



**MİKRODALGA REAKTÖR TEKNOLOJİSİ KULLANILARAK ÇEŞİTLİ
KARBON DESTEKLİ NİKEL-DEMİR KATALİZÖRLERİ İLE METAN
AYRIŞMASI ÜZERİNE ÇALIŞMALAR**

Ceren ACAR

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

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MART 2025

ETİK BEYAN

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

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

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

Ceren ACAR

21/03/2025

MİKRODALGA REAKTÖR TEKNOLOJİSİ KULLANILARAK ÇEŞİTLİ KARBON DESTEKLİ NİKEL-DEMİR KATALİZÖRLERİ İLE METAN AYRIŞMASI ÜZERİNE

ÇALIŞMALAR

(Yüksek Lisans Tezi)

Ceren ACAR

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mart 2025

ÖZET

Bu tez çalışması kapsamında metanın katalitik ayrışma prosesi ile katı karbon ve hidrojen üretimi için mikrodalga reaktör sistemi kullanılarak yüksek aktivite ve stabiliteye sahip katalizörlerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. SiC ve mezogözenekli karbon (MC) destek malzemesi olarak, aktif metal olarak ise nikel ve demir kullanılmıştır. Kütlece %10 ve %50 nikel yüklemesi, kütlece %6, %10 ve %15 demir yüklemesi katalizörlere emdirme metoduyla sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörler için fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlemek için XRD, SEM-EDX, BET analizleri yapılmıştır. Mikrodalga reaktör sisteminde 12,000 mL/ g_{kat}-sa metan akışında (0,7/0,3 azot/metan karışım gazı), 500°C, 600°C ve 700°C’de SiC destekli katalizörler, 500°C sıcaklıkta MC1 destekli katalizörler, MC2 destekli katalizörler ise 500°C, 600°C ve 700°C’de atmosfer basıncı altında aktivite çalışmaları gerçekleştirilmiştir. SiC destekli katalizörlerin, mikrodalga absorbe etme özelliğinin, belirlenen reaksiyon sıcaklıklarına ulaşılması için yeterli olmadığından katalizörler 1/0,5 oranında aktif karbon (AC) ile karıştırılarak mikrodalga reaktör sisteminde çalışmalar sürdürülmüştür. SiC destekli %10 ve %50 nikel yüklü katalizörlerin en kararlı olduğu sıcaklık 600°C olmuştur. En yüksek metan dönüşümleri 600°C’de 10Ni-6Fe@SiC ve 50Ni-6Fe@SiC katalizörlerinde sağlanmıştır. MC1 katalizörlerde 500°C’de en yüksek metan dönüşümü %96 ile 10Ni-6Fe@MC1 katalizöründe görülmüştür. MC2 destekli katalizörlerde ise yine 600°C’de en iyi aktivite ve stabilite değerleri görülmüştür. Ayrıca düzenleyici etkisini görmek için en iyi katalitik performansı gösteren MC2 ve SiC destekli katalizörlere paladyum metali eklemesi yapıldı ve düzenleyici etkisine bakılmıştır. Isıtma kaynağı olarak mikrodalga enerjisinin kullanılması düşük enerjiyle istenilen sıcaklıklara ulaşılmasını sağlamıştır. Ayrıca reaksiyon sonrasında karakterizasyon çalışmaları yapılarak nano karbon yapılarına varlığı tespit edilmiştir.

Bilim Kodu : 91209

Anahtar Kelimeler : Metanın katalitik ayrışması, hidrojen, silisyum karbür, mezogözenekli karbon, mikrodalga reaktör, katalizör

Sayfa Adedi : 94

Danışman : Prof. Dr. Dilek VARİŞLİ

STUDIES ON METHANE DECOMPOSITION VIA MICROWAVE REACTOR
TECHNOLOGY USING VARIOUS CARBON SUPPORTED NICKEL-IRON
CATALYSTS

(M. Sc. Thesis)

Ceren ACAR

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

March 2025

ABSTRACT

Within the scope of this thesis, the development of catalysts with high activity and stability to produce solid carbon and hydrogen via the catalytic decomposition of methane using a microwave reactor system was aimed. Silicon carbide (SiC) and mesoporous carbon (MC) were used as support materials, while nickel and iron were employed as active metals. Catalysts were synthesized using the impregnation method with nickel loadings of 10 wt.% and 50 wt.% and iron loadings of 6 wt.%, 10 wt.%, and 15 wt.%. The physical and chemical properties of the prepared catalysts were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX), and Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis. Activity studies were conducted in a microwave reactor system under atmospheric pressure at methane flow rates of 12,000 mL/g_{cat.}h with a 0,7/0,3 nitrogen/methane gas mixture. SiC-supported catalysts were evaluated at reaction temperatures of 500°C, 600°C, and 700°C, MC1-supported catalysts were assessed at 500°C and MC2-supported catalysts were evaluated at 500°C, 600°C, and 700°C. Since the microwave absorption capability of the SiC-supported catalysts was insufficient to reach the targeted reaction temperatures, catalysts were mixed with activated carbon in a 1/0.5 ratio, and experiments were continued in the microwave reactor system. The most stable temperature for the SiC-supported catalysts with 10 wt.% and 50 wt.% nickel loadings were determined to be 600°C. The highest methane conversions at 600°C were achieved with the 10Ni-6Fe@SiC and 50Ni-6Fe@SiC catalysts. In the case of MC-supported catalysts, the highest methane conversion of 96% was observed at 500°C with the 10Ni-6Fe@MC catalyst. In MC2-supported catalysts, the best activity and stability values were also observed at 600°C. Additionally, to examine the regulatory effect, palladium metal was added to the MC2 and SiC-supported catalysts that exhibited the best catalytic performance, and its effect was analyzed. The use of microwave energy as a heating source enabled the desired temperatures to be reached with low energy consumption. Furthermore, characterization studies conducted after the reaction confirmed the presence of nanocarbon structures.

Science Code : 91209

Key Words : Catalytic methane decomposition, hydrogen, silicon carbide, mesoporous carbon, microwave reactor, catalyst

Page Number : 94

Supervisor : Prof. Dr. Dilek VARIŞLI

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Dilek VARIŞLI'ya, akademik rehberliği, değerli katkıları ve her aşamada gösterdiği sabır ve destek için sonsuz teşekkür ederim.

