



**METANIN KURU REFORMLANMA REAKSİYONU İÇİN
MEZOGÖZENEKLİ ALÜMİNA DESTEKLİ KATALİZÖRLERİN
GELİŞTİRİLMESİ**

Mert Yekta DOĞAN

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

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2020

Mert Yekta DOĞAN tarafından hazırlanan “METANIN KURU REFORMLANMA REAKSİYONU İÇİN MEZOGÖZENEKLİ ALÜMİNA DESTEKLİ KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. Süleyman KARACAN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 24/06/2020

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

- Dönem projesi 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,
 - Dönem projesi çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
 - Bu dönem projesinde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Mert Yekta DOĞAN

24/06/2020

METANIN KURU REFORMLANMA REAKSİYONU İÇİN MEZOGÖZENEKLİ ALÜMİNA DESTEKLİ KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Mert Yekta DOĞAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2020

ÖZET

Metanın kuru reformlanma reaksiyonu, sera etkisine neden olan metan ve karbondioksit gazlarını sentez gazına dönüştürebilme potansiyeli nedeniyle günümüzde oldukça önem kazanmış bir reaksiyondur. Yüksek lisans tez çalışması kapsamında bu reaksiyon için kok oluşumuna karşı dirençli, aktif ve kararlı katalizörler geliştirmek amacıyla mezogözenekli alümina destekli monometalik Ni katalizörleri emdirme ve tek kap, bimetalik Ni-Ce katalizörleriye tek kap yöntemiyle sentezlenmiştir. Ayrıca karşılaştırma yapmak amacıyla ticari alümina ve CeO₂ destekli, Ni içerikli katalizörler emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Alümina destek malzemesi, modifiye sol-jel yöntemi adı verilen inert ortamda gerçekleşen yeni bir yöntemle sentezlenmiştir. Seryumun metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki katalitik aktivite ve kok oluşumu üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla Ni miktarı sabit tutularak (kütlece %5), farklı miktarlarda Ce (kütlece %15-25-35) tek kap yöntemiyle alümina destek malzemesinin yapısına yüklenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, SEM-EDS, ICP-OES, FTIR, piridin adsorplanmış numunelerin FTIR spektroskopisi ve TGA yöntemleriyle karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. XRD analiz sonuçları alümina destekli Ni içerikli monometalik katalizörlerin yapısına Ce ilavesinin, Ni partiküllerinin kristal boyutunda bir azalışa neden olduğunu gösterirken, DRIFT analizleri ise katalizörlerin yapısına Ce ilavesinin Lewis asiditesinde azalmaya neden olduğunu göstermiştir. 800 °C’de indirgenen katalizörlerin; 750 °C reaksiyon sıcaklığında ve CH₄/CO₂/Ar=1/1/1 besleme reaktant oranı varlığında, dolgu kolon reaktör sisteminde, katalitik aktivite test çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 4 saatlik katalitik aktivite testleri sonucunda 5Ni-MSGa katalizörünün yüksek aktivite verdiği fakat yapısında yaklaşık %8’lik bir karbon birikimi olduğu görülmüştür. Katalizör yapısına kütlece %25 Ce ilavesiyle, kok oluşumu neredeyse tamamen engellenmiştir ve elde edilen 5Ni-25Ce-MSGa katalizörü vermiş olduğu %79 CH₄ ve %87 CO₂ dönüşüm değerleriyle en aktif ve kararlı katalizör olmuştur. Çalışmanın son aşamasında, 5Ni-25Ce-MSGa katalizörü kullanılarak 750 °C’de 25 saat uzun ömürlülük testi gerçekleştirilmiştir. Katalizör 25 saat boyunca aktivitesini ve kararlılığını korumuştur.

Bilim Kodu : 91209
Anahtar Kelimeler : Metanın kuru reformlanma reaksiyonu, Katalizör, Ni, Ce, Ni-Ce
Sayfa Adedi : 93
Danışman : Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ

DEVELOPMENT OF MESOPOROUS ALUMINA SUPPORTED CATALYSTS FOR THE DRY REFORMING REACTION OF METHANE

(M. Sc. Thesis)

Mert Yekta DOĞAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2020

ABSTRACT

The dry reforming reaction of methane is a reaction that has gained importance today due to its potential to convert methane and carbon dioxide gases that cause greenhouse effect into synthesis gas. Within the scope of the master's thesis study, in order to develop resistant, active and stable catalysts against coke formation for this reaction, the meso-porous alumina supported monometallic Ni catalysts were synthesized by impregnation and one-pot method as the bimetallic Ni-Ce catalysts were synthesized by one-pot method. Moreover, commercial alumina and CeO₂ supported, Ni-containing catalysts were prepared by impregnation method for comparison. The alumina support material was synthesized by a new method which takes place in an inert environment called a modified sol-gel method. In order to determine the effects of cerium on the catalytic activity and coke formation in the dry reforming reaction of methane, different amounts of Ce (15-25-35% by mass) were loaded into the structure of the alumina support material using a one-pot method while Ni amount was kept constant (5% by mass). In order to determine the physical and chemical properties of the synthesized catalysts, characterization studies were carried out with N₂ adsorption-desorption, XRD, SEM-EDS, ICP-OES, FTIR, FTIR spectroscopy of pyridine adsorbed samples and TGA methods. XRD analysis results showed that the addition of Ce to the structure of alumina-supported Ni-containing monometallic catalysts resulted in a decrease in the crystal size of Ni particles, while DRIFT analysis indicated that the addition of Ce to the structure of catalysts caused a decrease in Lewis acidity. Catalytic activity tests of the catalysts reduced at 800 °C were carried out in the filled column reactor system at reaction temperature of 750 °C with CH₄ / CO₂ / Ar = 1/1/1 feed reactant ratio. As a result of the 4-hour of catalytic activity tests, it was observed that the 5Ni-MSGa catalyst indicated high activity however, had a carbon accumulation of approximately 8% in its structure. With the addition of 25% Ce by mass to the catalyst structure, coke formation was almost completely inhibited and the 5Ni-25Ce-MSGa catalyst obtained was the most active and stable catalyst with the conversion values of 79% CH₄ and 87% CO₂. At the final phase of the study, 25 hours of long-term activity test was performed at 750 °C using 5Ni-25Ce-MSGa catalyst. The catalyst maintained its activity and stability for 25 hours.

Science Code : 91209

Key Words : Dry reforming of methane, Catalyst, Ni, Ce, Ni-Ce

Page Number : 93

Supervisor : Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim süresince değerli bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşarak yol gösteren, birlikte çalışmaktan onur ve mutluluk duyduğum Sayın Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca bilgilerini benimle içtenlikle paylaşan, her konu da sabırla yardımcı olan ve desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ ve Doç. Dr. H. Mehmet TAŞDEMİR'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Engin bilgileriyle bana ve proje arkadaşlarıma yol gösteren saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Timur DOĞU, Prof. Dr. Gülşen DOĞU ve Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemi sağlayan, her zaman yanımda olan annem Gülşen DOĞAN, babam Kazım DOĞAN ve ablalarım Pınar DOĞAN ve Eylem DOĞAN SUBAŞI'ya tüm desteklerinden dolayı teşekkürü borç bilirim.

Hem proje arkadaşım hem de oda arkadaşım olan Hale AKANSU'ya ve diğer proje arkadaşlarım Nazlı KEŞAN ve Ayşe GENÇ'e desteklerinden ötürü sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans hayatım boyunca yardımlarını benden esirgemeyen hocalarım Doç. Dr. Alpay ŞAHİN, Dr. Dilşad Dolunay ESLEK KOYUNCU, Dr. Emine KAYA EKİNCİ, Dr. Birce PEKMEZCİ KARAMAN ve Pınar DEĞİRMENCİOĞLU'na çok teşekkür ederim. Beraber güzel zamanlar geçirdiğim meslektaşlarım ve sevgili arkadaşlarım Rukan Can SEYFELİ, Doğa ŞAHİN, Gökhan Mirza DOĞAN, Hazal ÖZTAN, Rüya HÜRMÜZLÜ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmaya sağladıkları destekten dolayı TÜBİTAK (Proje No: 218M380) ve Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: BAP 06/2019-20) teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1. Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonu	3
2.2. Alümina Destek Malzemesi ile Literatürde Yapılan Çalışmalar	20
3. DENEYSEL METOD	25
3.1. Mezogözenekli Alümina Malzemesinin Sentezi.....	25
3.2. Emdirme Yöntemi.....	27
3.3. Tek Kap Yöntemi (Doğrudan Sentez Yöntemi).....	29
3.4. Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonu Aktivite Test Çalışmaları.....	32
3.5. Karakterizasyon Çalışmaları	36
3.5.1. X-ışını kırınımı (XRD) analizleri	36
3.5.2. N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi.....	37
3.5.3. Sıcaklık programlı indirgeme (TPR) analizi	38
3.5.4. Endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES)	38
3.5.6. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) analizi	39
3.5.7. Termogravimetrik analiz (TGA)	39

	Sayfa
3.5.8. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR).....	39
3.5.9. Pridin adsorplanmış numunelerin FTIR analizleri (DRIFT)	39
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMESİ	41
4.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları	41
4.1.1. Hazırlanan alümina malzemesinin karakterizasyonu	41
4.1.3. Tek kap Yöntemiyle Sentezlenen Ni ve Ce içerikli Katalizörlerin Karakterizasyonu	52
4.2. Sentezlenen Katalizörlerin Katalitik Aktivite Test Sonuçları	59
4.2.1. 5Ni-25Ce-MSGa katalizörünün uzun ömürlülük aktivite testi	64
4.3. Sentezlenen Katalizörlerin Kok Analizi.....	67
5. SONUÇLAR.....	73
KAYNAKLAR	75
EKLER.....	81
EK-1. Reaksiyon sonrası oluşan ürünlerin (CO ₂ ve H ₂) ve reaktantların (CH ₄ ve CO ₂) gaz kromatografi cihazıyla kalibrasyonu.....	82
EK-2. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılmak üzere sentezlenen katalizörler için belirlenen CH ₄ -CO ₂ dönüşümü, CO-H ₂ seçiciliği ve verimi için örnek hesaplama.....	83
EK-3. Scherrer yasası ile belirlenen kristal boyut için örnek hesaplama	88
EK-4. 5Ni@MSGa ve 5Ni-MSGa ve 5Ni-25Ce-MSGa katalizörlerinin EDS analizi grafikleri	89
EK-5. Termodinamik denge dönüşüm hesaplamaları.....	92
ÖZGEÇMİŞ	93

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için gerçekleştirilen bazı çalışmalar.....	15
Çizelge 2.2. Mezogözenekli alümina malzemesi kullanılarak literatürde gerçekleştirilen bazı çalışmalar	23
Çizelge 3.1. Emdirme ve tek kap yöntemleriyle sentezlenen katalizörlerin sembolleri ve sentez yöntemleri	31
Çizelge 3.2. Çalışma kapsamında hazırlanan katalizörlere uygulanan reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları.....	40
Çizelge 4.1. MSGA destek malzemesinin XRD analizi	43
Çizelge 4.2. 5Ni@MSGa, 5Ni-MSGa ve 5Ni@TAL katalizörlerinin yapısal ve fiziksel özellikleri.....	46
Çizelge 4.3. 5Ni-MSGa katalizörünün XRD analizi	48
Çizelge 4.4. 5Ni@MSGa katalizörünün XRD analizi	49
Çizelge 4.5. 5Ni-MSGa ve 5Ni@MSGa katalizörlerinin ICP-OES ve EDS analiz sonuçları	52
Çizelge 4.6. 5Ni-15Ce-MSGa, 5Ni-25Ce-MSGa ve 5Ni-35Ce-MSGa katalizörlerinin yapısal ve fiziksel özellikleri	53
Çizelge 4.7. 5Ni-25Ce-MSGa katalizörü için XRD analizi.....	55
Çizelge 4.8. Ni ve Ce içerikli katalizörlerin ICP-OES ve EDS analiz sonuçları.....	58

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Mezogözenekli alümina malzemesinin modifiye sol-jel yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi	27
Şekil 3.2. Emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin sentez prosedürünün şematik gösterimi.....	28
Şekil 3.3. Tek kap sentez prosedürüyle katalizör sentezinin şematik gösterimi	30
Şekil 3.4. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunun gerçekleştirildiği reaksiyon sisteminin şematik gösterimi	33
Şekil 4.1. Modifiye sol-jel yöntemiyle hazırlanmış alümina malzemesinin N ₂ adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi.....	42
Şekil 4.2. Modifiye sol-jel yöntemiyle hazırlanmış alümina malzemesinin BJH adsorpsiyon gözenek çap dağılımı.....	42
Şekil 4.3. MSGA destek malzemesinin a) dar açı b) geniş açı aralığında X-ışını kırınım deseni (★: γ -Al ₂ O ₃)	43
Şekil 4.4. Pridin adsorplanmış MSGA malzemesinin FTIR sonuçları	44
Şekil 4.5. MSGA destek malzemesinin FTIR-ATR spektrumu	45
Şekil 4.6. 5Ni@MSGA, 5Ni-MSGA ve 5Ni@TAL katalizörlerinin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	46
Şekil 4.7. 5Ni@MSGA, 5Ni-MSGA ve 5Ni@TAL katalizörlerinin BJH adsorpsiyon gözenek çap dağılımı.....	47
Şekil 4.8. 5Ni@MSGA ve 5Ni-MSGA katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri (★: γ -Al ₂ O ₃ ; ♦: Ni)	48
Şekil 4.9. Pridin adsorplanmış MSGA, 5Ni-MSGA ve 5Ni@MSGA katalizörlerinin FTIR sonuçları	50
Şekil 4.10. 5Ni@MSGA ve 5Ni-MSGA katalizörlerinin FTIR-ATR spektrumları.....	50
Şekil 4.11. 5Ni-MSGA ve 5Ni@MSGA katalizörlerinin TPR analizleri.....	51
Şekil 4.12. 5Ni-15Ce-MSGA, 5Ni-25Ce-MSGA ve 5Ni-35Ce-MSGA katalizörlerinin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	53
Şekil 4.13. 5Ni-15Ce-MSGA, 5Ni-25Ce-MSGA ve 5Ni-35Ce-MSGA katalizörlerinin BJH adsorpsiyon gözenek çap dağılımları.....	54

Şekil	Sayfa
Şekil 4.14. 5Ni-25Ce-MSGa katalizörünün X-ışını kırınım deseni (★: γ -Al ₂ O ₃ ; ♦: Ni; ♠: CeO ₂).....	55
Şekil 4.15. Pridin adsorplanmış Ni ve/veya Ce içerikli katalizörlerin FTIR analizleri	57
Şekil 4.16. Ni-Ce içerikli katalizörlerin TPR analizleri.....	58
Şekil 4.17. Sentezlenen katalizörler için elde edilen CH ₄ dönüşüm değerlerinin zamana bağlı değişimi (Reaksiyon şartları: 750 °C, 1 atm, CO ₂ /CH ₄ /Ar=1/1/1)	61
Şekil 4.18. Sentezlenen katalizörler için elde edilen CO ₂ dönüşüm değerlerinin zamana bağlı değişimi (Reaksiyon şartları: 750 °C, 1 atm, CO ₂ /CH ₄ /Ar=1/1/1)	61
Şekil 4.19. Sentezlenen katalizörler için elde edilen CH ₄ dönüşümüne göre belirlenen a) H ₂ ve b) CO seçicilik değerlerinin zamana bağlı değişimleri (Reaksiyon şartları: 750 °C, 1 atm, CO ₂ /CH ₄ /Ar=1/1/1).....	62
Şekil 4.20. Sentezlenen katalizörler için elde edilen CO ₂ dönüşümüne göre belirlenen a) H ₂ ve b) CO seçicilik değerlerinin zamana bağlı değişimleri (Reaksiyon şartları: 750 °C, 1 atm, CO ₂ /CH ₄ /Ar=1/1/1).....	62
Şekil 4.21. Sentezlenen katalizörler için elde edilen H ₂ veriminin zamana bağlı değişimi (Reaksiyon şartları: 750 °C, 1 atm, CO ₂ /CH ₄ /Ar=1/1/1).....	63
Şekil 4.22. Sentezlenen katalizörler için elde edilen CO veriminin zamana bağlı değişimi (Reaksiyon şartları: 750 °C, 1 atm, CO ₂ /CH ₄ /Ar=1/1/1).....	64
Şekil 4.23. Uzun ömürlülük aktivite testi gerçekleştirilen 5Ni-25Ce-MSGa katalizörüne ait CH ₄ ve CO ₂ dönüşüm değerlerinin zamana bağlı değişimi (Reaksiyon şartları: 750 °C, 1 atm, CO ₂ /CH ₄ /Ar=1/1/1).....	65
Şekil 4.24. Uzun ömürlülük aktivite testi gerçekleştirilen 5Ni-25Ce-MSGa katalizörü için CH ₄ dönüşümüne göre belirlenen H ₂ ve CO seçicilik değerlerinin zamana bağlı değişimleri (Reaksiyon şartları: 750 °C, 1 atm, CO ₂ /CH ₄ /Ar=1/1/1)	66
Şekil 4.25. Uzun ömürlülük aktivite testi gerçekleştirilen 5Ni-25Ce-MSGa katalizörü için CO ₂ dönüşümüne göre belirlenen H ₂ ve CO seçicilik değerlerinin zamana bağlı değişimleri (Reaksiyon şartları: 750 °C, 1 atm, CO ₂ /CH ₄ /Ar=1/1/1)	66
Şekil 4.26. Uzun ömürlülük aktivite testi gerçekleştirilen 5Ni-25Ce-MSGa katalizörü için H ₂ ve CO verim değerlerinin zamana bağlı değişimleri (Reaksiyon şartları: 750 °C, 1 atm, CO ₂ /CH ₄ /Ar=1/1/1).....	67
Şekil 4.27. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılan 5Ni@MSGa, 5Ni-MSGa ve 5Ni-25Ce-MSGa katalizörlerinin TG analizi	68

Şekil	Sayfa
Şekil 4.28. 25 saat uzun ömürlülük aktivite testli gerçekleştirilen 5Ni-25Ce-MSGa katalizörünün TG analizi	69
Şekil 4.29. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılan 5Ni@MSGa, 5Ni-MSGa ve 5Ni-25Ce-MSGa katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri (★: γ -Al ₂ O ₃ ; ♦: Ni; ♠: CeO ₂ ; C: Karbon)	70

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. 5Ni-25Ce-MSGa katalizörüne ait SEM görüntüleri a) 10 000 büyütmede SEM görüntüsü, b) Ni haritalaması (sarı noktalar Ni partiküllerine aittir), c) Ce haritalaması (mor noktalar Ce partiküllerine aittir).....	56
Resim 4.2. 5Ni-MSGa katalizörünün a) reaksiyon öncesi b) reaksiyon sonrası, 5Ni-25Ce-MSGa katalizörünün c) reaksiyon öncesi, d) reaksiyon sonrası SEM görüntüleri.....	71

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
θ	Kırınım açısı
λ	X-ışını dalga boyu, Å
$B_{gerçek}$	FWHM (Full width at half maximum), radyan
D	Paralel düzenler arası mesafe
L	Kristal partikül boyutu, nm
$S_{H_2(CH_4)}$	Metan dönüşümüne göre hidrojen seçiciliği
$S_{H_2(CO_2)}$	Karbondioksit dönüşümüne göre hidrojen seçiciliği
$S_{CO(CH_4)}$	Metan dönüşümüne göre karbonmonoksit seçiciliği
$S_{CO(CO_2)}$	Karbondioksit dönüşümüne göre karbonmonoksit seçiciliği
X_{CH_4}	Metan dönüşümü
X_{CO_2}	Karbondioksit dönüşümü
V_{H_2}	Hidrojen verimi
V_{CO}	Karbonmonoksit verimi

Kısaltmalar	Açıklamalar
BET	“Branauer-Emmett-Teller”
BJH	“Barret-Joyes-Halenda”
DRIFT	Pridin adsorplanmış numunelerin FTIR analizleri
EDS	Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi
ICP-OES	Endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınımı
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TPR	Sıcaklık programlı indirgeme

1. GİRİŞ

Günümüzde enerji kullanımı, dünya nüfusundaki hızlı artış ve gelişen teknolojiye paralel olarak sürekli bir artış trendi içerisinde. Bunun sonucu olarak, gerekli enerjinin büyük ölçüde sağlandığı fosil yakıtların kullanımındaki artış, ciddi hava kirliliği sorunlarına yol açmaktadır. Sera gazlarının içerisinde sırasıyla yaklaşık olarak %80 ve %15 oranlarında bulunan CO₂ ve CH₄, hava kirliliğine neden olan gazlardır [1]. Küresel ısınmaya neden olan bu gazların çevreden uzaklaştırılması büyük önem taşımaktadır. Biyokütlenin anaerobik ortamda çürütülmesi ile elde edilen biyogaz, büyük oranlarda CH₄ ve CO₂ gazları içermekte olup, yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$), sera etkisine neden olan CH₄ ve CO₂ gazlarını sentez gazına (H₂ + CO) dönüştürebilme potansiyeli nedeniyle günümüzde oldukça önem kazanmış bir reaksiyondur [2-6]. Elde edilen bu sentez gazındaki H₂'nin ve CO'nin molar oranlarının reaksiyon stokiometrisine göre birbirine eşit olması (H₂/CO ≈ 1), bu sentez gazının "Fischer-Tropsch" sentezi aracılığıyla sıvı hidrokarbonların üretiminde ve dizel yakıt alternatifi olarak tercih edilen dimetil eterin doğrudan sentezinde kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır. Elde edilen sentez gazının yakıt hücrelerinde doğrudan kullanılmasıyla, elektrik enerjisi üretimine yönelik çalışmalar da gerçekleştirilmektedir. Fakat metanın kuru reformlanma reaksiyonu esnasında, ürün dağılımını olumsuz yönde etkileyebilecek "Boudouard" reaksiyonu ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) ve ters su gazı reaksiyonu ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) gibi bazı yan reaksiyonlar meydana gelebilmektedir. Meydana gelen ters su gazı reaksiyonu, H₂ seçiciliğinin düşmesine neden olan endotermik bir yan reaksiyondur. Özellikle reaksiyon esnasında katalizörün aktif bölgelerinde oluşan elementel karbon, katalitik aktiviteyi düşürebilmekte ve katalizörün deaktivasyonuna neden olabilmektedir. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile sentez gazı üretiminin başarısı büyük ölçüde aktif, karbon oluşumuna karşı dirençli, kararlı ve kolayca yenilenebilir katalizörlerin geliştirilmesine bağlıdır [2-3, 7].

Alümina destek malzemesi sahip olduğu mükemmel dayanım, yüksek kimyasal ve termal kararlılık nedeniyle birçok kimyasal proses için ilgi çekici bir malzeme konumundadır. Yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında elde edilen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ formu ise yüksek yüzey alanı, düzenli gözenek çap dağılımı, gözenek hacmi ve asidik karakteriyle ön plana çıkmaktadır [8]. Literatür araştırmaları incelendiğinde, VIII B grubu metallerinin (Ni, Co, Fe, Rh, Ru, Pd, Os, Ir, Pt), metanın kuru reformlanma reaksiyonunda oldukça aktif olduğu

görülmektedir. Bu metaller arasından ise nikel'in ekonomik olması ve yüksek aktivite vermesi sebebiyle sıklıkla tercih edildiği görülmektedir. Bunun yanısıra bazı yükseltgeyici metallerin (Ca, La, Mg, Ce) karbon oluşumuna karşı direnci arttırdıkları da literatürde bildirilmiştir. Sahip olduğu mükemmel redoks özellikleri ve oksijen hareketliliği nedeniyle Ce içerikli katalizörlere son zamanlarda sıklıkla rastlanmaktadır [9-20].

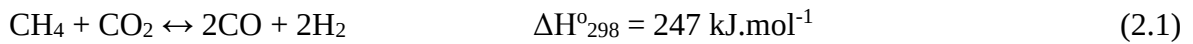
Bu çalışmada metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktif ve kararlı olabilecek, aynı zamanda kok oluşumuna karşı yüksek dirençli alümina destekli Ni ve Ce içerikli monometalik ve bimetalik katalizörlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Çalışma kapsamında alümina destek malzemesi modifiye sol-jel adı verilen ve inert ortamda gerçekleştirilen yeni bir metodla sentezlenmiştir. Ce metal içeriği ve katalizör hazırlama yönteminin metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki katalitik aktivite ve kok oluşumu üzerindeki etkilerini araştırmak amacıyla, Ni miktarı sabit tutularak (kütlece %5), değişik miktarlarda Ce (kütlece %15-25-35) emdirme ve tek kap yöntemleriyle alümina destek malzemesi üzerine yüklenmiştir ve sentezlenen katalizörlerin aktivite test çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca karşılaştırma yapmak amacıyla ticari alümina ve CeO₂ destekli kütlece %5 Ni içeren katalizörler de sentezlenmiş ve aktiviteleri incelenmiştir. Sentezlenen tüm katalizörlerin aktivite test çalışmaları dolgu kolon reaksiyon sisteminde, 750 °C sıcaklıkta 4 saat boyunca atmosferik basınç altında gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın son aşamasında en iyi katalitik aktiviteyi ve kararlılığı sergileyen katalizörle uzun ömürlülük aktivite test çalışması 750 °C'de 25 saat boyunca atmosferik basınç altında gerçekleştirilmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

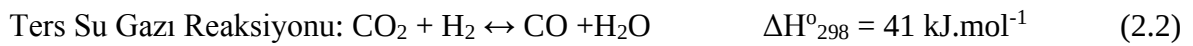
Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için katalizör geliştirilmesi konusu hakkında yapılan literatür araştırması iki bölümden meydana gelmektedir. İlk bölümde, metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile ilgili genel bilgiler verilirken ikinci bölümde kullanılan alümina destek malzemesi hakkında genel bilgiler verilmiştir.

2.1. Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonu

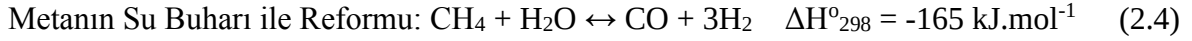
Metanın karbondioksit ile reformlanma reaksiyonu aracılığıyla sentez gazı ($H_2 + CO$) oluşumu reaksiyonu, metanın kuru reformlanma reaksiyonu olarak bilinmektedir. Bu reaksiyon, sera etkisine yol açan metan ve karbondioksit gazlarının emisyonlarını azaltması ve bu gazları değerli kimyasalların ve alternatif yakıtların üretiminde kullanılabilecek sentez gazına dönüştürebilme potansiyeli sebebiyle günümüzde oldukça önem kazanan bir reaksiyondur. Eşit oranda CO ve H_2 konsantrasyonuna sahip olan bu sentez gazı metanol, dimetileter, amonyak ve etilen glikol gibi pek çok değerli kimyasalın üretiminde kullanılabilmektedir. Aynı zamanda sentez gazının yakıt hücrelerinde doğrudan kullanılmasıyla, elektrik enerjisi üretimine yönelik çalışmalar da gerçekleştirilmektedir [2-7]. Endotermik bir reaksiyon olan metanın kuru reformlanması reaksiyonu aşağıda verilmiştir (Eş. 2.1).



Metanın kuru reformlanma reaksiyonu esnasında, ürün olarak oluşan hidrojen, karbondioksit ile tepkimeye girerek ters su gazı reaksiyonu (Eş. 2.2) ve metanlaşma (Eş. 2.3) reaksiyonu gibi bazı yan reaksiyonların oluşumuna sebebiyet verebilir. Bu yan reaksiyonlar H_2 seçiciliğini ve H_2/CO molar oranını etkileyebilmektedirler.



Bunun yanı sıra ters su gazı reaksiyonu ve metanlaşma reaksiyonları ile meydana gelen H_2O , metan ile tepkimeye girerek metanın su buharı ile reformlanma reaksiyonuna neden olabilmektedir. (Eş. 2.4).



Eşitlik 1’de görüldüğü üzere metanın kuru reformlanma reaksiyonu güçlü bir endotermik reaksiyondur ve yüksek dönüşüm değerleri için yüksek reaksiyon sıcaklıkları gerektirmektedir (Genellikle 700 °C ve üzerinde). Bu yüksek sıcaklıklar ise, katalizör deaktivasyonuna ve reaktörün tıkanmasına neden olan kok oluşumu, metal sinterleşmesi gibi bazı problemleri de beraberinde getirmektedir [9]. Metan parçalanması (Eş 2.5) ve Boudouard reaksiyonları (Eş 2.6), metanın kuru reformlanma reaksiyonu esnasında oluşan kokun ana kahramanlarıdır.



Metan parçalanma reaksiyonunun endotermik doğası nedeniyle, yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkma olasılığı daha fazlayken Boudouard reaksiyonu daha düşük sıcaklıklarda sorun teşkil etmektedir. Literatürde VIII B grubu metallerinin (Fe, Co, Ni, Pt, Ru, Rh ve Pd) metanın kuru reformlanma reaksiyonunda yüksek aktivite verdiği belirtilmektedir. Bu metaller arasından nikel, yüksek aktivitesi ve ekonomik verimliliği nedeniyle metanın kuru reformlanmasında en çok tercih edilen metal konumundadır [7,11-21]. Ancak Ni bazlı katalizörler, karbon oluşumuna karşı dirençli değildirler. Buna ek olarak hazırlanan katalizörlerin oldukça hızlı bir biçimde deaktivasyonu ile sonuçlanan metal sinterleşmesi, bu katalizörlerin en büyük problemlerinden birisidir [10]. Bu yüzden literatür çalışmaları yüksek sıcaklıklarda, hem sinterleşmeye karşı aktif metal direncine sahip hemde karbon oluşumuna karşı mükemmel dayanıklılığı olan, aktif ve kararlı katalizörlerin geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalardan bazılarında, Ni bazlı katalizörlerin yapısına Ru, Rh, Pt, W ve Co gibi bazı soy metaller veya Ce, La, Ca ve Mg gibi bazı destek metalleri (promoter) eklenerek, katalizörlerin kok oluşumuna karşı dirençleri arttırılmaya çalışılmıştır [20-45].

Literatürde gerçekleştirilen bazı çalışmalarda katalizörün yapısına yükseltgeyici bir metal (promoter) ilave edilerek kok oluşumunu minimize ederek aktif ve kararlı katalizörler elde etmek amaçlanmıştır. Ce, sahip olduğu oksijen hareketliliği ve mükemmel redoks özellikleriyle beraber metanın kuru reformlanması için sıklıkla tercih edilen bir

yükseltgeyici metal konumunda olmuştur. Bu amaçla yükseltgeyici olarak Ce ve Nd metallerinin etkisini metanın kuru reformlanma reaksiyonunda incelemek için Fang ve diğerleri (2018), saf MgAl_2O_4 spinel desteğinden daha fazla MgO ve daha fazla alkaliliğe sahip bir Mg-Al-O desteği tasarlamışlar ve Ni/Mg-Al-O katalizörlerini hazırlamak için kullanmışlardır. 800°C 'de kalsinasyon işlemine tabi tuttıkları katalizörlere SEM, TEM, BET, XRD, H_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, TGA-DSC, Raman spektroskopisi, CO_2 -TPD, O_2 -TPD karakterizasyon tekniklerini uygulamışlardır. Hazırladıkları katalizörlerin yapısına CeO_2 ve Nd_2O_3 ilavesiyle, nikelin katalizörde dağılımının ve yüzeydeki aktif oksijen miktarının önemli ölçüde iyileştirilebileceğini ve bu iyileştirme sonucunda, artan kok direnci sayesinde daha aktif ve kararlı katalizörler elde edilebileceğini belirtmişlerdir. Sentezledikleri katalizörler arasından Ni-Ce/Mg-Al-O katalizörü en iyi katalitik aktiviteyi sergilemiştir [20].

Başka bir çalışmada farklı hazırlama teknikleriyle CeO_2 destekli Ni-MgO- Al_2O_3 katalizörlerinin aktiviteleri, metanın kuru reformlanma reaksiyonu aracılığıyla sentez gazı üretmek için incelenmiştir. Hazırlanan malzemeler; N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon (BET), X ışını kırınımı (XRD), sıcaklık programlı indirgeme (TPR ve TPO) ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) gibi karakterizasyon teknikleriyle karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde yüksek spesifik yüzey alanına sahip olan Ni-MgO- Al_2O_3 katalizörünün yapısına Ce ilavesinin; metal kristal boyutuna, katalizörün indirgeme özelliklerine ve yapıdaki kok birikimine karşı oldukça önemli etkileri olduğu görülmüştür. Bu durumdan, CeO_2 'nin iyi indirgenme-oksidasyon potansiyelinin (Ce^{+4} , Ce^{+3}) ve yüksek oksijen depolama kapasitesinin etkili olduğu belirtilmiştir. Ayrıca CeO_2 'nin sahip olduğu yüksek termal dirençle daha iyi bir nikel dağılımı sağlayabileceği ve katalizör yüzeyinde biriken kokun gazlaşmasını sağlayabileceği vurgulanmıştır. Emdirme yöntemiyle hazırlanan kütlece %3 Ce içeren CeO_2 -Ni-MgO- Al_2O_3 katalizörünün, metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kok oluşumuna karşı en yüksek direnci gösteren katalizör olduğu belirtilmiştir. Aynı zamanda Ni-MgO- Al_2O_3 katalizörlerinin yapısına Ce ilavesiyle CH_4 ve CO_2 dönüşümlerinde önemli iyileşmeler olduğu gözlenmiştir [21]. Benzer bir çalışmada Debek ve diğerleri (2015) seryum etkisini, sentezledikleri hidrotalsit katalizörler üzerinde araştırmışlardır. Bunun için, seryum türleri ile desteklenen NiMgAl karışık oksitlerini, hidrotalkit öncüllerini kullanarak sentezlemişlerdir ve düşük sıcaklıklarda (550°C) metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test etmişlerdir. Sentezlenen katalizörleri XRD, H_2 -TPR, CO_2 -TPD ve N_2 sorpsiyon tekniklerini kullanarak karakterize etmişlerdir. XRD analizleriyle

sentezlenen bu malzemeler için hidrotalsit ve periklaz benzeri bir yapıyı doğrulamışlardır. Aynı zamanda kırınım modelleriyle, nikel türlerinin brusit (MgOH_2) benzeri katmanların yapısına başarılı bir biçimde dahil edildiğini ve Ce destekli katalizörlerde ayrı bir Ce fazının varlığını gözlemişlerdir. Ayrıca katalitik hidrotalsit esaslı yapıya Ce türevlerinin eklenmesinin, yapıda bulunan nikel türlerinin indirgenebilirliğini arttığını ve daha güçlü güçlü oksijen türlerinin kullanılmasına neden olduğunu belirtmişlerdir. Katalitik aktivite testleri sonucunda, hidrotalsit türevli malzemelerin varlığında %32 ve %47 arasında CH_4 dönüşüm değerleri, %37 ve %45 arasında CO_2 dönüşüm değerleri elde etmişlerdir. Elde edilen ürünlerin dağılımı üzerinde güçlü bir etkiye sahip olan yan reaksiyonlardan, CH_4 ayrışması ve ters su gazı reaksiyonunun eş zamanlı meydana geldiğini belirtmişlerdir. En yüksek Ni içeriğine sahip olan katalizörlerin yapısında gözledikleri daha büyük partikül boyutlarına sahip olan Ni kristallerinin, CH_4 parçalanma reaksiyonunu doğrudan desteklediğini ve bunun da katalizörlerin hızlı deaktivasyonu ile sonuçlandığını gözlemişlerdir. CeO_2 eklenmesinin; CO_2 dönüşümünü arttırdığını, H_2/CO molar oranını 1'e yaklaştırdığını ve katalizörlerin toplam bazikliğini arttırarak kok oluşumunu en aza indirmede temel bir rol oynadığını belirtmişlerdir [22].

Baek ve diğerleri (2011) ise hazırladıkları $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörlerini CeO_2 ile destekleyerek, CeO_2 'in metanın kombine buhar ve karbondioksit reformu sırasındaki katalitik performansını incelemişlerdir. Katalitik aktivite açısından, CeO_2 destekli $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörünün, kok oluşumuna ve Ni parçacıklarının topaklanmasına yüksek direnci nedeniyle, $\text{Ni-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ veya $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörlerinden daha üstün olduğunu belirtmişlerdir. CeO_2 'nin $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörü üzerindeki rolünü, Ni parçacıklarının dağılımı ve metal destek etkileşimlerinin bakış açısıyla yorumlamak için çeşitli karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. CeO_2 destekli $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörü üzerinde gözlenen üstün katalitik performansın, MgAl_2O_4 desteğiyle Ni ve CeO_2 'nin güçlü etkileşimleri sebebiyle meydana gelen aktif metallerin yüksek yayılımı ve düşük topaklanması nedeniyle olabileceğini belirtmişlerdir. CeO_2 desteğinin, oksijen mobilitesini arttırması ile NiO-CeO_2 ve Ni-MgAlO_4 katalizörleri arasındaki etkileşimi arttırarak partiküllerin topaklanmasını engellemede önemli bir rol oynadığını vurgulamışlardır [23].

