekli olanlara göre daha düşük performans sergilemiştir. 10Ni-La(2/0,25)@MC2 katalizörü ise her iki destek türünde de yaklaşık %83 oranında benzer ilk dönüşüm değerleri göstermiştir. Ancak, MC2 destekli formun stabilitesi daha kısa

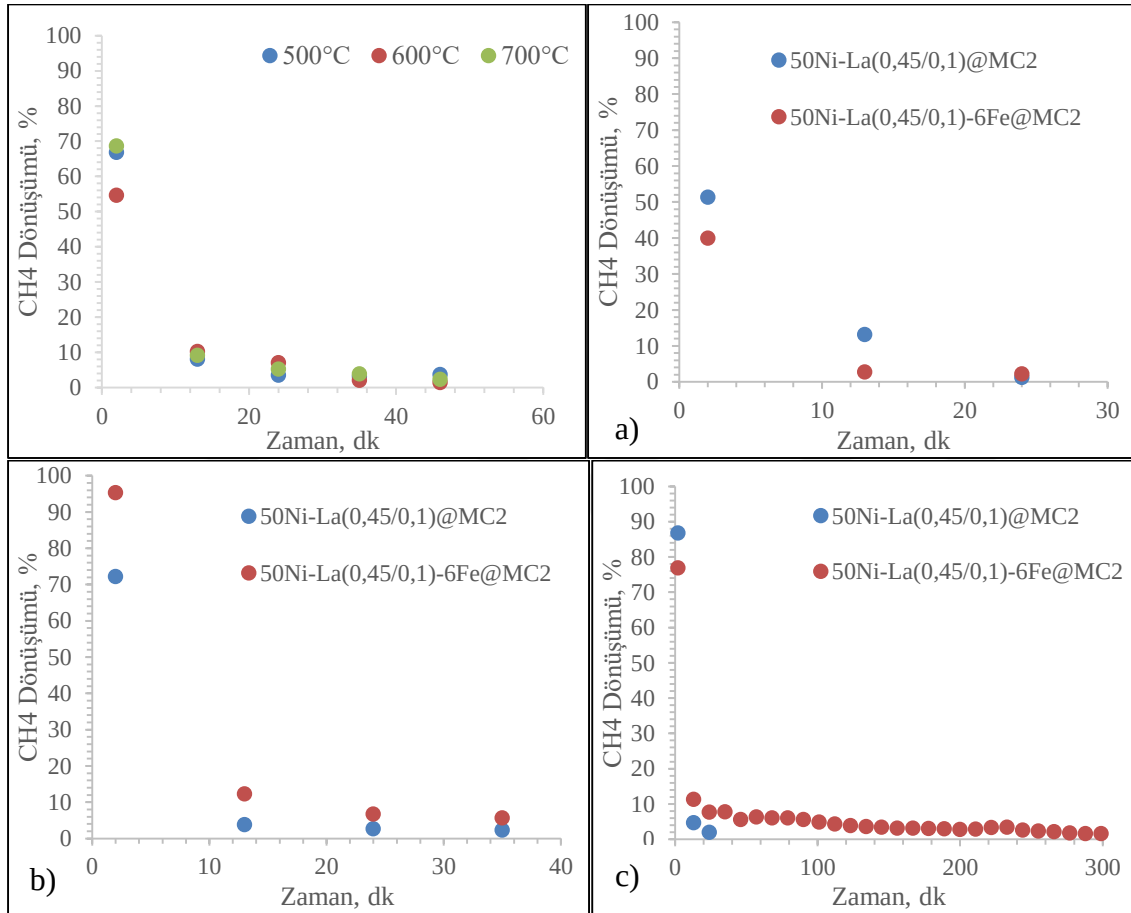
ömürlü olmuştur. Öte yandan, 10Ni-La(2/0,1)@MC2 katalizörü, MC2 destekli yapıda yaklaşık %50 ile daha düşük bir başlangıç metan dönüşümü göstermesine rağmen, her iki destek türünde de stabilite performansı benzer olup, 46. dakikada %13 dönüşüm değerine ulaşmıştır.



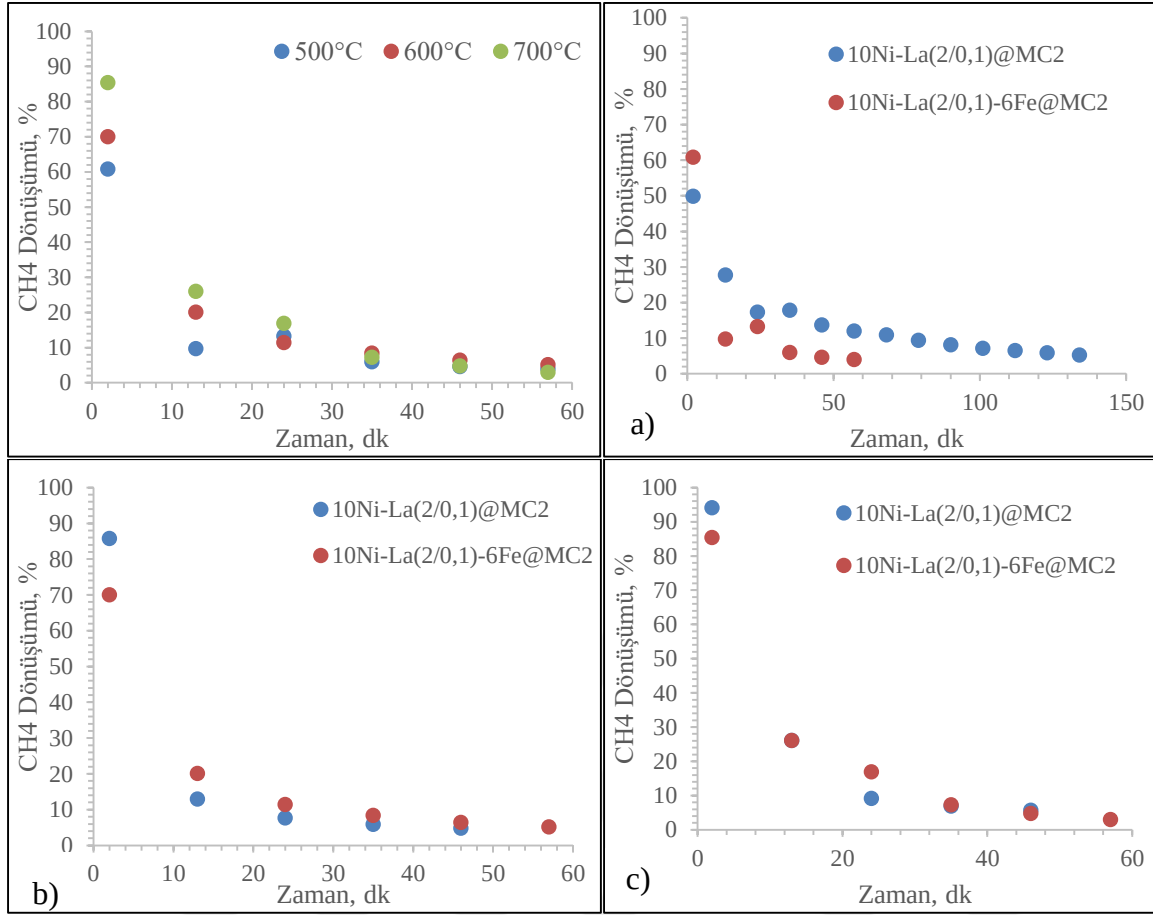
Şekil 4.15. Kütlece %10 nikel yüklenmiş Ni-La@MC2 katalizörlerinin a)500, b) 600, c) 700°C reaksiyon sıcaklığında aktivite sonuçları

Bu çalışma kapsamında ayrıca, düzenleyici içeren iki metalli katalizörün aktivitesini test etmek üzere, kütlece %50Ni ve %21 La bulunan 50Ni-La(0,45/0,1)@MC2 katalizörüne ve kütlece %10 Ni ve %1,5 La bulunan 10Ni-La(2/0,1)@MC2 katalizörüne kütlece %6 Fe yüklemesi yapılmıştır. Aktivite sonuçları Şekil 4.16 ve 4.17’de gösterilmektedir. 50Ni-La(0,45/0,1)-6Fe@MC2 katalizörü 500°C’de Ni-La katalizörüne göre daha düşük bir aktivite sergilemiştir. 600°C’de ise ilk metan dönüşümü yükselmiş ve stabilitesi de artmıştır fakat bu artış önemli ölçüde olmamıştır. 700°C’de ise ilk metan dönüşümü 50Ni-La(0,45/0,1)@MC2 katalizörüne kıyasla daha düşük bir dönüşüm göstermiştir. %10’un altında seyreden dönüşüm yaklaşık 4 saat boyunca devam etmiş ve daha sonra deney

kesilmiştir (Şekil 4.16). 50Ni-La(0,45/0,1)-6Fe@MC2 katalizörünün düşük performans sergilemesinde yüksek metal yüklemesinin önemli ölçüde etkili olduğu düşünülmektedir. 10Ni-La(2/0,1)@MC2 katalizörü ise özellikle 500°C’de yüksek stabilite göstermesi sebebiyle Fe metali eklenmiştir. Fakat sonuçlardan görüldüğü üzere demir eklenmesi ilk metan dönüşümünü yalnızca 500°C’de artırmış (%49’dan %61’e), stabilitesi ise yüksek dönüşümden dolayı daha kararsız olmuştur. 600 ve 700°C’de ise demir eklenmesi ilk metan dönüşümünü artırmadığı gibi stabiliteye de olumlu etkisi görülmemiştir.



Şekil 4.16. 50Ni-La(0,45/0,1)-6Fe@MC₂ katalizörünün a) 500, b) 600, c) 700°C reaksiyon sıcaklığında aktivite sonuçları



Şekil 4.17. 10Ni-La(2/0,1)-6Fe@MC₂ katalizörünün a) 500, b) 600, c) 700°C reaksiyon sıcaklığında aktivite sonuçları

Al-Mubaddel ve diğerleri (2020), metanın katalitik ayrışmasını Fe-Ni metallerini farklı desteklerde (ZrO₂-La₂O₃/WO₃), sabit yataklı reaktörde deneyerek raporlamışlardır. 800°C’de gerçekleştirilen aktivite çalışmaları sonucu Fe/La₂O₃+ ZrO₂ için %80, Fe-Ni/La₂O₃+ ZrO₂ için %93 ile en yüksek dönüşümü elde etmişlerdir. Bu durum Fe/ZrO₂ için %60, Fe-Ni/ ZrO₂ için yaklaşık %87 olarak ölçülmüştür [64]. Fakeeha ve diğerleri (2020), Fe ve Fe-Ni katalizörlerini metan ayrışması reaksiyonunda kullanılmıştır. Ana destek malzemesi olan ZrO₂’nin La₂O₃ ve WO₃ ile katkılanmasının etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, La₂O₃ ile katkılanmış destek malzemesinin CH₄ dönüşümü açısından en iyi performansı gösterdiği ortaya konmuştur. Kütlece %20 Ni ve Fe yüklenmiş Fe-Ni/La₂O₃ + ZrO₂ katalizörü 800°C’de en yüksek %92 dönüşümü göstermiştir [65]. Bu çalışmada, yalnızca %10 Ni içeren 10Ni-La(2/0,25)@MC₂ katalizörü ile 500 °C’de %87 CH₄ dönüşümü elde edilmiştir. Ayrıca, %50 Ni yüklü katalizörlerin 600 ve 700 °C’deki dönüşüm oranları da %72–88 aralığında kalmıştır (Şekil 4.14). 50Ni-La(0,45/0,1)-6Fe@MC₂ katalizörü 700°C’de %77, 10Ni-La(2/0,1)-6Fe@MC₂ katalizörü ise %85 dönüşüm göstermiştir. Bu sonuçlar, literatürde genellikle 800 °C gibi çok

daha yüksek sıcaklıklarda bildirilen benzer dönüşüm oranlarıyla kıyaslandığında, çalışmamızda daha düşük sıcaklık ve daha düşük metal yüklemesiyle dahi yüksek katalitik aktivitenin sağlanabildiğini açıkça göstermektedir.