Çalışma sürecinde bilgi ve deneyimlerini paylaşan, laboratuvar çalışmalarında destek sağlayan Can SEYFELİ ve Hazal Pınar KÖSE'ye teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte manevi destekleriyle yanımda olan sabırları, anlayışları ve verdikleri motivasyon için aileme ve dostlarıma da ayrıca teşekkür etmek isterim.

Çalışmada mali desteklerinden dolayı TÜBİTAK-1001 Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı 'na (Proje no: 123M056) ve Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje kodu: FYL-2024-9603) teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiv
RESİMLERİN LİSTESİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
3. DENEYSEL YÖNTEM.....	13
3.1. Katalizör Sentezi	13
3.2. Katalizör Karakterizasyon Çalışmaları	15
3.2.1. XRD (X-Işını kırınım desenleri).....	15
3.2.2. N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon (BET).....	16
3.2.3. XPS (X-Işını fotoelektron spektroskopisi)	16
3.2.4. ICP-OES (Endüktif eşleştirilmiş plazma optik emisyon spektroskopisi)...	16
3.2.5. SEM-EDX (Taramalı elektron mikroskopisi)	17
3.2.6. RAMAN Spektroskopisi.....	17
3.2.7. TEM (Geçirimli elektron spektroskopisi).....	17
3.3. Katalitik Aktivite Çalışmaları	17
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	21
4.1. Reaksiyon Öncesine ait Karakterizasyon Sonuçları.....	21
4.1.2. Mezogözenekli karbon destekli Ni-Fe tipi katalizörlere ait sonuçlar	21

	Sayfa
4.1.1. SiC destekli Ni-Fe içerikli katalizörlere ait sonuçlar.....	28
4.2. Aktivite Test Sonuçları.....	31
4.2.1. Mezogözenekli karbon (MC1) destekli Ni-Fe tipi katalizörlere ait reaksiyon sonuçlar.....	32
4.2.2. Mezogözenekli karbon (MC2) destekli Ni-Fe tipi katalizörlere ait reaksiyon sonuçlar.....	36
4.2.3. Mezogözenekli karbon (MC2) destekli Ni-Fe-Pd tipi katalizörlere ait reaksiyon sonuçlar	41
4.2.4. SiC destekli Ni-Fe tipi katalizörlere ait reaksiyon sonuçları	43
4.2.5. SiC destekli Ni-Fe-Pd tipi katalizörlere ait reaksiyon sonuçları	48
4.2.6. Mikrodalga reaktörde katalizörlerin davranışları.....	50
4.3. Reaksiyon Sonrası Karakterizasyon Sonuçları	58
4.3.1. Mezogözenekli Karbon (MC1) destekli Ni-Fe tipi katalizörlere ait sonuçlar	58
4.3.2. SiC destekli Ni-Fe içerikli katalizörlere ait sonuçlar.....	69
4.3.3. SiC ve MC2 destekli Ni-Fe-Pd içerikli katalizörlere ait sonuçlar.....	74
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	77
KAYNAKLAR	81
EKLER.....	87
EK-1. Katalizör Sentezi İçin Örnek Hesaplama	88
EK-2. Kalibrasyon Faktörlerinin Hesaplanması	89
EK-3. Kristal Kafes Parametresi Hesaplanması	90
EK-4. 6Fe@SiC Katalizörüne Ait EDX Görüntüleri.....	91
EK-5. 15Fe@SiC Katalizörüne Ait EDX Görüntüleri.....	92
EK-6. Metan Dönüşümü Hesaplanması.....	93
ÖZGEÇMİŞ	94

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Sentezlenen katalizörlerin yüklenme miktarları	15
Çizelge 4.1. Kütlece %50 Nikel ve farklı demir yüzdelerinde katalizörlerin ICP-OES analiz sonuçları	23
Çizelge 4.2. Sentezlenen katalizörlerin yapısal özellikleri (^a metalik Ni krsitali, ^b Ni-Fe alaşım kristali).....	26
Çizelge 4.3. MC1 destekli katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası I _D /I _G ve I _G '/I _G değerleri.....	68

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 4.1. MC1 destekli reaksiyon öncesi tek metalli ve iki metalli katalizörlerin XRD grafikleri.....	22
Şekil 4.2. Kristal kafes parametresine karşın %Fe/(Ni+Fe) oranı	23
Şekil 4.3. Reaksiyon öncesi 50Ni-6Fe@MC1 katalizörünün SEM-EDX görüntüleri ...	24
Şekil 4.4. Reaksiyon öncesi 10Ni-15Fe@MC1 katalizörünün SEM-EDX görüntüleri .	24
Şekil 4.5. Reaksiyon öncesi 50Ni-(M)Fe@MC1 katalizörlerin XPS grafikleri (a) Ni 2p bölgesi, (b) Fe 2p bölgesi.....	25
Şekil 4.6. N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi: a) %50 nikel yüklü katalizörler, b) %10 nikel yüklü katalizörler	27
Şekil 4.7. Katalizörlerin gözenek boyutu dağılımları a) %50 nikel yüklü katalizörler, b) %10 nikel yüklü katalizörler	28
Şekil 4.8. SiC destekli reaksiyon öncesi tek ve iki metalli katalizörlerin XRD grafiği..	29
Şekil 4.9. Reaksiyon öncesi SEM analiz görüntüleri (a) SiC, (b) 50Ni-6Fe@SiC.	30
Şekil 4.10. Reaksiyon öncesi 50Ni-6Fe@SiC katalizörüne ait SEM-EDX görüntüleri.....	31
Şekil 4.11. MC1 destekli katalizörlerin 500°C'deki metan dönüşümleri (a) 10Ni-(M) Fe@MC1, (b) 50Ni-(M) Fe@MC1	33
Şekil 4.12. MC2 destekli katalizörlerin 500°C'deki metan dönüşümleri (a) 10Ni-(M) Fe@MC2, (b) 50Ni-(M) Fe@MC2	37
Şekil 4.13. MC2 destekli katalizörlerin 600°C'deki metan dönüşümleri (a) 10Ni-(M) Fe@MC2, (b) 50Ni-(M) Fe@MC2	39
Şekil 4.14. MC2 destekli katalizörlerin 700°C'deki metan dönüşümleri (a) 10Ni-(M) Fe@MC2, (b) 50Ni-(M) Fe@MC2	41
Şekil 4.15. MC2 destekli katalizörlerin 500°C, 600°C, 700°C'deki metan dönüşümleri (a) 10Ni-6Fe-1Pd@MC2, (b) 50Ni-6Fe-1Pd@MC2	43
Şekil 4.16. SiC destekli katalizörlerin 500°C'deki metan dönüşümleri (a) 10Ni-(M) Fe@SiC, (b) 50Ni-(M)Fe@SiC	45
Şekil 4.17. SiC destekli katalizörlerin 600°C'deki metan dönüşümleri (a) 10Ni-(M) Fe@SiC, (b) 50Ni-(M)Fe@SiC	46