Hazırlanan malzemelerin yapısına farklı oranlarda Ce ilavesinin, katalitik aktiviteye etkilerini gözleyebilmek için Daza ve diğerleri (2010), Ce destekli Ni/Mg-Al katalizörlerini, hidrotalsitlerden $[\text{Ce(EDTA)}]^-$ ile türetilen Ni-Mg-Al karışık oksitlerinin eklenmesini ve

ardından termal ayrışma prosedürünü içeren bir yöntemle sentezlemişlerdir. Hazırladıkları katalizörleri XRD, BET, TPR-H₂, TPD-CO₂, ICP, SEM ve TEM analizleriyle karakterize etmişlerdir ve metanın kuru reformlanma reaksiyonunda 700 °C’de katalitik aktivite test çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Katalizörlerin yapısına eklenen seryumun, Ni partiküllerinin indirgenmesinde ve yapıdaki güçlü bazik sitelerin artmasında önemli bir iyileştirici rol oynadığını gözlemişlerdir. Gerçekleştirdikleri katalitik aktivite test çalışmalarının sonuçlarına dayanarak, Ce’un sentezledikleri katalitik malzemelerin aktivitesinde ve seçiciliğinde olumlu etkileri olduğunu belirtmişlerdir. XRD analizi verilerine dayanarak sentezledikleri katalizörlerdeki Ni⁰ partikül boyutlarının 5 ila 9 nm arasında değiştiğini belirtmişlerdir ve Ce oranının %1 ila 10 arasında artmasının, katalizörlerin yapısındaki Ni⁰ partiküllerinin boyutunda önemli bir etkiye sebep olmadığını fakat kok oluşumunu engellemede oldukça önemli etkileri olduğunu gözlemişlerdir. Katalizörlerin normal reaksiyon koşulları ve uzun süreli aktivite testleri altında mükemmel performans gösterdiğini belirtmişlerdir. Ce ilave edilmiş Ni/Mg-Al katalizörünün, 100 saat süren katalitik aktivite testlerinde dahi oldukça kararlı olduğunu gözlemişlerdir. Sonuç olarak kullandıkları sentez yöntemi yaklaşımının, metanın kuru reformlanma reaksiyonu için katalizör elde etmek açısından mükemmel bir yol olduğunu belirtmişlerdir [24]. Benzer bir biçimde Ni içerikli ZnAl₂O₄ katalizörlerinin yapısına, farklı oranlarda seryum yüklemelerinin (kütlece %3, 5 ve 7) metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki aktivite, ürün verimi ve kararlılık üzerindeki etkileri incelenmiştir. Hazırlanan katalizörler, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, SEM, H₂-TPR, FESEM, TGA/DTA analizleri ile karakterize edilmiştir. Gerçekleştirilen katalitik aktivite test sonuçlarıyla, Ce’un katalitik aktivitede, ürün veriminde ve özellikle kararlılıkta olumlu bir etki sağladığı görülmüştür. Bununla birlikte katalitik performansın, seryum miktarından önemli ölçüde etkilendiği gözlenmiştir. Metan dönüşümünün artmasına ve kok birikiminin azalmasına sebebiyet veren Ce ilavesinden sonra, SEM görüntülerinde daha küçük parçacıklar ve TPR profilinde daha güçlü aktif faz/destek etkileşimi görülmüştür. Yüksek miktarda Ce ilavesiyle sentezlenen katalizörün X-ışını kırınım çizgilerinde CeO₂ fazı net bir biçimde gözlenmiştir. İncelenen katalizörler arasından, kütlece %5 Ce içeren katalizör ile optimal katalitik aktivite ve kararlılık elde edilmiştir [25].

Laosiripojana ve diğerleri (2005) gerçekleştirdikleri çalışmada Ni/Al₂O₃’ün yapısına yükseltgeyici olarak CeO₂ ilave etmişler ve metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki etkisini incelemişlerdir. CeO₂ ilaveli katalizörü geleneksel Ni/Al₂O₃ katalizörüyle

karşılaştırdıklarında, CeO_2 içeren katalizörün daha yüksek reform aktivitesi verdiğini ve karbon birikimine karşı önemli ölçüde direnç sağladığını gözlemişlerdir ve bu sonuçların esas olarak Ce'nin redoks özelliğinden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Kuru reformlanma reaksiyonu sırasında, Ni yüzeyindeki reaksiyonlara ek olarak, gaz halindeki bileşenler (CH_4 , CO_2 , CO , H_2) ile CeO_2 'deki kafes oksijen (O_x) arasında bazı gaz-katı reaksiyonlarında gerçekleştiğini gözlemişlerdir. Adsorbe edilmiş metan ve karbondioksidin (kuru reformlanma esnasında üretilen), seryum yüzeyindeki kafes oksijen (O_x) ile reaksiyonlarının ($\text{CH}_4 + \text{O}_x \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 + \text{O}_{x-1}$ ve $\text{CO} + \text{O}_x \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{O}_{x-1}$), metan ayrışma reaksiyonu ve Boudard reaksiyonlarıyla Ni yüzeyinde oluşabilecek karbon türlerinin oluşumunu engelleyebileceğini belirtmişlerdir. Özellikle kütlece %8 CeO_2 destekli $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün, CeO_2 içeriği kütlece %0 ila 14 olanlar arasından en iyi reformlanma aktivitesini verdiğini belirtmişlerdir. Artan Ce içeriğiyle birlikte karbon oluşumunun azaldığını fakat kütlece %10'dan fazla CeO_2 ilavesiyle birlikte yapıda Ni'nin oksitlendiğini gözlemişlerdir. Sonuç olarak CeO_2 destekli $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinin gelecek vaad eden katalizörler olduklarını belirtmişlerdir [26].

Seog Roh ve diğerleri (2004) ise metanın kuru reformlanma reaksiyonu için CeO_2 , ZrO_2 ve kübik $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ destekli, nikel oksit içeren katalizörler hazırlamak için birlikte çöktürme yöntemini kullanılmışlardır. Ni- CeO_2 ve Ni-Ce- ZrO_2 katalizörlerinin nispeten yüksek aktivite ve kararlılık gösterdiğini, Ni- ZrO_2 katalizörünün ise ciddi karbon oluşumu nedeniyle reaksiyonun ilk aşamalarında deaktivasyona uğradığını belirtmişlerdir. Aktivite testleri gerçekleştirilen katalizörler arasından, birlikte çöktürme yöntemiyle hazırladıkları Ni-Ce- ZrO_2 katalizörünün en yüksek katalitik aktiviteyi sergilediğini (800°C 'de CH_4 dönüşümü $> 97\%$) ve 100 saat süren reaksiyon süresince aktivitesini önemli bir kayıp olmadan sürdürdüğünü gözlemişlerdir. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırladıkları Ni-Ce- ZrO_2 katalizörünün yüksek katalitik aktivitesini ve kararlılığını, kübik $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ desteğinin sahip olduğu nano kristal doğasıyla, iyi dağılımlı NiO_x kristallerinin kombinasyonuna atfetmişlerdir ve bu kombinasyonun katalizör yüzeyinde daha iyi Ni dağılımını, daha yüksek Ni yüzey alanını ve daha iyi oksijen transferini sağladığını belirtmişlerdir [27].

Seryumun metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki etkisini inceleyebilmek amacıyla Taufiq-Yap ve diğerleri (2013), CeO_2 - SiO_2 destekli kütlece %5 Ni içeren katalizörlerin yapısına farklı oranlarda seryum eklemişler ve aktivite test çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Hazırladıkları katalizörlerin fizikokimyasal özelliklerini analiz etmek ve kullanılan katalizörlerin yapısındaki kok oluşumunu belirleyebilmek amacıyla; EDX,

BET yüzey alanı, XRD, H₂-TPR, CO₂-TPD, TEM, SEM ve TG analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Sonuçları incelediklerinde CeO₂-SiO₂ (Ni/xCS) katalizörlerinin; partikül boyutları, Ni dağılımı, indirgenebilirliği ve bazıklığı açısından Ni/SiO₂ ve Ni/CeO₂ katalizörlerinden daha üstün olduğunu görmüşlerdir. Nikel bazlı katalizörlere CeO₂ ilavesiyle, katalitik performanslarının etkilendiğini ve karbon oluşumunun engellendiğini gözlemişlerdir. Kütlece %9 CeO₂ içeren Ni/CS katalizörünün; yüksek katalitik performans göstermesi ve düşük karbon birikimi sergilemesiyle sentezledikleri en iyi katalizör olduğunu belirtmişlerdir [28]. Önceki çalışmalardan farklı olarak Ce metalinin yanında Rh metali de metanın kuru reformlanması incelenmiştir. Bu amaçla, CeO₂ ile modifiye edilmiş (kütlece %3 ve %5 Ce), Al₂O₃ ile desteklenen bir dizi Ni ve Rh-Ni katalizörleri hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörler hidrojen kemisorpsiyonu, TPR, XRD, XPS, BET ve TEM gibi yöntemler kullanılarak karakterize edilmişlerdir. Katalizörlerin yapısına Rh ve Ce ilavesiyle aktivitelerinin arttığı gözlenirken 650 °C’de kalsine edilmiş kütlece %3 Ce içeren katalizörün, Ce içermeyen katalizöre göre daha yüksek reform aktivitesi ve kararlılığı gösterdiği belirtilmiştir. Elde edilen daha yüksek aktivite, TPR analizleriyle de doğrulanan, Rh metalinin katalizörde daha iyi dağılımını sağlayan ve katalizör aktif yüzeyini arttıran Rh ve Ce arasındaki etkileşime ve bu metallerin redoks özelliklerine atfedilmiştir. Son olarak Ce-Al₂O₃ desteğine Rh ilavesinin, karbon birikimine bağlı olarak gerçekleşen katalizör deaktivasyonuna karşı direnci arttırdığı görülmüştür [29].

Ozkara ve diğerleri (2009) sentezledikleri Pt/ZrO₂ katalizörünün yapısına yükseltgeyici olarak CeO₂ ilave etmişler ve katalitik aktivite test çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Emdirme yöntemiyle hazırladıkları kütlece %1 Ce içeren Pt/ZrO₂ katalizörünün en yüksek katalitik aktiviteyi ve kararlılığı verdiğini belirtmişlerdir. Bu yüksek aktivitenin nedenini yaptıkları XRD analizi sonuçlarında gördükleri, Pt ve Ce metalleri arasındaki yoğun etkileşim ile açıklamışlardır. Pt ve Ce’nin yüzeydeki güçlü etkileşiminin, Ce⁺³ miktarında artışa neden olduğunu ve bunun sonucu olarak Pt’nin yüzeydeki dağılımının olumlu bir biçimde geliştiğini belirtmişlerdir [30]. Başka bir çalışmada ise sentezledikleri Co/ZrO₂ katalizörlerinin yapısına, katalitik performanslarını ve kok oluşumuna karşı dirençlerini arttırmak amacıyla farklı metaller (La, Ce, Mn, Mg, K) ilave etmişlerdir. Aktivite test sonuçlarını incelediklerinde, La ile modifiye edilmiş katalizörler de yüksek kararlılık fakat orta düzeyde aktivite elde ederlerken, Ce katkılı Co/ZrO₂ katalizöründe, hazırlanan tüm katalizörler içerisinde en yüksek aktiviteyi ve kararlılığı elde etmişlerdir [31].

Yükseltgeyici metal olarak seryum, zirkonyum ve potasyum kullanan Darujati ve diğerleri (2005), molibden karbürün (Mo_2C) kararlılığını, Al_2O_3 , ZrO_2 ve MgO desteklerinin varlığında incelemişlerdir. Sentezlenen tüm katalizörler içerisinde Kütlece %3 Ce içeren $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün en kararlı katalizör olduğunu görmüşlerdir ve bu durumu Ce promotörünün mükemmel redoks özelliklerine bağlamışlardır [32].

Başka bir çalışmada nikel içerikli $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ destekli katalizörler hazırlanmış ve metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktivite test çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin karakterizasyonu için azot adsorpsiyon- desorpsiyon, XRD, UV-DRS, TPR, SEM-EDS ve TPH teknikleri kullanılmıştır. Yapıya zirkonyum eklenmesinin, katalizörlerin yapısal özelliklerini geliştirerek aktiviteyi ve kararlılığı arttırdığı gözlenmiştir. Zirkonyum açısından zengin olan katalizörlerin, Ce açısından zengin olan katalizörlere kıyasla karbon oluşumuna karşı daha yüksek direnç gösterdiği belirtilmiştir [33].

Karbon birikimini engellemek ve katalizör aktivitesini arttırabilmek amacıyla Chein ve diğerleri (2019) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü ile CeO_2 'nin ve O_2 'nin modifikasyonu üzerinde çalışmışlardır. CeO_2 ile modifiye edilmiş $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki performansının, CeAlO_3 oluşumuna bağlı olarak arttırılabileceğini belirtmişlerdir. Bununla birlikte CeO_2 yüklemesi arttıkça, katalizörün spesifik yüzey alanında meydana gelecek azalış nedeniyle optimum CeO_2 yükleme miktarının bulunmasının oldukça önemli olduğunu vurgulamışlardır. DRM içerisindeki CO_2 miktarı arttıkça CH_4 dönüşümü ve CO verimi artarken CO_2 dönüşümü ve H_2 veriminin azaldığını gözlemişlerdir. Beslemeye O_2 ilavesiyle ise DRM'de metan oksidasyonunun önemli bir rol oynadığını gözlemişlerdir. CH_4 dönüşümünün O_2 ilavesiyle geliştirilebileceğini ancak metan oksidasyonu reaksiyonu ile daha fazla CO_2 ve H_2O üretimi nedeniyle CO_2 dönüşümünde, H_2 ve CO verimlerinde azalma meydana geldiğini belirtmişlerdir. TGA sonuçlarıyla CeO_2 ile modifiye edilmiş $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün, reaksiyona O_2 ilavesiyle, en düşük kok oluşumuna sahip katalizör olduğunu belirtmişlerdir [34].

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılan katalizörlerin aktivitelerini arttırmak için, MCM-41, SBA-15, ZrO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 gibi pek çok destek malzemesi kullanılmaktadır. Katalitik aktivite ve kok oluşumu büyük ölçüde kullanılan destek malzemesinin yapısal özelliklerine bağlıdır. Reaksiyon esnasında, katalitik deaktivasyonun ana sebebi olan kok oluşumu nedeniyle, mikrogözenekli malzemeler hızlı bir biçimde bloke olurken

mezogözenekli malzemelerin bu durumdan daha az etkilendiği bildirilmiştir [2, 34, 35]. Aktif ve kararlı katalizörler elde etmek için çalışmalarında SBA-15 mezogözenekli destek malzemesini tercih eden Erdogan ve diğerleri (2018) mezogözenekli SBA-15 destekli Ni, Co ve Ni-Co içerikli katalizörleri ıslak emdirme yöntemi ile sentezlemişler ve metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test etmişlerdir. Katalizör yapısına ilave ettikleri Co'nun; aktivite, kararlılık ve kok oluşumu üzerindeki etkilerini daha net görebilmek amacıyla, hazırladıkları katalizörleri reaksiyon öncesi ve sonrası N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, TPR, SEM, TEM, TG/DT analizleriyle karakterize etmişlerdir. Hazırlanan bimetalik 4Ni-1Co@SBA-15 (Ni/Co:4/1) katalizörünün aktivitesini en yüksek bulmuşlar ve aktivite test sonuçlarına göre %89 CO₂ ve %73 CH₄ dönüşümü elde etmişlerdir. Sonuç olarak mezogözenekli alümina destekli bi-metalik Ni-Co katalizörlerinin, düşük kok oluşumları ve vermiş oldukları kararlı H₂ ve CO seçicilik değerleri ile biyogazdan sentez gazı üretiminde gelecek vadeden katalizörler olduklarını belirtmişlerdir [36]. Başka bir çalışmada benzer şekilde SBA-15 destek malzemesini tercih edilmiş ve SBA-15 destekli kütlece %12 Ni içeren katalizörlerin yapısına Mo ilave ederek, metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki aktiviteleri 800 °C sıcaklıkta ve atmosferik basınç altında test edilmiştir. Islak emdirme metoduyla sentezlenen katalizörler XRD, azot adsorpsiyon-desorpsiyon, H₂-TPR, CO₂-TPR, TG ve TEM analizleriyle karakterize edilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin düşük aktivitelerine rağmen uzun süre kararlılıklarını koruduğu, ayrıca Mo/Ni oranının 0,5 olduğu katalizörün en yüksek aktiviteye, kararlılığa ve kok oluşumuna karşı dirençte sahip olduğu belirtilmiştir. Ni-Mo bimetalik katalizörlerinin yapısında daha küçük metal parçacıklarına, daha yüksek metal dağılımına, daha güçlü bazikliğe ve daha güçlü metal destek etkileşimine sahip olduğu belirtilmiştir. Ek olarak molibden metalinin karbon ile Mo₂C yapısını oluşturarak kok oluşumuna karşı direnç sağlamada etkin bir rol oynadığı gözlenmiştir [37].

Çalışmalarında MCM-41 destek malzemesini tercih eden Al-Fatesh ve diğerleri (2019), MCM-41 destekli kütlece %5 Ni içeren katalizörlere Sc yüklemesinin, metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile hidrojen üretimi üzerine etkilerini araştırmışlardır. Islak emdirme yöntemiyle sentezledikleri katalizörlerin karakterizasyonu için azot adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, TPR, TGA, SEM ve TEM analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Düşük miktarda Sc yüklemesinin (<0.75 kütlece %) H₂ verimi, CH₄ ve CO₂ dönüşümleri üzerinde olumlu bir etki gösterdiğini gözlerlerken, Sc ilavesinin Ni'nin destekle etkileşimini güçlendirdiğini ve aynı zamanda katalizörün yüzeyinde adsorbe edilen CO₂ miktarını etkileyen bazikliği arttırdığını gözlemişlerdir. Özellikle, Sc ilavesiyle karbon birikiminde

meydana gelen %17'lik azalmayla, mükemmel bir katalitik kararlılık elde etmişlerdir. Yapılan aktivite testleri sonucunda, optimum skandiyum miktarını kütlece %0,1 ile %0,5 arasında bulmuşlardır. Kütlece %0,1 skandiyum içeren katalizörlerini, farklı sıcaklıklarda, farklı gaz hızlarında ve farklı $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ oranlarında denemişlerdir. 800 °C'de elde ettikleri %89'luk H_2 dönüşümü ile bu sıcaklığın optimum sıcaklık olduğunu belirtmişlerdir [38]. Başka bir çalışmada mezogözenekli MCM-41 destekli Ni ve Ni-Rh içerikli metalik ve bimetalik katalizörler, metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test etmek amacıyla, tek kap ve emdirme yöntemlerini takiben hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonu için XRD, BET, TGA-DTA, EDS karakterizasyon teknikleri uygulanmıştır. Sentezlenen katalizörler içerisinde 0,19 Ni/Si oranına sahip olan katalizörün en iyi katalitik performansı gösterdiği belirtilmiştir. Tek kap yöntemiyle yapısına Rh eklenen katalizörün aktivitesinin ve kararlılığının arttığı fakat yaklaşık 11 saat süren aktivite testleri sonucunda yapısında kok oluşumunun meydana geldiği gözlenmiştir. Aktivite test sonuçları incelendiğinde, ters su gazı reaksiyonu sebebiyle elde edilen CO seçicilik değerlerinin H_2 seçicilik değerlerinden daha yüksek olduğu belirtilmiştir ve yapıya Rh eklenmesinin ters su gazı reaksiyonunun oluşumuna karşı azaltıcı bir etki yaptığı gözlenmiştir [2].

Önceki çalışmalardan farklı olarak Pizzolitto ve diğerleri (2019) çalışmalarında farklı destek malzemeleriyle destekledikleri, nikel bazlı katalizörlerin aktivitesini, kararlılığını incelemişler ve 500°C'de gerçekleştirdikleri metanın kuru reformlanması reaksiyonunda katalizör desteğinin reaksiyon üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Sentezledikleri seryum oksit, zirkonyum, alümina, silika ve titanyum oksitin morfolojik ve yapısal özelliklerini inceleyebilmek amacıyla azot adsorpsiyon-desorpsiyon, AAS, TPR, CO_2 -TPD, SEM karakterizasyon tekniklerini kullanmışlardır. Yaptıkları SEM analizi sonucunda gördükleri, titanyum oksit bazlı katalizörlerin yapısındaki nikel partiküllerinin düzensiz dağılımı ve titanyum oksidin sahip olduğu düşük yüzey alanı nedeniyle reaksiyon sırasında aktivite göstermediğini belirtmişlerdir. Silika bazlı katalizörlerin ise başlangıç aktivitesine rağmen, reaksiyon süresince yapıda oluşan karbon nanotüplerinin, katalizörün yapısını bozduğunu ve katalizörün deaktivasyonuna sebep olduğunu belirtmişlerdir. Zirkonyumun ise yapıdaki Ni'nin sinterleşmesi sonucunda deaktive olduğunu belirtmişlerdir. En iyi katalitik performansı alümina ve seryum oksit bazlı katalizörlerin verdiğini gözlemişlerdir ve bu katalizörler ile yapılan 70 saatlik aktivite testleri sonunda alümina destekli katalizörlerinin, düşük sıcaklıkta daha kararlı bir performans gösterdiklerini belirtmişlerdir [39].

Kullanılan destek malzemesinin sahip olduğu gözenekliliğin yanı sıra kullanılan malzemenin yüzey asiditesi; kok birikimini ve katalizör aktivitesini etkileyen en önemli faktörlerden birisidir [4, 40, 41]. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için sıklıkla tercih edilen Al_2O_3 destek malzemesi Lewis asit bölgelerine sahiptir ve yüksek aktivite göstermektedir.

Das ve diğerleri (2017) sentezledikleri katalizörlerin yüzey özelliklerini ayarlayarak, yüzey asiditesi-bazikliği ve katalizör deaktivasyonu arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Bu amaçla farklı asidik özelliklere sahip Ni/SiO_2 ve $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerini sentezleyerek metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test etmişlerdir. Katalizörleri reaksiyon öncesi ve sonrası BET, XRD, H_2 -TPR, XPS, CO_2 -TPD, NH_3 -TPD, O_2 -TPD, TG, O_2 -TPO, H_2 -TPH, SEM ve TEM dahil olmak üzere çeşitli tekniklerle analiz etmişlerdir. Yüksek asiditeye sahip olan katalizörlerin metan parçalanma reaksiyonuna daha yatkın olduğunu, yüksek bazikliğe sahip katalizörlerde ise Boudouard reaksiyonunun daha etkin olduğunu gözlemişlerdir. Ek olarak yüksek asidik veya bazik yüzeylere sahip olan katalizörlerin, katalizör deaktivasyonuna neden olan metal sinterleşmesine daha yatkın olduğunu belirtmişlerdir. Sentezledikleri katalizörler arasında en iyi performansı, sahip olduğu yüzey asidik ve bazik bölgelerin homojen dağılımına sahip olan katalizörlerin verdiğini belirtmişlerdir [40]. Başka bir çalışmada Lewis asiditesinin etkilerinin araştırılması amacıyla Ni içerikli alümina destekli katalizörler geliştirilmiş ve metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilmiştir. Gerçekleştirilen XRD, H_2 -TPR ve FTIR analizleriyle, sentezlenen katalizörlerin aktivitelerinin ve kararlılıklarının Lewis asit sitelerinin varlığıyla doğrudan ilişkili olduğu gözlenmiştir. Lewis asit bölgelerinin, metal ve destek arasındaki etkileşimi arttırdığı ve yapıda bulunan metalik Ni'nin stabilizasyonunu sağladığı belirtilmiştir. Ayrıca bu asit bölgelerinin, nikel metalinin elektron yoğunluğunu azaltarak katalizörler üzerinde karbon birikimine neden olan CH_4 parçalanması reaksiyonunu hızlandırdığı gözlenmiştir [41].

Masai ve diğerleri (1988) ise çalışmalarında metanın CO_2 ve H_2O ile reformlanma reaksiyonları için Pd, Pt ve Rh destekli katalizörler sentezlemişlerdir. Hazırladıkları $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Pd}/\text{MgO-SiO}_2$ katalizörlerinin metanın CO_2 ile reformlanmasında oldukça yüksek aktivite verdiklerini belirtmişlerdir. Gerçekleştirdikleri NH_3 ve pridin'in adsorpsiyonu deneyleriyle, kullanmış oldukları $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve MgO-SiO_2 destek malzemelerinin, oldukça fazla Lewis asiditesine sahip olduklarını gözlemişlerdir. Bu

destek malzemelerinde Pd metalinin daha yüksek bir dağılıma sahip olduğunu bununda sahip oldukları Lewis asit bölgeleri sayesinde gerçekleştiğini belirtmişlerdir [42].

Hem destek malzemesini sentezleyebilmek için hemde desteğin yapısına aktif metal yüklemesi yapabilmek için kullanılan sentez yönteminin, katalizörlerin fiziksel ve yapısal özelliklerini etkilediği literatür çalışmalarında bildirilmiştir. Bu amaçla yapılan bir çalışmada sentez yönteminin etkisini incelemek için Ni/Al₂O₃-CeO₂ katalizörünü düşük maliyetli metal nitrat öncülerini kullanarak, sıralı emdirme ve sol-jel yöntemleriyle sentezlenmiştir ve hazırlanan malzemeler XRD, FESEM, BET ve FTIR teknikleri ile karakterize edilmiştir. Ni/Al₂O₃ nanokatalizörlerinin yapısına, aktivitesine ve kararlılığına; seryum ilavesinin ve katalizör hazırlama yönteminin etkilerini araştırılmıştır. Gerçekleştirilen katalitik aktivite test çalışmaları sonucunda, Ni/Al₂O₃ katalizörlerinin yapısına CeO₂ eklenmesinin katalitik aktiviteyi ve kararlılığı arttırdığı gözlenmiştir ve bu durum FeSEM analizleri sonucunda gözlenen düzgün partikül dağılımına atfedilmiştir. Ek olarak emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlere kıyasla, sol-jel yöntemiyle hazırlanan katalizörlerde daha yüksek dağılımlı aktif faz ve bunun bir sonucu olarak daha yüksek aktivite elde edilmiştir [43]. Gene benzer bir biçimde metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılmak üzere Rad ve diğerleri (2016), Ni/Al₂O₃ katalizörlerini, sentez yönteminin etkisini inceleyebilmek amacıyla sol-jel ve emdirme yöntemlerini kullanarak sentezlemişlerdir ve buna ek olarak bu katalizörlerin yapısına Ce ve Mg ilavesinin, katalizörlerin katalitik özellikleri ve performansı üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Bu amaçla hazırladıkları Ni/Al₂O₃-CeO₂ ve Ni/Al₂O₃-MgO katalizörlerini; XRD, FESEM, PSD, EDX, BET, FTIR ve TG-DTG karakterizasyon yöntemlerini kullanarak karakterize etmişlerdir. XRD sonuçlarını incelediklerinde yapıya ilave ettikleri Ce ve Mg'nin, katalizörlerin yapısındaki NiO partüküllerinin dağılımı üzerinde olumlu bir etki yarattığını görmüşlerdir. FESEM görüntülerini incelediklerinde ise, özellikle CeO₂ varlığında sol-jel yöntemiyle hazırladıkları katalizörde, yapıda daha küçük ve daha homojen parçacıkların varlığına rastlamışlardır. TG-DTA analiziyle, katalizörleri kalsine ettikleri sıcaklıkların uygunluğunu kanıtlarken BET analizleriyle de katalizörlerin sahip olduğu yüksek yüzey alanlarını gözlemişlerdir. Sol-jel yöntemiyle sentezledikleri Ni/Al₂O₃-CeO₂ ve Ni/Al₂O₃-MgO nanokatalizörlerinin her ikisinde, 1440 dakika boyunca 850 °C'de üstün katalitik performans sergilediklerini gözlemişlerdir ve bunuda sol-jel yöntemiyle gerçekleşen destek-metal ilavesinin sinerjik etkisine bağlamışlardır. Bununla birlikte sol-jel yöntemiyle

sentezlenmiş Ni/Al₂O₃-CeO₂ katalizörünün, metanın kuru reformlanma reaksiyonu için en uygun seçim olduğunu belirtmişlerdir [44].

Metanın kuru reformlanma reaksiyonu kapsamında yapılan literatür araştırmalarının özeti Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için gerçekleştirilen bazı çalışmalar

Araştırma Grubu	Katalizörler	Sentez Yöntemi	Reaksiyon Koşulları	Sonuçlar
Fang ve diğerleri [20]	Ni/Mg-Al-O Ni-Ce/Mg-Al-O Ni-Nd/Mg-Al-O Ni/Al ₂ O ₃ Ni/MgAl ₂ O ₄	Islak emdirme yöntemi	T: 800 °C P: 1 atm	Ni-Ce/Mg-Al-O katalizörü, Ce’un nikel parçacıklarının daha iyi dağılımını sağlamasıyla ve yüzeydeki aktif O ₂ miktarını arttırmasıyla beraber, en iyi katalitik sonucu veren katalizör olmuştur.
Akbari ve diğerleri [21]	Ni-MgO-Al ₂ O ₃ CeO ₂ -Ni-MgO-Al ₂ O ₃	Birlikte çöktürme yöntemi, Emdirme yöntemi	T: 550-750 °C P: 1 atm	Kütlece %3 Ce içeren CeO ₂ -Ni-MgO-Al ₂ O ₃ katalizörü, CeO ₂ ’in sahip olduğu yüksek termal direnç sayesinde kok oluşumuna karşı en yüksek direnci gösteren katalizör olmuştur.
Debek ve diğerleri [22]	Ni/Al ₂ O ₃ Ni/CZ	Islak emdirme yöntemi	T: 550 °C P: 1 atm	Katalizörlerin yapısına CeO ₂ ilavesi, CO ₂ dönüşüm değerini arttırarak H ₂ /CO oranını 1’e yaklaştırmıştır, ayrıca katalizörün bazikliğini arttırarak kok oluşumuna karşı direnç oluşturmada temel bir rol üstlenmiştir.
Baek ve diğerleri [23]	Ni/ MgAl ₂ O ₄ Ni-Ce/ MgAl ₂ O ₄ Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃	Emdirme yöntemi	T: 700-850 °C P: 1 mPa	Ni-Ce/MgAl ₂ O ₄ katalizöründe, MgAl ₂ O ₄ desteğiyle Ni ve CeO ₂ ’nin güçlü etkileşimi sonucunda üstün bir katalitik aktivite gözlenmiştir.
Daza ve diğerleri [24]	Ni/Mg-Al Ce-Ni/Mg-Al	Birlikte çöktürme yöntemi	T: 700 °C P: 1 atm	Ce ilave edilmiş Ni/Mg-Al katalizörü, 100 saatlik aktivite testinde dahi oldukça kararlı bir sonuç vermiştir.

Çizelge 2.1. (devam) Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için gerçekleştirilen bazı çalışmalar

Araştırma Grubu	Katalizörler	Sentez Yöntemi	Reaksiyon Koşulları	Sonuçlar
Movasati ve diğerleri [25]	Ni/Ce-ZnAl ₂ O ₄	Birlikte çöktürme yöntemi	T: 750 °C P: 1 atm	Ce'un katalitik aktivitede, ürün veriminde ve kararlılıkta önemli etkileri olduğu görülmüş ve kütlece %5 Ce içeren ZnAl ₂ O ₄ destekli katalizörde optimal katalitik aktivite ve kararlılık elde edilmiştir.
Laosiripojana ve diğerleri [26]	Ni/Al ₂ O ₃ Ce-Ni/Al ₂ O ₃	Emdirme yöntemi	T: 900 °C P: 1 atm	Seryumun sahip olduğu mükemmel redoks özellikleriyle beraber, kütlece %8 CeO ₂ içeren Ni/Al ₂ O ₃ katalizörü en iyi katalitik aktiviteyi vermiştir.
Seog Roh ve diğerleri [27]	Ni-CeO ₂ Ni-ZrO ₂ Ni-Ce-ZrO ₂	Birlikte çöktürme yöntemi	T: 800 °C P: 1 atm	Ni-Ce-ZrO ₂ katalizörü yaklaşık %97 CH ₄ dönüşümüyle beraber en yüksek katalitik aktiviteyi sağlayan katalizör olmuştur.
Taufiq-Yap ve diğerleri [28]	Ni/SiO ₂ Ni/CeO ₂ Ni/CS	Islak emdirme yöntemi	T: 800 °C P: 1 atm	Kütlece %9 CeO ₂ içeren Ni/CS katalizörü yüksek katalitik performansı ve düşük karbon birikimiyle en iyi katalizör olmuştur.
Oscashoque ve diğerleri [29]	Ni/Al Ni/Ce(x)Al Rh-Ni/Ce(x)Al	Emdirme yöntemi	T: 650 °C P: 1 atm	Elde edilen yüksek aktivite Rh metalinin yüzeyde daha iyi dağılımını sağlayan, Rh-Ce metallerinin arasındaki etkileşime bu bu metallerin redoks özelliklerine atfedilmiştir.
Ozkara ve diğerleri [30]	Pt/ZrO ₂ Ce-Pt/ZrO ₂	Emdirme yöntemi	T: 773-973 K P: 1 atm	Kütlece %1 Ce içeren Pt/ZrO ₂ katalizöründe en yüksek aktivite ve kararlılık elde edilmiştir.
Ozkara ve diğerleri [31]	Co- X/ZrO ₂ (X=La, Ce, Mn, Mg, K)	Emdirme yöntemi	T: 923 K P: 1 atm	Ce katkılı Co/ZrO ₂ katalizörü, hazırlanan tüm katalizörler içerisinde %48,9 CH ₄ dönüşümü ve %61,1 CO ₂ dönüşüm değerleriyle en yüksek aktiviteyi ve kararlılığı vermiştir.

Çizelge 2.1. (devam) Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için gerçekleştirilen bazı çalışmalar

Araştırma Grubu	Katalizörler	Sentez Yöntemi	Reaksiyon Koşulları	Sonuçlar
Darujati ve diğerleri [32]	Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ Mo ₂ C/MgO Mo ₂ C/ZrO ₂ Ce- Mo ₂ C/Al ₂ O ₃	Islak emdirmeye yöntemi	T: 900 °C P: 1 bar	Ce metalinin mükemmel redoks özellikleriyle beraber kütlece %3 Ce içeren Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ katalizörü en kararlı katalizör olmuştur.
Kambolis ve diğerleri [33]	Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	Birlikte çöktürme yöntemi	T: 973 K P: 1 atm	Yapıya zirkonyum eklenmesi, katalizörlerin yapısal özelliklerini geliştirerek aktiviteyi ve kararlılığı arttırmıştır.
Chein ve diğerleri [34]	Ni/Al ₂ O ₃ Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	Islak emdirmeye yöntemi	T: 600-800 °C P: 1 atm	CeO ₂ ile modifiye edilmiş Ni/Al ₂ O ₃ katalizörünün, reaksiyona O ₂ ilavesiyle, en düşük kok oluşumuna sahip katalizör olmuştur.
Erdogan ve diğerleri [36]	5Ni@SBA-15 5Co@SBA-15 2.5Ni-2.5Co-SBA-15 4Ni-1Co-SBA-15	Islak emdirmeye yöntemi	T: 750 °C P: 1 atm	4Ni-1Co-SBA15 katalizörü, %89 CO ₂ ve %73 CH ₄ dönüşümleriyle ve sahip olduğu düşük kok oluşumuyla en iyi katalizör olmuştur.
Haung ve diğerleri [37]	Ni-Mo/SBA-15	Islak birlikte emdirmeye yöntemi	T: 800 °C P: 1 atm	Mo/Ni oranının 0,5 olduğu SBA-15 destekli katalizör en yüksek aktiviteye, kararlılığa ve kok oluşumuna karşı dirence sahip olmuştur.
Al-Fatesh ve diğerleri [38]	Ni+Sc/MCM-41	Birlikte emdirmeye yöntemi	T: 800 °C P: 1 atm	Sc ilavesi, Ni metalinin destekle etkileşimini arttırmıştır. Kütlece %0,1 Sc içeren katalizör 800 °C'de %98'lik H ₂ dönüşümüyle en iyi katalizör olmuştur.
Arbağ ve diğerleri [2]	Ni-MCM41 Rh@Ni-MCM-41 Rh-Ni-MCM-41	Tek kap hidrotermal sentez yöntemi, Emdirme yöntemi	T: 800 °C P: 1 atm	Ni/S oranının kok oluşumu için oldukça önemli olduğu belirtilmiştir. Ni/Si oranının 0,19 olduğu katalizör, en iyi katalitik performansı sergilemiştir.
Pizzolitto ve diğerleri [39]	NiCe NiZr NiAl NiSi NiTi	Çöktürme yöntemi, Islak emdirmeye yöntemi	T: 500 °C P: 1 atm	En iyi katalitik performansı alümina ve CeO ₂ bazlı katalizörler vermiştir. Düşük sıcaklıkta 70 saatlik aktivite testleri sonucunda alümina destekli malzemeler daha kararlı bir performans sergilemiştir.

Çizelge 2.1. (devam) Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için gerçekleştirilen bazı çalışmalar

Araştırma Grubu	Katalizörler	Sentez Yöntemi	Reaksiyon Koşulları	Sonuçlar
Das ve diğerleri [40]	OsAl OsSi OsNiAl OsNiSi TsNiAl TsNiSi	Solvothermal yöntem, Sıralı emdirme yöntemi	T: 773-1073 K P: 1 atm	Katalizörlerin sahip olduğu asidik ve bazik özellikler, katalitik aktiviteyle yakından ilişkilidir. Sentezlenen katalizörler arasından en iyi performansı, sahip olduğu yüzey asidik ve bazik bölgelerin homojen dağılımına sahip olan katalizörleri vermiştir.
Ni ve diğerleri [41]	Ni/KF-Al ₂ O ₃ Ni/K ₂ O-Al ₂ O ₃ Ni/HF-Al ₂ O ₃	Emdirme yöntemi	T: 700 °C P: 1 atm	Katalizörlerin aktivitelerinin ve kararlılıklarının Lewis asit bölgelerinin varlığıyla doğrudan ilişkili olduğu ve bu bölgelerin metal ve destek arasındaki etkileşimi arttırarak yapıda bulunan metalik Ni'nin stabilizasyonunu sağladığı görülmüştür.
Masai ve diğerleri [42]	Pd/ γ -Al ₂ O ₃ Pt/ γ -Al ₂ O ₃ Rh/ γ -Al ₂ O ₃	Emdirme yöntemi	T: 773 K P: 1 atm	γ -Al ₂ O ₃ ve MgO-SiO ₂ destek malzemelerinin, oldukça fazla Lewis asiditesine sahip olduğu görülmüş ve bu malzemelerdeki Pd metalinin daha yüksek bir dağılıma sahip olması Lewis asit sitelerine atfedilmiştir.
Aghamoham madi ve diğerleri [43]	Ni/Al ₂ O ₃ Ni/Al ₂ O ₃ -CeO ₂	Sol-jel yöntemi, Emdirme yöntemi	T: 850 °C P: 1 atm	Emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerde, sol-jel yöntemiyle hazırlananlara kıyasla katalizörlerde daha yüksek dağılımlı aktif faz ve daha yüksek aktivite elde edilmiştir.
Rad ve diğerleri [44]	Ni/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ Ni/Al ₂ O ₃ -MgO	Sol-jel yöntemi, Emdirme yöntemi	T: 850 °C P: 1 atm	Sol-jel yöntemiyle sentezlenen Ni/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ ve Ni/Al ₂ O ₃ -MgO nanokatalizörleri üstün katalitik aktivite sergilemiştir.