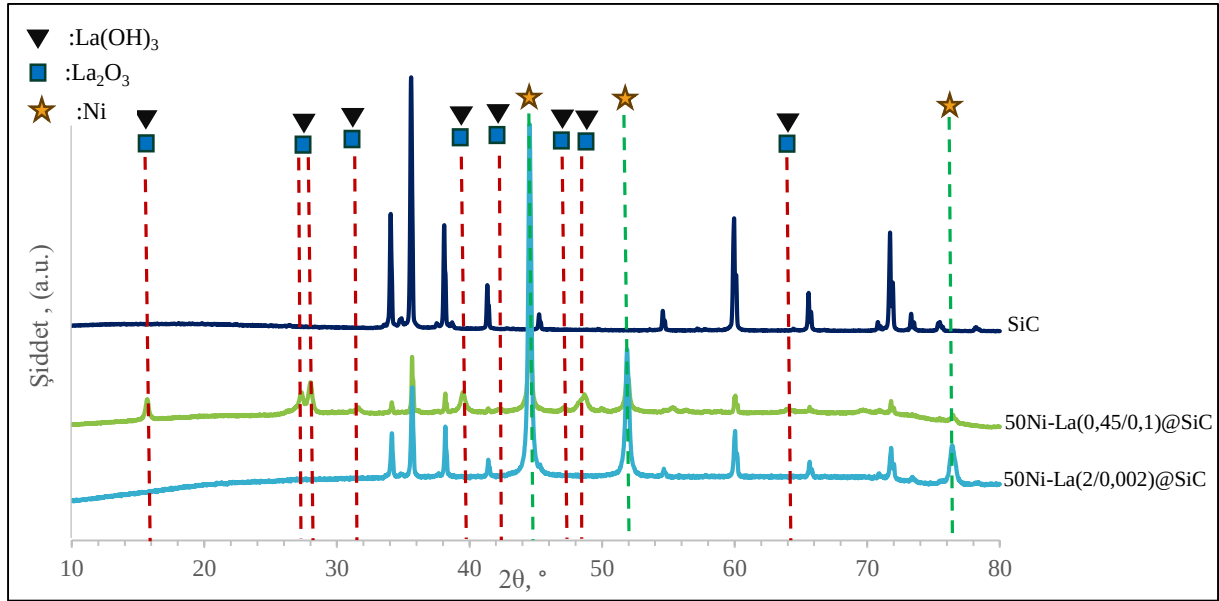
4.3. SiC Destekli Katalizörlere Ait Sonuçlar

4.3.1. Aktivite öncesi karakterizasyon sonuçları

Silisyum karbür (SiC) destek malzemesi üzerine sentezlenen nikel ve lantanyum bazlı katalizörlerin yapısal ve kimyasal özelliklerini incelemek için ICP-OES, Azot fizisorpsiyon ve XRD gibi analizlere gerçekleştirilmiştir. ICP-OES sonuçlarına göre 50Ni-La(0,45/0,1)@SiC ve 50Ni-La(2/0,002)@SiC katalizörlerinde nikel yükleme miktarları, hedeflenen kütlece %50 oranına yakın olacak şekilde sırasıyla 42 ± 1 ve 53 ± 1 olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde, lantanyum yükleme miktarları da teorik değerlere oldukça yakın olup sırasıyla 20 ± 1 ve $0,17 \pm 0,01$ olarak hesaplanmıştır. Destek malzemesi olan SiC için yapılan çok noktalı BET yüzey alanı $8 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak tespit edilmiş ve yüzey alanının ve gözenekliliğin sınırlı olmasından kaynaklı olarak yüklenen nikel ve lantanyum metallerinin yüzeye yerleşeceği öngörülmüştür. 50Ni-La(0,45/0,1)@SiC için gerçekleştirilen çok noktalı BET yüzey alanı ölçümünde ise yüzey alanı $10,35 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak tespit edilmiştir.

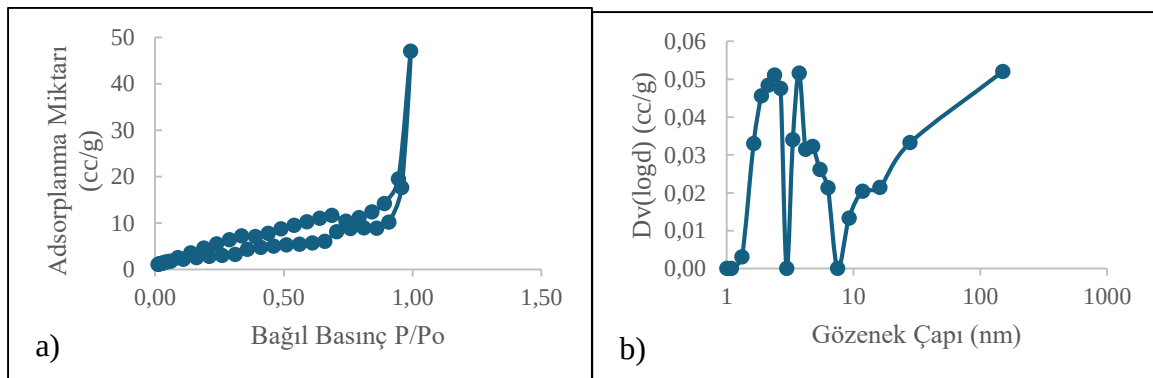
Katalizörlerde oluşan fazları tespit etmek amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.18). Katalizörlerin yapısında bulunan kristal boyutlarını hesaplamak için Scherrer denklemi kullanılmıştır. Nikel içerikli katalizörlerin nikel kristal boyutunu hesaplamak için kullanılan ana pikler 44 derecede ve (111) düzlemine sahip olup, lantanyum kristal boyutunu hesaplamak için kullanılan ana pik kütlece %50 nikel yüklemeli katalizörlerde 28 derecesinde (101) düzlemine sahip olan La_2O_3 veya $\text{La}(\text{OH})_3$ fazıdır. 50Ni-La(0,45/0,1)@SiC ve 50Ni-La(2/0,002)@SiC katalizörleri için hesaplanan nikel kristal boyutları sırasıyla 49 ve 41 nm olarak hesaplanmıştır. Lantanyum pikleri görülen 50Ni-La(0,45/0,1)@SiC katalizöründe ise lantanyum kristal boyutu 26 nm olarak hesaplanmıştır. Nikel yüklemesi kütlece %50 olmak üzere farklı lantanyum yükleme oranlarında sentezlenen 50Ni-La(0,45/0,1)@SiC ve 50Ni-La(2/0,002)@SiC katalizörlerin reaksiyon öncesinde gerçekleştirilen XRD analizine ait sonuçlar Şekil 4.18’de verilmiştir. Tüm katalizörlerin yapısında gözlenen 2θ değeri 44° , 52° ve 76° ’deki pikler JCPDS:04-0850 kart numarasına göre metalik nikeli temsil etmektedir. Katalizörlerin analiz öncesinde indirgeme işlemine tabi tutulduğu dikkate alınır, uygulanan indirgeme işleminin

yapıdaki nikel parçacıklarının tamamen metalik forma dönüştürülmesinde yeterli olduğu değerlendirilmiştir. 50Ni-La(0,45/0,1)@SiC katalizöründeki lantanyum miktarı (kütlece %21), lantanyum piklerinin varlığına sebep olurken, 50Ni-La(2/0,002)@SiC katalizöründeki lantanyum miktarı az miktarda olması sebebiyle (kütlece %0.23) XRD analizinde lantanyum piki sergilememiştir.



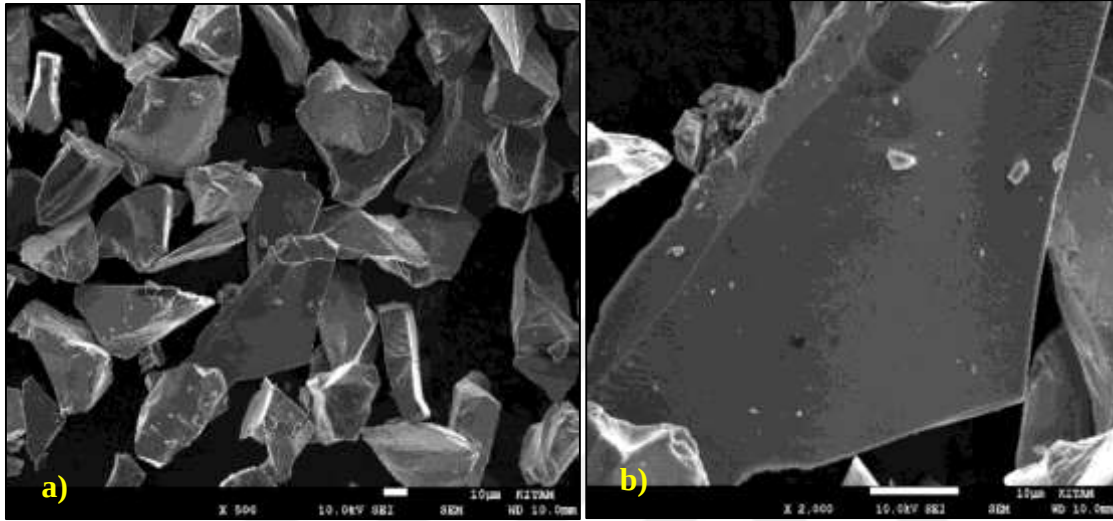
Şekil 4.18. SiC destekli katalizörlerin reaksiyon öncesi XRD grafiği

50Ni-La(0,45/0,1)@SiC katalizörüne ait adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği ve gözenek boyutu dağılımı Şekil 4.19’da gösterilmiştir. Şekil 4.19’da gösterilen izoterm tip IV ve H3 tipi histerezis sergilemektedir. Gözenek çapı dağılım grafiğinde 2,3 nm ve 3,7 nm’de pikler görülmektedir ve gözenekler çoğunlukla bu boyutlardadır.