Şekil	Sayfa
Şekil 4.18. SiC destekli katalizörlerin 700°C'deki metan dönüşümleri (a) 10Ni-(M) Fe@SiC, (b) 50Ni-(M)Fe@SiC	48
Şekil 4.19. 50Ni-6Fe-1Pd@SiC katalizörünün 500°C, 600°C, 700°C'deki metan dönüşümleri	49
Şekil 4.20. Sentezlenen katalizörlerin 500°C'deki metan dönüşümleri sırasında mikrodalga enerjisinin emme güçleri ve oluşan maksimum sıcaklıkların zamana karşı grafikleri	53
Şekil 4.21. Sentezlenen katalizörlerin 600°C'deki metan dönüşümleri sırasında mikrodalga enerjisinin emme güçleri ve oluşan maksimum sıcaklıkların zamana karşı grafikleri	55
Şekil 4.22. Sentezlenen katalizörlerin 600°C'deki metan dönüşümleri sırasında mikrodalga enerjisinin emme güçleri ve oluşan maksimum sıcaklıkların zamana karşı grafikleri	57
Şekil 4.23. Reaksiyon sonrası katalizörlerin XRD grafiği.....	58
Şekil 4.24. SEM görüntüleri a) Reaksiyon sonrası 50Ni-6Fe@MC1 b) Reaksiyon sonrası 50Ni-15Fe@MC1 (Kırmızı daire: Karbon nanofiberler, Yeşil çizikli daire: Enkapsüle karbon).....	60
Şekil 4.25. Reaksiyon sonrası SEM görüntüleri a) 10Ni-6Fe@MC1, b) 10Ni-10Fe@MC1, c) 10Ni-15Fe@MC1	61
Şekil 4.26. 10Ni-15Fe@MC1 katalizörünün farklı büyütmelede SEM görüntüleri (a) Reaksiyon öncesi, (b) Reaksiyon sonrası	63
Şekil 4.27. Reaksiyon sonrası 10Ni-15Fe@MC1 katalizörünün EDX haritalama görüntüleri	64
Şekil 4.28. 50Ni-6Fe@MC1 katalizörünün reaksiyon sonrası HRTEM görüntüleri	66
Şekil 4.29. 10Ni-6Fe@MC katalizörünün reaksiyon sonrası HRTEM görüntüleri	67
Şekil 4.30. Dört farklı katalizörün reaksiyon öncesi ve sonrası RAMAN analizinin sonuçları	69
Şekil 4.31. SiC destekli reaksiyon sonrası iki metalli katalizörlerin XRD grafikleri	70
Şekil 4.32. Reaksiyon sonrası 10Ni-15Fe@SiC a) SEM görüntüsü b) EDX görüntüsü (Yeşil çizikli daire: Enkapsüle karbon)	71
Şekil 4.33. Reaksiyon sonrası 50Ni-10Fe@SiC a) SEM görüntüsü b) EDX görüntüsü (Yeşil çizikli daire: Enkapsüle karbon)	72

Şekil	Sayfa
Şekil 4.34. Reaksiyon sonrası 50Ni-15Fe@SiC a) SEM görüntüsü b) EDX görüntüsü.....	73
Şekil 4.35. Reaksiyon sonrası 10Ni-(M)Fe@SiC ve 50Ni-(M)Fe@SiC katalizörlerinin Raman analizi grafiği	74
Şekil 4.36. Reaksiyon sonrası 50Ni-6Fe-1Pd@MC2 a) SEM görüntüsü b) EDX görüntüsü.....	75
Şekil 4.37. Reaksiyon sonrası 50Ni-6Fe-1Pd@SiC a)SEM görüntüsü b)EDX görüntüsü	76



RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Katalizör sentezinin şematik gösterimi.....	14
Resim 3.2. Mikrodalga reaktör deney sisteminin şematik gösterimi.....	18



SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

kW

Kilowatt

nm

Nanometre

W

Watt

Kısaltmalar

Açıklamalar

AC

Aktif Karbon

BET

Brauner-Emmet-Teller metodu

FCC

Yüzey Merkezli Kübik Yapı

ICP-OES

Endüktif Eşleşmiş Plazma – Optik Emisyon Spektrometresi

IUPAC

International Union of Pure and Applied Chemistry

MC

Mezogözenekli Karbon

SEM

Taramalı Elektron Mikroskopisi

SiC

Silisyum Karbür

TEM

Geçirimli Elektron Mikroskopisi

XRD

X-ışını Kırınımı Difraktometresi

1. GİRİŞ

Artan nüfus ve yaşam standartları nedeniyle endüstriyel anlamda enerji talebinin önemli ölçüde artışı, fosil yakıtlarının kullanımını artmasına neden olmakla birlikte arz talebin çok gerisinde kalmaktadır. Bu nedenle, bu talebi karşılayacak bol miktarda yenilenebilir enerji kaynağı bulmak, yönelmek ve fosil yakıt tüketimini azaltmak dünya çapında çok önemli bir hale gelmiştir [1]. Fosil yakıt kullanımının bir sonucu olarak sera gazı emisyonları ve bunların küresel ısınmaya katkıları ciddi çevresel kaygıları artırmaktadır. Bu nedenle, alternatif enerji kaynağına geçmek, CO₂ gibi sera gazı emisyonları ve bunların küresel ısınma üzerindeki olumsuz etkilerini büyük ölçüde azaltabilir [2]. Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) çeşitli iklim senaryoları oluşturmuş ve her senaryoda gerekli olan CO₂ emisyonunu azaltmak için hangi teknolojilerin kullanılabileceğini analiz etmiştir. IEA'nın en iddialı senaryosu ortalama küresel sıcaklıktaki artış 2°C ile sınırlı olmasıdır. En son hedef, 2015'teki Paris İklim Değişikliği Konferansı'nın sonucu olan ortalama küresel sıcaklıktaki artışı 1,5°C ile sınırlandırmaktadır. CO₂ emisyonlarını azaltmanın yolları arasında fosil yakıtların karbon nötr yakıtlara dönüştürülmesi ve enerji verimliliği iyileştirmeleri gibi adımlarda yer almaktadır. Bunların yanı sıra IEA, CO₂ emisyonlarının azaltılmasında karbon yakalama ve depolamanın (CCS) kritik bir role sahip olduğunu da belirtmiştir. CCS teknolojileri, CO₂'nin yakalanması, taşınması ve depolanması gibi altyapıyı ilgilendiren önemli yatırımlar gerektirmektedir ve bu nedenle bu teknolojinin uygulanması zaman alıcı bir süreç olup yakın gelecekteki CO₂ emisyonun azaltılmasına yönelik yeni çözümlerin varlığına ihtiyaç duyulmaktadır [3].

Hidrojen, yakın gelecekte yeşil, temiz bir enerji taşıyıcısı olarak kabul edilmektedir. Günümüzde hidrojen üretiminin yaklaşık %85'nin, doğal gaz, petrol ve kömür gibi fosil yakıtların buhar reformuna ve kısmi oksidasyonuna dayanmaktadır. Maliyet açısından avantajlı olmalarına karşın, karbon oksit üretiminin kaçınılmaz olması farklı yöntemlere dikkati çekmektedir. [4]. Son zamanlarda katalitik metan ayrışması, temiz hidrojen ve katma değeri yüksek nano boyutlarda karbon eldesini sağladığı için önem kazanmıştır. Ortamdan CO_x bileşenleri gibi diğer gaz fazı ürünlerin olmamasından dolayı, üretim sonrası hidrojen saflaştırma işlemine gereksinimi kalmamaktadır. Üretilen hidrojen, proton değişim membranı yakıt hücreleri (PEMFC) için doğrudan bir yakıt olarak uygulanabilmektedir. Tek veya çok duvarlı karbon nanotüpler, nanofilamentler ve grafen tabakalar elde edilen karbon malzemeler olup, çeşitli elektrikli ve optik cihazlar için fonksiyonel elektrotlar olarak

uygulanabilir ve heterojen katalizde destek malzemeleri olarak da kullanılabilirler [4].

Metan ayrışması endotermik bir reaksiyon olup, güçlü C-H bağları nedeniyle, verimin elde edilebilmesi için 1200 °C'den yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi gerekmektedir. Katalizör kullanılmasıyla birlikte, kullanılan katalizörün türüne de bağlı olarak sıcaklık önemli ölçüde azaltılabilmektedir [5]. Literatürde, çeşitli geçiş metali katalizörlerinin, metanın katalitik ayrışması reaksiyonu için kapsamlı bir şekilde araştırıldığı görülmektedir. Bunlardan, nikel katalizörleri bu reaksiyonda en çok kullanılan katalizörler olup, 600°C'nin altında iyi bir performans sergiledikleri, demir katalizörlerin ise Ni katalizörlerinin aksine, yüksek sıcaklıkta katalitik metan dönüşümü sağlanabildiği belirlenmiştir [6]. Geçiş metallerinin yanı sıra, karbon malzemelerden aktif karbonun metanın katalitik ayrışması için katalizör olarak da kullanılabilirliği ortaya konulmuştur. Birçok oksit yapılı malzemenin katalizörlerin yapısında destek maddesi olarak kullanıldığı görülmektedir.

Reaktörler için ısı kaynağı olarak geleneksel ısıtma yöntemleri kullanılmakla birlikte, yakın dönemde mikrodalga enerjisinin (MW), geleneksel ısıtmaya göre birçok avantaj sunabildiği ortaya konulmuştur. Metanın katalitik ayrışması reaksiyonu için de önemli bir potansiyel sunan mikrodalga reaktör uygulamasına dair literatürde kısıtlı çalışma bulunmaktadır. Katalizörlerin içerikleri, mikrodalga reaktör sisteminin çalıştırılması, mikrodalga enerjisinin çalışılan katalizör üzerinde ve reaksiyon ürünleri üzerindeki etkisi gibi hususlar araştırmacılar için halen üzerinde durulması önem içeren noktalardır.

Bu tez kapsamında, sürdürülebilir ve temiz bir alternatif enerji kaynağı olan hidrojenin ve katma değeri yüksek karbon nanoparçacıkların, mikrodalga reaktör sisteminde metanın katalitik ayrışma reaksiyonu ile üretimine yönelik kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçların, mikrodalga ortamında çalışabilir nitelikte katalizörlerin geliştirilmesi, mikrodalga sisteminin bu reaksiyon için uygulamasına yönelik hususların incelenmesi, elde edilen karbon nanoparçacıklarının niteliklerinin belirlenmesi konularında literatüre önemli katkılar sunması beklenmektedir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Fosil bazlı yakıtlara aşırı bağımlılık ve petrol rezervlerinin tükenmesi, büyük enerji krizlerine ve artan çevresel endişelere yol açmaktadır. CO₂ ve CH₄ gibi sera gazlarının küresel ısınmaya neden olmasıyla birlikte alternatif enerji kaynaklarına yönelim artmıştır. Temiz ve sürdürülebilir bir alternatif enerji kaynağı olarak hidrojen önem kazanmıştır. Hidrojen, doğrudan CO₂ emisyonlarına yol açmayan ve kirlilik olmaksızın çok çeşitli elektrik, yakıt, ulaşım, endüstri ve ısıtma sektörlerini kapsayabilen birkaç potansiyel enerji taşıyıcısından biridir. Hidrojen üretmek için prosesler arasında metanın kısmi oksidasyonu ve metanın buhar reformlanması yer alır. Ancak, bu reaksiyonlar sırasında CO₂ ve CO gibi gazlar yan ürün olarak üretilir [7]. Tüm seçenekler arasında, metanın katalitik ayrışması (CMD), en düşük karbon oksit emisyonlarına sahip yeni bir hidrojen üretim süreci olarak nitelendirilmektedir. Metanın katalitik ayrışması, endotermik bir reaksiyon olup ürün olarak katı fazda karbon ve hidrojen görülmektedir (Denklem 2.1.),