Tez çalışması kapsamında yapılan literatür araştırmaları sonucunda, metanın kuru reformlanma reaksiyonu için VIII B grubu metallerinin (Fe, Co, Ni, Pt, Ru, Rh ve Pd) yüksek aktivite verdiği ve bu metaller arasından Ni metalinin sağladığı yüksek aktivite ve ekonomik verimliliği nedeniyle en çok tercih edilen metal konumunda olduğu görülmüştür. Bu duruma karşın, Ni bazlı katalizörlerin karbon oluşumuna karşı doğal bir yatkınlığı olduğu yapılan çalışmalarda net bir biçimde görülmektedir. Bu yüzden Ni bazlı katalizörlerde, muhtemel karbon oluşumunu engelleyerek daha aktif ve kararlı malzemeler elde etmek amacıyla, promoter olarak adlandırılan yükseltgeyici metallerin (Ce, La, Ca ve Mg) destek metali olarak kullanıldığı çalışmalara sıklıkla rastlanmaktadır. Nikel bazlı katalizörlerin yapısına seryum ilavesiyle; metal-destek etkileşiminin arttığı, metal partiküllerinin katalizör yüzeyindeki dağılımlarının önemli derecede iyileştiği ve katalizörlerin bazikliğinin artarak kok oluşumuna karşı direnç sağlamada önemli etkiler sağlandığı literatür çalışmalarında görülmektedir. Bu durumdan, seryum metalinin sahip olduğu kafes oksijen yapısı ve mükemmel redoks özellikleri etkili olmaktadır.

Tüm bunlara ek olarak, tercih edilen destek malzemesinin katalitik aktivite için oldukça önemli bir rol oynadığı görülmüştür. Reaksiyon esnasında, katalitik deaktivasyonun ana sebebi olan kok oluşumu nedeniyle mikrogözenekli malzemelerin, gözeneklerin tıkanmasına bağlı olarak hızlı bir biçimde deaktive olduğu; mezogözenekli malzemelerin ise bu durumdan çok daha az etkilendiği bildirilmiştir. Ayrıca mikrogözenekli ve yüksek asiditeye sahip olan gözenekli malzemelerin kok oluşumuna sebebiyet verdiği de yapılan çalışmalarda görülmektedir. Yapılan literatür araştırmaları, mezogözenekli malzemelerin reformlanma reaksiyonlarında, katalizör aktivitesi üzerinde olumlu etkiler yarattığını göstermiştir. Tüm bu incelemeler göz önüne alındığında, mezogözenekli alümina destekli Ni ve Ni-Ce içerikli katalizörler sentezlenerek, bu katalizörlerin aktiviteleri metanın kuru reformlanma reaksiyonunda incelenmiştir. Literatür bilgileri katalizör sentez yönteminin, elde edilen malzemelerin fiziksel ve morfolojik özellikleri üzerinde etkin rol oynadığını göstermektedir. Çalışmamızda geleneksel sol-jel yönteminden farklı olarak yeni bir sol-jel yöntemi kullanılarak alümina destek malzemesi sentezlenmiştir. Modifiye sol-jel yöntemi adını verilen bu sentez yöntemiyle elde edilen alümina destek malzemesinin, metanın kuru reformlanma reaksiyonunda daha önce kullanılmamış olması çalışmamızın yenilikçi yanıdır. Ni ve Ce metalleri ise; emdirme ve tek kap yöntemleriyle alümina destek malzemesinin yapısına katılmıştır.

2.2. Alümina Destek Malzemesi ile Literatürde Yapılan Çalışmalar

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)'a göre gözenekli malzemeler, sahip oldukları gözenek çap boyutlarına göre 3 sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar sırasıyla mikrogözenekli malzemeler (gözenek çapı < 2 nm), mezogözenekli malzemeler (2 nm < gözenek çapı < 50 nm) ve makrogözenekli malzemelerdir (gözenek çapı > 50 nm). İstenilen gözenek çap dağılımına sahip olan mezogözenekli malzemeler; sahip oldukları yüksek yüzey alanları, özel gözenek boyutları yüksek termal kararlılıkları ve düşük difüzyon dirençleri sayesinde günümüzde pek çok proses için ilgi çekici bir konuma gelmiştir [8].

1992 yılında mezogözenekli silika malzemesinin literatürde bildirilmesinden bu yana, mezogözenekli malzemelerin katalizör ve diğer alanlardaki potansiyel uygulamaları nedeniyle, bu araştırma alanına olan ilgi dünya genelinde artış göstermiştir. Silika ile karşılaştırıldığında alümina destek malzemesinin; petrol arıtımı, otomobil emisyon kontrolü gibi pek çok alanda katalizör ve katalizör destek malzemesi olarak kullanılabilmesi bu malzemeyi oldukça popüler bir hale getirmiştir. Günümüzde pek çok proseste sıklıkla tercih edilen mezogözenekli alümina malzemelerinin temel avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Senteze bağlı olarak 700 m²/g'a kadar ulaşabilen yüksek yüzey alanlarına sahiptirler.
- Gözenek çap boyutları 2 nm ila 10 nm arasındadır.
- Seçilmiş olan sentez prosedürüne göre, yapısal özelliklerini değiştirebilme imkanı vardır [45].

Bilinen çeşitli alümina formları arasından, otomatik ve petrol endüstrilerinde katalizör ve katalizör desteği olarak sıklıkla tercih edilen, γ -alumina (γ -Al₂O₃); sahip olduğu yüksek yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek çap dağılımı, dokusal özellikleri, faz bileşimi, mükemmel termal ve mekanik kararlılığı ve asidik/bazik özellikleri sayesinde ön plana çıkmaktadır.

γ -Al₂O₃'ün dokusal özelliklerinin, morfolojisinin ve mikro yapısının kontrol edilebilmesi, bu malzemenin katalizörler içerisindeki etkinliğini arttırabilmek amacıyla önemli faydalar sağlamaktadır [8]. Tüm bu özellikler göz önüne alındığında bu çalışmada, mezogözenekli alümina malzemesinin katalizör desteği olarak kullanılması planlanmıştır.

İstenilen gözenek yapısına ve yüksek ısı kararlılığına sahip mezogözenekli alümina sentezlemek amacıyla Yuan ve diğerleri (2008) çalışmalar yapmışlardır. Sentez yöntemi olarak etanol çözücüsü içerisinde noniyonik blok kopolimerlerin şablon olarak kullanıldığı bir sol-jel yöntemini tercih etmişlerdir. Ayarlanabilir gözenek boyutlarına sahip mezogözenekli malzemeler hazırlamak için farklı alüminyum kaynakları, şablon olarak farklı kopolimerler kullanmışlardır. 400 °C’de kalsine ettikleri alümina destek malzemelerinin yüksek yüzey alanlarına (yaklaşık 400 m²/g) ve gözenek hacimlerine (yaklaşık 0,70 cm³/g) sahip olduklarını belirtmişlerdir [46]. Başka bir çalışmada, önceki çalışmalarına benzer biçimde, mezogözenekli alümina malzemesini sol-jel yöntemini kullanarak sentezlemişlerdir. Mezogözenekli yapıya sahip γ -Al₂O₃ monolitlerini, ilk önce nitrik asit varlığında alüminyum izopropoksit ve bir triblok kopolimerinin kendi kendine birleşmesiyle sentezlenen, alümina tozlarını kullanarak hazırlamışlardır. Elde ettikleri alümina destek malzemesinin yüzey alanını 307 m²/g, gözenek hacmini ise 0,75 cm³/g olarak bulmuşlardır. Yüksek sıcaklıklarda yaptıkları kalsinasyon işlemlerinden sonra, elde edilen alümina malzemelerinin spesifik yüzey alanlarında ve gözenek hacminde bir azalış görmüşlerdir fakat elde edilen numunelerin, orijinal toz numuneye çok benzeyen mezogözenekli yapısını koruduğunu belirtmişlerdir [47].

Mezogözenekli alümina malzemesinin yapısına metal ilave ederek katalitik aktivite kazandırmayı amaçlayan pek çok çalışmada literatürde mevcuttur. Bu amaçla Arbag (2018)’de gerçekleştirdiği çalışmada hidrotermal yöntemle sentezlediği mezogözenekli alümina malzemesini katalizör desteği olarak kullanmıştır. Hazırlanan alümina malzemesini, 1 °C/dakika sıcaklık artışıyla oda sıcaklığında 800 °C’e kadar ısıtmış ve 800 °C’de kuru hava akışı altında 6 saat süreyle kalsine etmiştir. Elde ettiği mezogözenekli alümina malzemesinin yüzey alanını 207 m²/g, gözenek hacmini ise 0,56 cm³/g olarak bulmuştur. Çalışmasının ilerleyen aşamalarında, elde ettiği mezogözenekli alümina destekli Ni içeren katalizörlere, Mg emdirilmesinin metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki etkilerini araştırmıştır. Karakterizasyon ve aktivite testleri sonucunda, yapıya Mg eklenmesinin, fizikokimyasal özellikler ve aktivitenin yanı sıra reaksiyon süresince kok birimi üzerinde de önemli etkileri olduğunu belirtmiştir [4]. Başka bir çalışmada Arbag ve diğerleri (2015) mezogözenekli alümina malzemesini sentezlemek için sol-jel yöntemini kullanmışlardır. Daha sonra Ni ve W metallerini alümina malzemesinin yapısına, tek kap yöntemiyle dahil etmişlerdir ve bu prosedürle hazırladıkları katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonda aktivite test çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. XRD analiz sonuçlarına baktıkları zaman γ -Al₂O₃

yapısına ait karakteristik pikleri (2θ :37,6°, 39,5°, 45,8°, 60,8° ve 66,8°) görmüşlerdir. Sentezlenen alümina destekli Ni ve Ni-W içerekl katalizörlerin yüzey alanlarının 178-192 m²/g aralığında olduğunu belirtmişlerdir. Son olarak gerçekleştirdikleri aktivite testleri sonucunda, yapıya W ilavesinin, katalizörlerin genel performansını önemli ölçüde arttırdığını ve katalizörleri stabilize ettiğini kanıtlamışlardır [10]. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktivite karşılaştırması yapmak amacıyla ise sol-jel ve hidrotermal yöntemle sentezledikleri alümina destekli Ni içerikli katalizörler hazırlamışlardır. Hidrotermal yöntemle sentezledikleri mezogözenekli alüminanın yüzey alanını 215,6 m²/g bulurken, sol-jel yöntemiyle elde ettikleri alüminanın yüzey alanını 191,5 m²/g olarak bulmuşlardır. Sonuçlarla, mezogözenekli alümina destek malzemesinin sentez prosedürünün, kütlece %16 Ni içeren katalizörlerin aktivite ve kok direnci üzerindeki etkisini görmüşlerdir. Sentezledikleri katalizörler arasından, sol jel yöntemiyle sentezlenen MA (5Ni@SGA), metanın kuru reformlanmasında en yüksek aktiviteyi verdiğini fakat bu katalizörde yüksek miktarda kok oluştuğunu belirtmişlerdir. Ni'nin, hidrotermal yöntemle hazırlanan mezogözenekli alüminanın yapısına emdirilmesi ile hazırlanan katalizörün (Ni@MA) etkinliğinin, Ni@SGA'nın aktivitesinden bir miktar daha düşük olduğunu ancak, bu katalizörle 600 °C'de gerçekleşen 4 saatlik reaksiyon periyodu boyunca neredeyse hiç kok oluşmadığını gözlemişlerdir ve bu katalizörün katalitik performansının da oldukça kararlı olduğunu belirtmişlerdir. Kütlece %9 W'ni Ni@SGA'ya emdirmişler ve katalizörün kok direncinin önemli ölçüde iyileştiğini belirtmişlerdir. Ancak Ni@SGA'nın Mg ile modifikasyonunun etkili olmadığını gözlemişlerdir. Hidrotermal yolla sentezlenen MA'ya Ni'nin emdirilmesi ve SGA bazlı katalizörün W ile modifiye edilmesiyle elde edilen katalizörlerle ulaşılan sonuçlarda, W'nin kok minimizasyonu üzerindeki olumlu etkisini kanıtlar nitelikte neredeyse hiç kok oluşumuna rastlamamışlardır [7].

Literatürde mezogözenekli alümina ile yapılmış olan bazı çalışmalar Çizelge 2.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.2. Mezogözenekli alümina malzemesi kullanılarak literatürde gerçekleştirilen bazı çalışmalar

Araştırma Grubu	Katalizörler	Sentez Yöntemi	Sonuçlar
Yuan ve diğerleri [46]	Al_2O_3	Sol-jel yöntemi	- Mezogözenekli alümina - Yüksek yüzey alanı: ($\sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$) - Yüksek gözenek hacmi: ($\sim 0,70 \text{ cm}^3/\text{g}$)
Yuan ve diğerleri [47]	Al_2O_3	Sol-jel yöntemi	- Mezogözenekli alümina - Yüzey alanı: $307 \text{ m}^2/\text{g}$ - Gözenek hacmi: $0,75 \text{ cm}^3/\text{g}$
Arbag [4]	MA Ni@MA Mg@Ni@MA Ni@Mg@MA Mg-Ni@MA	Hidrotermal yöntem, Emdirme yöntemi, Sıralı emdirme yöntemi	- Mezogözenekli alümina - Yüzey alanı: $207 \text{ m}^2/\text{g}$ - Gözenek hacmi: $0,56 \text{ cm}^3/\text{g}$
Arbag ve diğerleri [10]	5Ni-SGA 5Ni-10W-SGA 5Ni-15W-SGA	Sol-jel yöntemi, Tek kap yöntemi	- Mezogözenekli Alümina - Katalizörlerin yüzey alanı aralığı: $178-192 \text{ m}^2/\text{g}$
Arbag ve diğerleri [7]	SGA Ni@SGA Mg@Ni@SGA W@Ni@SGA MA Ni@MA Ni-MA	Hidrotermal yöntem, Sol-jel yöntemi, Tek kap yöntemi, Sıralı emdirme yöntemi	- Mezogözenekli alümina - Hidrotermal alümina yüzey alanı: $215,6 \text{ m}^2/\text{g}$ - Sol-jel alümina yüzey alanı: $191,5 \text{ m}^2/\text{g}$ - En yüksek aktivite: Ni@SGA

3. DENEYSEL METOD

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında, metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile sentez gazı üretebilmek için; mezogözenekli alümina destekli Ni ve/veya Ce içerikli katalizörler hazırlanmış, ardından bu katalizörlerin katalitik aktivite test çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Mezogözenekli alümina malzemesi modifiye sol-jel (MSGa) adı verilen, klasik sol-jel yönteminden farklı bir sentez yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu sentez yöntemiyle hazırlanan alümina destek malzemesinin, metanın kuru reformlanma reaksiyonunda daha önce denenmemiş olması, çalışmanın yenilikçi yanlarından birisidir. Nikel metali (küttelece %5), emdirme ve tek kap yöntemleriyle mezogözenekli alümina malzemesinin yapısına ilave edilmiştir. Ayrıca karşılaştırma yapmak amacıyla ticari alümina ve CeO₂ destekli küttelece %5 nikel içeren katalizörler de emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Daha sonra Ni miktarı sabit tutularak (küttelece %5), farklı miktarlarda Ce (%15-25-35) tek kap yöntemiyle mezogözenekli alümina malzemesinin yapısına ilave edilmiş ve bu katalizörlerin katalitik aktivite test çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla; N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, SEM, TPR, TGA, FTIR ve pridin adsorplanmış numunelerin FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında gerçekleştirilen deneysel yöntem, ayrıntılarıyla alt başlıklar halinde verilmiştir.

3.1. Mezogözenekli Alümina Malzemesinin Sentezi

Çalışma kapsamında mezogözenekli yapıya sahip alümina malzemesinin sentezi için, yeni bir sol-jel yöntemi tercih edilmiştir. Modifiye sol-jel yöntemi (MSGa) adı verilen bu yeni sentez yönteminin klasik sol-jel yönteminden farkı, sentez prosedürünün inert bir gaz olan azot ortamında (glove box) gerçekleşmesidir. Sentez yöntemi, oda sıcaklığında gerçekleşmekte olup sentez süresince ek bir ısı kaynağına ihtiyaç duyulmamaktadır. Bu sentez yöntemi temel olarak; karıştırma, yaşlandırma ve jelleştirme aşamalarından oluşmaktadır. Kullanılan kimyasal maddeler ve de sentez yöntemi tüm detaylarıyla aşağıda verilmiştir.

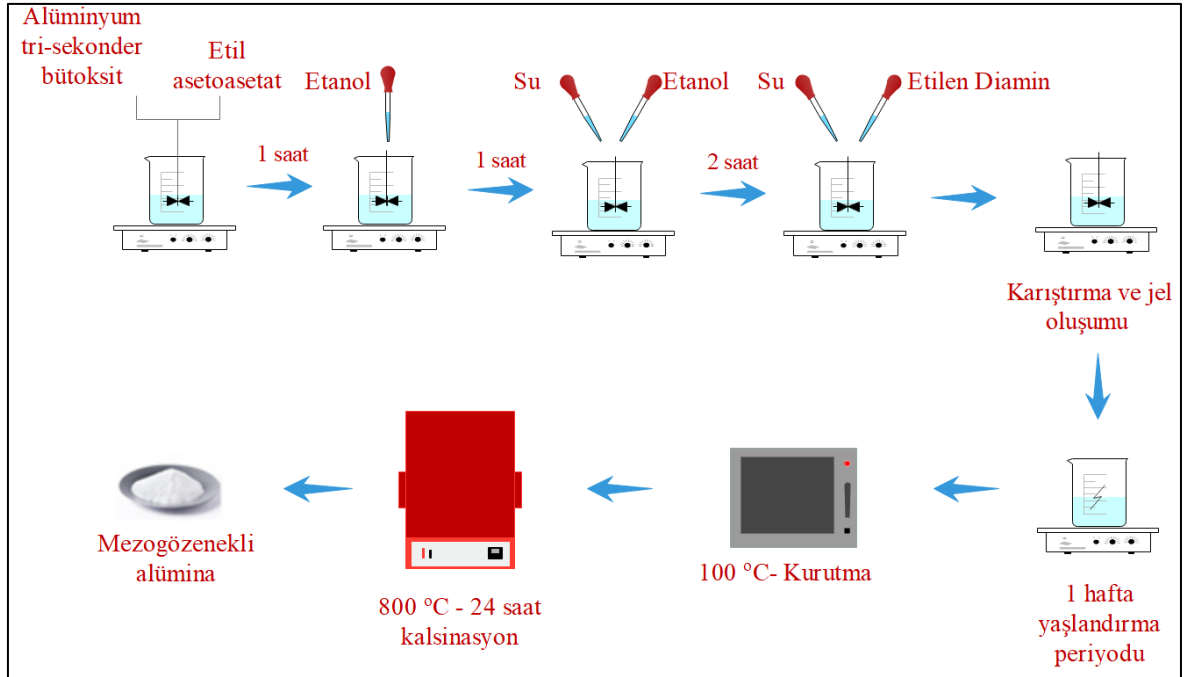
Kullanılan kimyasallar

- Ön başlatıcı: Alüminyum tri-sekonder bütoksit, $C_{12}H_{27}AlO_3$ / (%97), Merck
- Çözücü: Etil asetoasetat, $C_8H_{10}O_3$ / (%98), Merck
- Çözücü: Etanol, C_2H_5OH / (%99), Merck
- Jelleştirme ajanı: Etilen Diamin, $C_2H_8N_2$ / (%99), Merck
- Çözücü: Deiyonize su

Sol-jel sentez basamakları

- Alüminyum tri-sekonder bütoksit bir beher içerisinde belli bir miktar etil asetoasetatla, oda sıcaklığında 1 saat boyunca karıştırılır.
- 1 saatin ardından, çözeltiye belli bir miktarda etanol ilave edilerek, 1 saat boyunca karıştırma işlemine devam edilir.
- Aynı bir beherde hazırlanan etanol ve su karışımı, başlangıç çözeltisini ihtiva eden behere ilave edilir ve karıştırma işlemine 2 saat boyunca devam edilir.
- 2 saat sonrasında, çözeltiye etilendiamin-su karışımı eklenir ve yaklaşık yarım saat içerisinde jel oluşumu gözlenir. Etilendiamin jelleştirme ajanı olarak kullanılmaktadır.
- Jel oluşumunun ardından çözelti bir hafta boyunca yaşlandırma periyoduna tabi tutulur. Bir haftalık bu periyodun ardından çözelti (sol) ve jel (gel) kısmı, beherin içerisinde net bir biçimde gözlenir.
- Çözelti kısmını yapıdan uzaklaştırabilmek için, 100 °C’de 20 saat süreyle kurutma işlemi gerçekleştirilir.
- Kurutma işleminin ardından elde edilen malzeme, 10 °C/dakika sıcaklık artış hızına sahip olan kül fırında 800 °C’de ve 24 saat boyunca kalsinasyon işlemine tabi tutulur.

Mezogözenekli alümina malzemesinin modifiye sol-jel yöntemiyle gerçekleştirilen sentez yönteminin şematik gösterimi Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Mezogözenekli alümina malzemesinin modifiye sol-jel yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi

3.2. Emdirme Yöntemi

Hazırlanan modifiye sol-jel alümina desteğinin üzerine nikel (kütlece %5) emdirilerek hazırlanan katalizör, 5Ni@MSGGA şeklinde adlandırılmıştır. Ayrıca emdirme yöntemiyle sentezlenen, ticari alümina destekli kütlece %5 nikel içeren katalizör 5Ni@TAL şeklinde adlandırılırken, CeO₂ destekli katalizör ise 5Ni@CeO₂ şeklinde adlandırılmıştır. Metal kaynağının deiyonize su tarafından çözülüp, destek malzemesinin yapısına ilave edilmesi şeklinde gerçekleşen emdirme yönteminde kullanılan kimyasal maddeler ve ardından sentez prosedürü tüm detaylarıyla aşağıda verilmiştir.

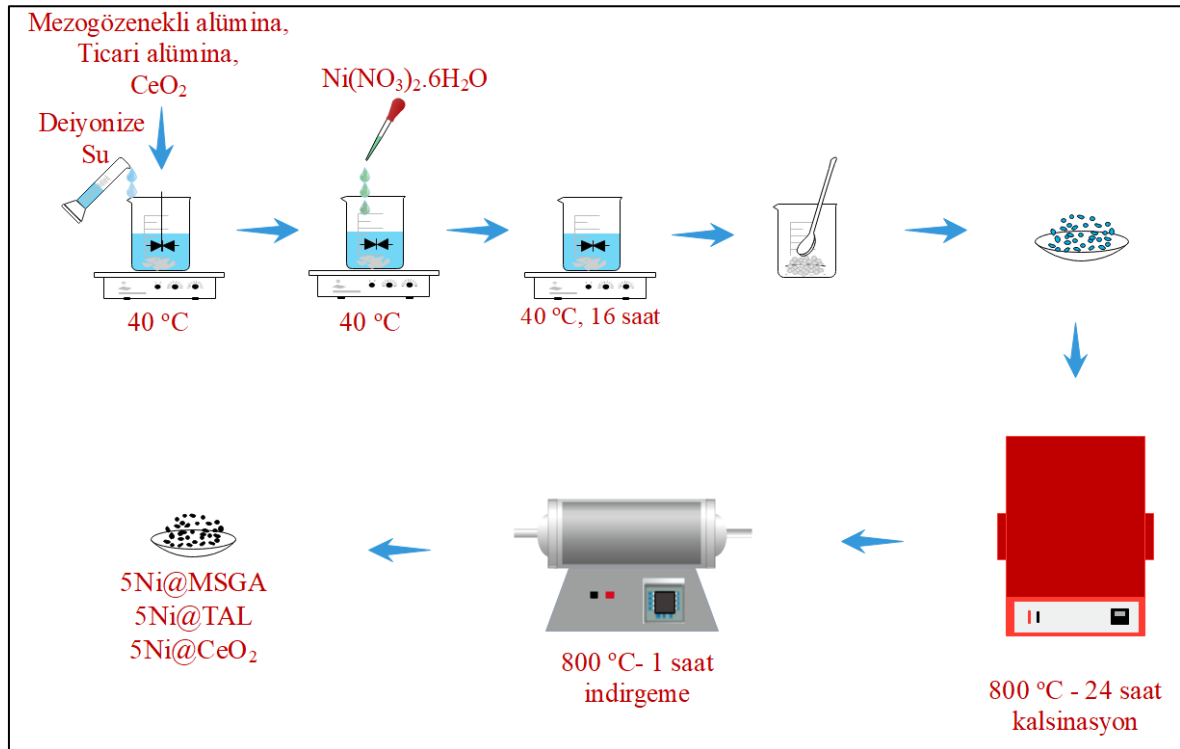
Kullanılan kimyasallar

- Modifiye sol-jel yöntemiyle hazırlanan alümina
- Ticari alümina malzemesi, Aluminiumoxid, Merck
- CeO₂, Cerium (IV) oxide, Merck
- Çözücü: Deiyonize su
- Nikel kaynağı: Nikel nitrat hekza hidrat, Ni(NO₃)₂.6H₂O / (%98,5), Merck

Emdirme yöntemi sentez basamakları

- Kullanılacak destek malzemesinden (saf alümina, ticari alumina, CeO_2) bir miktar alınarak üzerine deiyonize su ilave edilir ve 40 °C sıcaklığa ayarlanarak karıştırma işlemi başlatılır.
- Metal kaynağı deiyonize suda çözülür ve 40 °C’de karıştırma devam ederken, metal kaynağını içeren çözelti, destek malzemesini içeren karışıma damla damla eklenir.
- Elde edilen karışım, 24 saat boyunca 40 °C’de karıştırmaya bırakılır ve suyun buharlaşarak karışımdan uzaklaşması sağlanır.
- Su tamamen uzaklaştıktan sonra geride kalan katı numune, kazınarak beherden alınır.
- Elde edilen katı numune 10 °C/dakika sıcaklık artış hızına ayarlanan kül fırında, 800 °C sıcaklığa getirilerek bu sıcaklıkta 24 saatlik bir süre boyunca kalsine edilir.

Emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin (5Ni@MSGa, 5Ni@TAL, 5Ni@CeO₂) sentez prosedürünün şematik gösterimi Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin sentez prosedürünün şematik gösterimi

3.3. Tek Kap Yöntemi (Doğrudan Sentez Yöntemi)

Tek kap yöntemi olarak adlandırılan bu yöntemde, yapıya katılması istenen metal kaynağı uygun bir çözücünde çözülerek alümina malzemesinin sentezi esnasında, su-etilendiamin karışımının eklendiği basamakta katalizörün yapısına eklenir. Modifiye sol-jel yöntemiyle hazırlanmış mezogözenekli alümina destekli Ni ve Ce içerikli katalizörler bu yöntem kullanılarak hazırlanmıştır. Bu yöntemle Ni ve Ni-Ce içerikli katalizörlerin hazırlanması için gerekli olan kimyasal maddeler ve sentez prosedürü aşağıda verilmiştir.

Kullanılan kimyasallar

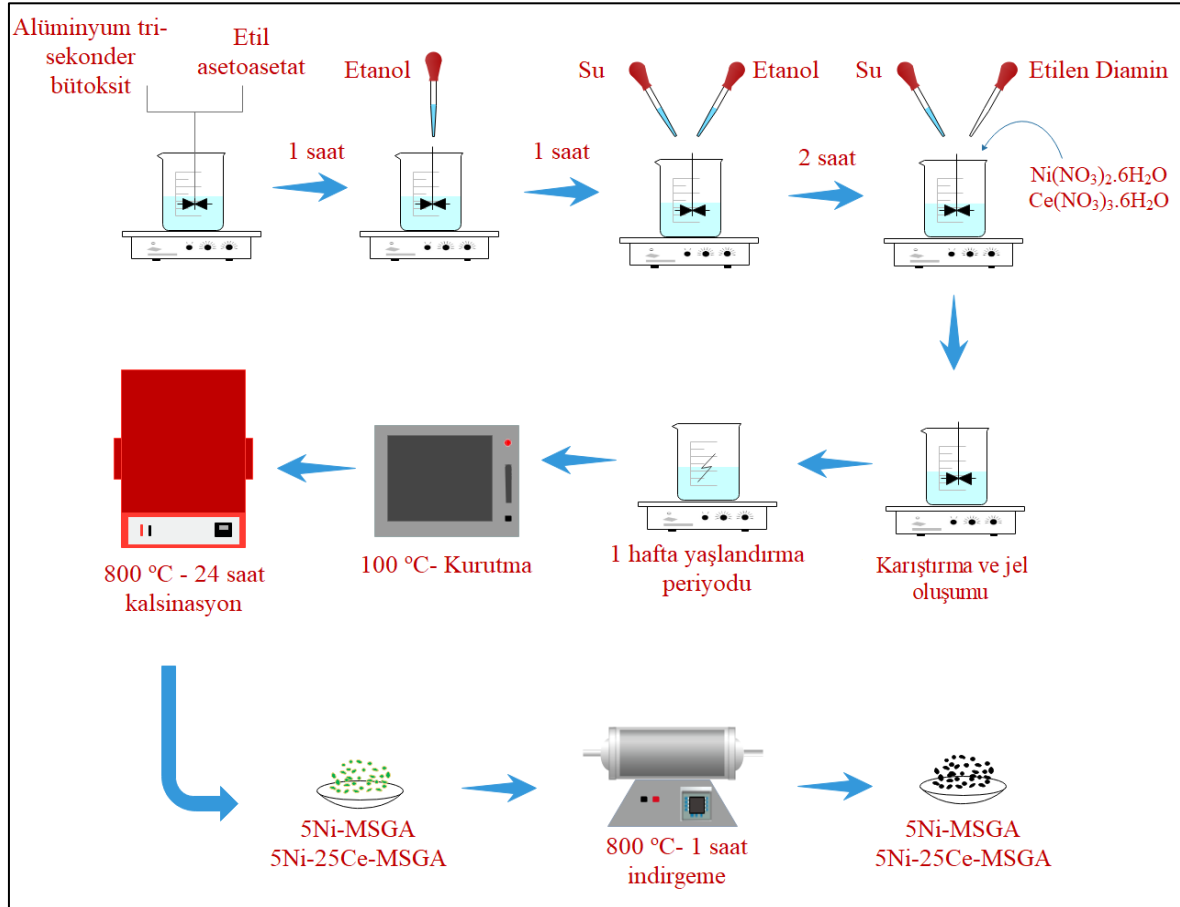
- Ön başlatıcı: Alüminyum tri-sekonder bütoksit, $C_{12}H_{27}AlO_3$ / (%97), Merck
- Çözücü: Etil asetoasetat, $C_8H_{10}O_3$ / (%98), Merck
- Çözücü: $C_8H_{10}O_3$ / (%98), Merck
- Jelleştirme ajanı: Etilen Diamin, $C_2H_8N_2$ / (%99), Merck
- Çözücü: Deiyonize su
- Nikel kaynağı: Nikel nitrat hekza hidrat, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ / (%98,5), Merck
- Seryum kaynağı: Cerium (III) Nitrat hexahidrat, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ / (%98,5), Merck

Tek kap yöntemi sentez basamakları

- Alüminyum tri-sekonder bütoksit bir beher içerisinde belli bir miktar etil asetoasetatla, oda sıcaklığında 1 saat boyunca karıştırılır.
- 1 saatin ardından, çözeltiye belli bir miktarda etanol ilave edilerek, 1 saat boyunca karıştırma işlemine devam edilir.
- Aynı bir beherde hazırlanan etanol ve su karışımı, başlangıç çözeltisini ihtiva eden behere ilave edilir ve karıştırma işlemine 2 saat boyunca devam edilir.
- Belirlenen miktarda nikel kaynağı veya seryum kaynağı, su-etilendiaminle karıştırılır ve çözeltiye ilave edilir. Yaklaşık yarım saat içerisinde jel oluşumu gözlenir.
- Jel oluşumunun ardından çözelti bir hafta boyunca yaşlandırma periyoduna tabi tutulur. Bir haftalık bu periyodun ardından çözelti (sol) ve jel (gel) kısmı, beherin içerisinde net bir biçimde gözlenir.
- Çözelti kısmını yapıdan uzaklaştırmak için, 100 °C'de 20 saat süreyle kurutma işlemi gerçekleştirilir.

- Kurutma işleminin ardından elde edilen malzeme, 10 °C/dk'lık sıcaklık artış hızına sahip olan kül fırında 800 °C'de ve 24 saatlik bir zaman dilimi boyunca kalsinasyon işlemine tabi tutulur.

Tek kap yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin sentez prosedürünün şematik gösterimi Şekil 3.3'te verilmiştir.



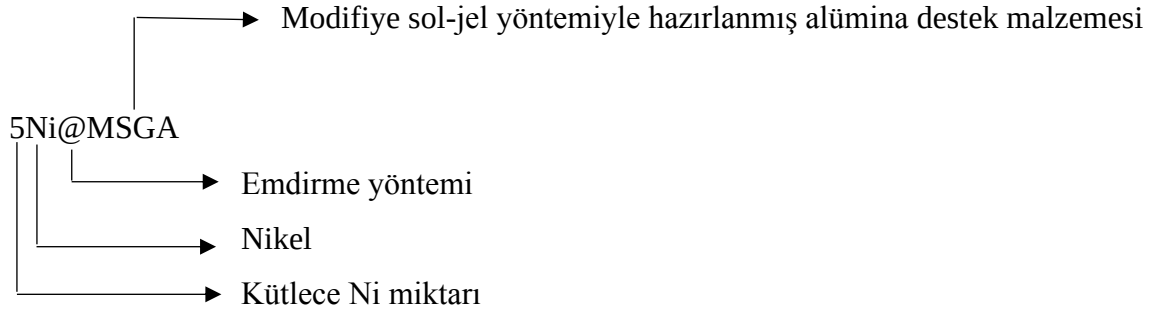
Şekil 3.3. Tek kap sentez prosedürüyle katalizör sentezinin şematik gösterimi

Çalışma kapsamında emdirme ya da tek kap sentez yöntemleriyle hazırlanan katalizörlerin isimlendirmeleri, destek malzemeleri, sentez yöntemleri ve yapılarındaki kütlece metal miktarı çizelge 3.1'de verilmiştir.