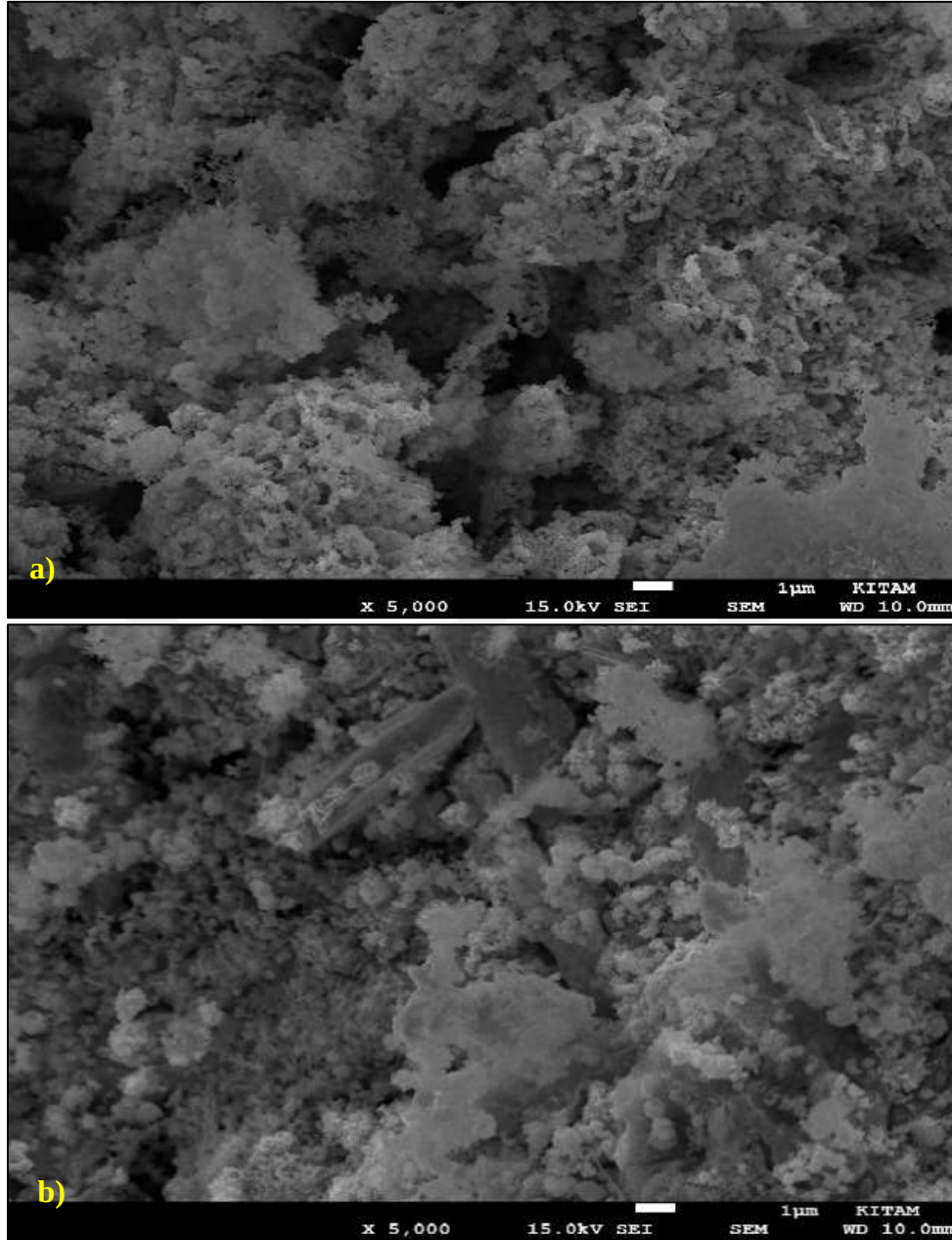
Şekil 4.19. 50Ni-La(0,45/0,1)@SiC katalizörünün a)Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi b) gözenek boyutları

Şekil 4.20’de destek malzemesi olarak kullanılan SiC’e ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.20a’dan da görüleceği üzere SiC parçacıkları büyük ve homojen olmayan şekildedir. Gözeneklilik parçaların üzerinde gözlenmemekle beraber Şekil 4.20b’den de görüldüğü gibi SiC parçacıklarının yüzü pürüzsüz ve nikel ve lantanyum metallerinin parçacığının yüzeyi üzerinde konumlanacağı bir şekildedir.



Şekil 4.20. SiC desteğinin reaksiyon öncesi SEM görüntüleri

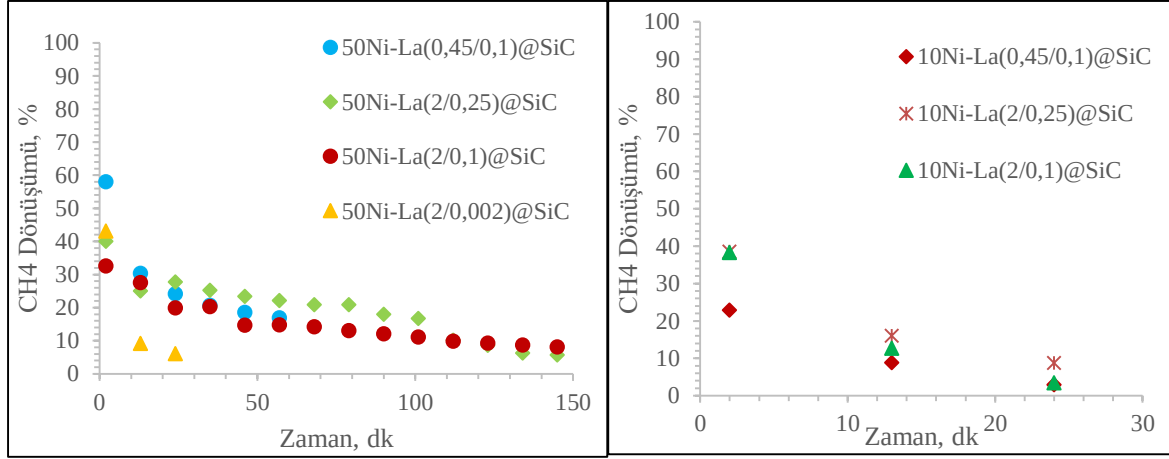
Sentezlenen $50\text{Ni-La}(0,45/0,1)@\text{SiC}$ ve $50\text{Ni-La}(2/0,002)@\text{SiC}$ katalizörleri için yapılmış taramalı elektron mikroskobu, SEM analizine dair sonuçlar Şekil 4.21’de sunulmaktadır. Destek maddesi olarak kullanılan silisyum karbürün yüzey alanı $8 \text{ m}^2/\text{g}$ olmakla birlikte neredeyse gözenekliliği yoktur, bu sebeple yüklenen metaller gözenekler yerine Şekil 4.21’de görüldüğü üzere silisyum karbür parçacıklarının yüzeyine tutunmuştur. Yüksek metal miktarları ve sınırlı yüzey alanı sebebiyle her iki katalizör de homojen bir dağılım sağlayamamakla birlikte aglomerasyon belirtileri göstermektedir. Nikel yükleme miktarının çok yüksek (%50) olması sebebiyle her iki katalizörün de morfolojik yapısı benzer olarak gözlenmekle beraber, lantanyum miktarı önemli bir değişiklik göstermemiştir.



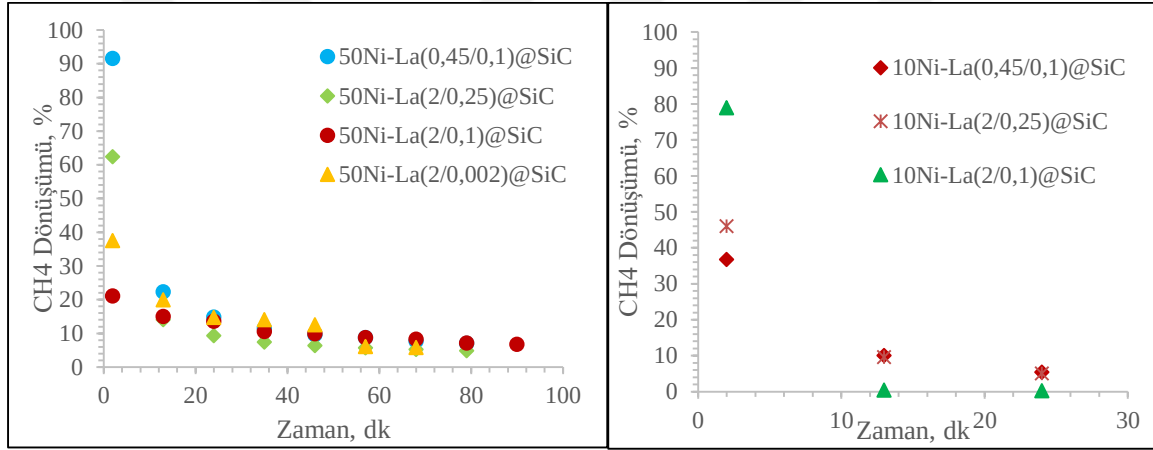
Şekil 4.21. Reaksiyon öncesi Ni-La@SiC katalizörlerine ait SEM görüntüleri a) 50Ni-La(2/0,002)@SiC, b) 50Ni-La(0,45/0,1)@SiC

4.3.2. Katalitik aktivite sonuçları

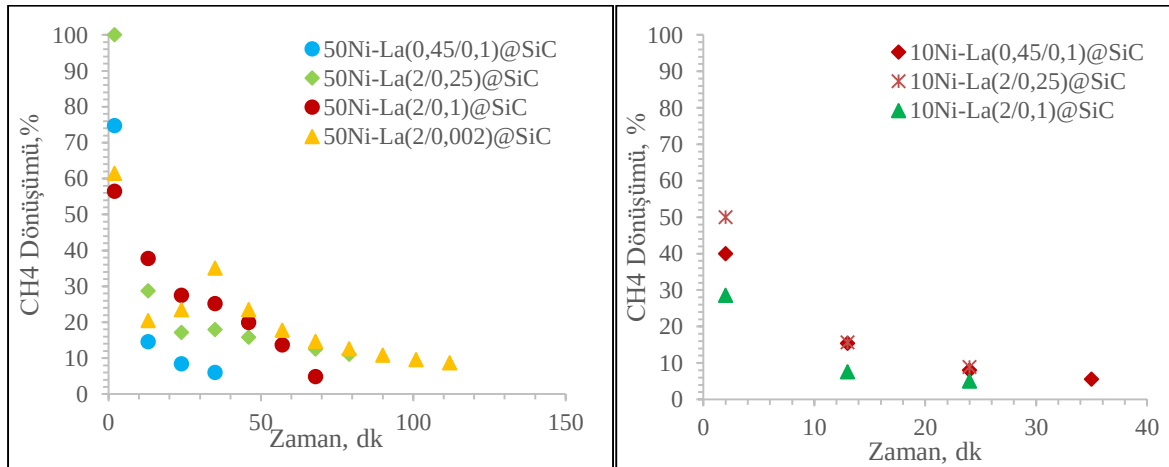
Mikrodalga reaktör sisteminde CH_4/N_2 oranı 30/70 olan 20 ml/dk besleme gazı akışı altında, silisyum karbür destekli ve lantanyum düzenleyici içeren nikel katalizörler, 500-600 ve 700°C sıcaklıkta incelenmiştir. Yüksek nikel yüklemesine (kütlece %50) ve düşük nikel yüklemesine (kütlece %10) sahip farklı lantanyum yükleme oranlarına sahip Ni-La@SiC katalizörlerinin farklı reaksiyon sıcaklıklarında aktivite sonuçları Şekil 4.22, 4.23 ve 4.24'te verilmiştir.