Metan molekülü, en kararlı moleküler yapıya sahip olduğu bilinmektedir. Yüksek simetri ve bağ enerjisi 434 kJ/mol olan dört kuvvetli C-H bağına sahip olan tetrahedral geometrik yapısı ile CH₄ molekülünün, ayrışması son derece zordur ve makul bir hidrojen verimi elde etmek için 1200°C'yi aşan sıcaklıklarda gerçekleşmesi gerekir. Ancak bir katalizör varlığında bu sıcaklık değerlerine daha düşük seviyelere indirmek mümkündür. Katalizörler genellikle aktivasyon enerjisini azaltıp, yüksek verimlere ve dönüşümlere ulaşmak için orta sıcaklıkların kullanılmasına izin vererek istenen bir reaksiyonun hızını artırmayı sağlarlar. Metan ayrışması durumunda, katalizörün verimliliği, büyük miktarda karbon oluşumuna yol açan koşullar altında da çalışabilmesine bağlıdır, çünkü reaksiyon sonunda oluşan karbon kütlesi, kullanılan katalizörün başlangıçtaki kütlesinden çok daha büyüktür. Bununla birlikte, büyük miktarda filamentli karbon oluşumu, ayrışma reaksiyonu için aktif metal bölgelerini temiz tutması istenen bir işlemdir. Literatüre bakıldığında metanın ayrışması için metal ve karbon bazlı olanlar da dahil olmak üzere farklı tipte katalizörler kullanılmıştır. Çalışılan metaller arasında Ni, Fe, Co, Cu, Ru, Rh, Pt, Re, Pd ve W gibi geçiş ve soy metalleri yer almaktadır [8-16]. Kobalt, demir ve nikel, yüksek aktiviteleri ve karbonun metal parçacıkları boyunca iyi çözünürlüğü nedeniyle metanın katalitik parçalanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu metallerin kısmen dolu 3d orbitallerine sahip olması, katalizörün

yüzeyine adsorbe edilen metan molekül yapısını, karşıt bağlayıcı moleküler orbitallerine elektronları alıp bırakarak adsorplayıcı molekül içindeki bağların gücü zayıflatma şeklinde etkileyerek yüksek aktivitelere ulaşıldığı görülmüştür. Ancak, geçiş metallerin kolay koklaşmasını engellemek için metallerin dağılımını artırabilecek ve kapsülleyici karbon oluşumunu azaltıcı belirli bir destek veya düzenleyiciye ihtiyaç olduğu tespit edilmiştir. Öte yandan, Au, Ag, Cd, T, Zr, La, V, Cr, Mn ve Gd gibi diğer metallerin, karbon nanomalzemelerinin oluşumu ve büyümesine yönelik düşük aktiviteleri nedeniyle metan parçalanması için uygun olmadığı gösterilmiştir [7].

Konvansiyonel reaktör sistemlerinin yaygın olarak kullanıldığı metanın katalitik ayrışmasında farklı destek maddeleri üzerine belirtilen geçiş metallerinin uygulamaları da dikkati çekmektedir.

Ibrahim ve diğerleri (2015) yaptıkları çalışmada birlikte emdirme yöntemi ile farklı yüzdelerde (%15-100) demir bazlı alümina destekli katalizörler sentezleyerek metanın katalitik ayrışması reaksiyonunda test etmişlerdir. 700°C'de gerçekleşen aktivite çalışmalarında %60 Fe/Al₂O₃ katalizöründen %77,2 hidrojen verimi elde edilmiştir. Yüksek demir yüklü katalizörler 4 saatlik reaksiyon süresi boyunca gözle görülür bir deaktivasyon gözlenmemiştir [17].

Nikel metali, aktif metalin birim kütlesi başına en yüksek hidrojen ve karbon verimini ürettiği araştırmalar ile tespit edilmiştir. Düşük maliyetli olması yanı sıra, C-H bağlarının ayrışmasını artırır ve filamentli karbon üretimine sağlamaktadır. Nikel katalizörler için, katalizör performansı ile ilgili en dikkat edilmesi gereken kısım metal parçacık boyutudur. 600°C'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklar, nikelin aglomerasyonunu kolaylaştırmaktadır ve 100 nm'den büyük çaplı parçacıklar oluşturduğu görülmüştür. Bunlar, karbon difüzyonu için istenilen bir durum değildir ve metan ayrışması için verimsizdir. Bu nedenle difüzyon ve ayrışma oranları arasında bir dengesizlik oluşturmaktadır ve kapsüllenmiş karbon oluşumuna neden olmaktadır [7].

Bai, Chen, B. Li ve W. Li (2007) yaptıkları çalışmada destek malzemesi olarak iki farklı ticari aktif karbon kullanarak nikel metali emdirilerek katalizör sentezlemişlerdir. Yapılan reaksiyon çalışmalarında Ni/AC katalizörünün tek başına aktif karbondan daha yüksek aktivite verdiği görülmüştür. Ni/AC katalizörlerinin aktivite sonrası kristal boyutlarının

arttığını bundan dolayı da deaktiviteye neden olduğu tespit edilmiştir. Deaktive olmasının başka bir nedeni ise Ni_3C yapılarının reaksiyon sırasında oluşmasından kaynaklı olduğu dile getirilmiştir. Reaksiyon sonrasında zigzag şeklinde filamentli karbon oluşumları gözlenmiş olup sıcaklık olarak 1023 K' nın metanın katalitik ayrışma performansı ve filamentli karbon oluşumu açısından makul bir sıcaklık olduğu söylenmiştir [18].