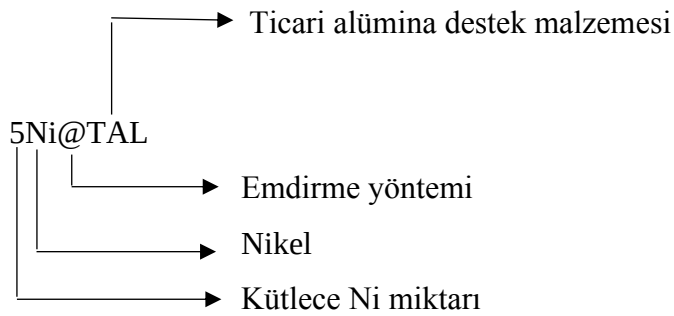
Çizelge 3.1. Emdirme ve tek kap yöntemleriyle sentezlenen katalizörlerin sembolleri ve sentez yöntemleri

Katalizör	Destek Malzemesi	Sentez Yöntemi	Kütlece metal yüzdesi (%)
5Ni@MSGa	Modifiye sol-jel alümina	Emdirme	5Ni
5Ni@TAL	Ticari alümina	Emdirme	5Ni
5Ni@CeO ₂	Seryum oksit	Emdirme	5Ni
5Ni-MSGa	Modifiye sol-jel alümina	Tek kap	5Ni
5Ni-15Ce-MSGa	Modifiye sol-jel alümina	Tek kap	5Ni-15Ce
5Ni-25Ce-MSGa	Modifiye sol-jel alümina	Tek kap	5Ni-25Ce
5Ni-35Ce-MSGa	Modifiye sol-jel alümina	Tek kap	5Ni-35Ce

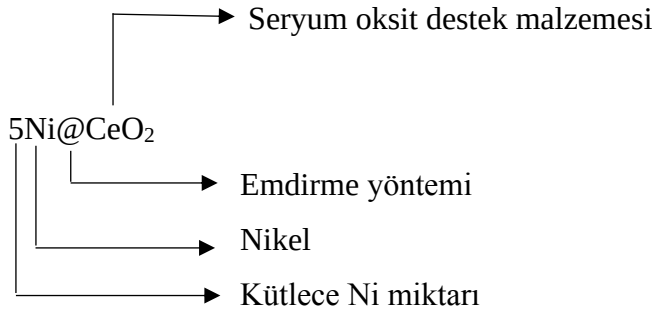
Sentezlenen katalizörlerin adlandırılmasına dair açıklamalar aşağıda verilmiştir. Modifiye sol-jel yöntemiyle hazırlanan Ni emdirilmiş katalizörün adlandırılması:



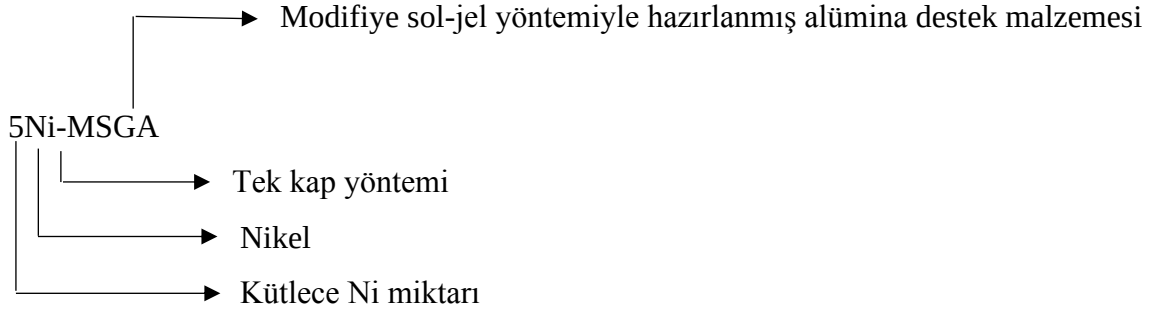
Destek malzemesi olarak ticari alümina kullanılan Ni emdirilmiş katalizörün adlandırılması:



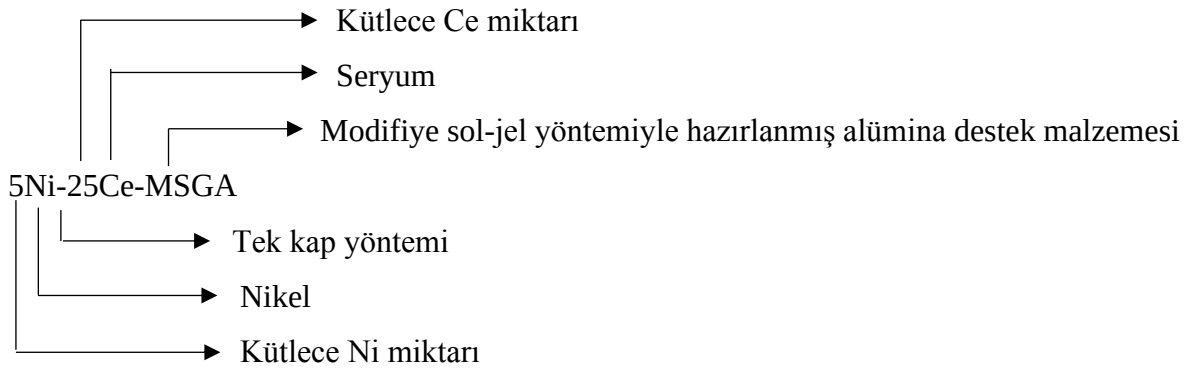
Destek malzemesi olarak seryum oksit kullanılan Ni emdirilmiş katalizörün adlandırılması:



Modifiye sol-jel yöntemiyle hazırlanmış, yapısına tek kap yöntemiyle Ni ilave edilmiş monometalik katalizörün adlandırılması:



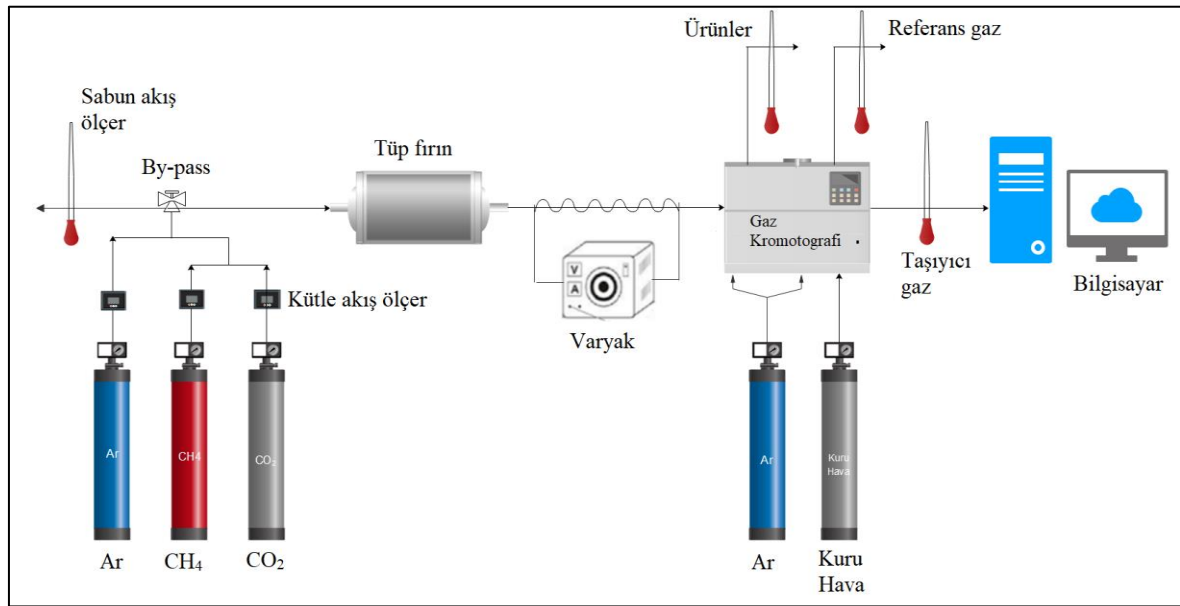
Modifiye sol-jel yöntemiyle hazırlanmış, yapısına tek kap yöntemiyle Ni ve Ce ilave edilmiş bimetalik katalizörün adlandırılması:



3.4. Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonu Aktivite Test Çalışmaları

Tez çalışması kapsamında hazırlanan Ni ve Ni-Ce içerikli monometalik ve bimetalik katalizörlerin aktivite test çalışmaları, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü

Kinetik Laboratuvarı'nda bulunan sabit yatak reaksiyon sisteminde gerçekleştirilmiştir. Sabit yatak reaksiyon sistemi 3 bölümden meydana gelmektedir. Bunlar sırasıyla; besleme gaz karışımını içeren bölüm, diferansiyel reaktörün yerleştirildiği ve katalitik aktivite test çalışmalarının sabit sıcaklıkta gerçekleşmesini sağlayan sıcaklık kontrollü tüp fırının bulunduğu bölüm ve elde edilen ürünlerin analizlerinin gerçekleştirildiği termal iletkenlik dedektörü ve “Carbosphere” kolununu içeren gaz gromatografi cihazının bulunduğu bölümdür (Şekil 3.4). Çalışma kapsamında emdirme ve tek kap yöntemleriyle hazırlanan, Ni ve Ni-Ce içerikli katalizörlerin aktivite test çalışmaları dolgu kolon reaksiyon sisteminde, 750 °C sıcaklıkta 4 saatlik bir zamanda atmosferik basınç altında gerçekleştirilmiştir. Daha sonra en iyi katalitik aktiviteye ve kararlılığa sahip olan katalizörle 25 saat boyunca uzun ömürlülük aktivite test çalışması gerçekleştirilmiştir. $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar} = 1/1/1$ bileşimine sahip besleme akımı reaktöre toplam 60 ml/dk akış hızında beslenmiş olup, sistemin GHSV değeri 36 000 ml/g olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.4. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunun gerçekleştirildiği reaksiyon sisteminin şematik gösterimi

Metanın kuru reformlanma reaksiyonu sonucunda oluşan ürünler (CO ve H_2) ve reaktantlar (CH_4 ve CO_2) için gaz kromatografi cihazının kalibrasyonu gerçekleştirilmiştir. Cihazın kalibrasyonu için yapılan işlemler EK-1’de verilmiştir.

Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için gerçekleştirilen aktivite test çalışmalarının yapılışı tüm detaylarıyla aşağıda verilmiştir.

1. Hazırlanan katalizörlerin aktivite test çalışmaları gerçekleştirilmeden önce, 800 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle 20 mL/dakika hidrojen gazı akışında indirgenir.
2. İndirgeme işleminden sonra, katalizöre 2 dakikalık bir süre boyunca 100 bar basınç uygulanır ve tablet haline getirilir. Tablet haline gelen katalizör kırılır ve ardından 1 ile 2mm'lik eleklerden elenerek, aynı boyutta partiküller elde edilir.
3. Reaktör olarak kullanılan 6 mm'lik iç çapa sahip olan kuvars tüpün ortasına, her iki ucu cam yünü ile sabitlenecek şekilde 1-2 mm çapında partiküller içeren katalizörden 0,1 g yerleştirilir.
4. Hazırlanan reaktör, reaksiyon sıcaklığının ayarlandığı, tüp fırının içerisine yerleştirilir.
5. Gaz kromatografi cihazının (Perkin-Elmer Autosystem XL) stabil bir biçimde çalışması için gerekli olan referans ve taşıyıcı gazlar açılır. (Hem referans hem de taşıyıcı gaz olarak Ar kullanılmıştır.)
6. Gazların açılmasının ardından gaz kromatografi cihazı açılır ve fırının sıcaklığı 130 °C, termal iletkenlik dedektörünün sıcaklığı ise 200 °C olacak şekilde gerekli ayarlamalar yapılır.
7. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu esnasında bazı yan reaksiyonlar sonucunda oluşması muhtemel suyun ortamda birikmemesi amacıyla, reaktör ile gaz kromatografi arasındaki varyak açılır ve sıcaklığı 62 °C olacak şekilde ayarlanır.
8. Reaksiyona başlamadan önce, fırın sıcaklığı 150 °C'a (metanın kuru reformlanma reaksiyonunun gerçekleşmeyeceği bir sıcaklık) getirilir ve besleme gazlarının akış hızları ayarlanır. $CH_4/CO_2/Ar = 1/1/1$ bileşimine sahip besleme akımı reaktöre toplam 60 ml/dk akış hızında beslenir.
9. Besleme akış hızlarının ayarlanmasının ardından reaktantlar by-pass hattına alınır ve fırının sıcaklığı, reaksiyonun gerçekleşeceği sıcaklık olan 750 °C'a getirilir.
10. Tüp fırının sıcaklığı 750 °C'a ulaştığı anda by-pass hattındaki gaz karışımı dolgu kolona gönderilir ve gaz kromatografından zamana karşı kromatogramlar alınır.

Katalizörlerin aktivite testleri sonucunda elde edilen verilerin değerlendirilebilmesi amacıyla ana besleme gazları olan CH_4 ve CO_2 için dönüşüm, ürünler (H_2 ve CO) içinse seçicilik ve verim tanımlamaları yapılmıştır.

$$CH_4 \text{ dönüşümü: } X_{CH_4} = \frac{CH_{4giren} - CH_{4çıkan}}{CH_{4giren}} \quad (3.1)$$

$$\text{CO}_2 \text{ dönüşümü: } X_{\text{CO}_2} = \frac{\text{CO}_{2\text{giren}} - \text{CO}_{2\text{çıkan}}}{\text{CO}_{2\text{giren}}} \quad (3.2)$$

H₂ ve CO verimleri reaksiyon sonunda oluşan H₂ veya CO miktarını, başlangıçtaki metan miktarına oranlayarak elde edilmiştir. (Eş. 3.3 ve Eş. 3.4)

$$\text{H}_2 \text{ verimi: } V_{\text{H}_2} = \frac{\text{H}_2}{\text{CH}_{4\text{giren}}} \quad (3.3)$$

$$\text{CO verimi: } V_{\text{CO}} = \frac{\text{CO}}{\text{CH}_{4\text{giren}}} \quad (3.4)$$

H₂ ve CO'nın metana göre seçicilikleri sırasıyla Eş. 3.5 ve Eş. 3.6'da verilmiştir.

$$\text{H}_2 \text{ seçiciliği (CH}_4\text{'e göre): } S_{\text{H}_2(\text{CH}_4)} = \frac{\text{H}_2}{(\text{CH}_{4\text{giren}} - \text{CH}_{4\text{çıkan}})} \quad (3.5)$$

$$\text{CO seçiciliği (CH}_4\text{'e göre): } S_{\text{CO}(\text{CH}_4)} = \frac{\text{CO}}{(\text{CH}_{4\text{giren}} - \text{CH}_{4\text{çıkan}})} \quad (3.6)$$

H₂ ve CO'nın karbondioksit'e göre seçicilikleri sırasıyla Eş. 3.7 ve Eş. 3.8'de verilmiştir.

$$\text{H}_2 \text{ seçiciliği (CO}_2\text{'e göre): } S_{\text{H}_2(\text{CO}_2)} = \frac{\text{H}_2}{(\text{CO}_{2\text{giren}} - \text{CO}_{2\text{çıkan}})} \quad (3.7)$$

$$\text{CO seçiciliği (CO}_2\text{'e göre): } S_{\text{CO}(\text{CO}_2)} = \frac{\text{CO}}{(\text{CO}_{2\text{giren}} - \text{CO}_{2\text{çıkan}})} \quad (3.8)$$

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktivite test çalışmaları gerçekleştirilen katalizörler için CH₄-CO₂ dönüşüm, H₂-CO seçicilik ve H₂-CO verim değerlerini elde etmek için yapılan örnek bir hesaplama EK-2'de verilmiştir.

3.5. Karakterizasyon Çalışmaları

Bu çalışmada tek kap ve emdirme yöntemleriyle sentezlenen, Ni ve Ni-Ce içerikli katalizörlerin fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla bir takım karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, X-ışını kırınım desenleri (XRD), sıcaklık programlı indirgeme (TPR), enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi ile birleştirilmiş taramalı elektron mikroskopisi (SEM-EDX), endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES), fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), piridin adsorblanmış numunelerin FTIR analizi (DRIFT) ve termal gravimetrik analiz (TGA) gerçekleştirilmiştir.

3.5.1. X-ışını kırınımı (XRD) analizleri

X-ışını kırınımı yöntemi sentezlenen malzemelerin kristalografik yapısı hakkında, mevcut fazların tanımlanmasında kullanılabilecek detaylı bilgiler sunan bir analizdir. Bu yöntemin esası; çok kısa dalga boyuna sahip elektromanyetik dalgalardan meydana gelen X ışınları demetinin analizi yapılacak numunenin üzerinde gönderilip, kristallerin yapısındaki atomlara çarpıtılarak yansıtılmasına dayanmaktadır. Her kristal örgü için karakteristik değerler olan ve d değeri olarak isimlendirilen kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafeler (katmanlar arası uzaklıklar) Bragg yasasından yararlanılarak bulunur (Eş. 3.9).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \text{ (Bragg yasası)} \quad (3.9)$$

Burada;

λ : Dalga boyu, nm

n : Analizde kullanılan cihazlara ve çalışılan numuneye bağlı olan bir sabit (XRD desenlerinin yorumlanması esnasında 1,0 olarak kabul edilmiştir.)

d : Malzemenin örgü düzlemleri arasındaki mesafe, nm

θ : Kırınım açısıdır.

Hazırlanan katalizörlerin kristal boyutları ise, Scherrer yasası kullanılarak belirlenmiştir (Eş. 3.10)

$$L = \frac{n\lambda}{B_{gerçek} \cos \theta} \quad (\text{Scherrer yasası}) \quad (3.10)$$

Burada;

L : Kristal boyutu, nm

n : Analizi yapmak için kullanılan cihaza ve numunelere göre değişiklik gösterebilen bir sabit (Yapılan hesaplamalarda 0,89 olarak alınmıştır.)

λ : Dalga boyu, nm

$B_{gerçek}$: XRD desenlerinde incelenen metale ait en yüksek pik uzunluğunun yarısının genişliğidir.

Hazırlanan katalizörlerin XRD analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan Rigaku D/MAX 2200 marka cihazı kullanılarak, 10-90° geniş açı tarama aralığında 2°/dakika hız ile tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir.

3.5.2. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi

Bu analiz N₂ gazının katı yüzeyine adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak sentezlenen katalizörlerin yüzey alanlarının, gözenek boyutlarının, gözenek hacimlerinin ve gözenek dağılımlarının belirlenebilmesi amacıyla yapılmıştır. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan QuantoChrome-Autosorb-1C cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analize başlamadan önce ilk olarak numuneler, gözeneklerinde bulunan nemin giderilebilmesi amacıyla 250 °C'da yaklaşık olarak 3 saat boyunca işleme tabi tutulur. Bu işlemten sonra tartımı alınan numune, analizi başlatmak üzere analiz kısmına yerleştirilir. Analize başlamadan önce cihazda bulunan her iki devarın sıvı azotla doldurulmuş olması gerekmektedir. Analizin başlatılmasına takiben sıvı azot dolu olan devar yukarıya doğru çıkarak numuneyi barındıran kabı içerisine alır ve numune devarın içerisindeyken gaz karışımı gönderilir, böylece gaz karışımındaki N₂ malzemenin

yüzeyinde adsorplanır. Bu işlemin tamamlanmasının ardından sıvı azot dolu devar aşağıya iner. Bu işleme takiben cihaz malzemenin bulunduğu kaba sıcak hava üfleyerek malzemenin yüzeyinde adsorplanmış olan azotun desorpsiyonuna neden olur. Böylece desorplanan azotun yüzey alanı cihaz tarafından belirlenir. Elde edilen bu değer, degaz işlemi gerçekleştirilen numunenin ağırlığına bölünerek yüzey alanı m^2/g cinsinden hesaplanır.

3.5.3. Sıcaklık programlı indirgeme (TPR) analizi

Hazırlanan katalizörlerin yapısında bulunan metallerin, indirgenme sıcaklıklarının belirlenebilmesi amacıyla yapılmıştır. Kalsine edilmiş numuneler $10\text{ }^{\circ}\text{C/dakika}$ sıcaklık artışıyla $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'a getirilerek, 1,5 saat boyunca gözeneklerindeki nemin giderilmesi amacıyla işleme tabi tutulur. Bu işleminin ardından katalizörler oda sıcaklığından, $10\text{ }^{\circ}\text{C/dakika}$ sıcaklık artışıyla beraber $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'a kadar %5 H_2 ve %95 N_2 gaz karışımı varlığında indirgenir. TPR analizleri Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan, Chembet 3000 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

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

ICP-OES analizleri, sentezlenen katalizörlerdeki elementlerin miktar tayininin yapılması ve sentezlenmesi istenilen oranlarla uyumluluğunun kontrol edilmesi amacıyla yapılmıştır. Bu analizler Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Optima 4300DV adlı cihazda gerçekleştirilmiştir.

3.5.5. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Taramalı elektron mikroskopisi; yüzey topografyasını, yüzeyin kimyasal kompozisyonunu, faz geçişlerini ve yabancı maddelerin tortulaşmasını belirlemek için kullanılan bir analizdir. Ayrıca belirli bileşenlerin (metal/destek katalizördeki metal parçacıkları) yerleşmeleri ve boyut dağılımı ile ilgili bilgi sağlamaktadır. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan QUANTA 400F Field Emission cihazı ile gerçekleştirilen SEM analizleriyle, sentezlenen katalizörlerin morfolojik yapıları hakkında bilgiler elde edilmiştir.

3.5.6. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) analizi

Hazırlanan katalizörlerin içeriğindeki metallerin atomik konsantrasyonlarının belirlenebildiği bir diğer analiz ise EDS analizidir. Bu analizler, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan +/- %2 hassasiyete sahip QUANTA 400F Field Emission SEM 33 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.5.7. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz ile, malzemelerde sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı belirlenebilmektedir. Kütlenin zamana veya sıcaklığa karşı grafiği çizilerek, sıcaklığın fonksiyonu olan malzemenin kütlesindeki değişim ve bu değişimin yayıldığı aralık malzemenin termal kararlılığını belirler. Sentezlenen katalizörlerin reaksiyon sonrasında, karbon oluşumu sebebiyle meydana gelen ağırlık kaybının bulunabilmesi amacıyla malzemelerin termogravimetrik analizleri gerçekleştirilmiştir. 10 °C/dakika ısıtma hızında ve 25-900 °C sıcaklık aralıklarında kuru hava ortamında gerçekleştirilen bu analizler, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan TA Instruments SDT 650 Simulante DSC/TGA cihazıyla gerçekleştirilmiştir.

3.5.8. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

FTIR, moleküler bağların titreşimlerini uyaran kızılötesi fotonların emilimine dayanan spektroskopik bir tekniktir. Moleküllerdeki çeşitli bağların titreşim frekanslarını ölçerek, moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgiler verir. FTIR analizleri Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Jasco FT/IR-4700 FT-IR Spektrometre adlı cihazda gerçekleştirilmiştir.

3.5.9. Pridin adsorplanmış numunelerin FTIR analizleri (DRIFT)

Hazırlanan katalizörlerin yüzey asiditelerinin belirlenebilmesi amacıyla pridin adsorplanmış numunelerin FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analiz yöntemiyle katı bir numunenin yüzey asiditesi belirlenebilmektedir. Yüzey asiditesi belirlenecek olan numuneye, numuneyi çözecek miktarda pridin damlatılır ve 40 °C'de 2 saat etüvde tutulur. Pridin adsorplanmış numunenin FTIR spektrumu alınır. Daha sonra pridin adsorplanmış numuneden, pridin

adsorplanmamış numunenin spektrumunun farklı alınarak malzemenin yüzey asiditesi belirlenir. Pridin adsorplanmış numunelerin FTIR analizi Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Jasco FT/IR-4700 spektrometre adlı cihazda gerçekleştirilmiştir.

Çalışma kapsamında hazırlanan katalizörlere uygulanan reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Çalışma kapsamında hazırlanan katalizörlere uygulanan reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları

	Gerçekleştirilen Karakterizasyon Çalışmaları									
	Reaksiyon Öncesi							Reaksiyon Sonrası		
Katalizör	XRD	BET	SEM-EDS	TPR	ICP-OES	FTIR	DRIFT	XRD	TGA	SEM
MSGa	✓	✓	-	-	-	✓	✓	-	-	-
5Ni@MSGa	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	-
5Ni@TAL	-	✓	-	-	-	-	-	-	-	-
5Ni@CeO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5Ni-MSGa	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
5Ni-15Ce-MSGa	-	✓	-	✓	✓	-	✓	-	-	-
5Ni-25Ce-MSGa	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓
5Ni-35Ce-MSGa	-	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	-	-
5Ni-25Ce-MSGa*	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	-

*Uzun ömürlülük testi gerçekleştirilmiştir.

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMESİ

Çalışma kapsamında metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılmak üzere, mezogözenekli alümina destekli, Ni ve Ni-Ce içerikli katalizörlerin emdirme ve tek kap yöntemleriyle geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu bölümde, bu amaç doğrultusunda metanın kuru reformlanma reaksiyonunda denenmek üzere hazırlanan katalizörlerin, karakterizasyon sonuçları ve de katalitik aktivite test sonuçları verilmiştir.

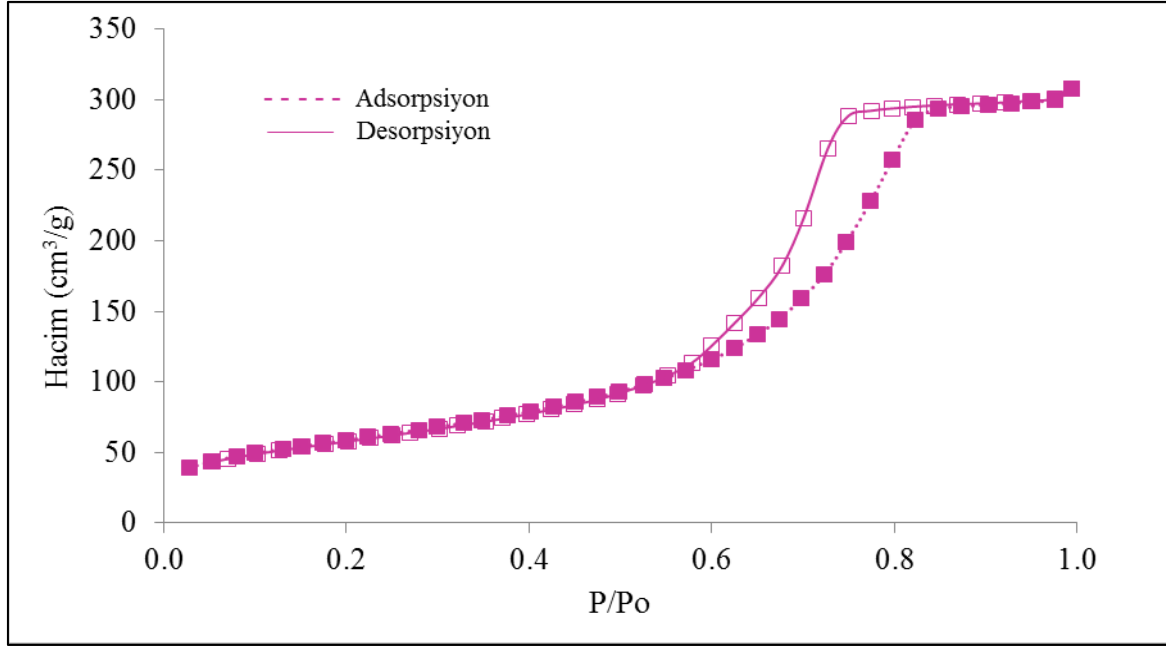
4.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları

Çalışma kapsamında tek kap yöntemiyle hazırlanan alümina destekli Ni ve Ni-Ce içeren katalizörler ile, emdirme yöntemiyle hazırlanan Ni içerikli; alümina, ticari alümina ve CeO₂ destekli katalizörlerin karakterizasyon sonuçları alt başlıklar halinde verilmiştir.

4.1.1. Hazırlanan alümina malzemesinin karakterizasyonu

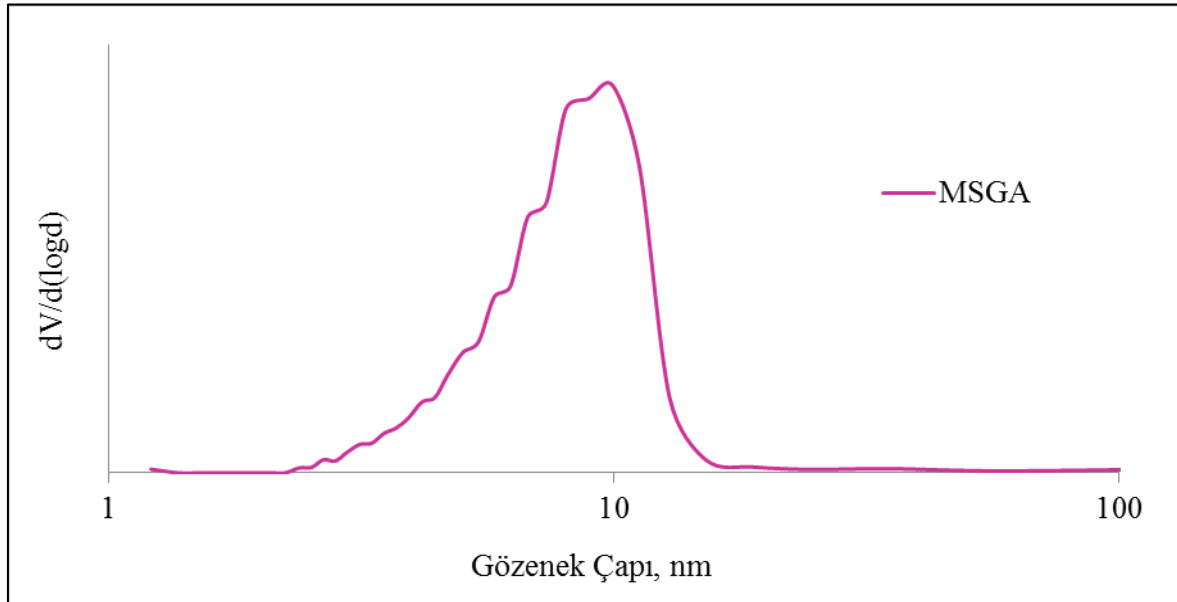
Bu bölümde modifiye sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş olan alümina malzemesinin karakterizasyon sonuçları verilmiştir. Sentezlenen alümina malzemesinin fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, FTIR ve pridin adsorplanmış numunelerin FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen modifiye sol-jel alümina malzemesinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.1’de verilmiştir. Yüksek yüzey alanına (212,8 m²/g) sahip olan malzeme için elde edilen izoterm, Tip IV izotermle uyumlu olup MSGA malzemesinin mezogözenekli yapıda olduğunu göstermektedir. Ayrıca MSGA malzemesi, düzenli gözenek çap dağılımını gösteren H1 tipi histerisise sahiptir [4,10,11].



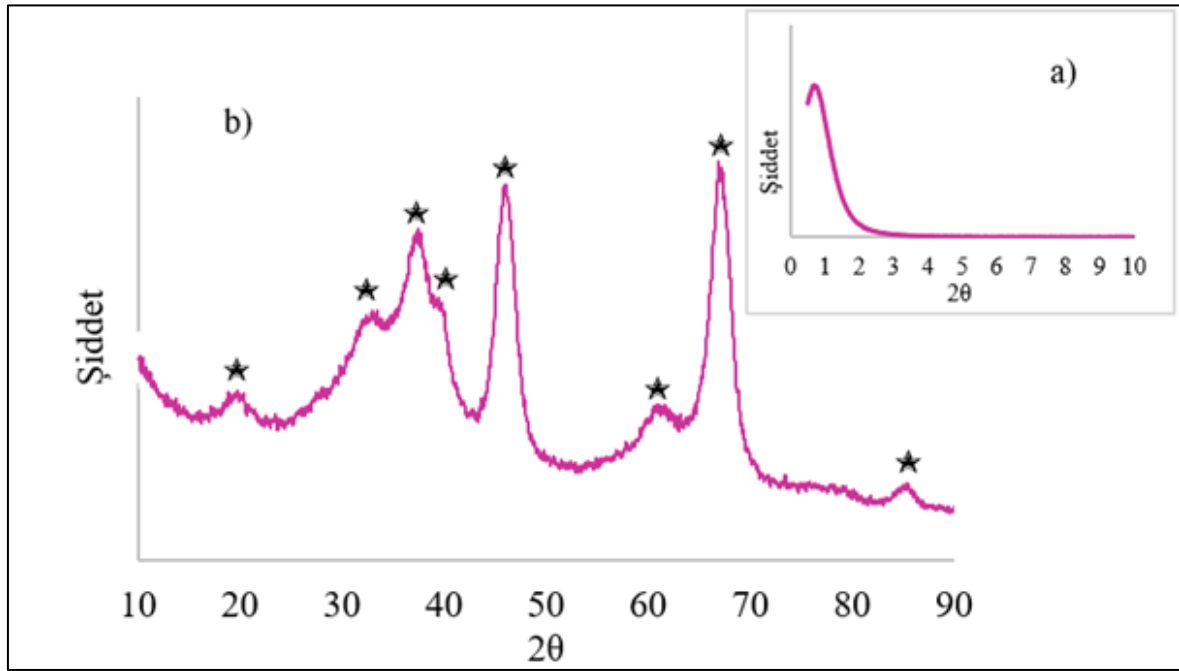
Şekil 4.1. Modifiye sol-jel yöntemiyle hazırlanmış alümina malzemesinin N_2 adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi

Şekil 4.2’de ise MSGA’nın gözenek çap dağılım grafiği verilmiştir. Gözenek çap dağılım grafiğinde, malzemenin mezogözenekli bölge olan 2-50 nm aralığında olduğu görülmüştür. Ayrıca malzemenin ortalama gözenek hacmi $0,50 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.2. Modifiye sol-jel yöntemiyle hazırlanmış alümina malzemesinin BJH adsorpsiyon gözenek çap dağılımı

800 °C’de kalsine edilmiş MSGA malzemesinin, 0-10° ve 10-90° aralığında çekilen X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.3’te verilmiştir. Dar açı aralığında görülen alümina malzemesine ait pik (2θ:0,68°), düzgün mezogözenekli yapının oluştuğunun göstergesidir. Geniş açı X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde ise, amorf yapının yanı sıra γ -Al₂O₃ formuna ait karakteristik pikler (2θ: 19,5°; 32,5°; 37,4°; 39,8°; 45,9°; 60,7°; 66,9° ve 85,1°) görülmektedir. Malzemenin X-ışını kırınım analiz sonuçlarının Bragg yasası (Eş.3.9) kullanılarak yorumlanması ile elde edilen d değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir [4,10,11].

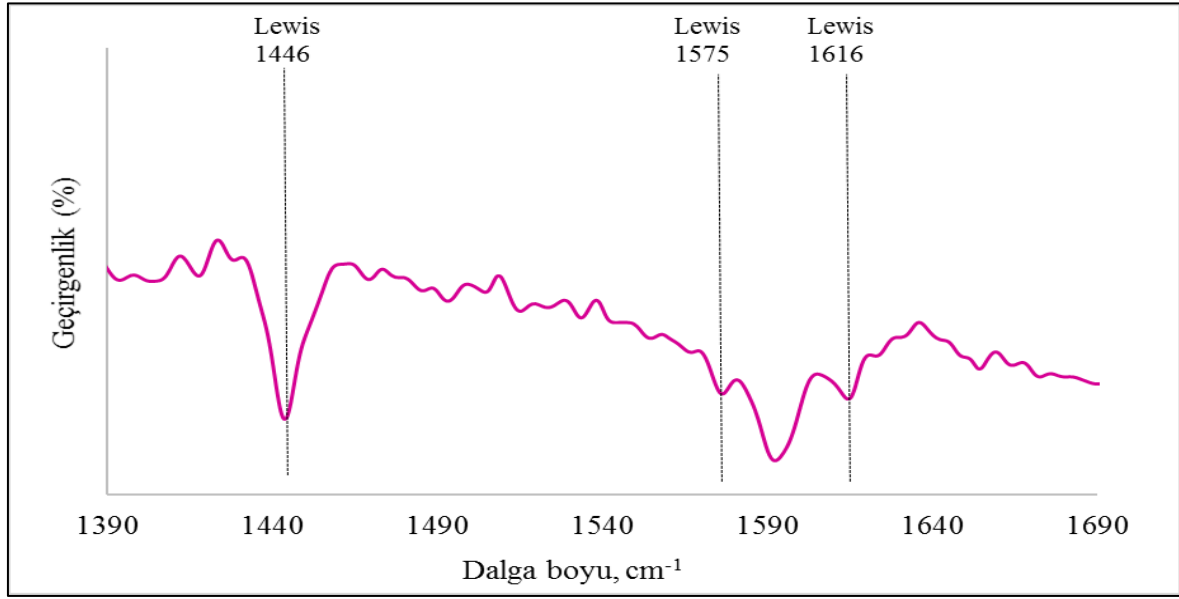


Şekil 4.3. MSGA destek malzemesinin a) dar açı b) geniş açı aralığında X-ışını kırınım deseni (★: γ -Al₂O₃)

Çizelge 4.1. MSGA destek malzemesinin XRD analizi

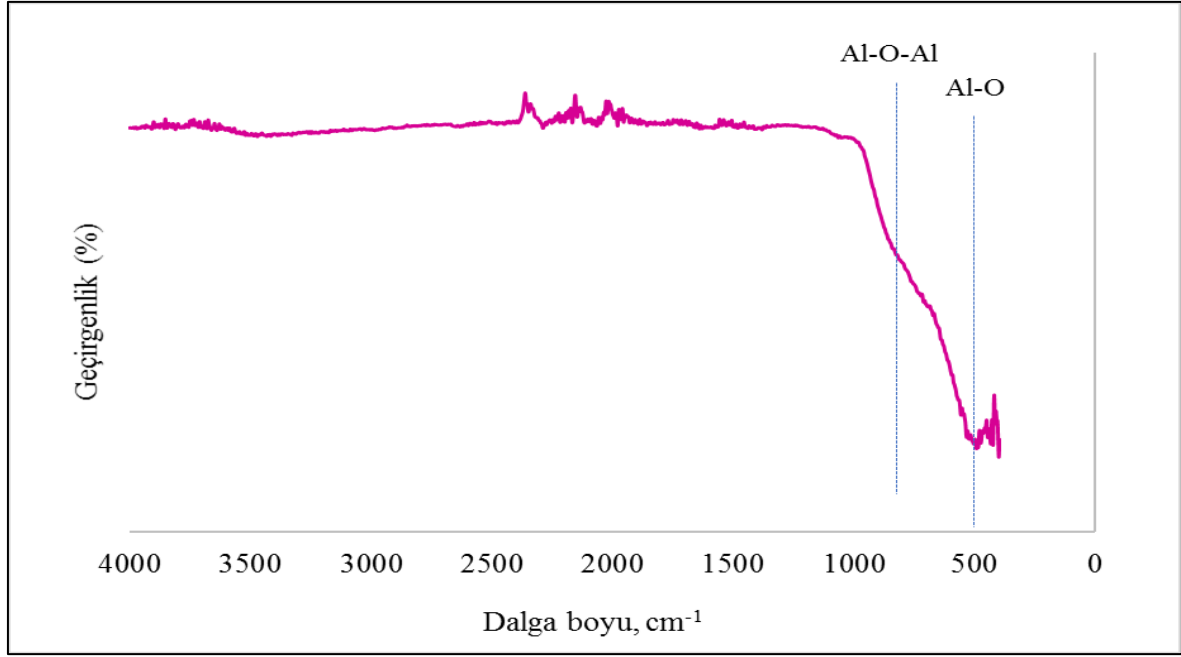
Numune (MSGA)		Literatür Alümina [48] (File No: 29-63)		
2 θ	d(Å)	2 θ	d(Å)	I/Io
0,68	-	-	-	-
19,5	4,55	19,5	4,53	35
32,5	2,76	31,9	2,80	45
37,4	2,40	37,6	2,39	65
39,8	2,26	39,4	2,28	40
45,9	1,97	45,8	1,98	80
60,7	1,52	60,4	1,53	10
66,9	1,39	66,7	1,40	100

Sentezlenen alümina malzemesinin yüzey asiditesini belirleyebilmek amacıyla Şekil 4.4'te görüldüğü üzere piridin adsorblanmış numunenin FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. Literatür çalışmalarında; 1445 cm^{-1} , 1605 cm^{-1} ve 1575 cm^{-1} dalga boylarında Lewis asit bölgelerinin pik verdiği bildirilmiştir [4]. 1446 cm^{-1} ve 1575 cm^{-1} dalga boylarında gözlenen pikler, MSGA malzemesinin kuvvetli Lewis asit bölgelerine sahip olduğunu gösterirken, 1616 cm^{-1} 'deki pik ise zayıf Lewis asit bölgesini temsil etmektedir. Ek olarak 1595 cm^{-1} 'de görülen pik, hidrojen-piridin bağı nedeniyle meydana gelmiştir [4].