Şekil 4.22. Kütlece %50 ve %10 nikel ve farklı oranlarda La içeren katalizörlerin 500°C aktivite sonuçları



Şekil 4.23. Kütlece %50 ve %10 nikel ve farklı oranlarda La içeren katalizörlerin 600°C aktivite sonuçları



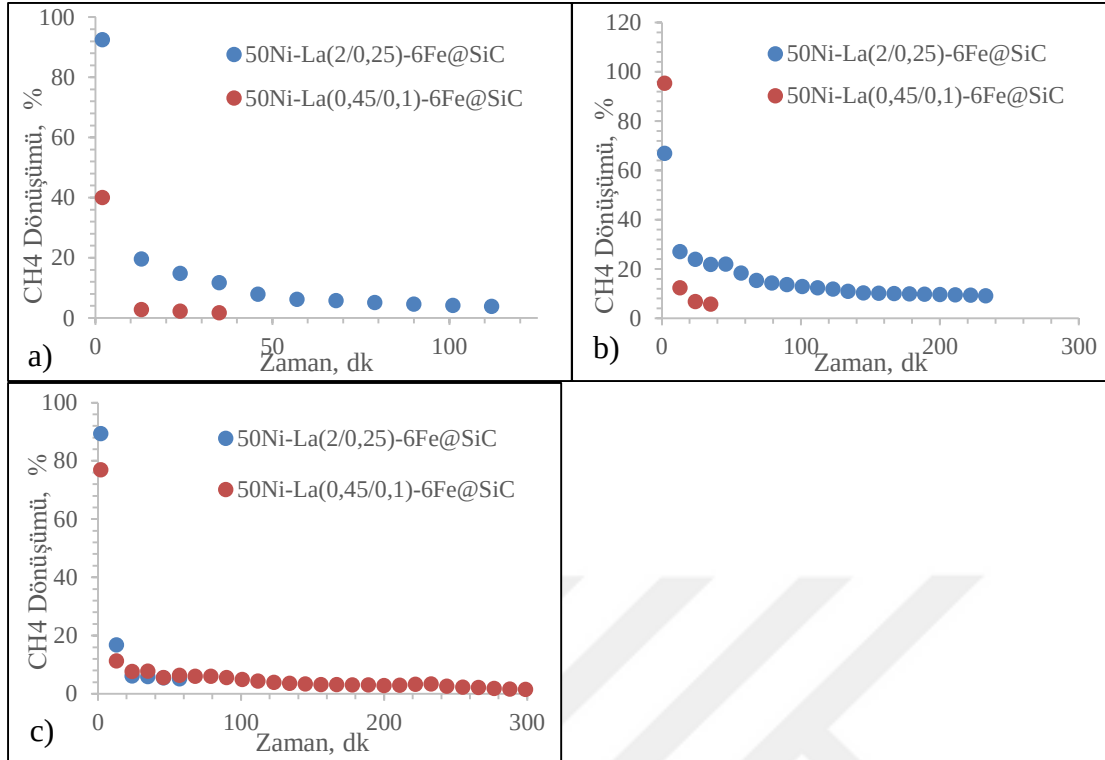
Şekil 4.24. Kütlece %50 ve %10 nikel ve farklı oranlarda La içeren katalizörlerin 700°C aktivite sonuçları

500°C’de, %58 ile en yüksek ilk metan dönüşümünü veren 50Ni-La(0,45/0,1)@SiC katalizörü lantanyum düzenleyici içeren nikel katalizörler arasında en iyi aktiviteyi vermiştir. 600°C reaksiyon sıcaklığında ise kütlece %21 lantanyum içeren 50Ni-La(0,45/0,1)@SiC katalizörünün başlangıçtaki metan dönüşümü artarak %91’e çıkmıştır, ancak 700°C’de dönüşüm %75’e düşmüştür. Dönüşümdeki bu azalma, lantanit katkılarının yüksek sıcaklıklarda termal sinterlenmeye neden olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [66]. Sıcaklık arttıkça stabilitenin düşmesinin sebebi daha yüksek dönüşümler ile hızlı karbon üretimi olması ve deaktivasyonun da hızlanması olarak düşünülmüştür. 50Ni-La(2/0,25)@SiC katalizörüyle, sıcaklık arttıkça başlangıçtaki metan dönüşümleri de artmıştır. 500°C’de %40 metan dönüşümüyle başlayan performansı diğer katalizörler arasında en stabil olarak devam etmiştir. Bu dönüşüm 600°C’de %63’e, 700°C’de ise tam dönüşüme kadar yükselmiştir. Kütlece %15 lantanyum içeriğine sahip olan bu katalizörde lantanyumun nikel partiküllerini sinterlemeye ve karbon birikimine karşı etkili bir şekilde stabilize etmiş olabileceği düşünülmektedir. 50Ni-La(2/0,1)@SiC katalizörü, 500°C’de başlangıçta %33 metan dönüşümü ile stabil bir performans göstermiştir. Sıcaklık 700°C’ye yükseltildiğinde, başlangıçtaki metan dönüşümü %56’ya çıkmış, ancak stabilitesi azalmıştır. Kütlece %0,17 lantanyum içeren 50Ni-La(2/0,002)@SiC katalizörü ise, 500°C’de %43’lük başlangıç aktivitesi göstermiş ancak hızla deaktivasyona uğramıştır. 600°C’de başlangıç dönüşümü benzer şekilde %38 olarak kalmış, ancak stabilitesi önemli ölçüde artmıştır. İlginç bir şekilde, 700°C’de hem aktivitesi hem de stabilitesi artmıştır. Bu durum, bu lantanyum yüklemesinin düşük sıcaklıklarda aktiviteyi artırmak için yeterli olmasa da, gözenek tıkanmasını, nikel sinterlemesini ve karbon birikimini önleyerek yüksek sıcaklıklarda daha iyi performans sağladığını göstermektedir. 700°C’de oluşan pik noktası, oluşan karbonun mikrodalga enerjisini emmesi sonucu reaktör yatağındaki sıcaklığı artırmış olup bu sıcaklık da aktiviteye kısa süreli bir katkı sağlamıştır. Kütlece %50 nikel yüklü SiC destekli katalizörlere lantanyum eklenmesinin 500°C sıcaklıkta stabiliteyi önemli ölçüde artırdığı gözlenmiştir. Kütlece %50 nikel içeren katalizörlerle kıyaslandığında, kütlece %10 nikel içeren katalizörlerin uzun vadeli performans açısından bariz bir üstünlük göstermediği ve 500°C ile 700°C’deki başlangıç dönüşüm değerlerinin benzer olduğu gözlemlenmiştir. Daha yüksek miktarda La kullanımı, katalizörlerin daha yüksek sıcaklıklarda çalıştırıldığında etkili olabileceği görülmüştür. 10Ni-La(0,45/0,1)@SiC ve 50Ni-La(2/0,1)@SiC katalizörleri için başlangıç aktivite değerleri oldukça yakın olarak görülmesine rağmen stabilite özellikleri arasında oldukça farklı davranmaktadırlar. Bu katalizörlerde kütlece lantanyum yükleme oranları neredeyse aynı olmakla beraber (%5), nikel yüklemelerinde

ciddi bir fark vardır. Kütlece %50 nikel yüklenmiş katalizörün stabilitesi aktif sitelerin yoğunluğundan kaynaklı olarak düşük dönüşümde de olsa aktivitesini kütlece %10 nikel yüklenmiş katalizöre göre uzun süre devam ettirmiştir.

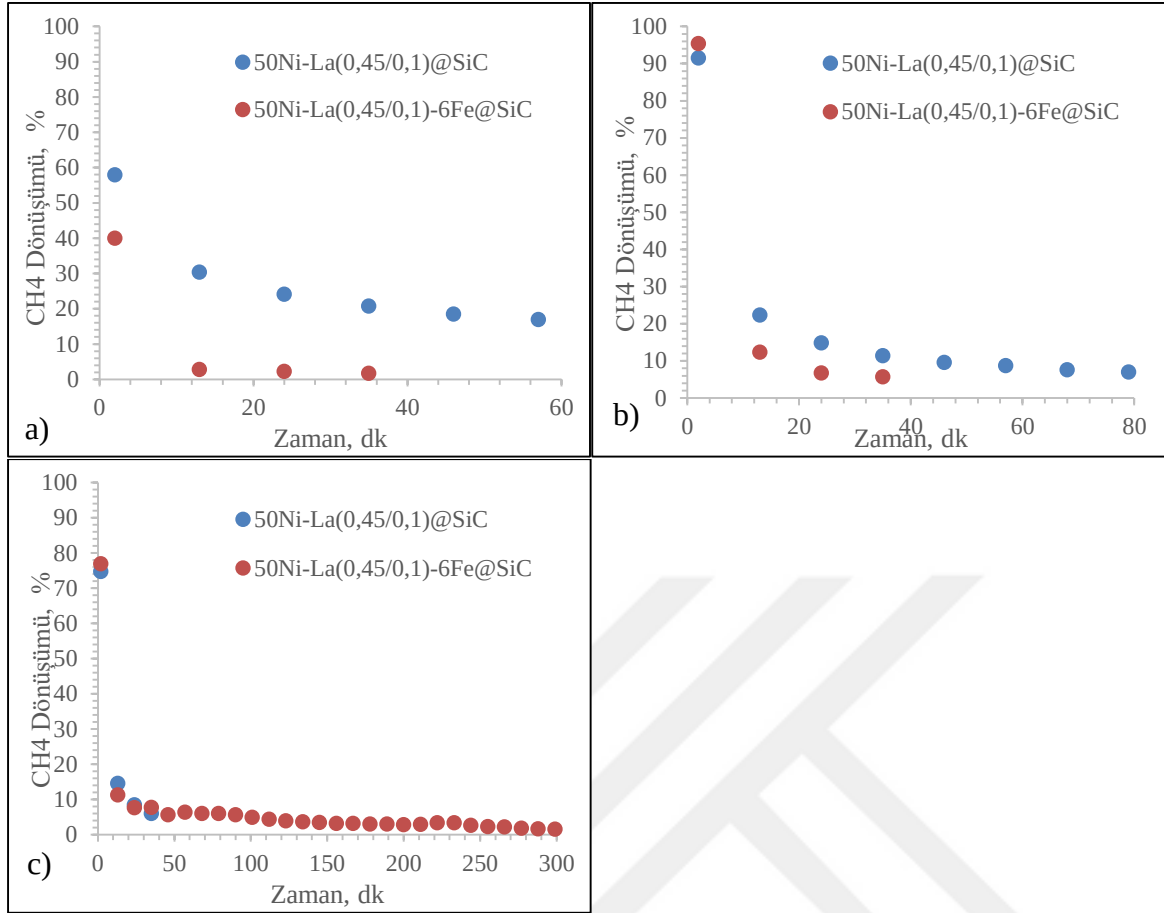
Literatürde katalitik metan ayrışması çoğunlukla konvansiyonel reaktörlerde çalışılmıştır ve SiC destekli nikel lantanyum içeren katalizörlere rastlanmamıştır. Ying ve arkadaşları (2014), Ni-La-Si (0,45:0,45:0,1 mol oranı) kullanarak 500°C’de %25 dönüşüm raporlamışken [67], Anjaneyulu ve arkadaşları (2013), Ni-La-SiO₂ (2:0,1:0,9 mol oranı) ile 600°C’de %36 dönüşüm elde etmiştir [25]. Çalışmamızda, benzer sıcaklıklarda daha yüksek dönüşüm değerleri elde edilmiş olup mikrodalga enerjisinin düşük sıcaklıklarda yüksek dönüşüm elde edilmesine katkısı gözlenmiştir.

Kütlece %50 Nikel yüklemenin %10 yüklemekten daha aktif olduğu gözlemlendiğinden demir katkılı SiC destekli katalizörlerin sentezleri için nikel yükleme miktarı %50 olarak seçilmiştir. 50Ni-La(0,45/0,1)-6Fe@SiC ve 50Ni-La(2/0,25)-6Fe@SiC katalizörüne ait aktivite sonuçları Şekil 4.25’te verilmiştir. Bu iki katalizör karşılaştırıldığında, daha düşük lantanyum yüklemeli 50Ni-La(2/0,25)-6Fe@SiC katalizörü aktivite ve stabilite açısından yüksek La yüklemeli olana göre daha iyi sonuçlar göstermektedir. 500 ve 700°C sıcaklıklarında daha yüksek ilk metan dönüşümü vermiştir fakat aktivitesi 600°C’de %66 ile daha düşük bir metan dönüşümü göstermiştir. Bununla birlikte, stabilite açısından en kararlı performans 600°C’de gözlenmiştir. 4 saat reaksiyon süresi boyunca %10’un üstünde dönüşümler seyretmiştir. 3 metal eklenmiş olan katalizörlerde La miktarının hem aktiviteye hem de stabiliteye etkisi açıkça gözlenmiştir. Fazla La (%20), aktivite ve stabilitede düşüşe yol açmışken, La miktarının bir miktar azaltılmasıyla (%12), stabilite önemli ölçüde kararlı hale gelmiştir.