Pudukudy, Yaakob, Kadier, Takriff ve Hassan (2017) yapmış oldukları çalışmada TiO_2 üzerine farklı yüzdelerde sol-jel metodu ile nikel metali yüklemesi yapmışlardır. Metanın katalitik ayrışması reaksiyonunda gerçekleşen aktivite çalışmalarında nikel yükleme miktarı arttıkça hidrojen veriminin arttığı söylenmiştir. Çalışmada, %50 nikel yüklü katalizörün 700°C 'de en yüksek hidrojen verimini verdiği ve 360 dakika boyunca devam ettiği görülmüştür. Ayrıca, katalizördeki metal yüklemelerinin artmasıyla birlikte hidrojen ve nanokarbon verimlerinin arttığı, bunun da daha aktif nikel türlerinin varlığına bağlandığı tespit edilmiştir. Nanokarbon yapısını incelemek için yapılan FESEM ve TEM analizlerinde oluşan nanokarbonun içi boş, bambu veya balık kılıcı benzeri iç kanal yapılarına sahip, oldukça homojen, ince ve iç içe geçmiş çok duvarlı karbon nanotüplerin olduğu görülmüştür [19].

Ancak literatürde yüksek sıcaklıklarda nikel bazlı katalizörlerinin hızlı deaktive olduğu belirtilmiştir. Bu yüzden nikel haricinde başka bir metalin eklenmesi metanın katalitik ayrışması reaksiyonunda yüksek sıcaklıklarda stabiliteyi ve karbon verimini arttırdığı söylenmiştir [20].

Bayat, Rezaei ve Meshkani (2016) yapmış oldukları çalışmada gama alümina destek üzerine kütlece %50 nikel ve farklı yüzdelerde demir yüklenmiş bimetalik katalizörler için katalitik aktivite çalışmaları gerçekleştirerek demir metalinin etkisi araştırılmıştır. Metanın katalitik ayrışmasının endotermik bir reaksiyon olduğu için sıcaklık arttıkça metan dönüşümlerde artış olduğu gözlenmiştir. Bu eğilimin kütlece %10 ve %15 Fe yüklü katalizörlerde 700°C 'ye kadar kütlece %5 Fe yüklü katalizörlerde ise 650°C 'ye kadar çıktığı görülmüştür. Daha yüksek sıcaklıklarda ise metan dönüşümlerinde sert düşüşler tespit edilmiştir. Bunun nedeni olarak ise katalizördeki aktif bölgelerin karbon ile kaplanarak kapsüllenmiş karbonun oluşmasından kaynaklandığı söylenmiştir. Kütlece %10 Fe ile desteklenen katalizörün, 700°C 'den düşük sıcaklıklarda kütlece %15 Fe içeren katalizör için gözlemlenenden daha yüksek

metan dönüşümü sergilediğini görülmüştür. Ayrıca aynı katalizörlerin yaklaşık 600 dakika boyunca %67 metan dönüşümü sağlamıştır.

Çalışmalar sonucunda katalizörlere ikinci bir metal olarak demir yüklemesinin yapılması kapsüllenmiş karbon yapısını oluşumunu engelleyerek katalizör stabilitesini geliştirdiği gözlenmiştir. Ayrıca demir ilavesi, düşük reaksiyon sıcaklığında nikel ile karşılaştırıldığında demirin daha düşük aktivitesi nedeniyle katalitik aktivitede bir azalmaya neden oldu. Katalizörler arasında %50Ni-%10Fe/Al₂O₃ en yüksek katalitik performans göstermiştir [21].

Tezel, Figen ve Baykara (2019) yaptıkları çalışmada ise kalsiyum silikat destekli Ni-Fe katalizörler sentezlenmiştir. İkinci bir destek malzemesi olarak da Al₂O₃ kullanılmıştır. Bu çalışmada da reaksiyon sıcaklığı yükseldikçe katalitik aktivitenin yükseldiği görülmüştür. Ancak nikel katalizörlerinin yüksek sıcaklıklarda deaktive olacağı söylenmiştir. Demir metalinin eklenmesiyle nikel katalizörlerinin deaktivasyonun geciktiği fakat 600°C'de başlangıç metan dönüşümlerinin düştüğü gözlenmiştir. En yüksek metan dönüşümünün 700°C'de %69 ile F3(kütlece %5,32 Ni, kütlece %3,34 Fe) katalizörü olmuştur. Akış hızının yükselmesi başlangıç metan dönüşümü ve katalizör ömrünü olumsuz yönde etkilemiş, düşüş yaşanmıştır. Kristal yapı ile katalitik aktivite arasında bir korelasyon gözlemlenmiştir. BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve katalizörlerin aktivitesi arasında belirgin bir ilişki olmasa da ortalama gözenek çapındaki artışın katalitik aktivite üzerinde pozitif bir etkisi olduğu belirlenmiştir. Karbon nanotüp oluşumu gözlemlenirken, Fe ilavesinin oluşum eğilimini artırdığı ifade edilmiştir [22].

Wang ve diğerleri (2020) yapmış oldukları çalışmada aktif karbon üzerinde Ni-Co ve Ni-Fe bimetalik katalizör sentezleri yapılmış ve ikincil metal olarak eklenen kobalt ve demirin Ni/AC katalizörüne olan etkisi araştırılmıştır. Ni/AC katalizörüne ikinci metal olarak Co ve Fe elementlerinin eklenmesi, yüzey alanını ve gözenek hacmini azaltmıştır. Ni-Co/AC ile karşılaştırıldığında, Ni-Fe/AC katalizörleri aynı yükleme seviyesinde daha düşük yüzey alanı ve gözenek hacmi gözlenmiştir, ancak daha yüksek mezogözenekli yapıya sahip olduğu görülmüştür. İki metalli katalizörlerin metanın katalitik ayrışması reaksiyonunda katalitik stabiliteyi büyük oranda geliştirdiği gözlenmiştir. Fe ilavesi, Co eklenmesine kıyasla Ni/AC'nin kararlılığını büyük ölçüde artırdığı görülmüştür. Karbon birikiminin morfolojisine bakıldığında Ni/AC ve Ni-Co/AC üzerindeki kapsüllenmiş karbonlar görülürken Ni-Fe/AC katalizöründe karbon fiberlere rastlanmıştır. Alaşım oluşumu ve

nispeten yüksek grafitleşme derecesine sahip üretilen filamentli karbon, Ni-Fe üzerindeki metan ayrışmasını teşvik ederek, Ni/AC katalizörünün katalitik aktivitesini ve kararlılığını iyileştirmek için bir yol sağladığı tespit edilmiştir [23].