Şekil 4.4. Pridin adsorplanmış MSGA malzemesinin FTIR sonuçları

Sentezlenen alümina destek malzemesinin yapısal özelliklerini belirleyebilmek amacıyla FTIR-ATR analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.5). 815 cm^{-1} ve 500 cm^{-1} dalga boylarında görülen pikler Al-O-Al bükme modu ve Al-O germe moduna aittir [49,50].



Şekil 4.5. MSGA destek malzemesinin FTIR-ATR spektrumu

4.1.2. Emdirme ve tek kap yöntemleriyle sentezlenen Ni içerikli katalizörlerin karakterizasyonu

Çalışma kapsamında metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktivite test çalışmalarını gerçekleştirmek üzere MSGA destekli, Ni ve Ni-Ce içerikli katalizörler emdirme ve tek kap yöntemleriyle sentezlenmiştir. Bu katalizörlere ek olarak karşılaştırma yapabilmek amacıyla ticari alümina ve CeO₂ destekli Ni içerikli katalizörler emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir.

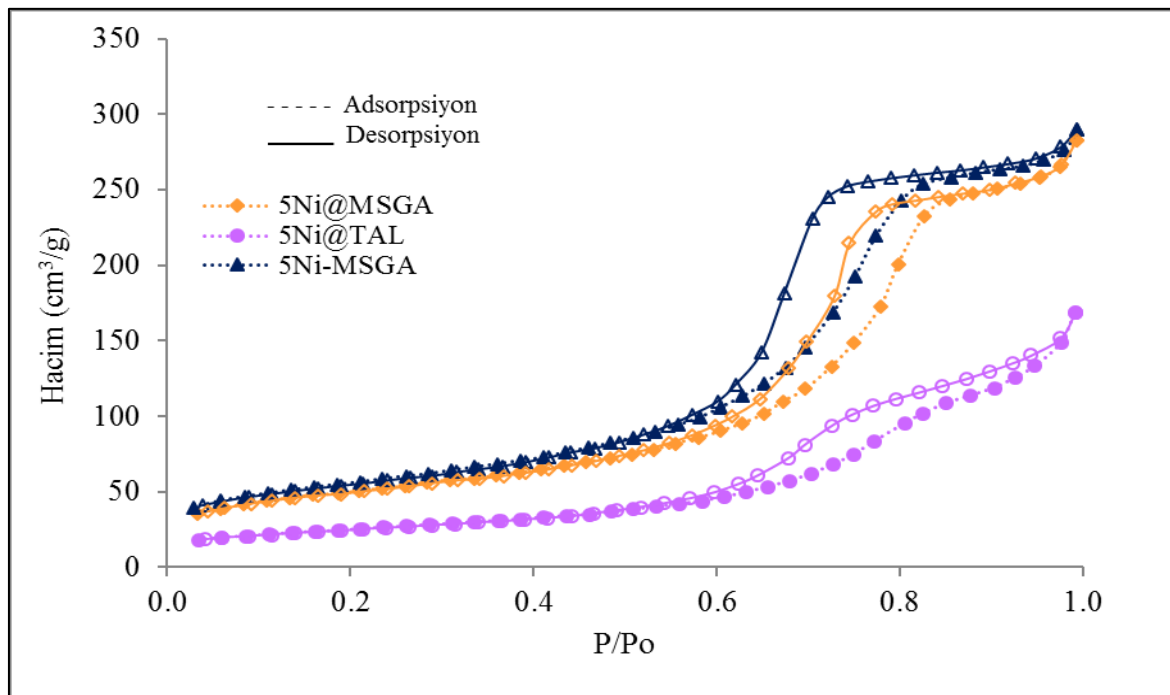
Kütlece %5 Ni içeren alümina destekli katalizörler

Modifiye sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş alümina destek malzemesinin yapısına, kütlece %5 Ni'nin emdirme ve tek kap yöntemleriyle dahil edilmesiyle sentezlenen 5Ni@MSGa, 5Ni-MSGa ve 5Ni@TAL katalizörlerinin yapısal ve fiziksel özellikleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Sentezlenen alümina destek malzemesinin yüzey alanı 212,8 m²/g iken, yapıya Ni ilavesiyle bu değerde azalış meydana gelmiştir. Bu azalışın malzemenin yapısındaki bazı gözeneklerin, Ni ilavesiyle birlikte kapanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Gözenek hacmi değerlerindeki azalışlarda bu durumu desteklemektedir.

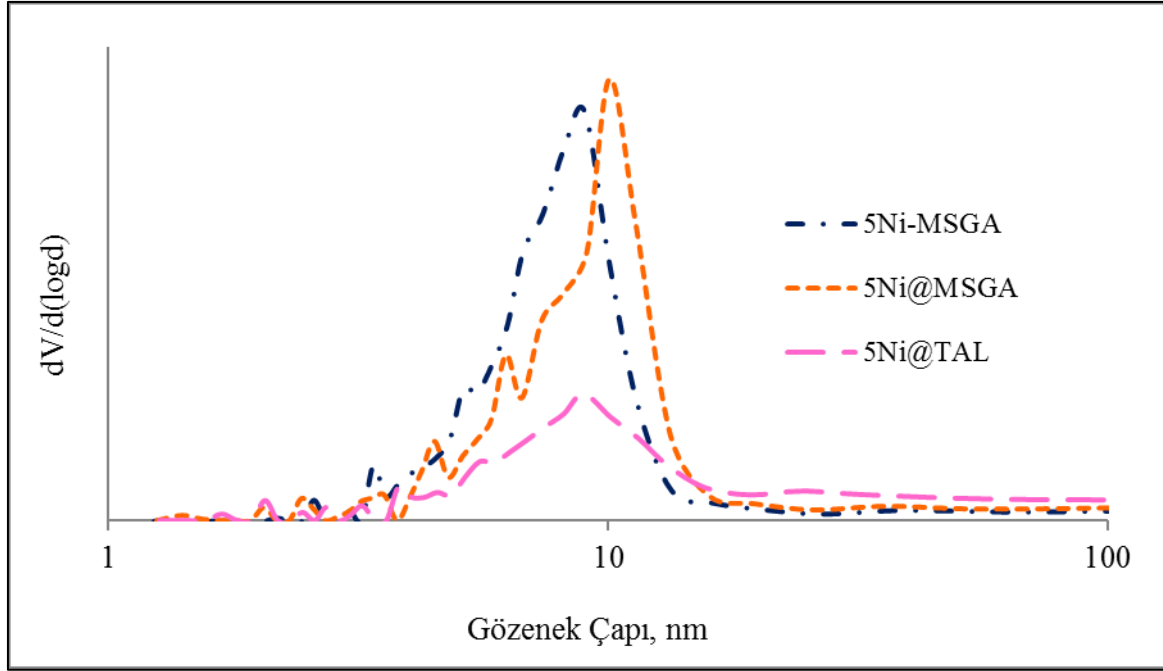
Çizelge 4.2. 5Ni@MSGa, 5Ni-MSGa ve 5Ni@TAL katalizörlerinin yapısal ve fiziksel özellikleri

Numune adı	Sentez metodu	BET çoklu nokta yüzey alanı (m ² /g)	BJH adsorpsiyon ortalama gözenek çapı (nm)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)
MSGa	Sol-jel	212,8	8	0,50
5Ni@MSGa	Emdirme	176,5	10	0,44
5Ni-MSGa	Tek kap	195,2	8,1	0,46
5Ni@TAL	Emdirme	89,09	8,9	0,46

5Ni@MSGa, 5Ni-MSGa ve 5Ni@TAL katalizörlerinin Şekil 4.6'da verilen N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde, her üç katalizörün de IUPAC sınıflandırmasına göre, mezogözenekli yapıyı gösteren Tip IV izotermle uyumlu olduğu görülmüştür. 5Ni@MSGa ve 5Ni-MSGa katalizörleri, düzenli gözenek çap dağılımını gösteren H1 tipi histerisis sergilerken, 5Ni@TAL katalizörü, dar gözenekli yapıya sahip H3 tipi histerisis sergilemiştir. Katalizörlerin Şekil 4.7'de verilen gözenek çap dağılımı grafiği, 5Ni@MSGa ve 5Ni-MSGa katalizörlerinin tek tip düzenli bir gözenek çap dağılımına sahip olduğunu açıkça göstermektedir [4,10,17].

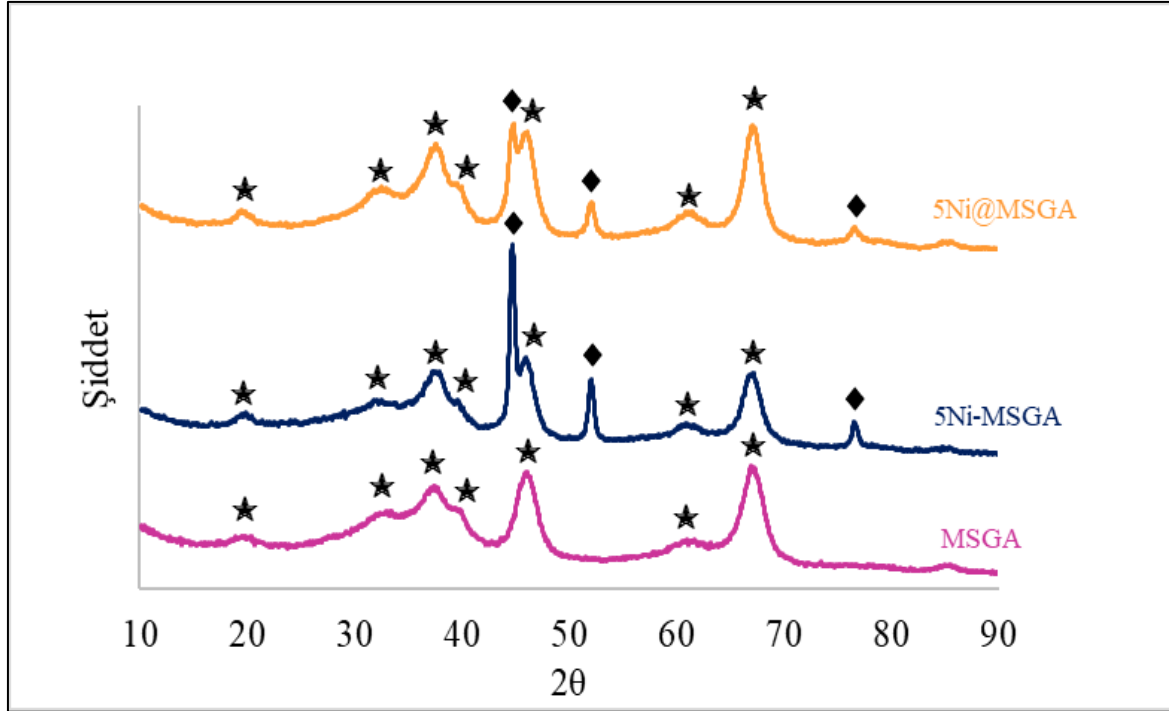


Şekil 4.6. 5Ni@MSGa, 5Ni-MSGa ve 5Ni@TAL katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 4.7. 5Ni@MSGa, 5Ni-MSGa ve 5Ni@TAL katalizörlerinin BJH adsorpsiyon gözenek çap dağılımı

5Ni@MSGa ve 5Ni-MSGa katalizörlerinin geniş açılı XRD desenleri, Şekil 4.8’de verilmiştir. Bu katalizörlerin XRD desenleri incelendiğinde elementel nikel a ait karakteristik pikler (2θ : $44,5^\circ$; $51,9^\circ$ ve $76,3^\circ$) görülmektedir. Bu piklerden 2θ : $44,5^\circ$ ’deki pikin γ - Al_2O_3 ’ye denk gelen 2θ : $45,8^\circ$ ’deki karakteristik pik ile çakıştığı görülmektedir [4]. Bu yüzden kristal boyutu hesaplamalarında, elementel nikel a ait 2θ : $51,9^\circ$ ’deki pik kullanılmıştır. Her iki katalizörün yapısına yüklenen Ni metalinin kristal boyutunun belirlenebilmesi amacıyla, Scherrer yasası (Eş. 3.10) kullanılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda; 5Ni-MSGa katalizörü için kristal boyutu 15,5 nm bulunurken, 5Ni@MSGa katalizörü için bu değer 13,8 nm olarak bulunmuştur. Scherrer yasası kullanılarak yapılan örnek bir hesaplama, EK-3’de verilmiştir. 5Ni-MSGa katalizörünün sahip olduğu daha büyük kristal boyutu, XRD piklerinde sahip olduğu daha şiddetli Ni piklerini kanıtlar niteliktedir. Ayrıca çalışmanın ilerleyen kısımlarında yapıya Ce ilavesinin, Ni partiküllerinin kristal boyutu üzerindeki etkileri de araştırılmıştır. XRD verilerinin Bragg yasası (Eş. 3.9) kullanılarak yorumlanması ile elde edilen sonuçlara; 5Ni-MSGa katalizörü için Çizelge 4.3’te, 5Ni@MSGa katalizörü içinse Çizelge 4.4’te verilmiştir.



Şekil 4.8. 5Ni@MSGa ve 5Ni-MSGa katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri (★: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; ◆: Ni)

Çizelge 4.3. 5Ni-MSGa katalizörünün XRD analizi

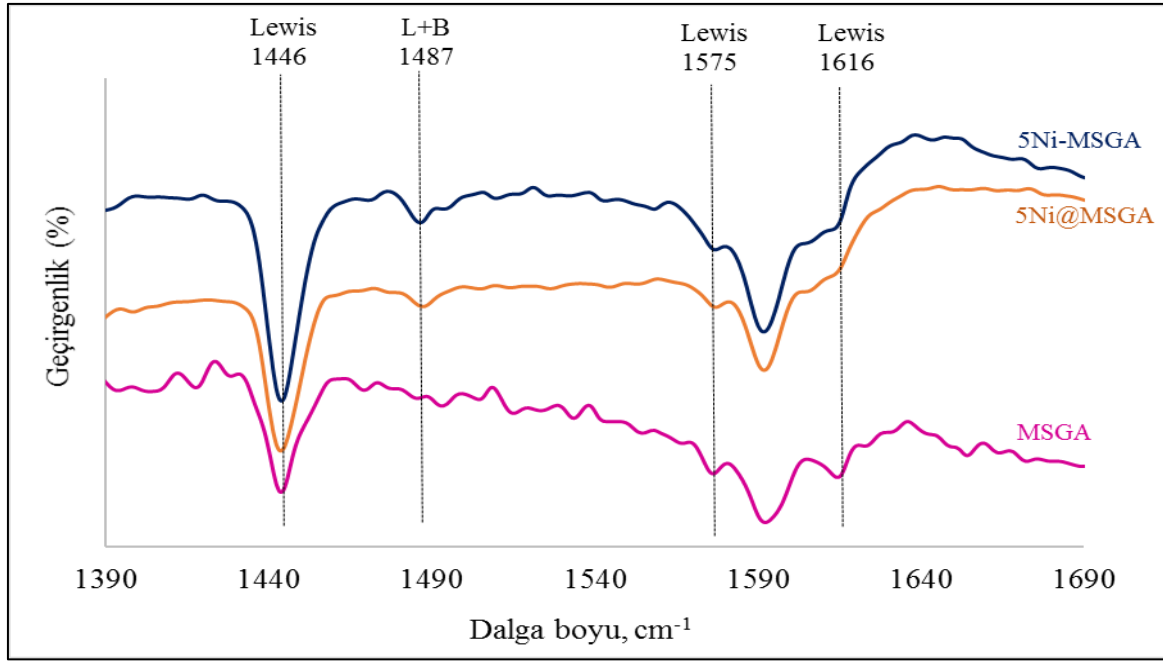
Numune (5Ni-MSGa)		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [48] (File No: 29-63)			Ni [48] (File No: 4-850)		
2 θ	d(Å)	2 θ	d(Å)	I/Io	2 θ	d(Å)	I/Io
19,7	4,48	19,5	4,53	35	-	-	-
31,9	2,80	31,9	2,80	45	-	-	-
37,3	2,40	37,6	2,39	65	-	-	-
39,6	2,27	39,4	2,28	40	-	-	-
44,6	2,03	-	-	-	44,6	2,03	100
45,9	1,97	45,8	1,98	80	-	-	-
51,9	1,75	-	-	-	51,9	1,76	42
60,8	1,52	60,4	1,53	10	-	-	-
66,8	1,39	66,7	1,40	100	-	-	-
76,4	1,24	-	-	-	76,1	1,25	21

Çizelge 4.4. 5Ni@MSGGA katalizörünün XRD analizi

Numune (5Ni@MSGGA)		γ -Al ₂ O ₃ [48] (File No: 29-63)			Ni [48] (File No: 4-850)		
2 θ	d(Å)	2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀
19,4	4,48	19,5	4,53	35	-	-	-
31,9	2,80	31,9	2,80	45	-	-	-
37,3	2,40	37,6	2,39	65	-	-	-
39,6	2,27	39,4	2,28	40	-	-	-
44,6	2,03	-	-	-	44,6	2,03	100
45,9	1,97	45,8	1,98	80	-	-	-
51,9	1,75	-	-	-	51,9	1,76	42
60,8	1,52	60,4	1,53	10	-	-	-
67,0	1,39	66,7	1,40	100	-	-	-
76,3	1,24	-	-	-	76,1	1,25	21

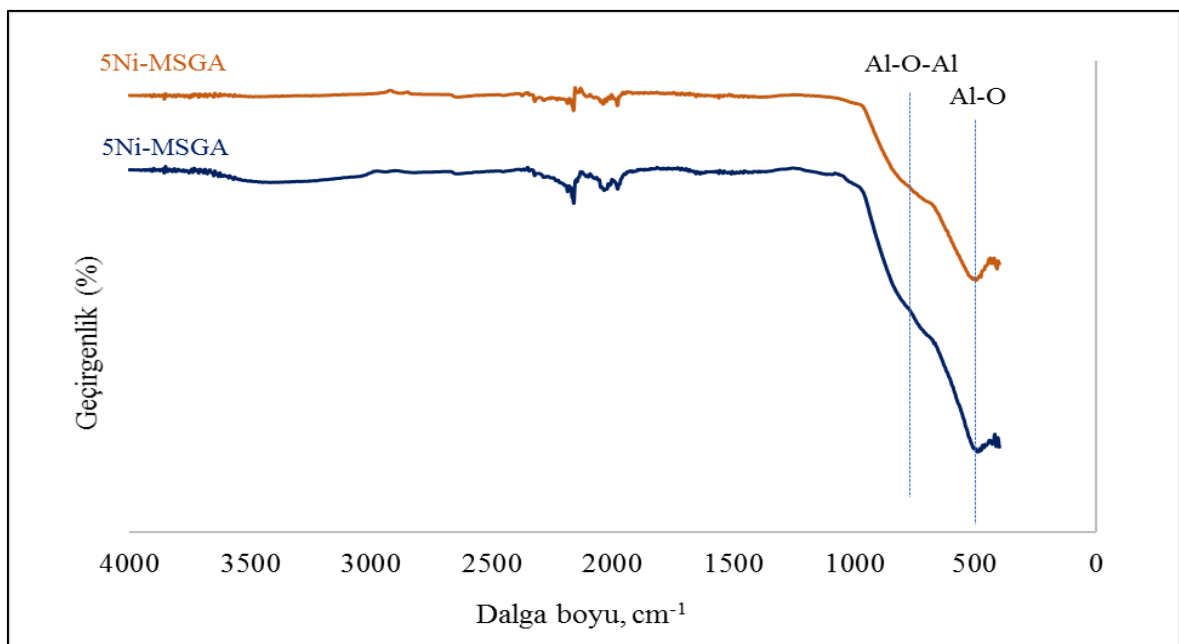
Sentezlenen alümina destek malzemesinin yapısına Ni ilavesinin, katalizörlerin asiditeleri üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla piridin adsorblanmış numunelerin FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.9 incelendiğinde, Ni ilavesiyle birlikte 1446 cm⁻¹'de Lewis asit bölgesine karşılık gelen bantların şiddetinde artış meydana gelmiştir. Saf alümina malzemesinde görülmemesine rağmen, 5Ni-MSGGA ve 5Ni@MSGGA katalizörlerinin her ikisinde de 1487 cm⁻¹ dalga boyunda hem Lewis hem de Bronsted asit bölgelerini temsil eden bir pik gözlenirken, hidrojen-piridin bağı nedeniyle oluşan bir pik 1595 cm⁻¹ dalga boyunda gözlenmiştir. Literatürde yüksek Ni kristal boyutuna sahip olan katalizörlerin, daha yüksek asidik özelliklere sahip olduğu bildirilmiştir [4, 36]. Analiz sonuçları incelendiğinde, tek kap yöntemiyle hazırlanan Ni içerikli katalizörün (5Ni-MSGGA) emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizöre (5Ni@MSGGA) kıyasla daha asidik bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Bu durum XRD analiz sonuçlarını destekler niteliktedir.



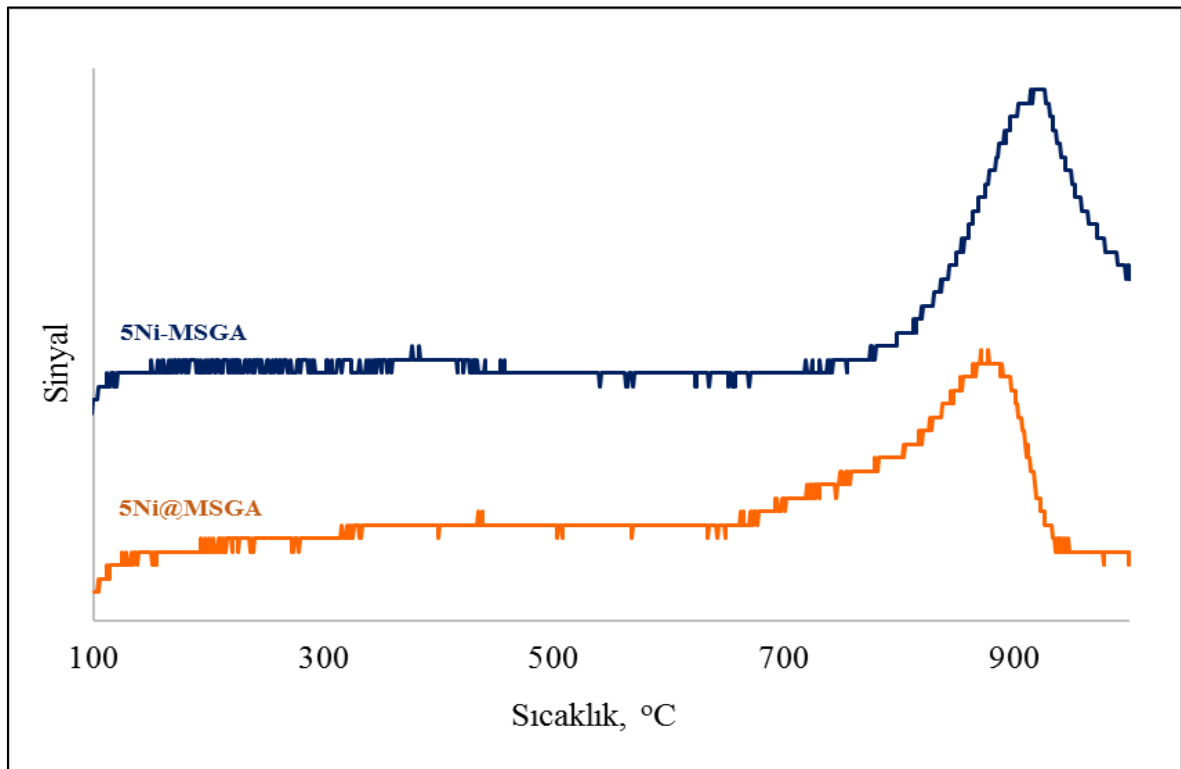
Şekil 4.9. Pridin adsorplanmış MSGA, 5Ni-MSGa ve 5Ni@MSGa katalizörlerinin FTIR sonuçları

5Ni@MSGa ve 5Ni-MSGa katalizörlerinin yapısal özelliklerini belirleyebilmek amacıyla FTIR-ATR analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.10 incelendiğinde Ni ilavesiyle birlikte katalizörlerin yapısında önemli değişiklikler meydana gelmediği, 815 cm^{-1} ve 515 cm^{-1} dalga boylarında görülen Al-O-Al bükme modu ve Al-O germe modu bağlarının korunduğu görülmüştür [49,50].



Şekil 4.10. 5Ni@MSGa ve 5Ni-MSGa katalizörlerinin FTIR-ATR spektrumları

Çalışma kapsamında hazırlanan katalizörler 800 °C’da kalsine edilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin indirgeme sıcaklıklarını tespit edebilmek amacıyla, kalsinasyon işlemi sonrasında numunelerin TPR analizleri gerçekleştirilmiştir. NiO parçacıklarının Ni’ye indirgeme sıcaklık aralığı 300-500 °C arasında olmasına rağmen, nikel ve alümina arasındaki güçlü etkileşim nedeniyle, alümina desteğinin yapısındaki nikelin 550-900 °C sıcaklık aralığında indirgendiği literatürde bildirilmiştir [4, 7, 36]. Bu güçlü etkileşim sonucu oluşan NiAl_2O_4 , katalizörlerin sahip olduğu yüksek indirgeme sıcaklıklarının nedenidir. Şekil 4.11 incelendiğinde; 5Ni@MSGa katalizörünün yaklaşık olarak 700 °C’da indirgenmeye başladığı görülürken, 5Ni-MSGa katalizörü için bu değer 800 °C civarındadır. Bu sonuçlar göz önüne alındığında tek kap yöntemiyle sentezlenen katalizördeki Ni ve alümina arasındaki etkileşimin, emdirme yöntemiyle sentezlenen katalizöre kıyasla daha yüksek olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.11. 5Ni-MSGa ve 5Ni@MSGa katalizörlerinin TPR analizleri

Katalizörlerdeki metal oranlarının, istenilen kütleli oranlarda sentezlenebildiğinin kontrolü, EDS analizi ve ICP-OES analizleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. Katalizör yüzeyinden 3 farklı nokta seçilerek EDS analizleri gerçekleştirilmiş ve bu 3 bölgeden elde

edilen verilerin ortalaması alınmıştır. Elde edilen analiz sonuçları Çizelge 4.5’de verilmiştir. EDS analiz grafikleri ise EK-4’te verilmiştir.

Çizelge 4.5. 5Ni-MSGa ve 5Ni@MSGa katalizörlerinin ICP-OES ve EDS analiz sonuçları

Katalizör	Kütlece %Ni miktarı		
	Sentez çözeltisi	ICP-OES	EDS
5Ni-MSGa	5	6,8	-
5Ni@MSGa	5	-	6,3

Analiz sonuçları Ni metalinin katalizör yapısına başarılı bir şekilde yüklendiğini göstermiştir.

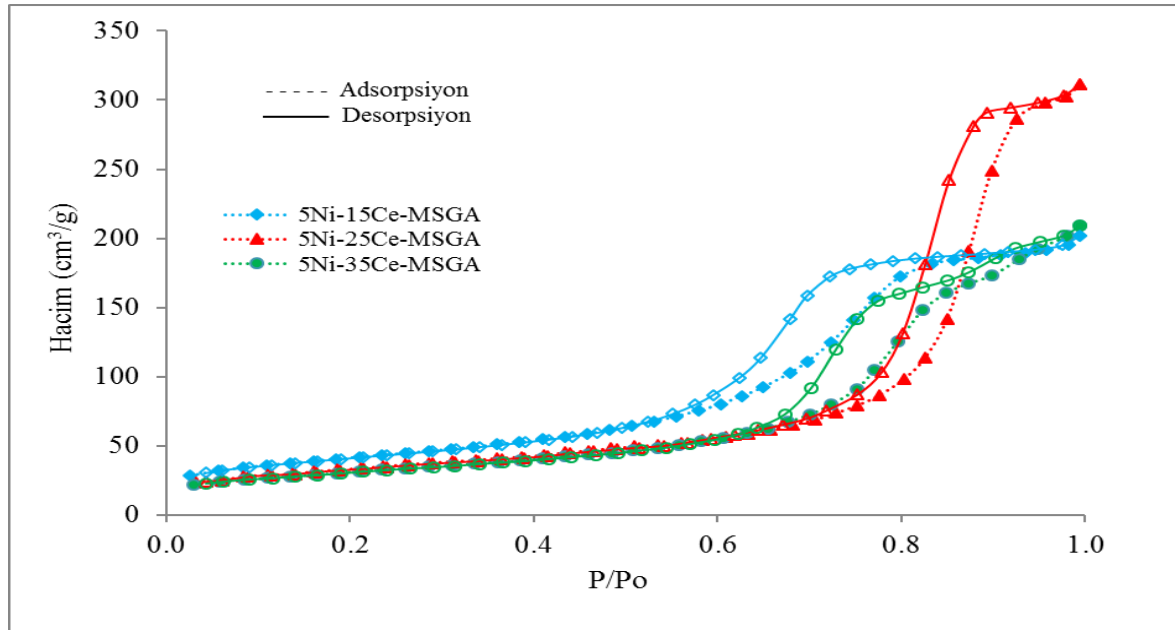
4.1.3. Tek kap Yöntemiyle Sentezlenen Ni ve Ce içerikli Katalizörlerin Karakterizasyonu

Çalışma kapsamında metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktivitelerini incelemek amacıyla, MSGa destekli bimetalik katalizörler Ni miktarı sabit tutularak (kütlece %5), farklı Ce oranlarında (kütlece %15-25-35) tek kap yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Ce ilavesi, seryumun redoks özelliklerinin katalizörlerin aktivitesi üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla yapılmıştır. Hazırlanan katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerini belirlemek amacıyla N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları saf alümina malzemesiyle karşılaştırmalı olacak biçimde Çizelge 4.6’da verilmiştir. Saf alümina malzemesinin yüzey alanı $212,8 \text{ m}^2/\text{g}$ iken yapıya Ce ilavesiyle birlikte, seryumun alümina destek malzemesinin gözeneklerini kapasıyla, katalizörlerin yüzey alanında artan Ce miktarıyla orantılı olacak şekilde bir düşüşe yol açmıştır. Yapıdaki Ce miktarı %25’e ulaştığında katalizörün gözenek hacminde ve ortalama gözenek çap dağılımında artış gözlenmiştir. Daha yüksek Ce yüklemelerinde ise gözenek çapı ve ortalama gözenek hacminde bir düşüş meydana gelmiştir. Bu sonuç Al_2O_3 yapısına tek kap yöntemiyle ilave edilen Ce miktarının katalizörün fiziksel özelliklerini önemli derecede etkilediğinin göstergesidir.

Çizelge 4.6. 5Ni-15Ce-MSGa, 5Ni-25Ce-MSGa ve 5Ni-35Ce-MSGa katalizörlerinin yapısal ve fiziksel özellikleri

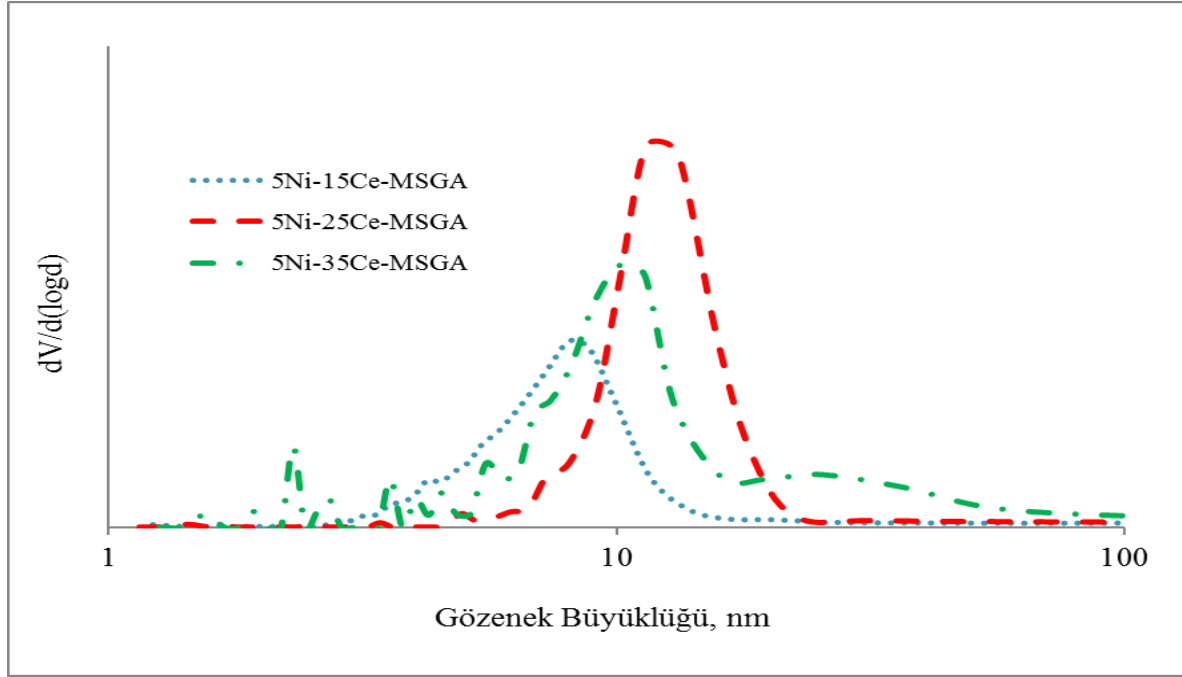
Numune adı	Sentez metodu	BET çoklu nokta yüzey alanı (m ² /g)	BJH adsorpsiyon ortalama gözenek çapı (nm)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)
MSGa	Modifiye sol-jel	212,8	8	0,50
5Ni-MSGa	Tek kap	195	8	0,46
5Ni-15Ce-MSGa	Tek kap	147	8	0,32
5Ni-25Ce-MSGa	Tek kap	120	11	0,50
5Ni-35Ce-MSGa	Tek kap	111	8,9	0,33

Sentezlenen bimetalik Ni-Ce içerikli katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.12’de verilmiştir. Sentezlenen tüm katalizörlerin izotermi mezogözenekli yapının varlığını gösteren Tip IV izotermle uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca tüm katalizörler, düzenli gözenek çap dağılımını gösteren H1 tipi histerisis sergilemektedir [4,7,10]. Hazırlanan Ni-Ce içerikli katalizörlerden en yüksek gözenek hacmine kütleye %5 Ni ve %25 Ce içeren 5Ni-25Ce-MSGa katalizörünün sahip olduğu Şekil 4.12’de görülmektedir.



Şekil 4.12. 5Ni-15Ce-MSGa, 5Ni-25Ce-MSGa ve 5Ni-35Ce-MSGa katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

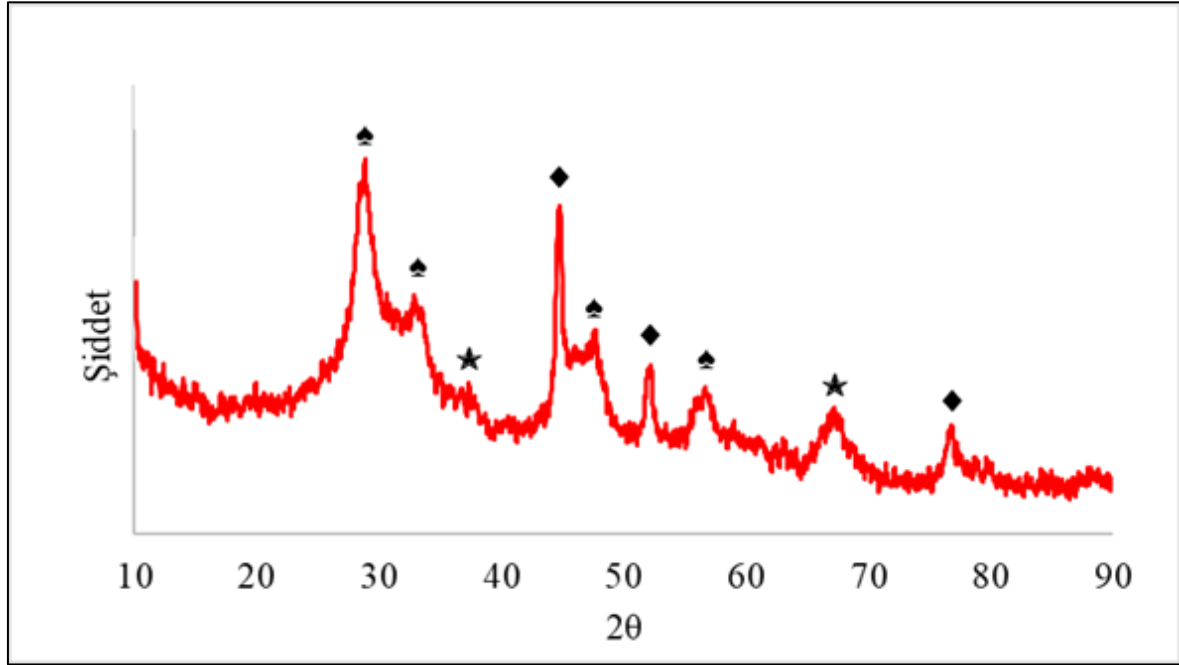
Katalizörlerin BJH metoduyla belirlenen adsorpsiyon gözenek çap dağılımları grafiği Şekil 4.13’de verilmiştir. 5Ni-15Ce-MSGa katalizörü için ortalama gözenek çapının 8 nm, 5Ni-25Ce-MSGa için 11nm ve 5Ni-35Ce-MSGa katalizörü içinse 8,9 nm olduğu görülmektedir.