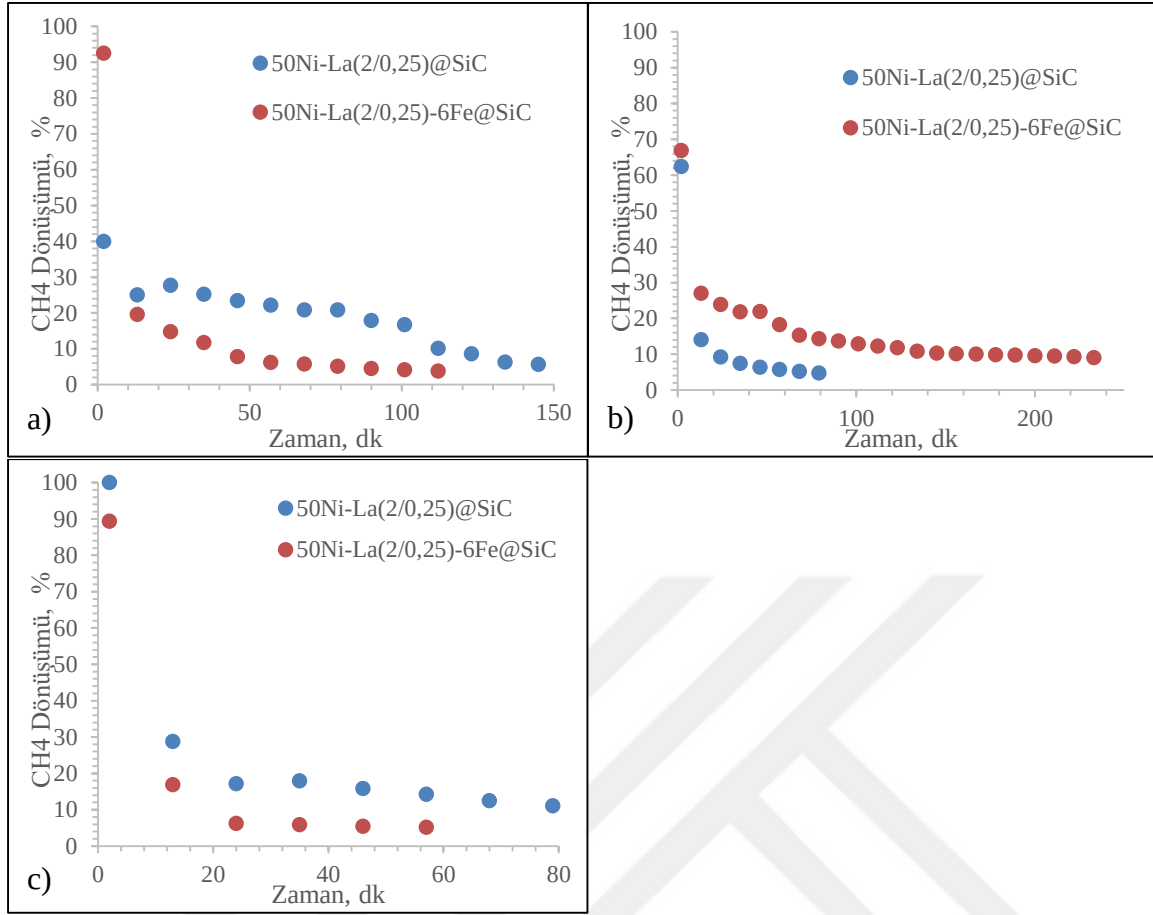
Şekil 4.25. Kütlece %50 nikel, %6 demir ve farklı oranlarda lantanyum düzenleyici içeren katalizörlerin a)500°C, b)600°C ve c)700°C aktivite sonuçları

Kütlece %6 demir eklenmesinin etkisini gözlemlemek için demir içermeyen ve demir içeren katalizörler karşılaştırmalı olarak şekil 4.26 ve 4.27’de sunulmuştur. Şekil 4.26, demir eklenmesinin ilk metan dönüşümlerini önemli ölçüde etkilemediğini göstermektedir. Bununla birlikte, 500 ve 600°C sıcaklıklarda demir eklenmeden hazırlanan katalizör çok daha kararlı bir performans sergilemiştir. Halihazırda metal yüklemesinin çokluğu, demir metali eklendiğinde daha da artmıştır. Bunun da aglomerasyonlara yol açtığı ve bu sebeple aktivite ve stabilitede düşüş yarattığı düşünülmektedir.



Şekil 4.26. Kütlece %50 nikel ve %20 lantanyum düzenleyici içeren katalizör ve bu katalizöre %6 demir eklenmiş katalizörlerin a)500°C, b)600°C ve c)700°C aktivite sonuçları

Şekil 4.27’den görüldüğü üzere La miktarı daha düşük olan (kütlece %15) katalizöre demir metali eklenmesi düşük sıcaklıkta (500°C), ilk metan dönüşümünü önemli ölçüde yükseltmiştir fakat stabilite olarak daha düşük kalmıştır. Bunu sebebi, başlangıç metan dönüşümünün yükselmesiyle karbon oluşumunun hızlanması ve katalizörün daha kolay deaktive olmasıdır. 600°C’de ise ilk metan dönüşümleri aynı kalsa da demir eklenmiş katalizör oldukça stabil bir performans sergilemiştir fakat sıcaklık 700°C’ye çıkarıldığında ise sinterleşmeye sebep olarak bu stabilite düşmüştür.

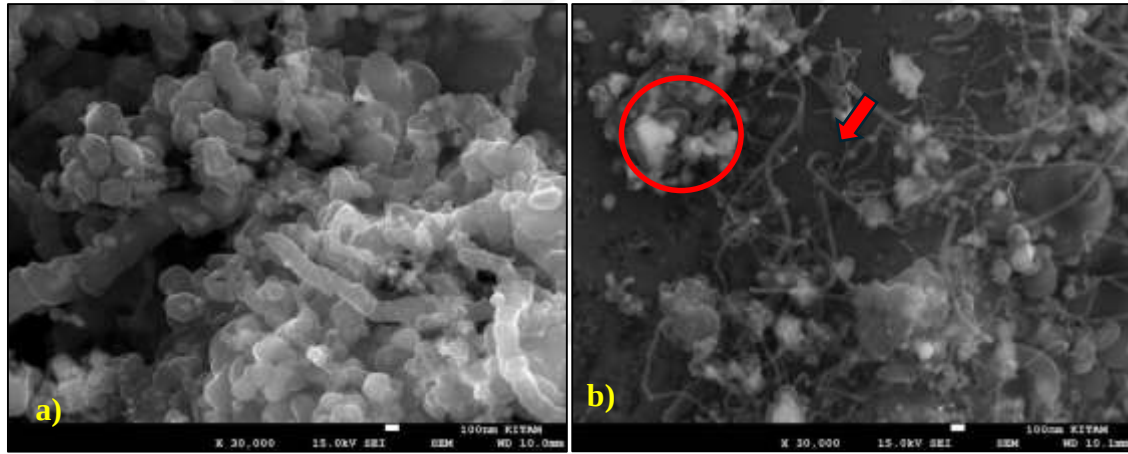


Şekil 4.27. Kütlece %50 nikel ve %12 lantanyum düzenleyici içeren katalizör ve bu katalizöre %6 demir eklenmiş katalizörlerin a)500°C, b)600°C ve c)700°C aktivite sonuçları

4.3.3. Aktivite sonrası karakterizasyon sonuçları

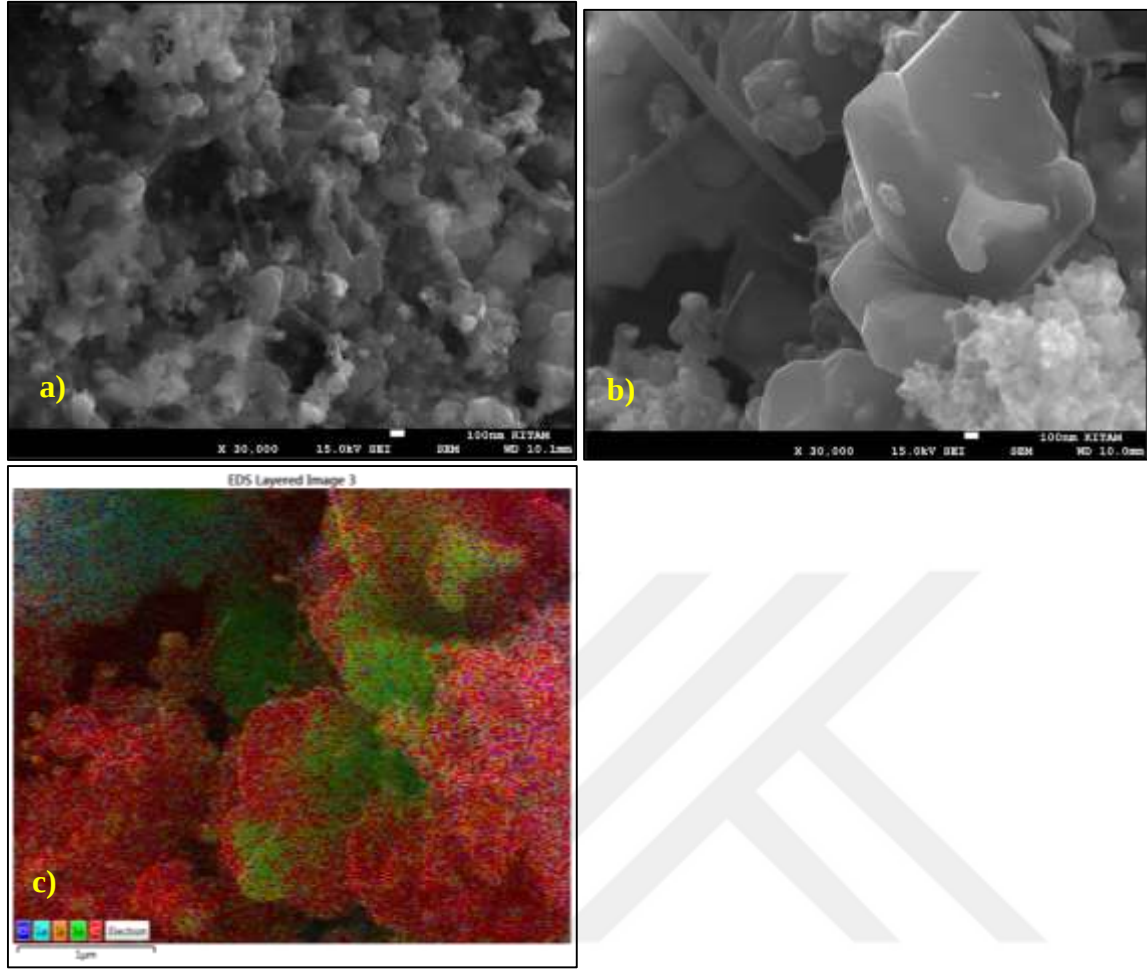
Reaksiyon çalışmaları kapsamında 500°C’de test edilen 50Ni-La(0,45/0,1)@SiC ve 10Ni-La(2/0,25)@SiC katalizörlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.28’de verilmiştir. 50Ni-La(0,45/0,1)@SiC katalizöründe enkapsüle olmuş parçacıklar katalizörün yüzeyini kaplamıştır. Enkapsüle olması ile aktivitenin devam etmesi beklenmeyen bir durumdur fakat Şekil 4.22’de gösterildiği gibi 1 saatlik süre boyunca aktivitesi %10’un üzerinde devam etmiştir. Buna karşın 10Ni-La(2/0,25)@SiC katalizörü 24. dakikada %10’un altına düşmüş olup karbon nanotüp yapıları sergilemiştir. Aktivitenin 50Ni-La(0,45/0,1)@SiC katalizöründe enkapsülasyona rağmen devam etmesinin sebebi nikel parçalarının ve destek malzemesinin arasındaki zayıf etkileşimden kaynaklanmaktadır. Nikel parçalarının üzerini kaplayan karbonla oluşan parçacık destekten ayrılmış ve nikel miktarının çokluğundan kaynaklı olarak aktif siteler kullanılmaya devam edilmiştir. Ayrıca, SEM görüntülerinde filament yapılara benzer uzun, boğumlu ve düzensiz karbon yapılar gözlemlenmiştir. Bu