W. Wang, H. Wang, Yang ve Jiang (2012) yaptıkları çalışmada sol-jel metodu ile Ni-SiO₂ ve Ni-Fe-SiO₂ katalizörleri sentezlenmiştir. 823 K ve 923 K sıcaklıklarda metan ayrışması reaksiyonunda aktivite çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 923 K reaksiyon sıcaklığında başlangıç metan dönüşümlerine bakıldığında en yüksek değerin %75Ni-%25SiO₂ olduğu görülmektedir. Ancak stabilitelerine bakıldığında %75Ni-%10Fe-%25SiO₂ katalizörünün daha yüksek dönüşümlerde daha stabil olduğu görülmektedir. Daha düşük reaksiyon sıcaklığında (823 K), demir içermeyen %75Ni-%25SiO₂ katalizör daha uzun ömürlü olup deaktivasyon olmadan metan ayrışması 400. dakikaya kadar ilerlemiştir. Sonuç olarak, Ni-Fe-SiO₂ katalizörleri, yüksek reaksiyon sıcaklığında metan ayrışmasını katalize etmek için daha uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca oluşan karbon yapılarına bakıldığında Ni-SiO₂ ve Ni-Fe-SiO₂ katalizörleri üzerinde farklı yapıda karbon filamentleri oluşmuştur. 923 K'de, %75Ni-%25SiO₂ katalizörü üzerinde “çok duvarlı” karbon filamentler oluşurken, %35Ni-%40Fe-%25SiO₂ katalizörleri üzerinde “bambu şeklinde” karbon filamentler oluşmuştur. Bambu şeklinde karbon filamentlerin grafitik düzeni, çok duvarlı karbon filamentlere kıyasla daha yüksek olduğu söylenmiştir [24].

Bayat, Rezaei ve Meshkani (2017) yapmış oldukları çalışmada, nikel/alümina üzerine yüklenmiş bakırın metan ayrışma reaksiyonunda katalitik performansa etkisine bakılmıştır. Kütlece %5, %10 ve %15 bakır yüklemeleri yapılmıştır. Nikel oranı da ise %50 olarak belirlenmiştir. Aktivite çalışmaları 575-800°C aralıklarında gerçekleşmiştir. Bakır ilavesi düşük sıcaklıkta katalizör aktivitesinde azalmaya yol açmıştır ve bu azalma yükleme miktarının artmasıyla daha da belirginleşmiştir. Bunun nedeni, bakırın 900°C'den yüksek sıcaklıklarda bile metanın katalitik ayrışma reaksiyonunda aktivite göstermemesi şeklinde ifade edilmiştir. Ancak bakırın varlığı, yüksek sıcaklıklarda katalizör performansını iyileştirmiştir. Bakır, metanın katalitik ayrışma reaksiyonunda aktif olmamasına rağmen, bakırın yüksek afinitesi ve grafitik yapı oluşturmaya ile nikel yüzeyinde enkapsüle olmuş karbon oluşumunu önlemektedir ve böylelikle katalizörün deaktivasyonunu engellemektedir. Ayrıca, bakır metali, katalizör yüzeyindeki metanın adsorpsiyonunu artırmakla birlikte parçacık dağılımı yoluyla metan ayrışmasını etkiler ve karışık oksitlerin oluşumu yoluyla nikelin indirgenebilirliğini iyileştirdiği ifade edilmiştir [25].

Son yıllarda, konvansiyonel ısıtma sistemlerine alternatif olarak görülen mikrodalga destekli proseslerin daha yüksek ısıtma oranlarına ve daha düşük enerji kullanımına sahip olduğu gösterilmiştir. Katalitik reaksiyonlarda, mikrodalga ısıtmanın, özellikle endotermik olanlar için, geleneksel ısıtmaya kıyasla daha iyi performans gösterdiği gösterilmiştir [26].

Seyfeli ve Varışlı (2022) mikrodalga reaktör sisteminde ve geleneksel sistemde aktif karbon alümina destekli nikel katalizörü kullanarak amonyak ayrışma sürecini araştırmıştır. Mikrodalga enerjisinin, geleneksel ısıtma ile aynı dönüşüm yüzdesine ulaştığı ancak bunu daha düşük bir sıcaklıkta yaptığı gözlemlenmiştir. Bu proseste Ni@Alumina katalizörün Ni@AC katalizörüne göre mikrodalga reaktör sisteminde daha iyi performans gösterdiği söylenmiştir. 400°C’de Ni@Alumina katalizörü %99 amonyak dönüşümünü sağlarken Ni@AC katalizöründe bu sıcaklık 500°C’ye çıkmıştır. Geleneksel ısıtma sisteminde ise iki katalizörde de yaklaşık 700°C’de %99 dönüşüm görülmektedir. Ancak Ni@AC katalizörünün geleneksel ısıtma sisteminde katalitik aktivitesi yüksek olduğu görülmüştür. Sonuç olarak mikrodalga reaktörün sıcak bölge oluşturması ve direk ısıtma gibi özelliklerinden dolayı sentezlenen katalizörlerin aktiviteyi yükselttiği söylenmiştir. Ayrıca mikrodalga enerjisinin katalizör yapısına zarar vermediği ve metal ile karbon desteğinin arasındaki etkileşimi arttırabileceği tespit edilmiştir [27].