Şekil 4.13. 5Ni-15Ce-MSGa, 5Ni-25Ce-MSGa ve 5Ni-35Ce-MSGa katalizörlerinin BJH adsorpsiyon gözenek çap dağılımları

5Ni-25Ce-MSGa katalizörünün kristal yapısını belirlemek amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen kırınım desenleri, Şekil 4.14’de verilmiştir. X-ışını kırınım desenlerinde elementel Ni’ye ait üç karakteristik pik 2θ : $44,7^\circ$; $52,0^\circ$ ve $76,2^\circ$ ’de görülürken, CeO_2 ’ye ait karakteristik pikler 2θ : $28,6^\circ$; $33,0^\circ$; $47,5^\circ$ ve $56,3^\circ$ ’de görülmektedir. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ait tek karakteristik pik 2θ : $66,7^\circ$ ’de görülmektedir. Katalizörün yapısında artan metal yoğunluğuyla birlikte, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ’ya ait pikler şiddetini kaybetmiş ve XRD cihazının belirleyemeyeceği seviyelere inmiştir. XRD verilerinin Bragg yasası (Eş. 3.9) kullanılarak yorumlanması ile elde edilen d değerleri Çizelge 4.7’de verilmiştir. Katalizörün yapısında bulunan Ni partiküllerinin kristal boyutunu hesaplamak için Scherrer yasası (Eş. 3.10) kullanılmıştır. 5Ni-MSGa katalizörü için Ni partiküllerinin kristal boyutu 15,5 nm olarak bulunmuştur. Yapılan hesaplamalar sonucunda bu değer, 5Ni-25Ce-MSGa katalizörü içinse 12,86 nm bulunmuştur. Scherrer yasası kullanılarak yapılan örnek bir hesaplama EK-3’de verilmiştir. Bu sonuç seryumun Ni partiküllerinin yapıya daha

iyi dağılımını sağladığının bir göstergesidir. Ce ilavesiyle Ni partiküllerinin kristal boyutlarındaki bu azalış, literatür ile uyumluluk göstermektedir [13, 15, 21].

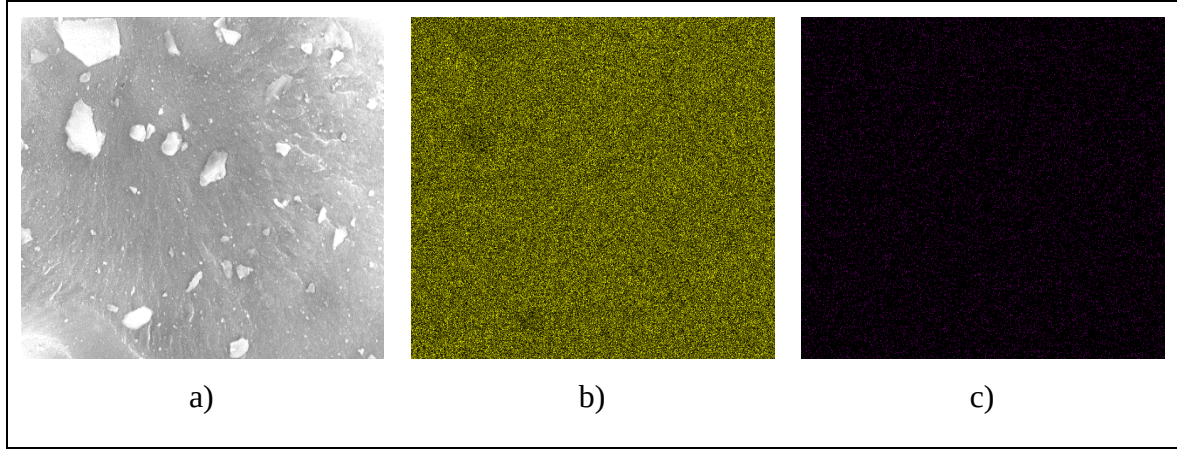


Şekil 4.14. 5Ni-25Ce-MSGa katalizörünün X-ışını kırınım deseni (★: γ -Al₂O₃; ♦: Ni; ♠: CeO₂)

Çizelge 4.7. 5Ni-25Ce-MSGa katalizörü için XRD analizi

Numune 5Ni-25Ce-MSGa		γ -Al ₂ O ₃ [48] (File No: 29-63)			Ni [48] (File No: 4-850)			CeO ₂ [48] (File No: 4-593)		
2 θ	d(Å)	2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀
28,6	3,11	-	-	-	-	-	-	28,5	3,12	100
33,0	2,70	-	-	-	-	-	-	33,1	2,70	29
37,3	2,40	37,6	2,39	65	-	-	-	-	-	-
44,7	2,02	-	-	-	44,6	2,03	100	-	-	-
47,5	1,93							47,5	1,93	51
52,0	1,75	-	-	-	51,9	1,76	42	-	-	-
56,3	1,63	-	-	-	-	-	-	56,3	1,63	40
67,1	1,39	66,7	1,40	100	-	-	-	-	-	-
76,2	1,75	-	-	-	76,1	1,25	21	76,7	1,24	15

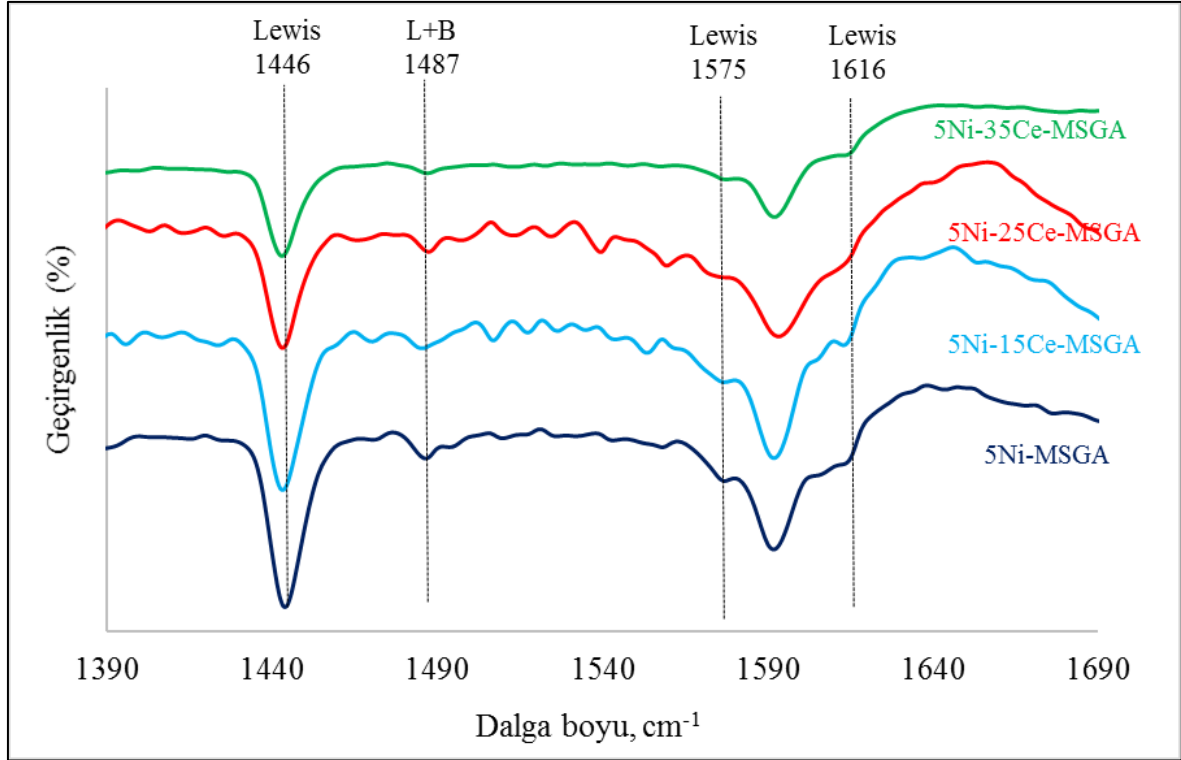
5Ni-25Ce-MSGa katalizörünün SEX-EDX haritalaması, Resim 4’te verilmiştir. Görüntüler Ni ve Ce metallerinin, katalizörün yapısında oldukça iyi bir dağılım sergilediğini göstermektedir.



Resim 4.1. 5Ni-25Ce-MSGa katalizörüne ait SEM görüntüleri a) 10 000 büyütmede SEM görüntüsü, b) Ni haritalaması (sarı noktalar Ni partiküllerine aittir), c) Ce haritalaması (mor noktalar Ce partiküllerine aittir)

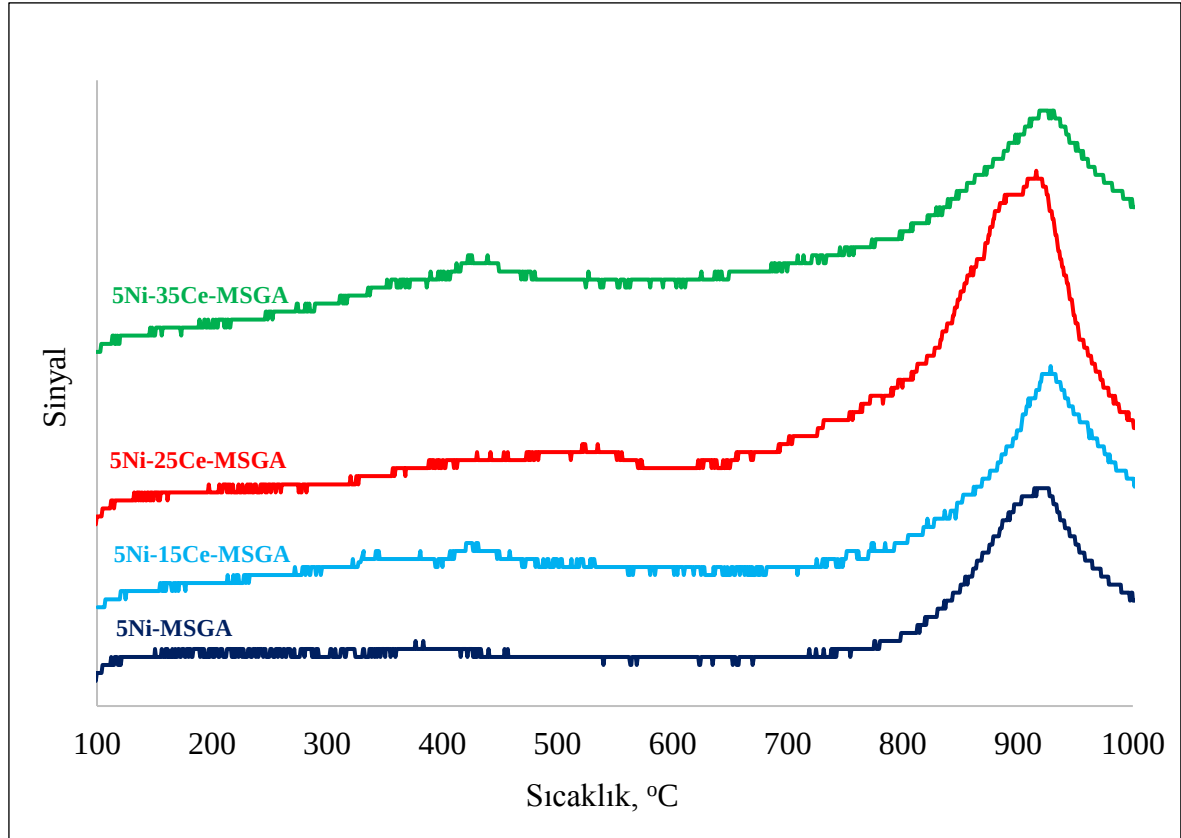
Ni metalinin katalizörler üzerinde yarattığı asidik özellikler üzerinde Ce’un etkisini inceleyebilmek amacıyla, piridin adsorblanmış Ni ve Ce içerikli bimetalik katalizörlerin FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.15 incelendiğinde 1446 ve 1616 cm^{-1} dalga boylarında kuvvetli Lewis asit pikleri görülürken, 1575 cm^{-1} ’de zayıf Lewis asit piki görülmektedir.

1487 cm^{-1} dalga boyunda ise hem Lewis ve Bronsted asiditelerini bir arada temsil eden bir pik görülmektedir. 1595 cm^{-1} gözlenen pik, hidrojen-piridin bağından kaynaklanmaktadır. Tek kap yöntemiyle yapıya yüklenen Ce, eklenen miktarıyla orantılı bir biçimde Lewis asiditesinde bir azalmaya neden olmuştur. Ayrıca 5Ni-25Ce-MSGa katalizöründe 1540 cm^{-1} dalga boyunda ufak şiddette bir Bronsted asiditesinin varlığına rastlanmıştır.



Şekil 4.15. Pridin adsorplanmış Ni ve/veya Ce içerikli katalizörlerin FTIR analizleri

Sentezlenen Ni ve Ce içerikli katalizörlerin indirgeme sıcaklıklarını belirlemek ve Ce'un indirgeme sıcaklığı üzerindeki etkisini görebilmek amacıyla, sentezlenen Ni-Ce içerikli katalizörlerin TPR analizleri gerçekleştirilmiştir. Saf CeO_2 genellikle, Ce^{+4} 'ün 500 °C'da indirgenmesi ve yığın fazın 800 °C civarında indirgenmesi olmak üzere 2 adet indirgenme piki vermektedir [51]. Şekil 4.16'da görüldüğü üzere Ni ve Ce içerikli katalizörlerin TPR profillerinde ek bir pik gözlenmemiştir. 5Ni-MSGa katalizörüyle kıyaslandığında, yapıya Ce ilave edilmesinin, Ni partüküllerinin indirgenme sıcaklıklarının düşürülmesinde çok da etkili olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.16. Ni-Ce içerikli katalizörlerin TPR analizleri

Katalizörlerin yapısındaki Ni ve Ce metallerinin, kütleli oranlarını bulmak amacıyla EDS ve ICP-OES analizleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin yüzeyinden seçilen 3 farklı bölge için EDS analizleri gerçekleştirilmiştir ve bu bölgelerden elde edilen sonuçların ortalaması alınmıştır. Elde edilen analiz sonuçları Çizelge 4.8’de verilmiştir. 5Ni-25Ce-MSGa katalizörüne ait EDS analiz grafiği EK-4’te verilmiştir.

Çizelge 4.8. Ni ve Ce içerikli katalizörlerin ICP-OES ve EDS analiz sonuçları

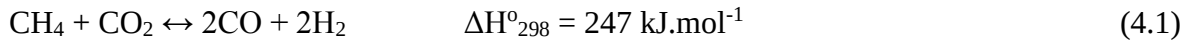
Katalizör	Kütlece %Ni miktarı		
	Sentez çözeltisinde metal miktarları	ICP-OES analizi sonucu elde edilen metal miktarları	EDS analizi sonucu elde edilen metal miktarları
5Ni-15Ce-MSGa	5Ni-15Ce	4,7Ni-14,7Ce	-
5Ni-25Ce-MSGa	5Ni-25Ce	5,1Ni-26Ce	4,4Ni-26,5Ce
5Ni-35Ce-MSGa	5Ni-35Ce	3,5Ni-36Ce	-

Analiz sonuçları Ni ve Ce metallerinin katalizör yapısına başarılı bir şekilde yüklendiğini göstermiştir.

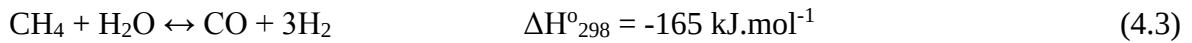
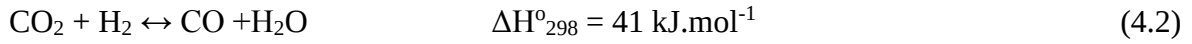
4.2. Sentezlenen Katalizörlerin Katalitik Aktivite Test Sonuçları

Çalışma kapsamında emdirme ve tek kap yöntemleriyle sentezlenen alümina destekli, Ni ve Ni-Ce içerikli katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki katalitik aktivite test çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu aktivite test çalışmaları, 4 saat boyunca, 750 °C’da ve atmosferik basınç altında gerçekleştirilmiştir. Aktivite test çalışmalarından önce, sentezlenen katalizörler 800 °C’da 1 saat boyunca H₂ gazıyla indirgenmişlerdir.

Endotermik bir reaksiyon olan metanın kuru reformlanma reaksiyonu Eşitlik 4.1’de verilmiştir.



Ters su gazı reaksiyonu (Eş. 4.2) ve metanın su buharı ile reformu (Eş. 4.3), metanın kuru reformlanma reaksiyonu esnasında gerçekleşebilen bazı yan reaksiyonlardır.

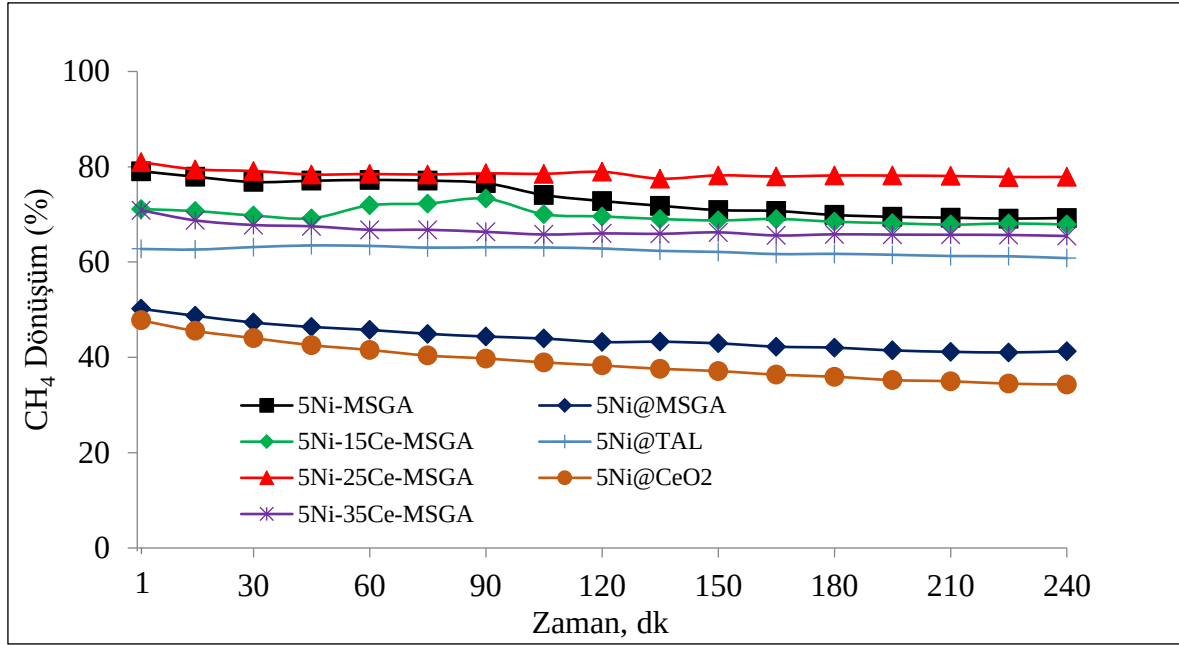


Metanın kuru reformlanma reaksiyonunun en büyük dezavantajı, metan parçalanma reaksiyonu (Eş. 4.4) ve Boudouard reaksiyonu (Eş. 4.5) aracılığıyla oluşan elementel karbondur.

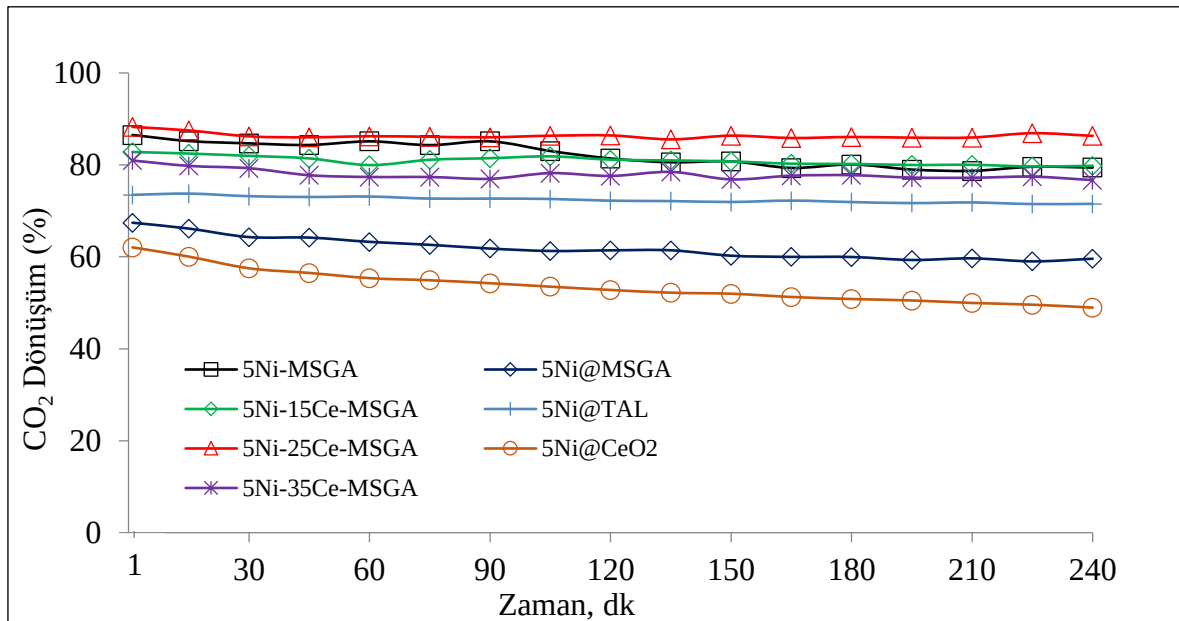


Şekil 4.17’de sentezlenen monometalik ve bimetalik katalizörlerin CH₄ dönüşümleri, Şekil 4.18’de ise CO₂ dönüşümleri verilmiştir. Şekillerde görüldüğü üzere, sentezlenen tüm katalizörler için CO₂ dönüşüm değerlerinin CH₄ dönüşüm değerlerinden daha yüksek olduğu

gözlenmiştir. Bu durum metanın kuru reformlanma reaksiyonu esnasında meydana gelen bir yan reaksiyon olan ters su gazı reaksiyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. 4 saat süren aktivite testleri sonucunda en yüksek aktivite, %79 CH₄ ve %87 CO₂ dönüşüm değerleriyle 5Ni-25Ce-MSGa katalizöründen elde edilmiştir. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için 750 °C sıcaklıkta ve beslemedeki CH₄/CO₂/Ar oranı 1/1/1 iken CH₄ ve CO₂'in termodinamik denge dönüşümleri sırasıyla %87 ve %92 olarak belirlenmiştir (EK-5). 5Ni-25Ce-MSGa katalizörüyle, termodinamik denge dönüşümlerine yakın sonuçlar elde edilmiştir. 5Ni-MSGa katalizörü yüksek başlangıç aktivitesine rağmen, muhtemel kok oluşumu nedeniyle 90.dakikadan itibaren bir düşüş trendi içerisine girmiştir. Yapıya kütlece %25 Ce ilavesiyle bu düşüş ortadan kalkmış ve katalizör oldukça kararlı bir hal almıştır. XRD sonuçları ele alındığında 5Ni-MSGa katalizörünün, 5Ni-25Ce-MSGa katalizörüne kıyasla daha büyük Ni partikül boyutlarına sahip olduğu görülmüştür. Büyük kristal boyutuna sahip Ni partikülleri, katalizör yüzeyinde sinterleşmeye veya yapıda kok oluşumuna neden olmuş olabilir. Aynı zamanda 5Ni-25Ce-MSGa katalizörü için yapılan SEM-EDX haritalaması (Resim 4.1), Ce'un yapıdaki Ni partiküllerinin mükemmel dağılımını sağladığını ve bu durumun da katalizörün yüksek aktivitesini korumada etkin olduğunu göstermektedir. Katalizörlerin yapılarında meydana gelen muhtemel kok oluşumları ilerleyen bölümlerde detaylı olarak incelenecektir. 5Ni-15Ce-MSGa ve 5Ni-35Ce-MSGa katalizörleri de oldukça kararlı sonuçlar vermiştir. 5Ni-35Ce-MSGa katalizörü için yüksek miktarda Ce yüklemesi gözenekleri tıkayarak, aktivitenin düşmesine neden olmuştur. Emdirme yöntemiyle hazırlanan 5Ni@MSGa ve 5Ni@CeO₂ katalizörleri ise metanın kuru reformlanma reaksiyonunda düşük aktivite sergilemişlerdir. Ticari alümina destekli 5Ni@TAL katalizörünün aktivitesi çalışma kapsamında hazırlanmış olan modifiye sol-jel alümina destekli nikel katalizörüne göre daha düşüktür.

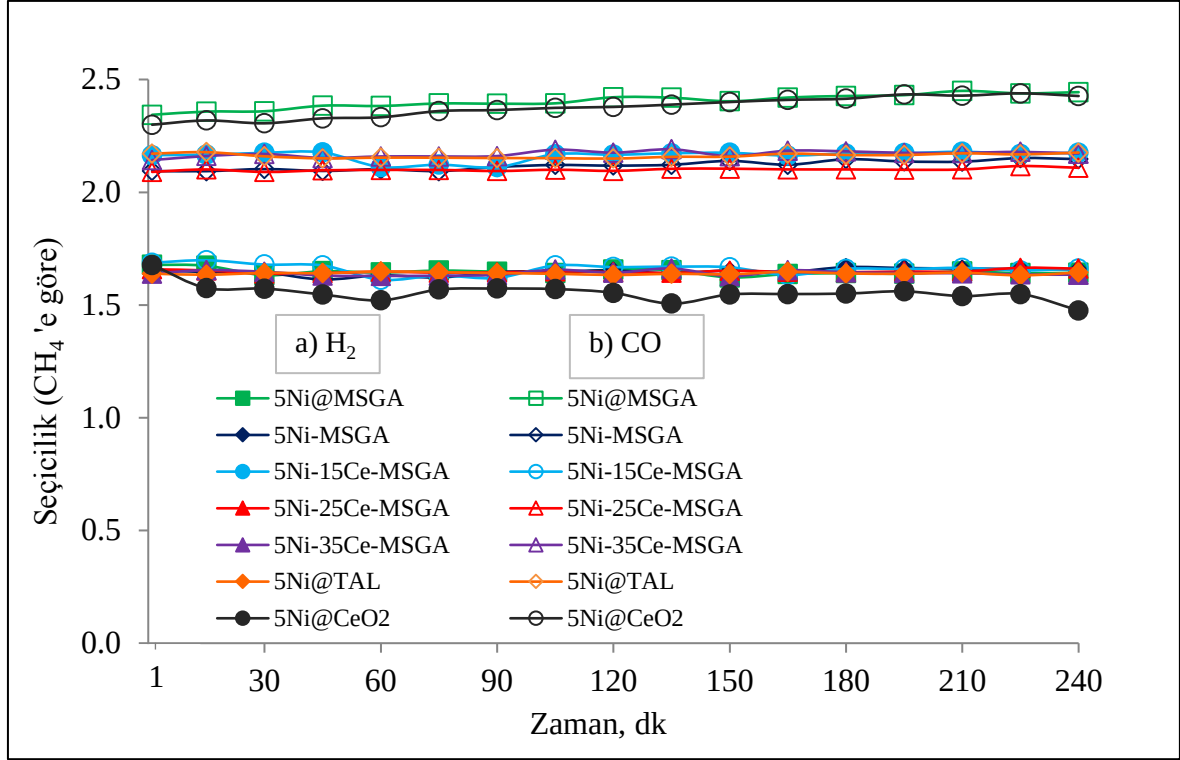


Şekil 4.17. Sentezlenen katalizörler için elde edilen CH₄ dönüşüm değerlerinin zamana bağlı değişimi (Reaksiyon şartları: 750 °C, 1 atm, CO₂/CH₄/Ar=1/1/1)

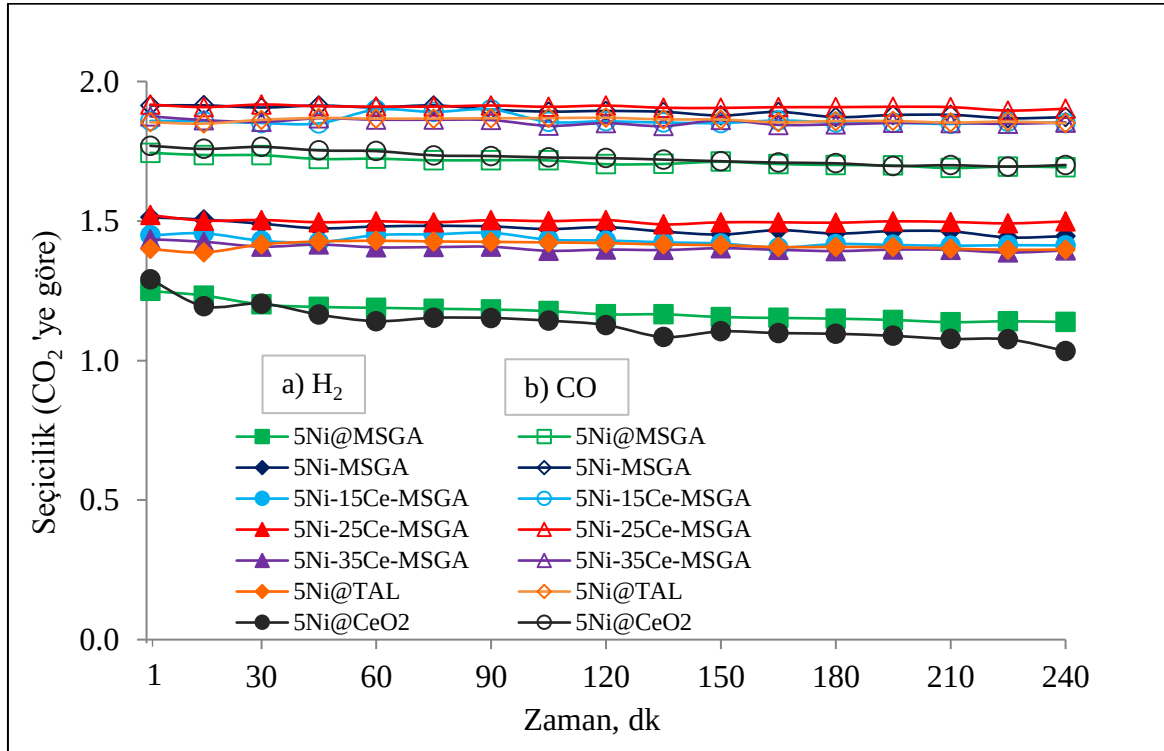


Şekil 4.18. Sentezlenen katalizörler için elde edilen CO₂ dönüşüm değerlerinin zamana bağlı değişimi (Reaksiyon şartları: 750 °C, 1 atm, CO₂/CH₄/Ar=1/1/1)

Katalitik aktivite test çalışmalarında CH₄ ve CO₂ dönüşümlerine göre belirlenen H₂ ve CO seçicilik değerlerinin zamana bağlı değişim grafikleri Şekil 4.19 ve 4.20’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, H₂ seçicilik değerlerinin CO seçicilik değerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuç, metanın kuru reformlanma reaksiyonu esnasında ters su gazı reaksiyonunun meydana geldiğini desteklemektedir.

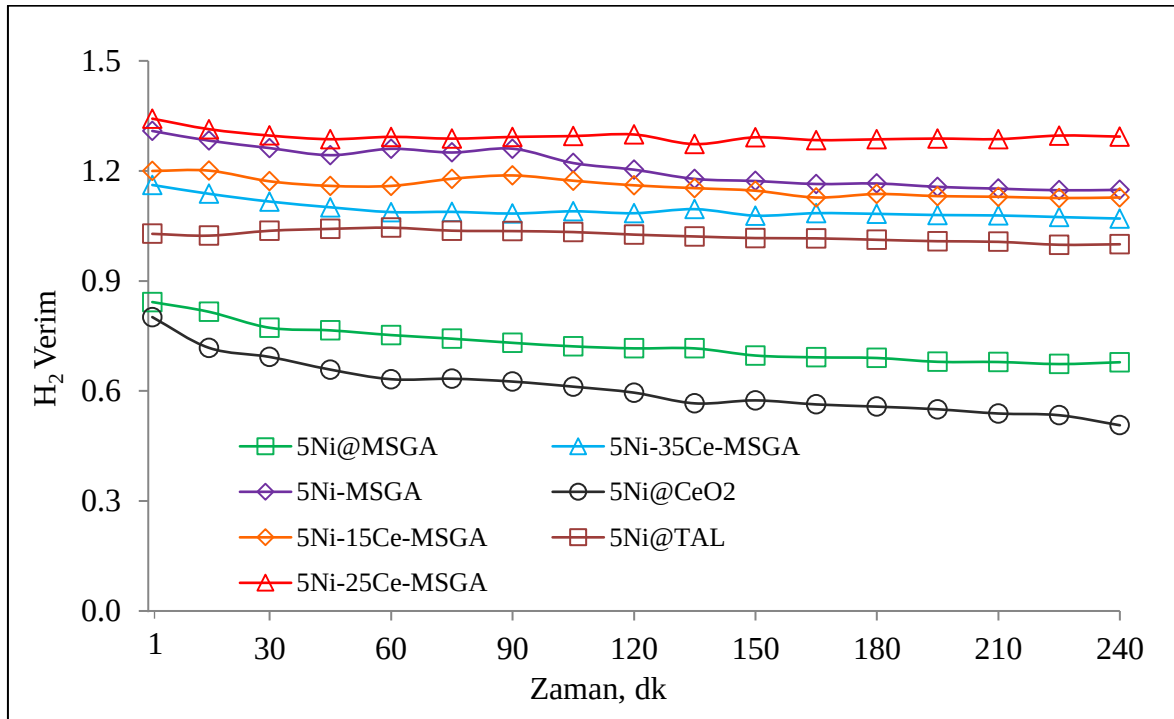


Şekil 4.19. Sentezlenen katalizörler için elde edilen CH_4 dönüşümüne göre belirlenen a) H_2 ve b) CO seçicilik değerlerinin zamana bağlı değişimleri (Reaksiyon şartları: 750°C , 1 atm, $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{Ar}=1/1/1$)

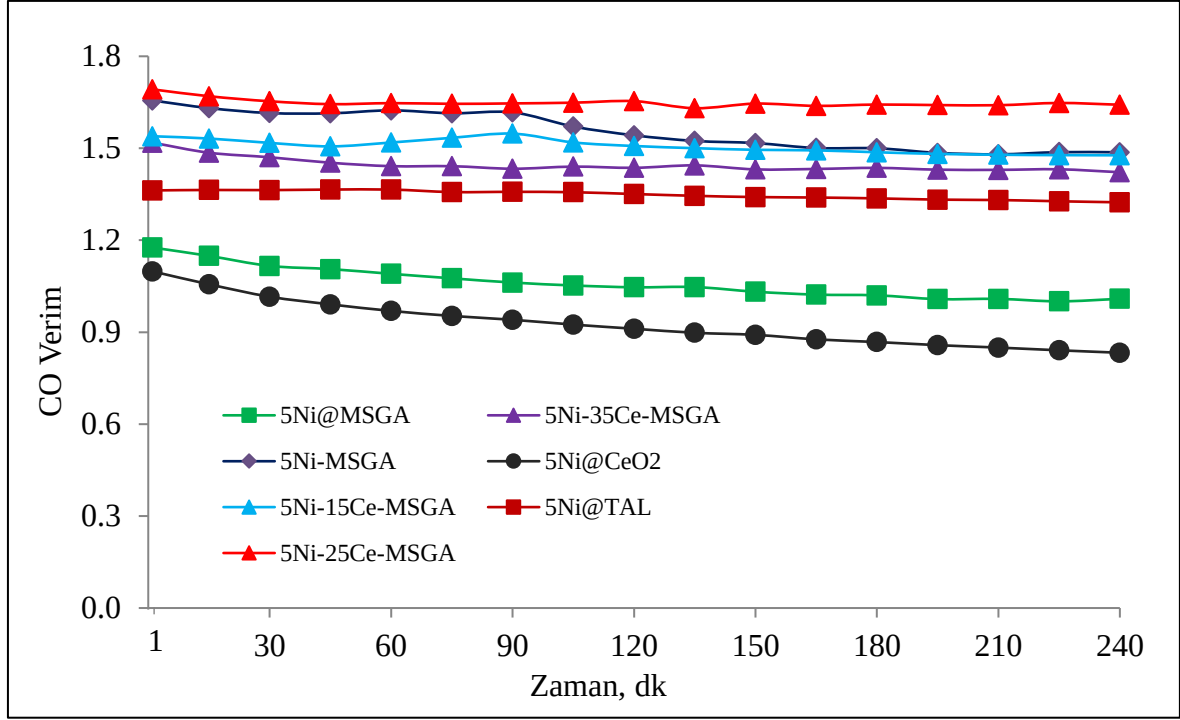


Şekil 4.20. Sentezlenen katalizörler için elde edilen CO_2 dönüşümüne göre belirlenen a) H_2 ve b) CO seçicilik değerlerinin zamana bağlı değişimleri (Reaksiyon şartları: 750°C , 1 atm, $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{Ar}=1/1/1$)

Sentezlenen katalizörlerin H_2 ve CO verimlerinin zamana bağlı değişimleri sırasıyla Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de verilmiştir. Aktivite test çalışmaları gerçekleştirilen tüm katalizörler için CO verim değerlerinin H_2 verimlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar bir kez daha metanın kuru reformlanma reaksiyonu esnasında ters su gazı reaksiyonunun meydana geldiğini destekler niteliktedir. En yüksek H_2 ve CO verimi 5Ni-25Ce-MSGa katalizöründen elde edilmiştir. Bu sonuçlar tek kap yöntemiyle hazırlanmış olan modifiye sol-jel alümina destekli nikel-seryum içerikli katalizörlerin aktivitelerinin, ticari alümina destekli nikel katalizöre göre daha iyi olduğunu bir göstergesidir.