durum, karbon enkapsülasyonu öncesinde metal yüzeyinde karbon büyümesinin başladığını ve filament oluşumu sırasında nikelin hâlâ aktif olduğunu göstermektedir. Reaksiyonun bir süre devam etmesi hem bu filament oluşumunun hem de sistemde yüksek miktarda mevcut olan nikelin yeni aktif yüzeyler sağlamasıyla ilişkilendirilebilir. Sonuç olarak, karbonun tam kapsayıcı şekilde değil, daha geç aşamada ve düzensiz olarak biriktiği; bu nedenle de katalitik aktivitenin belirli bir süre boyunca sürdüğü değerlendirilmektedir. 10Ni-La(2/0,25)@SiC katalizöründe ise nanotüp yapıları kırmızı okla gösterilmektedir. Nanotüp yapıları haricinde 10Ni-La(2/0,25)@SiC katalizöründe az miktarda olsa da enkapsüle olmuş metal parçaları da görülmektedir. Burada aktivitenin daha kısa süreli olmasının temel sebebi aktif sitelerin azlığından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.28. Katalizörlerin 500°C’de test edilmeleri sonrasında elde edilen SEM görüntüleri
a) 50Ni-La(0,45/0,1)@SiC, b) 10Ni-La(2/0,25)@SiC

Şekil 4.29’da 500°C’de gerçekleştirilen reaksiyon sonrası 50Ni-La(2/0,25)@SiC ve 50Ni-La(2/0,25)-6Fe@SiC katalizörlerinin SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 4.27’ye bakıldığında Fe eklenmiş 50Ni-La(2/0,25)-6Fe@SiC katalizörü %93 ile, 50Ni-La(2/0,25)@SiC katalizörüne kıyasla (%40 ilk metan dönüşümü), çok daha yüksek bir dönüşüm göstermesine karşın hızlı karbon oluşumu ile daha düşük bir stabilite sergilemiştir. 100. Dakikada 50Ni-La(2/0,25)@SiC katalizörü yaklaşık %17 dönüşüm sergilerken, 50Ni-La(2/0,25)-6Fe@SiC katalizörü %4 dönüşüm sergilemiştir. Yapıdaki nanotüp benzeri karbonlar ise kısa ve fazla sayıda bu da reaksiyonun devamlılığını açıklamaktadır. SEM görüntüleri demir eklenmesiyle 50Ni-La(2/0,25)-6Fe@SiC için çok daha büyük katalizör parçacıkları sergilemiştir. Karbon filamente benzer nanoyapılar ise yapıda az sayıda görünmekte olup demir eklenmemiş katalizöre kıyasla daha uzundur.

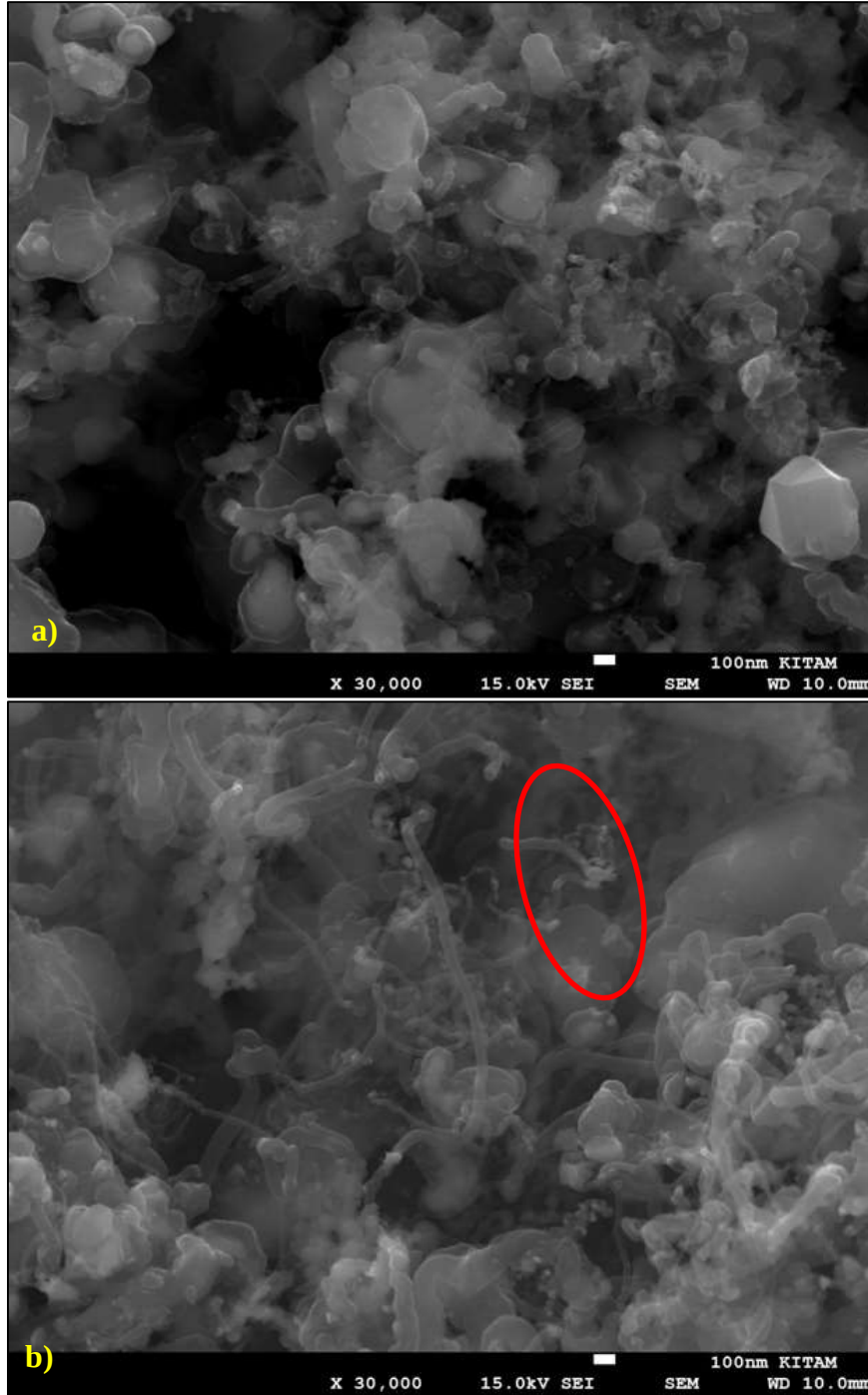


Şekil 4.29. Katalizörlerin 500°C’de test edilmeleri sonrasında elde edilen SEM-EDS görüntüleri a) 50Ni-La(2/0,25)@SiC, b) 50Ni-La(2/0,25)-6Fe@SiC, c) 50Ni-La(2/0,25)-6Fe@SiC

Şekil 4.30’da, 600 °C’de gerçekleştirilen reaksiyon sonrası 50Ni-La(0,45/0,1)-6Fe@SiC ve 50Ni-La(2/0,25)-6Fe@SiC katalizörlerinin SEM görüntüleri sunulmaktadır. 50Ni-La(0,45/0,1)-6Fe@SiC katalizörü, daha fazla enkapsüle (kapsüllenmiş) karbon içermekte olup, bu durum katalizörün kısa süreli aktivitesinin bir göstergesi olarak değerlendirilmektedir. Buna karşılık, 50Ni-La(2/0,25)-6Fe@SiC katalizörü daha fazla nanoyapı içermekte ve bu sayede daha uzun süreli bir aktivite sergilemektedir. Aynı oranda nikel ve demir içeren bu iki katalizör arasında, lantanyum miktarının katalitik aktivite üzerindeki etkisi Şekil 4.25b’de açıkça görülmektedir.

SEM görüntüleri, 50Ni-La(0,45/0,1)-6Fe@SiC katalizörünün yüksek başlangıç metan dönüşümünden sonra yüksek miktarda kapsüllenmiş karbon oluşturduğunu ve filament yapıların ise oldukça sınırlı olduğunu ortaya koymaktadır. Bu yapı, katalizör yüzeyindeki

aktif bölgelerin etkin kullanımını sınırlanmış ve erken deaktivasyona neden olmuştur. Öte yandan, 50Ni-La(2/0,25)-6Fe@SiC katalizöründe yüksek metal yüklemesine rağmen, daha düşük lantanyum içeriği (kütlece %15) sayesinde filament yapıların daha yoğun olduğu gözlemlenmiş ve bu durum katalizörün aktivitesinin daha uzun süre korunmasına katkı sağlamıştır.



Şekil 4.30. a) 50Ni-La(0,45/0,1)-6Fe@SiC ve b) 50Ni-La(2/0,25)-6Fe@SiC katalizörlerinin 600°C reaksiyon sonrası SEM görüntüleri



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, karbon emisjonsuz hidrojen üretimi için alternatif bir yöntem olan metanın katalitik ayrışması (CMD) reaksiyonu incelenmiştir. Bu kapsamda, farklı mezogözenekli karbon (MC1 ve MC2) ve silisyum karbür (SiC) destek malzemeleri kullanılarak, nitelikli geçiş metali (Ni, Fe) ve lantanyum (La) katkılı katalizörler ıslak emdirme yöntemi ile hazırlanmış, ardından mikrodalga reaktör sisteminde değerlendirilmiştir. Ayrıca, Ni-La katalizörlere demir eklenmesi yapılmış ve mikrodalga sisteminde incelenmiştir. Çalışmanın temel hedefi hem yüksek hidrojen verimi hem de uzun süreli kararlılık sağlayabilecek ekonomik ve yenilikçi katalizör sistemleri geliştirmek ve geleneksel sistemlere kıyasla mikrodalga ısıtmanın etkisini ortaya koymaktır.

Elde edilen başlıca bulgular aşağıda verilmiştir.

- Destek malzemesi seçimi, katalitik performansı doğrudan etkilemiş; mezogözenekli karbon destekli (MC1) katalizörler, yüksek yüzey alanı ve mikrodalga absorplama kapasitesi sayesinde SiC destekli olanlara kıyasla daha yüksek metan dönüşüm oranı göstermiştir. MC1 destekli katalizörlerde başlangıç metan dönüşümleri 500°C’de en az %70 civarı verirken SiC destekli olan katalizörlerde 500°C’de en yüksek dönüşümü %57 ile 50Ni-La(0,45/0,1)@SiC katalizörü göstermiştir.
- MC1 destekli katalizörlerde lantanyum katkısı katalitik aktiviteyi ve karbon büyüme mekanizmasını önemli ölçüde etkilemiştir. Kütlece %50 nikel ve lantanyum düzenleyici içeren katalizörler için aktiviteler nikel katalizöre kıyasla daha yüksek olmuştur. Bununla birlikte, başlangıçtaki CH₄ dönüşümü farklı La yüklemeleri arasında benzer kalmıştır, bunun yerine stabiliteler değişmiştir. Lantanyum miktarının artması ile kararlılığın azaldığı tespit edilmiştir. En yüksek stabilite, kütlece %0,23 lantanyum içeren 50Ni-La(2/0,002)@MC1 katalizörü ile elde edilmiştir. Düşük nikel (kütlece %10) yüklü katalizörler için lantanyum ilavesi önemli bir etki yaratmamıştır. Oluşan karbon nanofiber yapılar SEM-EDS analizi ile görülebilmıştır. Elde edilen bu fiber yapıların tepesinde gözlenen nikel partikülleri nedeniyle uç büyüme mekanizması önerilmiştir.
- Demir katkısı, Ni-La sistemlerde halihazırda yüksek metal yüklemesi olan katalizörlerde, örneğin 50Ni-La(0,45/0,1)-6Fe@MC2 ve 50Ni-La(0,45/0,1)@SiC, sinterleşmeye sebep olarak aktivitenin düşmesine sebep olmuştur. Fakat 50Ni-La(2/0,25)-6Fe@SiC katalizöründe özellikle 600°C’de stabiliteyi ve aktiviteyi artırıcı etki göstermiştir.

- Mikrodalga destekli sistem, düşük sıcaklıklarda bile yüksek metan dönüşümünü mümkün kılmış; reaktör içerisindeki lokal sıcaklık artışları (hotspot etkisi) katalitik performansı iyileştirmiştir. Bu sistem, enerji verimliliği açısından literatürdeki geleneksel ısıtma yöntemlerine kıyasla önemli avantajlar sunmuştur.
- Ayrıca, literatürde metanın katalitik ayrışması için Ni-La ve Ni-La-Fe eklenmiş mezogözenekli karbon destekli ve SiC destekli katalizörlere rastlanmamış olup, çalışma bu yönüyle ve aynı zamanda mikrodalga enerjisinin bu reaksiyonda kullanılması açısından literatüre katkı sağlamaktadır.



KAYNAKLAR

1. Musamali, R., and Isa, Y. M. (2019). Decomposition of methane to carbon and hydrogen: a catalytic perspective. *Energy Technology*, 7(6), 1800593.
2. Keipi, T., Tolvanen, K. E., Tolvanen, H., and Kontinen, J. (2016). Thermo-catalytic decomposition of methane: The effect of reaction parameters on process design and the utilization possibilities of the produced carbon. *Energy Conversion and Management*, 126, 923-934.
3. Srilatha, K., Bhagawan, D., Kumar, S. S., and Himabindu, V. (2017). Sustainable fuel production by thermocatalytic decomposition of methane—A review. *South African Journal of Chemical Engineering*, 24, 156-167.
4. Harun, K., Adhikari, S., and Jahromi, H. (2020). Hydrogen production via thermocatalytic decomposition of methane using carbon-based catalysts. *RSC Advances*, 10(67), 40882-40893.
5. Muradov, N., Smith, F., Huang, C., and T-Raissi, A. (2006). Autothermal catalytic pyrolysis of methane as a new route to hydrogen production with reduced CO₂ emissions. *Catalysis Today*, 116(3), 281-288.
6. Al-Fatesh, A. S., Fakeeha, A. H., Khan, W. U., Ibrahim, A. A., He, S., and Seshan, K. (2016). Production of hydrogen by catalytic methane decomposition over alumina supported mono-, bi-and tri-metallic catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(48), 22932-22940.
7. Hantoko, D., Khan, W. U., Osman, A. I., Nasr, M., Rashwan, A. K., Gambo, Y., Shoaibi, A. A., Chandrasekar, S., and Hossain, M. M. (2024). Carbon-neutral hydrogen production by catalytic methane decomposition: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 22(4), 1623-1663.
8. Srilatha, K., Bhagawan, D., Kumar, S. S., and Himabindu, V. (2017). Sustainable fuel production by thermocatalytic decomposition of methane—A review. *South African Journal of Chemical Engineering*, 24, 156-167.
9. Ashik, U. P. M., Daud, W. W., and Abbas, H. F. (2015). Production of greenhouse gas free hydrogen by thermocatalytic decomposition of methane—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 221-256.
10. Hren, R., Vujanović, A., Van Fan, Y., Klemeš, J. J., Krajnc, D., and Čuček, L. (2023). Hydrogen production, storage and transport for renewable energy and chemicals: An environmental footprint assessment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 173, 113113.
11. Raza, J., Khoja, A. H., Anwar, M., Saleem, F., Naqvi, S. R., Liaquat, R., Hassan, M., Javaid, R., Qazi, U. Y., and Lumbers, B. (2022). Methane decomposition for hydrogen production: A comprehensive review on catalyst selection and reactor systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 168, 112774.

12. Abbas, H. F., and Daud, W. W. (2010). Hydrogen production by methane decomposition: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(3), 1160-1190.
13. Konieczny, A., Mondal, K., Wiltowski, T., and Dydo, P. (2008). Catalyst development for thermocatalytic decomposition of methane to hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(1), 264-272.
14. Gamal, A., Eid, K., El-Naas, M. H., Kumar, D., and Kumar, A. (2021). Catalytic methane decomposition to carbon nanostructures and Cox-free hydrogen: a mini-review. *Nanomaterials*, 11(5), 1226.
15. Song, G., Li, C., Zhou, W., Wu, L., Lim, K. H., Hu, F., Wang, T., Liu, S., Ren, Z., and Kawi, S. (2023). Catalytic decomposition of methane for controllable production of carbon nanotubes and high purity H₂ over LTA zeolite-derived Ni-based yolk-shell catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 474, 145643.
16. Hamdan, M., Halawy, L., Aramouni, N. A. K., Ahmad, M. N., and Zeaiter, J. (2022). Analytical review of the catalytic cracking of methane. *Fuel*, 324, 124455.
17. Li, Y., Zhang, B., Xie, X., Liu, J., Xu, Y., and Shen, W. (2006). Novel Ni catalysts for methane decomposition to hydrogen and carbon nanofibers. *Journal of Catalysis*, 238(2), 412-424.
18. Zhou, L., Enakonda, L. R., Harb, M., Saih, Y., Aguilar-Tapia, A., Ould-Chikh, S., Hazemann, J., Li, J., Wei, N., Gary, D., Del-Gallo, P., and Basset, J. M. (2017). Fe catalysts for methane decomposition to produce hydrogen and carbon nano materials. *Applied Catalysis B: Environmental*, 208, 44-59.
19. Shen, Y., and Lua, A. C. (2015). Synthesis of Ni and Ni–Cu supported on carbon nanotubes for hydrogen and carbon production by catalytic decomposition of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 164, 61-69.
20. Hermes, N. A., Lansarin, M. A., and Perez-Lopez, O. W. (2011). Catalytic decomposition of methane over M–co–Al catalysts (M= mg, Ni, Zn, cu). *Catalysis Letters*, 141, 1018-1025.
21. Pudukudy, M., Yaakob, Z., and Akmal, Z. S. (2015). Direct decomposition of methane over Pd promoted Ni/SBA-15 catalysts. *Applied Surface Science*, 353, 127-136.
22. Saraswat, S. K., and Pant, K. K. (2011). Thermo Catalytic decomposition of methane on Ni/SiO₂ catalyst into pure hydrogen and carbon nanotubes. *Technl Proce Nanotechno Confer Expo, NSTI-Nanotech*, 3, 628-631.
23. Alves, L., Pereira, V., Lagarteira, T., and Mendes, A. (2021). Catalytic methane decomposition to boost the energy transition: Scientific and technological advancements. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 137, 110465.
24. Maneerung, T., Hidajat, K., and Kawi, S. (2011). LaNiO₃ perovskite catalyst precursor for rapid decomposition of methane: Influence of temperature and presence of H₂ in feed stream. *Catalysis Today*, 171(1), 24-35.

25. Anjaneyulu, C., Kumar, V. V., Bhargava, S. K., and Venugopal, A. (2013). Characteristics of La-modified Ni-Al₂O₃ and Ni-SiO₂ catalysts for CO_x-free hydrogen production by catalytic decomposition of methane. *Journal of Energy Chemistry*, 22(6), 853-860.
26. Shah, N., Panjala, D., and Huffman, G. P. (2001). Hydrogen production by catalytic decomposition of methane. *Energy & Fuels*, 15(6), 1528-1534.
27. Lázaro, M. J., Echegoyen, Y., Suelves, I., Palacios, J. M., and Moliner, R. (2007). Decomposition of methane over Ni-SiO₂ and Ni-Cu-SiO₂ catalysts: Effect of catalyst preparation method. *Applied Catalysis A: General*, 329, 22-29.
28. Sharif Zein, S. H., Mohamed, A. R., and Talpa Sai, P. S. (2004). Kinetic studies on catalytic decomposition of methane to hydrogen and carbon over Ni/TiO₂ catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(16), 4864-4870.
29. Ramasubramanian, V., Ramsurn, H., and Price, G. L. (2020). Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Fe based bi-metallic catalysts supported on CeO₂-ZrO₂. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(21), 12026-12036.
30. Wang, H., and Baker, R. T. K. (2004). Decomposition of methane over a Ni- Cu- MgO catalyst to produce hydrogen and carbon nanofibers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(52), 20273-20277.
31. Rastegarpanah, A., Rezaei, M., Meshkani, F., Zhang, K., Zhao, X., Pei, W., Liu, Y., Deng, J., Arandiyani, H. and Dai, H. (2019). Mesoporous Ni/MeO_x (Me= Al, Mg, Ti, and Si): Highly efficient catalysts in the decomposition of methane for hydrogen production. *Applied Surface Science*, 478, 581-593.
32. Zhang, J., Li, X., Chen, H., Qi, M., Zhang, G., Hu, H., and Ma, X. (2017). Hydrogen production by catalytic methane decomposition: carbon materials as catalysts or catalyst supports. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(31), 19755-19775.
33. Takenaka, S., Ogihara, H., Yamanaka, I., and Otsuka, K. (2001). Decomposition of methane over supported-Ni catalysts: effects of the supports on the catalytic lifetime. *Applied Catalysis A: General*, 217(1-2), 101-110.
34. Venugopal, A., Kumar, S. N., Ashok, J., Prasad, D. H., Kumari, V. D., Prasad, K. B. S., and Subrahmanyam, M. (2007). Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Ni/SiO₂. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(12), 1782-1788.
35. Zhao, N. Q., He, C. N., Ding, J., Zou, T. C., Qiao, Z. J., Shi, C. S., Du, X. W., and Li, Y. D. (2007). Bamboo-shaped carbon nanotubes produced by catalytic decomposition of methane over nickel nanoparticles supported on aluminum. *Journal of Alloys and Compounds*, 428(1-2), 79-83.
36. Takenaka, S., Kobayashi, S., Ogihara, H., and Otsuka, K. (2003). Ni/SiO₂ catalyst effective for methane decomposition into hydrogen and carbon nanofiber. *Journal of Catalysis*, 217(1), 79-87.