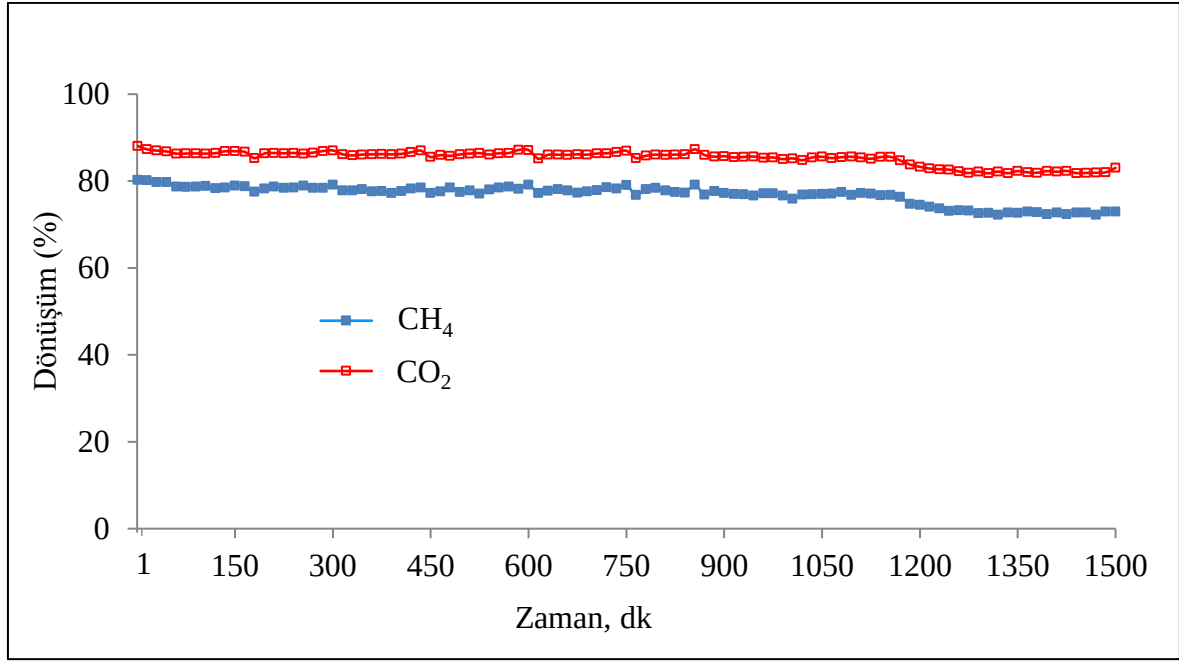
Şekil 4.21. Sentezlenen katalizörler için elde edilen H_2 veriminin zamana bağlı değişimi (Reaksiyon şartları: 750 °C, 1 atm, $CO_2/CH_4/Ar=1/1/1$)



Şekil 4.22. Sentezlenen katalizörler için elde edilen CO veriminin zamana bağlı değişimi (Reaksiyon şartları: 750 °C, 1 atm, $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{Ar}=1/1/1$)

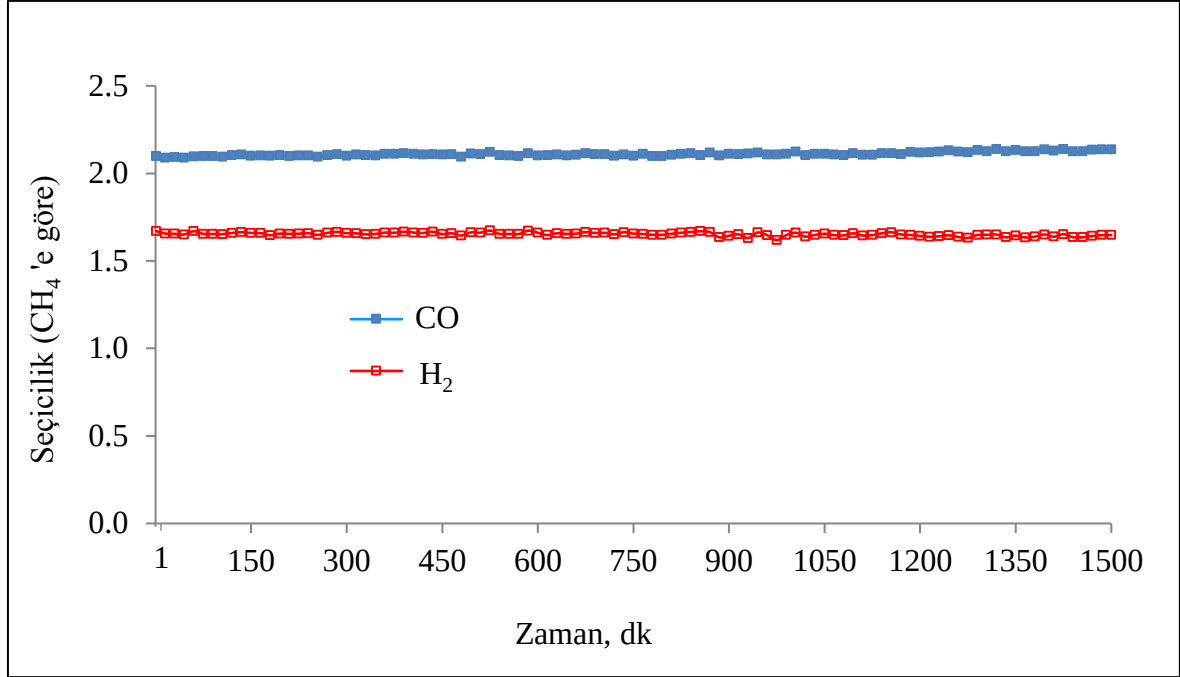
4.2.1. 5Ni-25Ce-MSGa katalizörünün uzun ömürlülük aktivite testi

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda yüksek aktivite ve kararlılık gösteren 5Ni-25Ce-MSGa katalizörünün 25 saatlik bir süre boyunca uzun ömürlülük aktivite testi gerçekleştirilmiştir. 25 saat süren katalitik aktivite testi süresince katalizör, kararlı bir aktivite göstermiştir (Şekil 4.23).

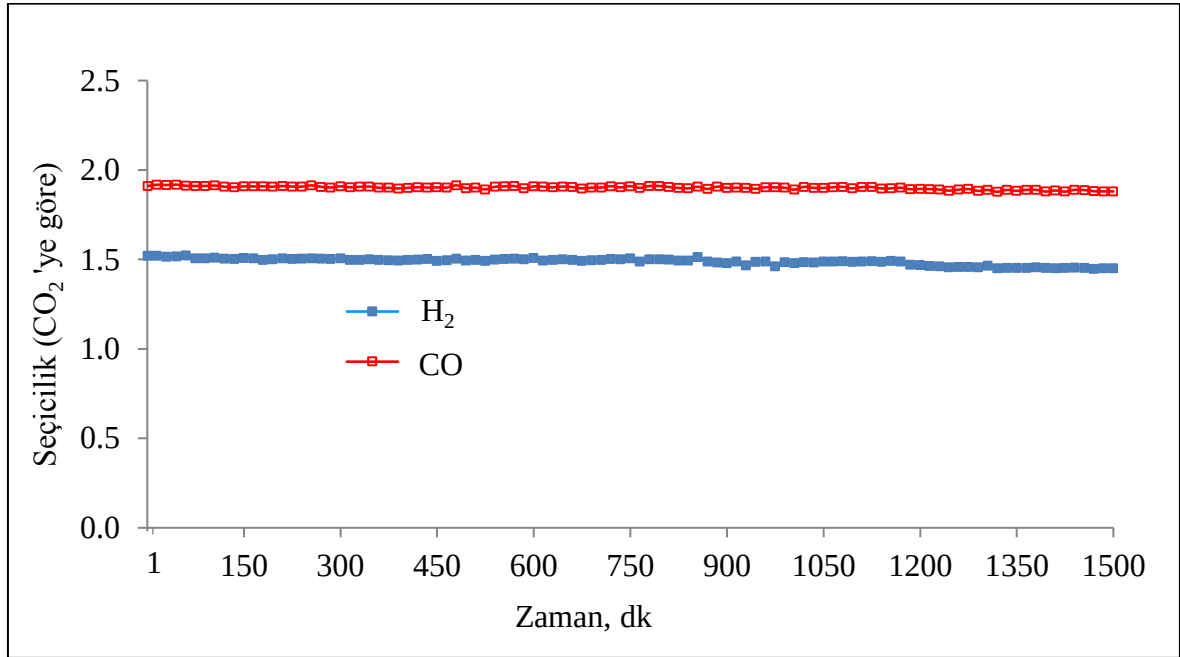


Şekil 4.23. Uzun ömürlülük aktivite testi gerçekleştirilen 5Ni-25Ce-MSGa katalizörüne ait CH₄ ve CO₂ dönüşüm değerlerinin zamana bağlı değişimi (Reaksiyon şartları: 750 °C, 1 atm, CO₂/CH₄/Ar=1/1/1)

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda uzun ömürlülük testi gerçekleştirilen 5Ni-25Ce-MSGa katalizörü için belirlenen CH₄'e ve CO₂'ye bağlı H₂ ve CO seçicilik değerleri sırasıyla Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'te verilmiştir. Metan ve karbondioksit dönüşüm değerlerine benzer olarak CO ve H₂ seçicilikleri 25 saatlik aktivite testi süresince sabit kalmıştır.

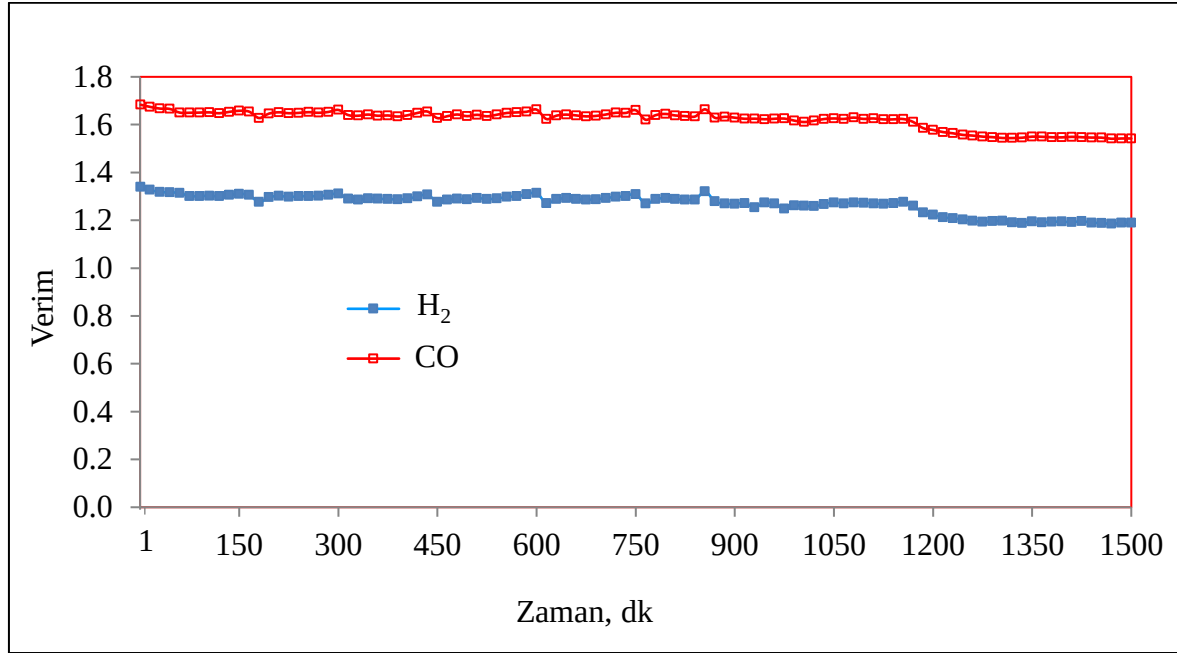


Şekil 4.24. Uzun ömürlülük aktivite testi gerçekleştirilen 5Ni-25Ce-MSGa katalizörü için CH₄ dönüşümüne göre belirlenen H₂ ve CO seçicilik değerlerinin zamana bağlı değişimleri (Reaksiyon şartları: 750 °C, 1 atm, CO₂/CH₄/Ar=1/1/1)



Şekil 4.25. Uzun ömürlülük aktivite testi gerçekleştirilen 5Ni-25Ce-MSGa katalizörü için CO₂ dönüşümüne göre belirlenen H₂ ve CO seçicilik değerlerinin zamana bağlı değişimleri (Reaksiyon şartları: 750 °C, 1 atm, CO₂/CH₄/Ar=1/1/1)

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda uzun ömürlülük testi gerçekleştirilen 5Ni-25Ce-MSGa katalizörü için belirlenen H₂ ve CO verimlerinin zamana bağlı değişimleri Şekil 4.26’da verilmiştir. Reaksiyon başlangıcında CO/H₂ oranı 1,26 iken 25 saat süren metanın kuru reformlanma reaksiyonunun sonunda bu oran 1,30 olarak belirlenmiştir.

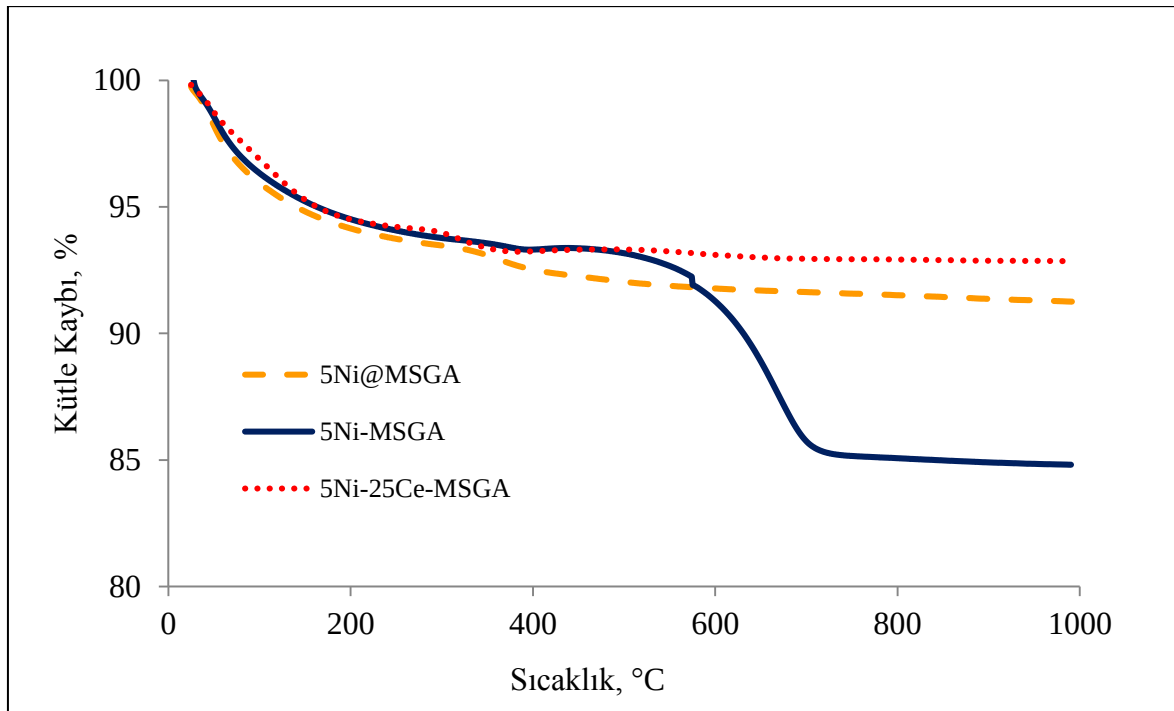


Şekil 4.26. Uzun ömürlülük aktivite testi gerçekleştirilen 5Ni-25Ce-MSGa katalizörü için H₂ ve CO verim değerlerinin zamana bağlı değişimleri (Reaksiyon şartları: 750 °C, 1 atm, CO₂/CH₄/Ar=1/1/1)

4.3. Sentezlenen Katalizörlerin Kok Analizi

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunun ana problemi, katalizörün deaktivasyonuna ve reaktörün tıkanmasına neden olan kok birikimidir. Metan parçalanması reaksiyonu ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) ve Boudouard reaksiyonu ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) kok oluşumuna neden olan ana reaksiyonlardır. Çalışma kapsamında Ni içerikli katalizörlerin yapısına Ce ilavesinin, kok oluşumu ve katalitik aktivite üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sentezlenen katalizörler aktivite test çalışmalarından önce 800 °C sıcaklıkta 1 saat boyunca H₂ gazı ile indirgenmişlerdir. İndirgenen katalizörler metanın kuru reformlanma reaksiyonunda 750 °C’de atmosferik basınçta 4 saat süreyle test edilmişlerdir. Kullanılan katalizörlerin yüzeylerindeki kok oluşumunu belirlemek amacıyla XRD, TGA ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

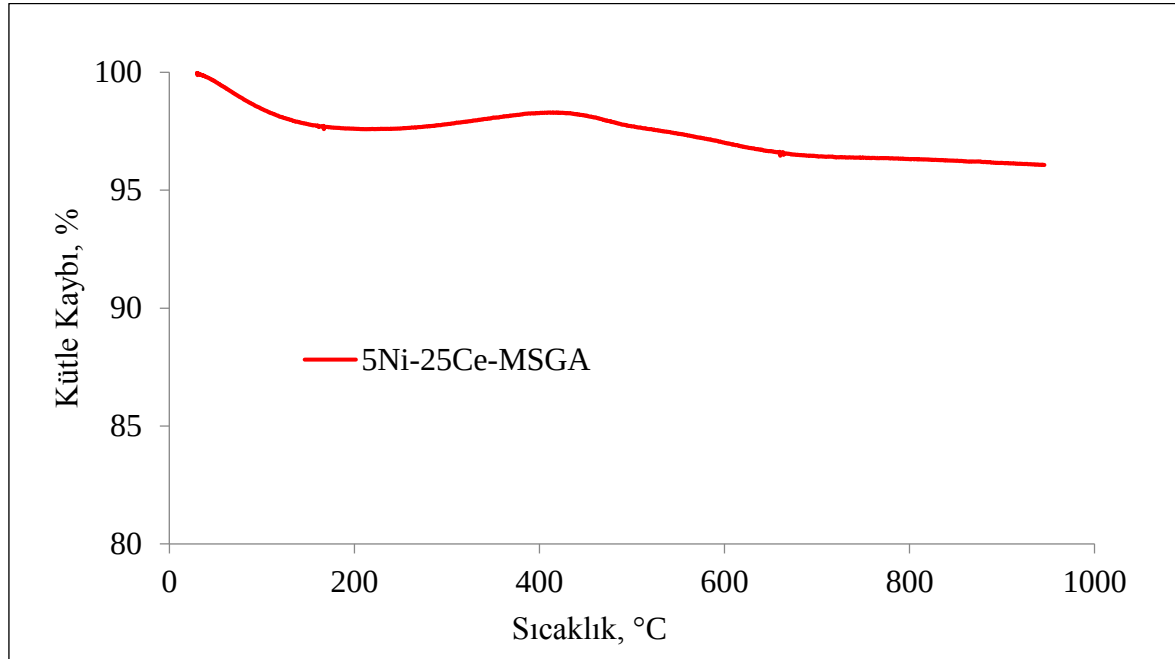
Kullanılan katalizörler üzerinde biriken karbonu kantitatif olarak değerlendirmek için TG analizleri gerçekleştirilmiştir. Kullanılan katalizörlerin TGA profilleri Şekil 4.27’de verilmiştir. Reaksiyon sonrası katalizör numunelerinin TGA profillerinde 400 °C’un üzerinde gerçekleşen kütle kaybı esas olarak katalizörlerin yüzeyinde biriken kokun yanmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.27’de görüldüğü üzere, kullanılan katalizörler arasından en yüksek kütle kaybı yaklaşık %8’lik bir kayıpla monometalik 5Ni-MSGa katalizöründen elde edilmiştir. Kütle kaybı değeri monometalik 5Ni@MSGa katalizörü için %1 civarındayken, 5Ni-25Ce-MSGa katalizöründe kütle kaybı yaklaşık olarak %0,38 civarında bulunmuştur. Bu sonuçlar en yüksek katalitik aktiviteye ve kararlılığa sahip olan 5Ni-25Ce-MSGa katalizörünün, kok oluşumuna karşı oldukça dirençli olduğunu göstermiştir. Yapıya ilave edilen Ce, redoks özellikleri sayesinde katalizörün oksijen mobilitesini arttırarak kok oluşumunun giderilmesinde kilit rol oynamıştır. Reaksiyon öncesinde gerçekleştirilen XRD analizleri sonuçlarıyla belirlenen 5Ni-MSGa katalizörünün diğer katalizörlere kıyasla daha yüksek Ni partikül boyutlarına sahip olması, bu katalizörde daha yüksek miktarlarda karbon oluşumunu açıklamaktadır.



Şekil 4.27. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılan 5Ni@MSGa, 5Ni-MSGa ve 5Ni-25Ce-MSGa katalizörlerinin TG analizi

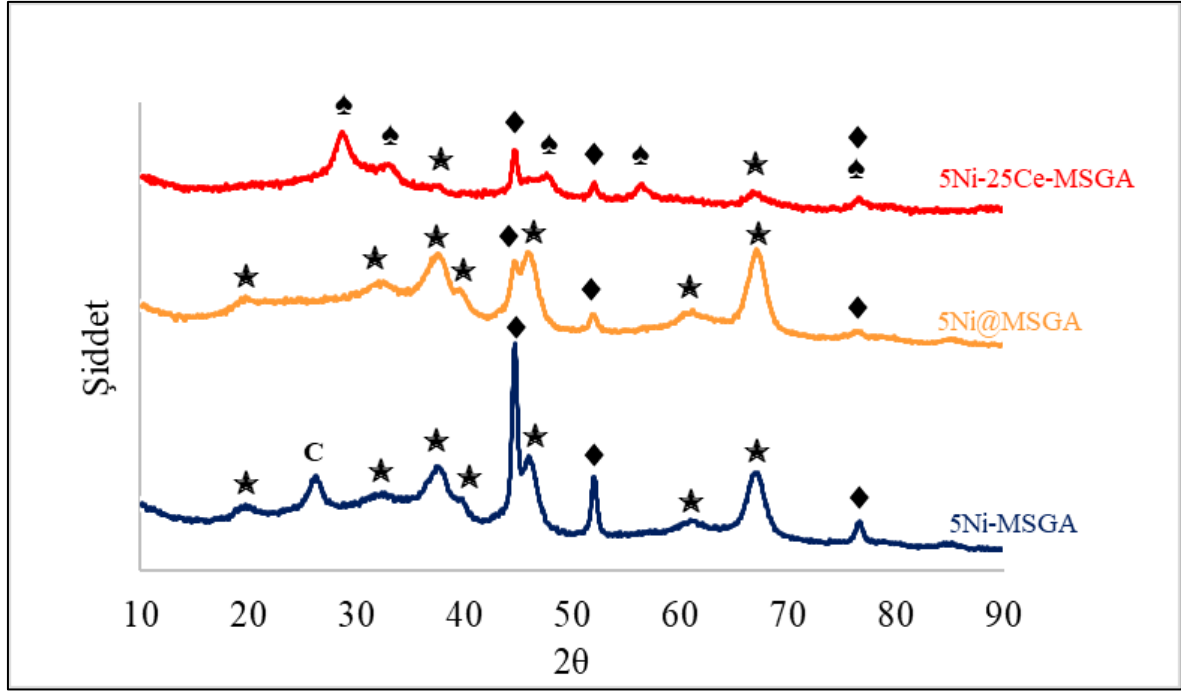
Uzun ömürlülük aktivite testi gerçekleştirilen 5Ni-25Ce-MSGa katalizörünün TGA profili Şekil 4.28’de verilmiştir. 25 saatlik uzun ömürlülük testi sonucunda katalizörün yapısında

yaklaşık %2'lik bir kütle kaybı olmuştur. TG analizi 5Ni-25Ce-MSGa katalizörünün, uzun süreli reaksiyon koşullarında dahi kok oluşumuna karşı yüksek dirence sahip olduğunu göstermiştir.



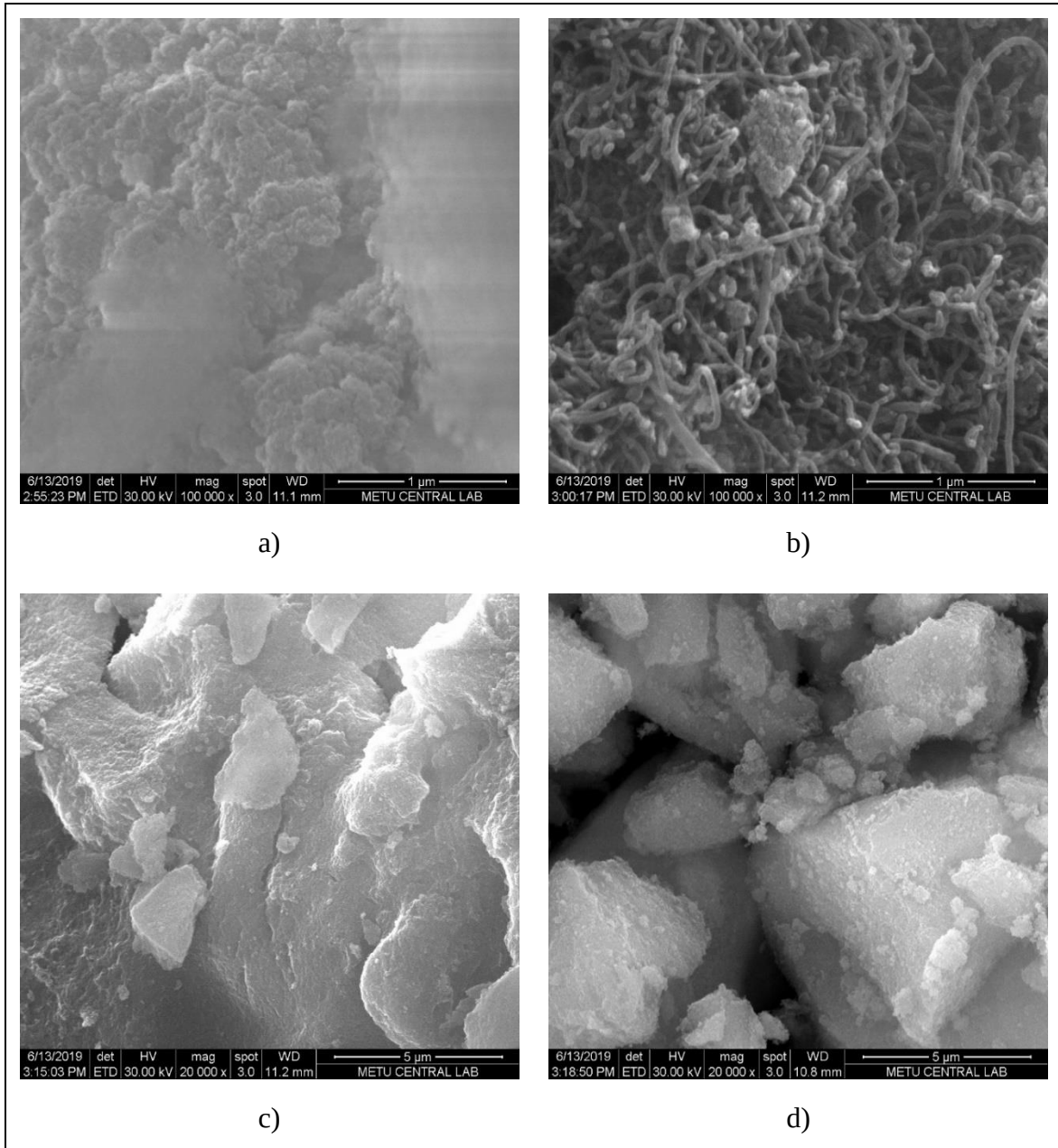
Şekil 4.28. 25 saat uzun ömürlülük aktivite testli gerçekleştirilen 5Ni-25Ce-MSGa katalizörünün TG analizi

Katalitik aktivite testlerinden sonra kullanılan katalizörlerin kristal yapılarındaki olası değişiklikleri gözleyebilmek için XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. 750 °C'de 4 saat süreyle gerçekleştirilen aktivite testleri sonucunda, 5Ni-MSGa katalizöründe 2θ: 26,2°'de yeni bir pik gözlenmiştir (Şekil 4.29). Bu pik, katalizör yüzeyinde oluşan kristalimsi karbonu temsil etmektedir [4]. 5Ni-25Ce-MSGa katalizörünün reaksiyon sonrası XRD profili incelendiğinde, elementel karbona ait herhangi bir pik gözlenmemiştir. Bu sonuç TG analiziyle elde edilen sonucu desteklemiş ve seryumun kok direnci için yapıya dahil edilmesinin olumlu etkisini bir kez daha göstermiştir. Ayrıca gerçekleştirilen TG analizi sonucunda, reaksiyon sonrasında %1'lik bir kütle kaybına sahip olduğu belirlenen 5Ni@MSGa katalizöründe, karbon pikine rastlanmamıştır. Bu katalizörün yüzeyinde oluşan karbonun kristal boyutunun, XRD cihazının tespit edebileceğinden daha küçük bir boyutta olduğunun göstergesidir.



Şekil 4.29. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılan 5Ni@MSG, 5Ni-MSG ve 5Ni-25Ce-MSG katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri (★: γ -Al₂O₃; ◆: Ni; ♠: CeO₂; C: Karbon)

Katalizörlerin yüzeyinde oluşan karbon tipini belirlemek amacıyla, 750 °C'da gerçekleştirilen aktivite test çalışmalarının ardından, kullanılmış katalizörlerin SEM görüntüleri alınmış ve reaksiyon öncesi alınan SEM görüntüleriyle birlikte karşılaştırma yapmak amacıyla Resim 4.2'de verilmiştir. 5Ni-MSG katalizörünün reaksiyon sonrası SEM görüntülerinde (Resim 4.3b), karbon filamentlerinin varlığına rastlanmıştır. 5Ni-25Ce-MSG katalizörünün reaksiyon sonrası SEM görüntülerinde ise, yapılan detaylı taramalara rağmen beklenildiği gibi herhangi bir karbon oluşumuna rastlanmamıştır. Sonuç olarak SEM görüntüleri, TG analizlerini ve XRD sonuçlarını destekleyerek analiz sonuçlarının birbirleriyle tutarlı olduğunu göstermiştir.



Resim 4.2. 5Ni-MSGa katalizörünün a) reaksiyon öncesi b) reaksiyon sonrası, 5Ni-25Ce-MSGa katalizörünün c) reaksiyon öncesi, d) reaksiyon sonrası SEM görüntüleri

5. SONUÇLAR

Yüksek lisans tezi kapsamında gerçekleştirilen çalışmada, metanın kuru reformlanma reaksiyonu için kok oluşumuna karşı dirençli aktif ve kararlı katalizörlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda mezogözenekli alümina destekli, Ni ve Ni-Ce içerikli monometalik ve bimetalik katalizörler emdirme ve tek kap yöntemleri kullanılarak sentezlenmişlerdir. Ayrıca karşılaştırma yapmak amacıyla, CeO₂ ve ticari alümina destekli Ni içerikli katalizörler de emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Sentezlenen katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon, XRD, SEM-EDS, ICP-OES, FTIR, piridin adsorbe edilmiş numunelerin FTIR spektroskopisi ve TGA yöntemleriyle karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında nikel miktarı sabit tutularak, katalizörün yapısına farklı oranlarda seryum ilave edilmiş ve seryum metalinin sahip olduğu redoks özelliklerinin katalizörlerin aktivitesi, kararlılığı ve karbon birikimine karşı etkileri incelenmiştir. Yapılan tüm bu çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Modifiye sol-jel yöntemiyle hazırlanan saf alümina malzemesinin (MSGa) ve diğer sentezlenen monometalik ve bimetalik katalizörlerin, mezogözenekli yapıda oldukları ve tip IV izotermine uyduğu görülmüştür.
- XRD analizleri sonucunda sentezlenen saf alümina malzemesinin, amorf ve γ -Al₂O₃ yapısından oluştuğu görülmüştür.
- Piridin adsorplanmış FTIR analizleri sonucunda, MSGa malzemesinin kuvvetli Lewis asit bölgelerine sahip olduğu, yapıya Ni ilavesiyle bu asit bölgelerinin şiddetinin arttığı görülmüştür. Yapıya Ce ilavesiyle ise Lewis asit bölgelerinin, eklenen Ce miktarıyla orantılı olacak biçimde azaldığı belirlenmiştir.
- Nikel ve alümina arasındaki güçlü etkileşim nedeniyle sentezlenen katalizörlerin 700-800 °C sıcaklık değerleri arasında indirgendiği yapılan TPR analizleri sonucunda belirlenmiştir. Yapıya Ce ilavesinin bu değerler üzerinde önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür.
- Daha yüksek asiditeye ve Ni kristal boyutuna sahip olan 5Ni-MSGa katalizörünün yapısında yüksek oranda karbon oluşumu tespit edilmiştir.
- Ni içerikli katalizörlerin yapısına Ce ilavesiyle birlikte, katalizörlerin karbon oluşumuna karşı dirençlerinin arttırılabileceği görülmüştür. 4 saatlik katalitik aktivite testlerinin sonucunda, 5Ni-MSGa katalizörünün yapısında yaklaşık %8'lik bir kütle kaybı

görülürken, 5Ni-25Ce-MSGa katalizörünün yapısında %0,38 civarında bir kütle kaybı gözlenmiştir. Ce metalinin sahip olduğu redoks özellikleri, karbon oluşumuna karşı direnci arttırmıştır.

- Yapıya kütlece %25 Ce ilavesi, SEM-EDS haritalamasında da görüldüğü üzere Ni partiküllerinin yapıda mükemmel dağılımını sağlayarak, 5Ni-MSGa katalizörünün verdiği yüksek aktiviteyi korurken aynı zamanda katalizörün daha kararlı bir hale gelmesini sağlamıştır.
- 5Ni-25Ce-MSGa katalizörü için gerçekleştirilen uzun ömürlülük aktivite testi sonucunda, katalizörün 25 saat boyunca kararlı bir aktivite sergilediği görülmüştür. Aynı zamanda reaksiyon sonrası gerçekleştirilen TG analiziyle belirlenen oldukça düşük kok oluşumu, katalizörün uzun süreli reaksiyon koşullarında bile kok oluşumuna karşı oldukça dirençli olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak metanın kuru reformlanma reaksiyonu için kok oluşumuna karşı dirençli, yüksek aktiviteye ve kararlılığa sahip katalizörler sentezlenmiştir.

Öneriler;

- Biyogaz eldesi esnasında, oldukça zehirli ve korozyif H_2S gazı da (yaklaşık %3) açığa çıkmaktadır. H_2S 'in ppm seviyesinde olması bile, katalizörü zehirleyerek aktivite kaybına yol açabilmektedir. Bu nedenle sentezlenen katalizörlerin, H_2S varlığında biyogazdan sentez gazı eldesinde denenmesi önerilmektedir.
- Besleme gazında su buharının bulunduğu durumda katalitik aktivite test çalışmalarının gerçekleştirilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

1. İnternet: Global greenhouse gas emissions data, URL: <https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data>, Son Erişim Tarihi: 12.12.2019.
2. Arbag, H., Yasyerli, N., Yasyerli, S. and Dogu, G. (2010). Activity and stability enhancement of Ni-MCM-41 catalysts by Rh incorporation for hydrogen from dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 2296-2304.
3. Yasyerli, S., Filizgok, S., Arbag, H., Yasyerli, N. and Dogu, G. (2011). Ru incorporated Ni/MCM-41 mesoporous catalysts for dry reforming of methane: Effects of Mg addition, feed composition and temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 4863-4874.
4. Arbag, H. (2018). Effect of impregnation squence of Mg on performance of mesoporous alumina supported Ni catalysts in dry reformin of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 6561-6574.
5. Park, J. H., Yeo, S. and Chang, T.S. (2018). Effect of supports on the performance of Co-based catalysts in methane dry reforming. *Journal of CO₂ Utilization*, 26, 465-475.
6. Swirk, K., Galvez, M. E., Motak, M., Grzybek, T. and Ronning, M. (2018). Ytrium promoted Ni-based double-layered hydroxides for dry methane reforming. *Journal of CO₂ Utilization*, 27, 247-258.
7. Arbag, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., Dogu, T. and Dogu, G. (2013). Coke Minimization in Dry Reforming of Methane by Ni Based Mesoporous Alumina Catalysts Synthesized Following Different Routes: Effects of W and Mg. *Topics in Catalysis*, 56, 1695-1707.
8. Trueba, M. and Trasatti, S.P. (2005). γ -Alumina as a support for catalyst: A review for fundamental aspects. *Europen Journal of Inorganic Chemistry*, 17, 3393-3403.
9. Arbag, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., Dogu, T. and Dogu, G. (2013). Coke Minimization in Dry Reforming of Methane by Ni Based Mesoporous Alumina Catalysts Synthesized Following Different Routes: Effects of W and Mg. *Topics in Catalysis*, 56, 1695-1707.
10. Arbag, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., Dogu, G., Dogu, T., Crnivec, I. G. O. and Pintar, A. (2015). Coke minimization during conversion of biogas to syngas by bimetallic tungsten–nickel incorporated mesoporous alumina synthesized by the one-pot route. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54, 2290-2301.
11. Arbag, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., Dogu, G. and Dogu. (2016). Enhancement of catalytic performance of Ni based mesoporous alumina by Co incorporation in conversion of biogas to synthesis gas. *Applied Catalysis B: Environmental*, 198, 254-265.
12. Luisetto, I., Tuti, S., Battocchio, C., Mastro, S. L. and Sodo, A. (2015). Ni/CeO₂–Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane: The effect of CeAlO₃ content and nickel crystallite size on catalytic activity and coke resistance. *Applied Catalysis A: General*, 500, 12-22.