37. Yildiz, Z. N., and Varisli, D. (2024). Conversion of ammonia to hydrogen in the microwave reactor system using Mo@ Alumina catalysts with the promotion of rare-earth and alkaline earth elements. *Renewable Energy*, 228, 120603.
38. Seyfeli, R. C., and Varisli, D. (2022). Performance of microwave reactor system in decomposition of ammonia using nickel based catalysts with different supports. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(34), 15175-15188.
39. Seyfeli, R. C., and Varisli, D. (2020). Ammonia decomposition reaction to produce CO_x-free hydrogen using carbon supported cobalt catalysts in microwave heated reactor system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 34867-34878.
40. Chen, W. H., Liou, H. J., and Hung, C. I. (2013). A numerical approach of interaction of methane thermocatalytic decomposition and microwave irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(30), 13260-13271.
41. Cheng, J. B., Shi, H. G., Cao, M., Wang, T., Zhao, H. B., and Wang, Y. Z. (2020). Porous carbon materials for microwave absorption. *Materials Advances*, 1(8), 2631-2645.
42. Ma, M., Bi, Y., Tong, Z., Liu, Y., Lyu, P., Wang, R., Ma, Y., Wu, G., Liao, Z., and Chen, Y. (2021). Recent progress of MOF-derived porous carbon materials for microwave absorption. *RSC Advances*, 11(27), 16572-16591.
43. Ke, C., Liu, T., Zhang, Y., and Xiong, Q. (2022). Energy absorption performances of silicon carbide particles during microwave heating process. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 172, 108796.
44. Ellison, C., Lauterbach, J., and Smith, M. W. (2024). Activated carbon supported Ni, Fe, and bimetallic NiFe catalysts for CO_x-free H₂ production by microwave methane pyrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 55, 1062-1070.
45. Jiang, C., Araia, A., Balyan, S., Robinson, B., Brown, S., Caiola, A., Hu, J., Dou, J., Neal, L. M., and Li, F. (2024). Kinetic study of Ni-M/CNT catalyst in methane decomposition under microwave irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 340, 123255.
46. Domínguez, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Pis, J. J., and Menéndez, J. A. (2007). Microwave-assisted catalytic decomposition of methane over activated carbon for CO₂-free hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18), 4792-4799.
47. Kim, M. J., Park, S. J., Kim, K. D., Kim, W., Nam, S. C., Go, K. S., and Jeon, S. G. (2023). Fabrication of carbon nanotube with high purity and crystallinity by methane decomposition over ceria-supported catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 119, 315-326.
48. Pudukudy, M., Yaakob, Z., and Takriff, M. S. (2016). Methane decomposition into CO_x free hydrogen and multiwalled carbon nanotubes over ceria, zirconia and lanthana supported nickel catalysts prepared via a facile solid state citrate fusion method. *Energy Conversion and Management*, 126, 302-315.

49. Pudukudy, M., Yaakob, Z., Jia, Q., and Takriff, M. S. (2019). Catalytic decomposition of methane over rare earth metal (Ce and La) oxides supported iron catalysts. *Applied Surface Science*, 467, 236-248.
50. İnternet: Schwartz, D. (2015). *ITWG guideline on powder x-ray diffraction (XRD)-general overview*. Nuclear Forensics International Technical Working Group, 1-4. Web: <https://www.nf-itwg.org/pdfs/ITWG-INFL-PXRD.pdf/>, Son Erişim Tarihi: 22.10.2024.
51. Du, X., France, L. J., Kuznetsov, V. L., Xiao, T., Edwards, P. P., AlMegren, H., and Bagabas, A. (2014). Dry reforming of methane over ZrO₂-supported Co–Mo carbide catalyst. *Applied Petrochemical Research*, 4, 137-144.
52. Rastegarpanah, A., Rezaei, M., Meshkani, F., Dai, H., and Arandiyan, H. (2018). Thermocatalytic decomposition of methane over mesoporous Ni/xMgO· Al₂O₃ nanocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(32), 15112-15123.
53. Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., and Thommes, M. (2012). *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density* (Vol. 16). Singapore: Springer Science & Business Media.
54. Cunha, A. F., Mahata, N., Órfão, J. J. M., and Figueiredo, J. L. (2009). Methane decomposition on La₂O₃-promoted Raney-type Fe catalysts. *Energy & Fuels*, 23(8), 4047-4050.
55. Figueiredo, J. L., Órfão, J. J. M., and Cunha, A. F. (2010). Hydrogen production via methane decomposition on Raney-type catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(18), 9795-9800.
56. Inaba, M., Murata, K., Saito, M., Takahara, I., and Mimura, N. (2002). Hydrogen production by conversion of methane over nickel-supported USY-type zeolite catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 77, 109-115.
57. Jiang, C., Wang, I. W., Bai, X., Balyan, S., Robinson, B., Hu, J., Li, W., Deibel, A., Liu, X., Li, F., Neal, L. M., Dou, J., Jiang, Y., Dagle, R., Lopez-Ruiz, J. A., and Skoptsov, G. (2022). Methane catalytic pyrolysis by microwave and thermal heating over carbon nanotube-supported catalysts: Productivity, kinetics, and energy efficiency. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61(15), 5080-5092.
58. Yuan, J., Wang, Y., Tang, M., Hao, X., Liu, J., Zhang, G., and Zhang, Y. (2023). Effect of the pore structure of coal-based activated carbon and hydrogen addition on methane decomposition for the preparation of carbon nanotubes. *Vacuum*, 207, 111584.
59. Al Alwan, B. A., Shah, M., Danish, M., Al Mesfer, M. K., Khan, M. I., and Natarajan, V. (2022). Enhanced methane decomposition over transition metal-based tri-metallic catalysts for the production of CO_x free hydrogen. *Journal of the Indian Chemical Society*, 99(4), 100393.

60. Awadallah, A. E., Solyman, S. M., Aboul-Enein, A. A., Ahmed, H. A., Aboul-Gheit, N. A., and Hassan, S. A. (2017). Effect of combining Al, Mg, Ce or La oxides to extracted rice husk nanosilica on the catalytic performance of NiO during CO_x-free hydrogen production via methane decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(15), 9858-9872.
61. Wang, S., Sun, Y., Shan, R., Gu, J., Huhe, T., Ling, X., Yuan, H., and Chen, Y. (2023). Hydrogen-rich syngas production by catalytic cracking of polypropylene over activated carbon based monometallic and bimetallic Fe/Ni catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(62), 23821-23830.
62. Cazaña, F., Afailal, Z., González-Martín, M., Sánchez, J. L., Latorre, N., Romeo, E., Arauzo, J., and Monzón, A. (2022). Hydrogen and CNT production by methane cracking using Ni–Cu and Co–Cu catalysts supported on argan-derived carbon. *Chem Engineering*, 6(4), 47.
63. Bayat, N., Rezaei, M., and Meshkani, F. (2016). Methane decomposition over Ni–Fe/Al₂O₃ catalysts for production of CO_x-free hydrogen and carbon nanofiber. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(3), 1574-1584.
64. Al-Mubaddel, F., Kasim, S., Ibrahim, A. A., Al-Awadi, A. S., Fakeeha, A. H., and Al-Fatesh, A. S. (2020). H₂ production from catalytic methane decomposition using Fe/x-ZrO₂ and Fe–Ni/(x-ZrO₂)(x= 0, La₂O₃, WO₃) catalysts. *Catalysts*, 10(7), 793.
65. Fakeeha, A. H., Kasim, S. O., Ibrahim, A. A., Al-Awadi, A. S., Alzahrani, E., Abasaeed, A. E., Awadallah, A.E., and Al-Fatesh, A. S. (2020). Methane decomposition over ZrO₂-supported Fe and Fe–Ni catalysts—effects of doping La₂O₃ and WO₃. *Frontiers in Chemistry*, 8, 317.
66. Karimi, S., Bibak, F., Meshkani, F., Rastegarpanah, A., Deng, J., Liu, Y., and Dai, H. (2021). Promotional roles of second metals in catalyzing methane decomposition over the Ni-based catalysts for hydrogen production: A critical review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(39), 20435-20480.
67. Ying, Y. U., Meisheng, C. U. I., Minglai, L. I., Na, Z. H. A. O., Zhiqi, L. O. N. G., and Yongxi, S. H. I. (2014). Rare earth modified Ni–Si catalysts for hydrogen production from methane decomposition. *Journal of Rare Earths*, 32(8), 709-714.



EKLER

EK-1. Katalizör sentezi için örnek hesaplama

Destek malzemesi 0,5 g olarak alınan kütlece %50 nikel yüklü ve Ni/La mol oranı 0,45/0,1 olan katalizörün sentezi için kullanılan hesaplama aşağıda verilmiştir.

Nikel için:

Nikel (III) nitrat hekzahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) tuzu için moleküler ağırlık: 290,79 g/mol

Nikel için moleküler ağırlık: 58,69 g/mol

$$\frac{x}{x + 0,5} \times 100 = 50$$

$$x = 0,5 \text{ g Ni}$$

$$0,5 \text{ g Ni} \times \frac{1 \text{ mol Ni}}{58,69 \text{ g Ni}} \times \frac{1 \text{ mol Ni tuzu}}{1 \text{ mol Ni}} \times \frac{270,79 \text{ g}}{1 \text{ mol Ni tuzu}} = 2,48 \text{ g Nikel tuzu}$$

Lantanyum için:

Lantanyum nitrat hekzahidrat ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) tuzu için moleküler ağırlık: 433,02 g/mol

Lantanyum için moleküler ağırlık: 138,91 g/mol

Kütlece %50 nikel= 0,0085 mol Ni

$$\frac{\text{Ni}}{\text{La}} \text{ mol oranı} = \frac{0,45}{0,1} = \frac{0,0085 \text{ mol Ni}}{x \text{ mol La}}$$

$$x \text{ mol La} = 0,00189 \text{ mol La}$$

$$0,00189 \text{ mol La} \times \frac{1 \text{ mol La tuzu}}{1 \text{ mol La}} \times \frac{433,02}{1 \text{ mol La tuzu}} = 0,82 \text{ g Lantanyum tuzu}$$

EK-2. Kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması

Dönüşüm değerlerinin hesaplanmasında aşağıdaki eşitliklerden yararlanılmıştır:

$$\frac{\frac{A_{H_2} \times \beta_{H_2}}{A_{CH_4} \times \beta_{CH_4} + A_{H_2} \times \beta_{H_2} + A_{CO_2} \times \beta_{CO_2} + A_{CO} \times \beta_{CO}}}{\frac{A_{CH_4} \times \beta_{CH_4}}{A_{CH_4} \times \beta_{CH_4} + A_{H_2} \times \beta_{H_2} + A_{CO_2} \times \beta_{CO_2} + A_{CO} \times \beta_{CO}}} = \frac{y_{H_2}}{y_{CH_4}} = \frac{A_{H_2} \times \beta_{H_2}}{A_{CH_4} \times \beta_{CH_4}} = \frac{y_{H_2}}{y_{CH_4}}$$

$$\frac{\frac{A_{N_2} \times \beta_{N_2}}{A_{CH_4} \times \beta_{CH_4} + A_{N_2} \times \beta_{N_2}}}{\frac{A_{CH_4} \times \beta_{CH_4}}{A_{CH_4} \times \beta_{CH_4} + A_{N_2} \times \beta_{N_2}}} = \frac{y_{N_2}}{y_{CH_4}} = \frac{A_{N_2} \times \beta_{N_2}}{A_{CH_4} \times \beta_{CH_4}} = \frac{y_{N_2}}{y_{CH_4}}$$

$$\frac{A_{N_2} \times \beta_{N_2}}{A_{CH_4} \times \beta_{CH_4}} = \frac{y_{N_2}}{y_{CH_4}} = \frac{0.7}{0.3}$$

$$\frac{A_{N_2} \times 1}{A_{CH_4} \times \beta_{CH_4}} = \frac{7}{3}$$

$$\frac{A_{H_2} \times \beta_{H_2}}{A_{CH_4} \times \beta_{CH_4}} = \frac{y_{H_2}}{y_{CH_4}} = \frac{0.02}{0.02}$$

$$\beta_{CH_4} = 0.4286$$

$$\beta_{H_2} = 0.111$$

$$\beta_{N_2} = 1$$

EK-3. Metan dönüşümü hesaplanması

Dönüşüm değerlerinin hesaplanmasında aşağıdaki eşitliklerden yararlanılmıştır:

$$X = \frac{F_{CH_4}^0 - F_{CH_4}}{F_{CH_4}^0}$$

$$F_{CH_4}^0 = F_{CH_4} + 2F_{H_2}$$

X: Metan dönüşümü

$F_{CH_4}^0$: Başlangıç metan molar akış hızı

F_{CH_4} : Son metan molar akış hızı

$2F_{H_2}$: Hidrojen molar akış hızı



Gazili olmak ayrıcalıktır