13. Movasati, A., Alavi, S. M. and Mazloom, G. (2019). Dry reforming of methane over $\text{CeO}_2\text{-ZnAl}_2\text{O}_4$ supported Ni and Ni-Co nanocatalysts. *Fuel*, 236, 1254-1262.
14. Wang, H., Dong, X., Zhao, T., Yu, H. and Li, M. (2019). Dry reforming of methane over bimetallic Ni-Co catalyst prepared from $\text{La}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ perovskite precursor: Catalytic activity and coking resistance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 245, 302-313.
15. Luisetto, I., Tuti, S., Romano, C., Boaro, M. and Bartolomeo, E. D. (2019). Dry reforming of methane over Ni supported on doped CeO_2 : New insight on the role of dopants for CO_2 activation. *Journal of CO_2 Utilization*, 30, 63-78.
16. Alvarez, A., Bobadilla, L. F., Garcilaso, V., Centeno, M. A. and Odriozola, J. A. (2018). CO_2 reforming of methane over Ni-Ru supported catalysts: On the nature of active sites by operando DRIFTS study. *Journal of CO_2 Utilization*, 24, 509-515.
17. Mahoney, E. G., Pusel, J. M., Stagg-Williams, S. M. and Faraji, S. (2014). The effects of Pt addition to supported Ni catalysts on dry (CO_2) reforming of methane to syngas. *Journal of CO_2 Utilization*, 6, 40-44.
18. Alvarez, A. M., Centeno, M. A. and Odriozola J. A. (2016). Ru-Ni catalyst in the combined dry-steam reforming of methane: the importance in the metal order addition. *Topics in Catalysis*, 59, 303-313.
19. Horlyck, J., Lawrey, C., Lovell, E. C., Amal, R. and Scott, J. (2018). Elucidating the impact of Ni and Co loading on the selectivity of bimetallic Ni-Co catalysts for dry reforming of methane. *Chemical Engineering Journal*, 352, 572-580.
20. Fang, X., Zhang, J., Liu, J., Wang, C., Huang, Q., Xu, X., Peng, H., Liu, W., Wang, X. and Zhou, W. (2018). Methane dry reforming over Ni/Mg-Al-O: On the significant promotional effects of rare earth Ce and Nd metal oxides. *Journal of CO_2 Utilization*, 25, 242-253.
21. Akbari, E., Alavi, S. M. and Rezaei, M. (2018). CeO_2 promoted Ni-MgO- Al_2O_3 nanocatalysts for carbon dioxide reforming of methane. *Journal of CO_2 Utilization*, 24, 128-138.
22. Debek, R., Radlik, M., Motak, M., Galvez, M. E., Turek, W., Da Costa, P. and Grzybek, T. (2015). Ni-containing Ce-promoted hydrotalcite derived materials as catalysts for methane reforming with carbon dioxide at low temperature - On the effect of basicity. *Catalysis Today*, 257, 59-65.
23. Baek, S., Bae, J., Cheon, J. Y., Jun, K. and Lee, K. (2011). Combined steam and carbon dioxide reforming of methane on Ni/MgAl₂O₄: effect of CeO_2 promoter to catalytic performance. *Catalysis Letters*, 141, 141-224.
24. Daza, C. E., Gallego, J., Mondragon, F., Moreno, S. and Molina, R. (2010). High stability of Ce-promoted Ni/Mg-Al catalysts derived from hydrotalcites in dry reforming of methane. *Fuel*, 89, 592-603.

25. Movasati, A., Alavi, S. M. and Mazloom, G. (2017). CO₂ reforming of methane over Ni/ZnAl₂O₄ catalysts: Influence of Ce addition on activity and stability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 16436-16448.
26. Laosiripojana, N., Sutthisripok, W. and Assabumrungrat, S. (2005). Synthesis gas production from dry reforming of methane over CeO₂ doped Ni/Al₂O₃: Influence of the doping ceria on the resistance toward carbon formation. *Chemical Engineering Journal*, 112, 13-22.
27. Seog Roh, H., Potdar, H. S. and Won Jun, K. (2004). Carbon dioxide reforming of methane over co-precipitated Ni-CeO₂, Ni-ZrO₂ and Ni-Ce-ZrO₂ catalysts. *Catalysis Today*, 93-95, 39-44.
28. Taufiq-Yap, Y. H., Rashid, U. and Zainal, Z. (2013). CeO₂-SiO₂ supported nickel catalysts for dry reforming of methane toward syngas production'. *Applied Catalysis A: General*, 468, 359-369.
29. Ocsachoque, M., Pompeo, F. and Gonzalez, G. (2011). Rh-Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for methane dry reforming. *Catalysis Today*, 172, 226-231.
30. Ozkara-Aydinoglu, S., Ozensoy, E. and Aksoylu, E. (2009). The effect of impregnation strategy on methane dry reforming activity of Ce promoted Pt/ZrO₂. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 9711-9722.
31. Ozkara-Aydinoglu, S. and Aksoylu, E. (2010). Carbondioxide reforming of methane over Co- X/ZrO₂ catalysts (X=La, Ce, Mn, Mg, K). *Catalysis Communications*, 11, 1165-1170.
32. Darujati, A. R. S. and Thomson, W. J. (2005). Stability of supported and promoted-molybdenum carbide catalysts in dry-methane reforming. *Applied Catalysis A: General*, 296, 139-147.
33. Kambolis, A., Matralis, H., Trovarelli, A. and Papadopoulou C. (2010). Ni/CeO₂ – ZrO₂ catalysts for the dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 377, 16-26.
34. Chein, R. Y. and Fung, W. Y. (2019). Syngas production via dry reforming of methane over CeO₂ modified Ni/Al₂O₃ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 14303-14315.
35. Meric, G. G., Arbag, H. and Degirmenci, L. (2017). Coke minimization via SiC formation in dry reforming of methane conducted in the presence of Ni-based core-shell microsphere catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 16579-16588.
36. Erdogan, B., Arbag, H. and Yasyerli, N. (2018). SBA-15 supported mesoporous Ni and Co catalysts with high coke resistance for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 1396-1405.
37. Huang, T., Huang W., Huang, J. and Peng, J. (2011). Methane reforming reaction with carbon dioxide over SBA-15 supported Ni-Mo bimetallic catalysts. *Fuel Processing Technology*, 92, 1868-1875.

38. Al-Fatesh, A. S., Atia, H., Abu-Dahrieh, J. K., Ibrahim, A. A., Eckelt, R., Armbruster, U., Abasaed, A. E. and Fakeeha, A. H. (2019). Hydrogen production from CH₄ dry reforming over Sc promoted Ni/ MCM-41. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 20770-20781.
39. Pizzolitto, C., Pupulin E., Menegazzo, F., Ghedini, E., Di Michele, A., Mattarelli, M., Cruciani, G. and Signoreto, M. (2019). Nickel based catalysts for methane dry reforming: Effect of supports on catalytic activity and stability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 28065-28076.
40. Das, S., Sengupta, M., Patel, J. and Bordoloi, A. (2017). A study of the synergy between support surface properties and catalyst deactivation for CO₂ reforming over supported Ni nanoparticles. *Applied Catalysis A: General*, 545, 113-126.
41. Ni, J., Zhao, J., Chen, L., Lin, J. and Kawi, S. (2016). Lewis acid sites stabilized nickel catalysts for dry (CO₂) reforming of methane. *ChemCatChem*, 8, 3732-3739.
42. Masai, M., Kado, H., Miyake, A., Nishiyama, S. and Tsuruya, S. (1988). Methane reforming by carbon dioxide and steam over supported Pd, Pt, and Rh catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 36, 67-71.
43. Aghamohammadi S., Haghighi M., Maleki. and Rahemi N. (2017). Sequential impregnation vs. sol-gel synthesized Ni/Al₂O₃-CeO₂ nanocatalyst for dry reforming of methane: Effect of synthesis method and support promotion. *Molecular Catalysis*, 431, 39-48.
44. Rad, S. J. H., Haghighi, M., Eslami, A. A., Rahmani, F. and Rahemi, N. (2016). Solgel vs. impregnation preparation of MgO and CeO₂ doped Ni/Al₂O₃ nanocatalysts used in dry reforming of methane: Effect of process conditions, synthesis method and support composition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 5335-5350.
45. Marquez-Alvarez C., Zilkova N., Perez-Pariente J. and Cejka J. (2008). Synthesis, characterization and catalytic applications of organized mesoporous aluminas. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 50, 222-286.
46. Yuan, Q., Yin, A., Luo, C., Sun, L., Zhang, Y., Duan, W., Liu, H. and Yan, C. (2008). Facile synthesis for ordered mesoporous γ -aluminas with high thermal stability. *Journal of American Chemical Society*, 130, 3465-3472.
47. Yuan, X., Xu, S., Lü, J., Yan, X., Hu, L. and Xue, Q. (2011). Facile synthesis of ordered mesoporous γ -alumina monoliths via polymerization-based gel-casting. *Microporous and Mesoporous Materials*, 138, 40-44.
48. Smith, D. K., Mrose, M. E., Berry, L. G. and Bayliss, P. (1974). *Selected powder diffraction data for minerals* (1.Basım). Pennsylvania: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 30-33.
49. Gangwar, J., Gupta, B., K., Tripathi, S. K. and Srivasta A. K. (2015). Phase dependent thermal and spectroscopic responses of Al₂O₃, nanostructures with different morphogenesis. *Nanoscale*, 7, 13313.

50. Asencios, Y. J. O. and Sun-Kou, M. R. (2012). Synthesis of high-surface-area γ -Al₂O₃ from aluminium scrap and its use for the adsorption of metals: Pb(II), Cd(II) and Zn(II). *Applied Surface Science*, 258, 10002-10011.
51. Atribak, I., Bueno-Lopez, A. and Garcia-Garcia, A. (2008). Combined removal of diesel soot particulates and NO_x over CeO₂-ZrO₂ mixed oxides. *Journal of Catalysis*, 259,

EKLER

EK-1. Reaksiyon sonrası oluşan ürünlerin (CO_2 ve H_2) ve reaktantların (CH_4 ve CO) gaz kromatografi cihazıyla kalibrasyonu

Gaz kromatografi cihazının kalibrasyonu için yapılması gereken işlemler aşağıda verilmiştir:

1. Ürün ve reaktant gazlar açılarak, belli bir akış hızında gaz karışımı elde edilir.
2. Gaz kromatografi cihazı açılarak fırın ve dedektör için istenilen bir sıcaklık değeri belirlenir.
3. Gaz karışımı doğrudan gaz kromatografına gönderilir ve gazların her birinin yeri kromatogramda belirlenir.
4. Kromatogramdaki piklerde bir çakışma meydana gelirse veya gazlardan herhangi biri gaz kromatografında görülüyorsa, kromatografin fırın sıcaklığı veya dedektör sıcaklığı değiştirilir. Her bir gaz, pikler halinde kromatogramda görülünceye dek bu işleme devam edilir.
5. Tüm gazlar kromatogramda ayrı ayrı pikler şeklinde görüldükten sonra, fırın sıcaklığı ve dedektör sıcaklığı belirlenen sıcaklık değerlerinde sabit tutulur. Görülen piklerin hangi gaza ait olduğunu belirleyebilmek amacıyla, bir gaz hariç diğer gazlar kapatılarak kromatogramları alınır ve elde edilen piklerin hangi gaza ait olduğu belirlenir.
6. Kromatogramdaki yerleri belirlenen piklerin alanları, gazların gaz karışımındaki miktarlarının göstergesi niteliğindedir. Gazların kalibrasyonunu yapabilmek için, farklı akış hızlarındaki gaz toplam akış hızı 60 mL/dakika olacak şekilde Ar gazıyla ayarlanır ve bu gaz karışımı kromatografa gönderilir. Örneğin hidrojen gazının akışı 15 mL/dakika olarak ayarlanırsa, argon gazının akış hızı 45 mL/dakikaya ayarlanır. Üç farklı hacimsel oranda H_2 gazı içeren gaz karışımı kromatografa gönderilir. Bu karışım oranı her gaz için tekrarlanır. Çizelge 1.1'de CH_4 , CO_2 , CO ve H_2 gazları için belirlenen kalibrasyon eğrisi eğim değerleri verilmiştir.

Çizelge 1.1. Ürünler ve reaktant gazların kalibrasyon eğrisi eğim değerleri

Ürünler ve reaktant gazlar	CH_4	CO_2	H_2	CO
Kalibrasyon eğrisi eğim değerleri	$1,26 \times 10^{-6}$	$4,14 \times 10^{-6}$	$3,31 \times 10^{-7}$	$3,92 \times 10^{-6}$

EK-2. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılmak üzere sentezlenen katalizörler için belirlenen CH₄-CO₂ dönüşümü, CO-H₂ seçiciliği ve verimi için örnek hesaplama

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda denenmek üzere sentezlenen katalizörlerin aktivitelerinin belirlenebilmesi için metan ve karbondioksit dönüşümleri, hidrojen ve karbonmonoksit seçicilik değerleri ve verimleri hesaplanmıştır. 5Ni-MSGa katalizörü için 750 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen metanın kuru reformlanma reaksiyonunun 1.dakikasında gaz kromatografi cihazından elde edilen gazların alanları Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. 5Ni-MSGa katalizörü için 1.dakikada gaz kromatografiyle belirlenen gazların alanları

Gaz	Alan
CH ₄	35617
CO ₂	7485
H ₂	853395
CO	91521

Çizelge 2.1’de verilen gazlara ait alanlar, EK-1’de verilen kalibrasyon eğrilerinin eğim değerleriyle kullanılarak ürün içerisindeki gazların hacimce yüzdeleri hesaplanmıştır.

Metan gazının hacimce yüzdesi= Metan gazının alanı x kalibrasyon eğrisinin eğimi

$$\text{Metan gazının hacimce yüzdesi} = 35617 \times 1,26 \times 10^{-6} = 0,044$$

Yapılan hesaplamalar sonucunda diğer gazlar için elde edilen ürün içerisindeki hacimce yüzdeler aşağıda verilmiştir.

Gaz	Alan	Kalibrasyon eğrisi eğimi	Üründeki gazların hacimce yüzdeleri
CH ₄	35617	$1,26 \times 10^{-6}$	0,044
CO ₂	7485	$4,14 \times 10^{-6}$	0,030
H ₂	853395	$3,31 \times 10^{-7}$	0,282
CO	91521	$3,92 \times 10^{-6}$	0,358

EK-2. (devam) Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılmak üzere sentezlenen katalizörler için belirlenen CH₄-CO₂ dönüşümü, CO-H₂ seçiciliği ve verimi için örnek hesaplama

$$\beta = \text{Üründeki gaz yüzdesi} / \text{CO}_2 \text{ gazının alanı} \quad (2.1)$$

$$\beta_{CH_4} = \text{Üründeki CH}_4 \text{ gazının yüzdesi} / \text{CH}_4 \text{ gazının alanı}$$

$$\beta_{CH_4} = 0,044 / 35617 = 1,23 \times 10^{-6}$$

$$\beta_{CO_2} = \text{Üründeki CO}_2 \text{ gazının yüzdesi} / \text{CO}_2 \text{ gazının alanı}$$

$$\beta_{CO_2} = 0,030 / 7485 = 4 \times 10^{-6}$$

$$\beta' = \beta / \beta_{CO_2} \quad (2.2)$$

$$\beta'_{CH_4} = \beta_{CH_4} / \beta_{CO_2}$$

$$\beta'_{CH_4} = 1,23 \times 10^{-6} / 4 \times 10^{-6} = 0,3$$

$$\text{Molar Akış Hızı} = F_A = \beta'_A \times \text{Gazın alanı} \quad (2.3)$$

$$F_{CH_4} = 0,3 \times 35617 = 10685$$

Diğer gazlar için hesaplanan β , β' ve F_A değerleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Üründeki gazların molar akış hızları

Gaz	Alan	Üründeki gazların hacimce yüzdeleri	β	β'	F_A
CH ₄	35617	0,044	$1,23 \times 10^{-6}$	0,3	10685
CO ₂	7485	0,030	4×10^{-6}	1,0	7485
CO	91521	0,358	$3,9 \times 10^{-6}$	0,9	82368
H ₂	853395	0,3282	$3,8 \times 10^{-7}$	0,09	76805

EK-2. (devam) Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılmak üzere sentezlenen katalizörler için belirlenen CH₄-CO₂ dönüşümü, CO-H₂ seçiciliği ve verimi için örnek hesaplama

Metan ve karbondioksitin başlangıçtaki molar akış hızları bulunurken, madde denkliği kullanılmıştır. Reaksiyon esnasında analizin gerçekleştirildiği anda karbon miktarının çok düşük olduğu varsayımı yapılarak oluşturulan karbon denkliği aşağıda verilmiştir.

Karbon denkliği:

$$F^o_{CH_4} + F^o_{CO_2} = F_{CO_2} + F_{CH_4} + F_{CO} + F_{Karbon} \quad (2.4)$$

$$F^o_{CH_4} = F^o_{CO_2}$$

$$F_{Karbon} \approx 0$$

$$2F^o_{CH_4} = F_{CO_2} + F_{CH_4} + F_{CO}$$

$$2F^o_{CH_4} = 7485 + 10685 + 82368$$

$$F^o_{CH_4} = F_{CO_2} = 50269$$

Metan ve karbondioksit dönüşümleri:

$$\text{CH}_4 \text{ dönüşümü: } X_{CH_4} = \frac{CH_{4giren} - CH_{4çıkan}}{CH_{4giren}} \quad (2.5)$$

$$\text{CH}_4 \text{ dönüşümü: } X_{CH_4} = \frac{50269 - 10685}{50269} = 0,78$$

$$\text{CO}_2 \text{ dönüşümü: } X_{CO_2} = \frac{CO_{2giren} - CO_{2çıkan}}{CO_{2giren}} \quad (2.6)$$

EK-2. (devam) Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılmak üzere sentezlenen katalizörler için belirlenen CH₄-CO₂ dönüşümü, CO-H₂ seçiciliği ve verimi için örnek hesaplama

$$\text{CO}_2 \text{ dönüşümü: } X_{\text{CO}_2} = \frac{50269 - 7485}{50269} = 0,85$$

Hidrojen Seçicilikleri:

$$\text{H}_2 \text{ Seçiciliği (CH}_4 \text{’e göre): } S_{\text{H}_2(\text{CH}_4)} = \frac{H_2}{(\text{CH}_{4\text{giren}} - \text{CH}_{4\text{çıkan}})} \quad (2.7)$$

$$\text{H}_2 \text{ Seçiciliği (CH}_4 \text{’e göre): } S_{\text{H}_2(\text{CH}_4)} = \frac{76805}{(50269 - 10685)} = 1,94$$

$$\text{H}_2 \text{ Seçiciliği (CO}_2 \text{’ye göre): } S_{\text{H}_2(\text{CO}_2)} = \frac{H_2}{(\text{CO}_{2\text{giren}} - \text{CO}_{2\text{çıkan}})} \quad (2.8)$$

$$\text{H}_2 \text{ Seçiciliği (CO}_2 \text{’ye göre): } S_{\text{H}_2(\text{CO}_2)} = \frac{76805}{(50269 - 7485)} = 1,79$$

Karbon monoksit seçicilikleri:

$$\text{CO Seçiciliği (CH}_4 \text{’e göre): } S_{\text{CO}(\text{CH}_4)} = \frac{\text{CO}}{(\text{CH}_{4\text{giren}} - \text{CH}_{4\text{çıkan}})} \quad (2.9)$$

$$\text{CO Seçiciliği (CH}_4 \text{’e göre): } S_{\text{CO}(\text{CH}_4)} = \frac{82368}{(50269 - 10685)} = 2,08$$

$$\text{CO Seçiciliği (CO}_2 \text{’ye göre): } S_{\text{CO}(\text{CO}_2)} = \frac{\text{CO}}{(\text{CO}_{2\text{giren}} - \text{CO}_{2\text{çıkan}})} \quad (2.10)$$

EK-2. (devam) Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılmak üzere sentezlenen katalizörler için belirlenen $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ dönüşümü, CO-H_2 seçiciliği ve verimi için örnek hesaplama

$$\text{CO Seçiciliği (CO}_2\text{'ye göre): } S_{\text{CO}(\text{CO}_2)} = \frac{82368}{(50269 - 7485)} = 1,92$$

H_2 ve CO Verimleri

$$\text{H}_2 \text{ verimi: } V_{\text{H}_2} = \frac{H_2}{\text{CH}_{4_{\text{giren}}}} \quad (2.11)$$

$$\text{H}_2 \text{ verimi: } V_{\text{H}_2} = \frac{76805}{50269} = 1,52$$

$$\text{CO verimi: } V_{\text{CO}} = \frac{\text{CO}}{\text{CH}_{4_{\text{giren}}}} \quad (2.12)$$

$$\text{CO verimi: } V_{\text{CO}} = \frac{82368}{50269} = 1,63$$

EK-3. Scherrer yasası ile belirlenen kristal boyut için örnek hesaplama

$$L = \frac{n\lambda}{B_{gerçek} \cos \theta} \quad (3.1)$$

Burada;

L = Kristal boyutu (nm)

$n = 0,89$ (XRD analizi için kullanılan cihaza ve numuneye bağlı olarak değişen bir sabittir.)

$\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ (Dalga boyu)

$2\theta = 51,95^\circ$ (XRD deseninde Ni meteline ait pikin bulunduğu kırınım açısı)

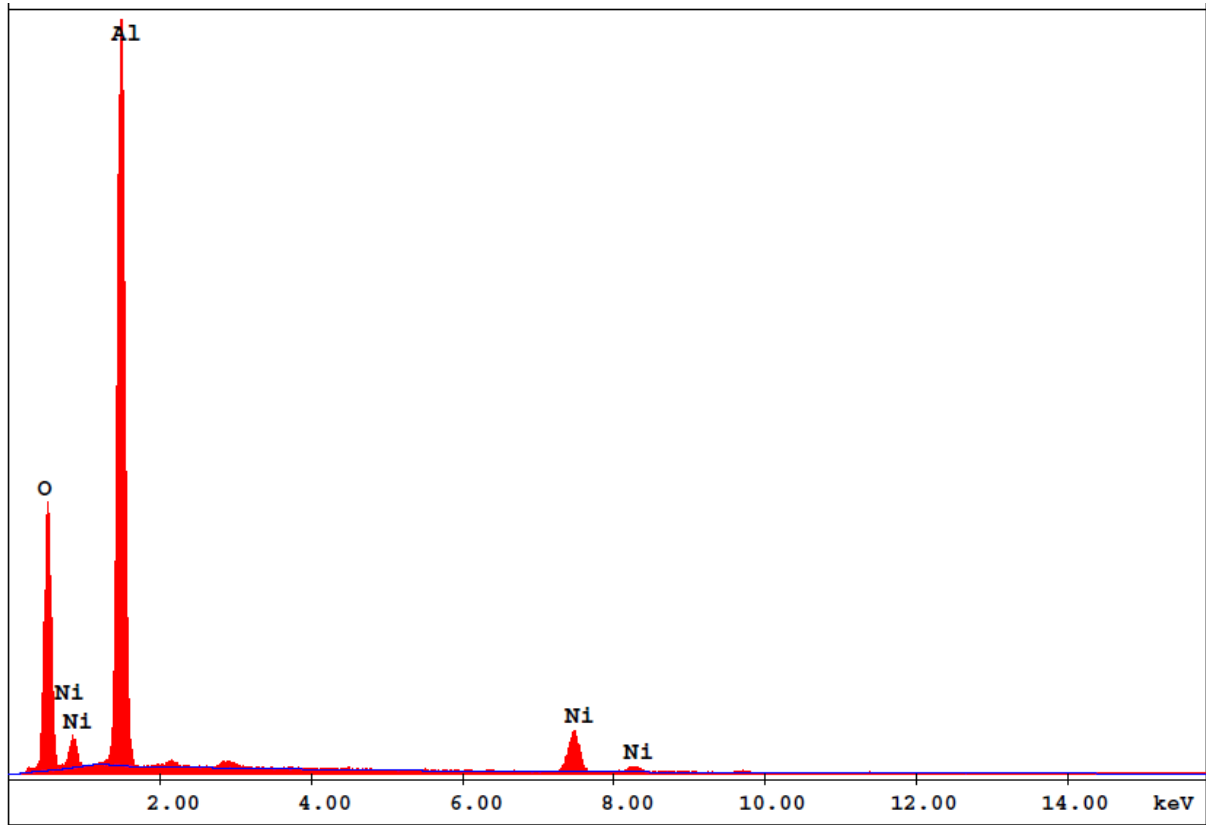
$B_{gerçek} = 0,56^\circ$ (XRD desenlerinde nikelde ait en yüksek pik uzunluğunun yarısının genişliğidir, “Full width at half maximum”, FWHM)

$$L = \frac{0,89 * (1,5406 / 10)}{\left(0,56 * \frac{3,14}{180}\right) * \cos\left(\frac{51,95}{2} * \frac{3,14}{180}\right)} \quad (3.2)$$

$L = 15,5 \text{ nm}$ (Hesap makinesi radyan modunda ayarlı olmalıdır.)

EK-4. 5Ni@MSGa ve 5Ni-MSGa ve 5Ni-25Ce-MSGa katalizörlerinin EDS analizi grafikleri

Katalizörlerin EDS analizleri üç farklı nokta seçilerek yapılmıştır ve üç noktadan alınan verilerin ortalaması “Sonuçlar ve Değerlendirilmesi” bölümünde verilmiştir. Tek bir noktadan alınan sonuçlar örnek olarak aşağıda sırasıyla verilmiştir.

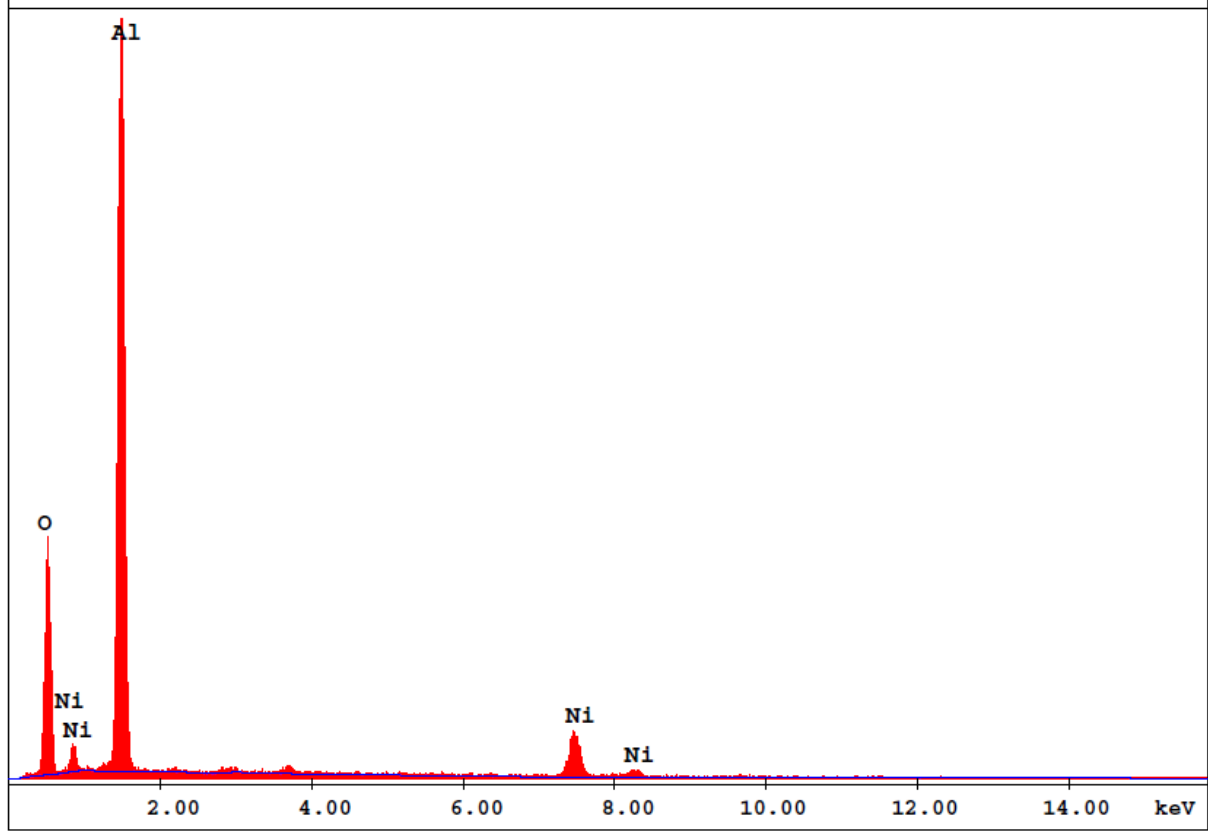


Şekil 4.1. 5Ni-MSGa katalizörüne ait EDS grafiği

Çizelge 4.1. 5Ni-MSGa katalizörünün EDS analizi sonuçları

Element	Kütlece %
Ni	6,0
Al	48,8
O	45,1

EK-4. (devam) 5Ni@MSGa ve 5Ni-MSGa ve 5Ni-25Ce-MSGa katalizörlerinin EDS analizi grafikleri

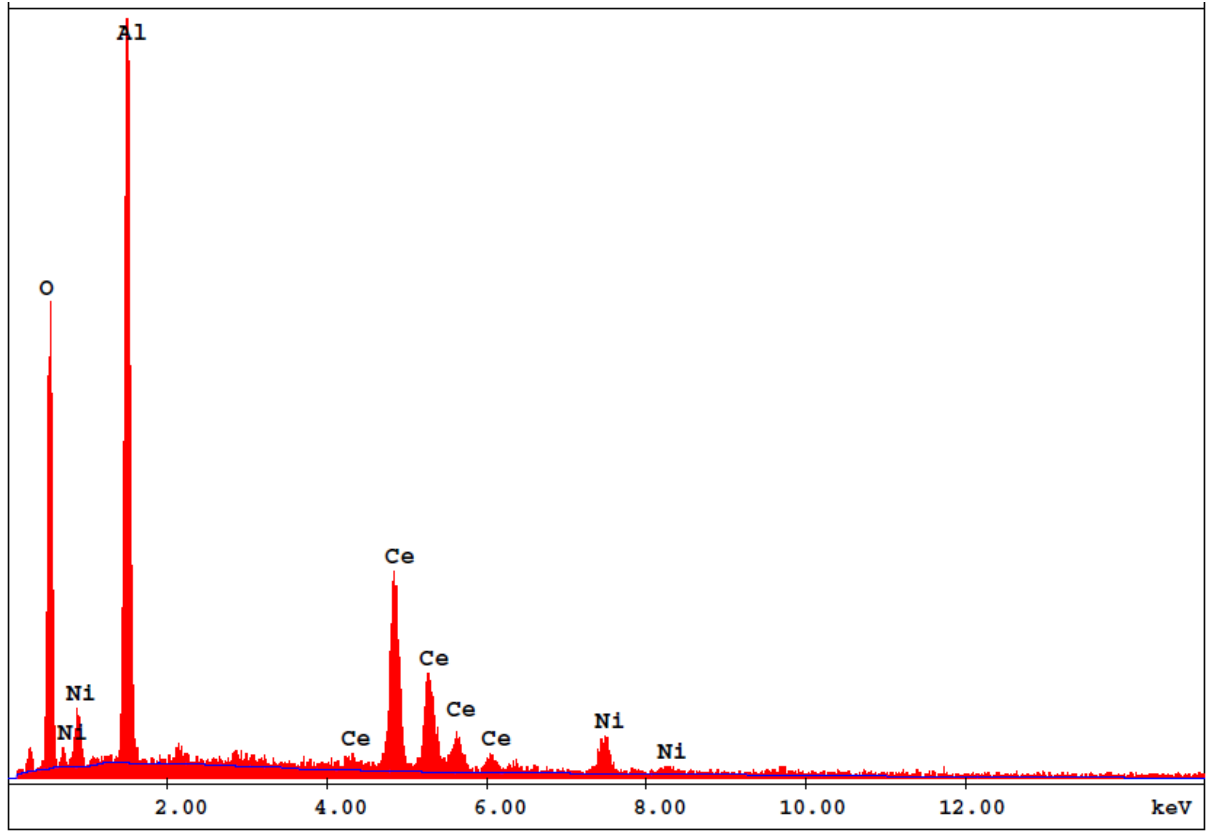


Şekil 4.2. 5Ni@MSGa katalizörüne ait EDS grafiği

Çizelge 4.2. 5Ni@MSGa katalizörünün EDS analizi sonuçları

Element	Kütlece %
Ni	7,3
Al	40,9
O	51,6

EK-4. (devam) 5Ni@MSGa ve 5Ni-MSGa ve 5Ni-25Ce-MSGa katalizörlerinin EDS analizi grafikleri



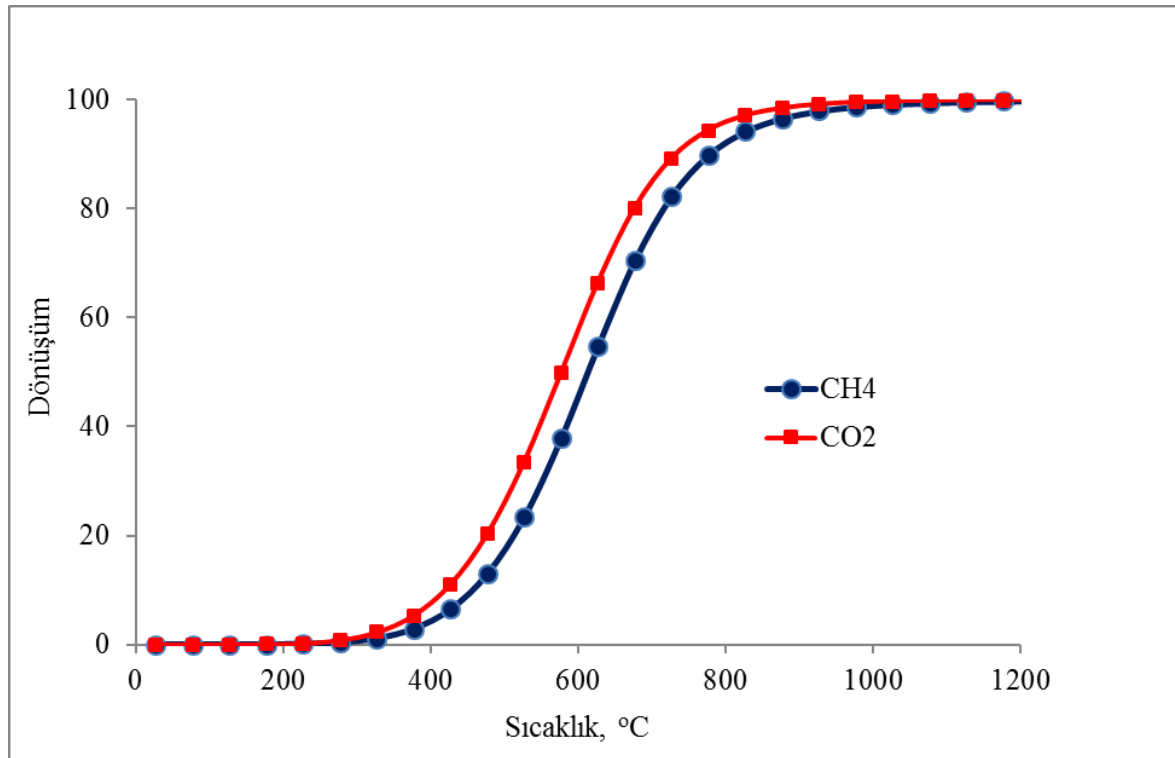
Şekil 4.3. 5Ni-25Ce-MSGa katalizörüne ait EDS grafiği

Çizelge 4.3. 5Ni-25Ce-MSGa katalizörünün EDS analizi sonuçları

Element	Kütlece %
Ni	3,3
Ce	24,9
Al	37,6
O	34,0

EK-5. Termodinamik denge dönüşüm hesaplamaları

Çalışma kapsamında belirlenmiş olan termodinamik denge dönüşümleri “Gaseq Chemical Equilibrium Program” aracılığıyla hesaplanmıştır. Giriş ürünleri ve çıkış ürünleri programda tanımlandıktan sonra, farklı sıcaklık ve basınç değerleri için termodinamik denge dönüşümleri hesaplanabilmektedir. 1 bar basınç ve $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}=1/1/1$ besleme oranları için termodinamik denge dönüşümü Şekil 5.1’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere metanın kuru reformlanma reaksiyonu esnasında meydana gelen bazı yan reaksiyonlar nedeniyle, CH_4 ve CO_2 dönüşümleri birbirlerinden farklıdır.

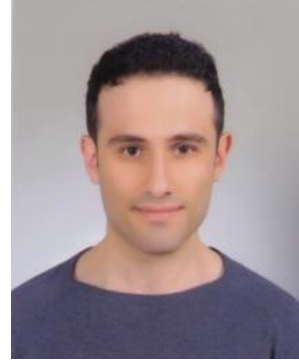


Şekil 5.1. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için termodinamik denge eğrisi ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}=1/1/1$, $P=1$ bar)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : DOĞAN, Mert Yekta
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 20.05.1992, Çankaya-Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0536 570 76 40
 e-mail : mertyektadogan@gazi.edu.tr



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	Devam Ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2016
Lise	Sokullu Mehmet Paşa Lisesi	2010

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2019-Halen	Gazi Üniversitesi	Araştırma görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Dogan, M. Y., Arbag, H. and Yasyerli, N. (2019, 9-11 October). *Performance of modified sol-gel alumina supported Ni catalysts in dry reforming of methane: Effect of cerium incorporation*. 4th International Porous Powder Materials (PPM2019), Marmaris Turkey.
2. Dogan, M. Y., Arbag, H. and Yasyerli, N. (2019, 8-11 September). *Effect of cerium in dry reforming of methane by Modified Sol-Gel Alumina Supported Ni Catalysts*. The 5th Anatolian School of Catalysis (ASC-5), İzmir Turkey.
3. Dogan, M. Y., Arbag, H. and Yasyerli, N. (2019, 20-23 June). *Activity of modified sol-gel alumina supported Ni catalysts in dry reforming of Methane*. 4th International Hydrogen Technologies (IHTEC2019), Edirne Turkey.



GAZİ GELECEKTİR..