Ellison, Lauterbach ve Smith (2024) yaptıkları çalışmada aktif karbon üzerine tek metalli (Ni/AC, Fe/AC) ve çift metalli (NiFe/AC) katalizör sentezleri gerçekleştirmiştir. Mikrodalga reaktörde 600°C ve 800°C gerçekleştirilen katalitik metan ayrışması reaksiyonu aynı zamanda karşılaştırma yapılabilmesi için geleneksel ısıtma yöntemi kullanılarak NiFe/AC katalizörü için 800°C denenmiştir. Reaksiyon testleri sırasında, mikrodalga reaktöründe reaksiyona girdiğinde monometalik Ni/AC katalizörü %46 metan dönüşümü ile en iyi katalitik aktiviteyi göstermiştir, ancak karbon birikiminden dolayı hızlı bir şekilde deaktivasyon yaşadığı gözlenmiştir. Bimetalik NiFe/AC katalizörünün metan dönüşümü %36,9 ölçülmüştür. Ancak karbon oluşumuna daha dirençli olması daha uzun vadeli kararlılığa sahip olabileceğini düşündürmektedir. Ayrıca NiFe/AC katalizörü, test edilen diğer katalizörlerle karşılaştırıldığında 800°C reaksiyon sıcaklığını korumak için en az mikrodalga gücüne ihtiyaç duyduğundan en enerji verimli olanı olarak görülmüştür. Bimetalik NiFe/AC'nin 800°C'de mikrodalga ışıınımı altında metan dönüşümü, aynı reaksiyon sıcaklığında geleneksel ısıtmaya göre üç kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir [28].

Metanın katalitik ayrışmasında destek malzemesi de önemli rol oynamaktadır. Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 ve MgO ile desteklenen metal katalizörler, metanın ayrışma reaksiyonunda iyi aktivite ve kararlılık gösterdikleri için büyük ilgi görmüşlerdir. Bunun yanında ZrO_2 , Mg-SiO_2 , LaNiO_3 , CuAl , H^+ -ZSM-5, MCM ve USY ile desteklenen diğer metal katalizörler de araştırılmıştır.

Rastegarpanah ve diğerleri (2019) yaptıkları çalışmada Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MgO mezogözenekli metal destek malzemeleri kullanarak nikel bazlı katalizörler sentezlemiştir. Al_2O_3 destekli katalizörün BET analizine bakıldığında yüzey alanı ve gözenek hacminin diğer farklı destekli katalizörlere göre yüksek olup $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve Ni/SiO_2 katalizörlerinin gözenek ve partikül boyutu düşük olduğu gözlenmiştir. Aktivite testlerine bakıldığında MgO destekli katalizörün daha yüksek metan dönüşümü verdiği görülmüştür. Daha sonra ikinci bir metal yüklemesi olarak Cu metali yüklenerek yeni katalizör sentezlenmiştir. Aktivite çalışmalarında da Ni/MgO katalizöre göre $\text{Ni-Cu}/\text{MgO}$ katalizörü 600°C 'de daha iyi bir stabilite göstermiştir. Sonuç olarak, mezogözenekli Al_2O_3 , MgO , TiO_2 ve SiO_2 'yi destek olarak kullanan numunelerin katalitik aktivitesinin karşılaştırılması, MgO 'nun en uygun destek olduğunu ve metan ayrışması için $55\text{Ni}/\text{MgO}$ katalizörünün yüksek aktivite vermesi (metan dönüşümü yaklaşık %65), metal ve destek arasındaki güçlü etkileşimden kaynaklandığını ortaya koyulmuştur. Kütlece %15 Cu metalinin $55\text{Ni}/\text{MgO}$ 'ya yüklenmesi katalitik kararlılığı iyileştirmiştir. Yüklenen bakır sadece Ni bölgelerinde grafit tabakalarının oluşumunu engellemekle kalmadı, aynı zamanda numunenin indirgenabilirliğini ve metan adsorpsiyonunu da artırdı, böylece daha kararlı bir aktiviteye yol açtığı ortaya konmuştur [29].

Aktif karbon (AC), destek malzemesi olarak metan ayrışmasıyla CO_x içermeyen hidrojen üretimi için sıkça kullanılmaktadır. AC'nin dokusal özellikleri ve yüzey yapısı, üretim sürecinde kolayca kontrol edilebilir, bu da onu bir katalizör desteği olarak daha elverişli hale getirmektedir.

Prasad, Dhand, Himabindu ve Anjaneyulu (2011) yaptıkları çalışmada ise aktif karbon destek üzerine farklı oranlarda nikel metali yüklemesi yapılarak 1123 K sıcaklıkta aktivite çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Ni_{30} olarak adlandırdıkları (yaklaşık %23,33) katalizörün diğer katalizörler arasında en iyi aktivite sonucu verdiği söylenmiştir. Reaksiyon sonrası SEM analiz sonuçlarına göre karbon fiber yapılarının oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca XRD

sonuçlarında metalik Ni piklerinin varlığının katalizör ömrünü uzattığı ve karbon fiber yapılarının oluşumunu etkilediğini söylenmiştir [20].

Absorplayıcılar, yüksek kayıp faktörüne sahip olan ve mikrodalga ısıtmasıyla ortam sıcaklığından hızla ısınan malzemelerdir ve özellikle mikrodalga şeffaf malzemelerin kritik bir sıcaklığa kadar ısıtılmasında kullanılır. Kritik sıcaklığa ulaştıktan sonra, bu malzemeler mikrodalgayı emmeye başlar ve böylece işlem daha verimli hale gelir. Absorplayıcıların bir diğer kullanımı da düzgün ısıtma sağlamaktır. Mikrodalga ile maddelerin absorplayıcı yardımıyla ısıtılmasına mikrodalga hibrit ısıtma denir. Mikrodalga hibrit ısıtmada genellikle kullanılan absorplayıcılar kömür, grafit, silisyum karbür, CuO, Fe₃O₄ ve MoSi₂'dir. Bunlar toz halinde veya farklı şekillerde kullanılır. En yaygın kullanılanı, Si ve C'nin tetrahedral yapıya sahip bir bileşiği olan en umut verici adaylardan biri SiC'dir [30].

Zhang ve diğerleri (2018) yaptıkları çalışmada Fe/SiC katalizörü kullanılarak mikrodalga enerjisi altında CH₄-CO₂ reformlanma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. SiC köpük seramikleri üzerinde desteklenen Fe bazlı katalizörlerin mikrodalga ışınlamı altında CH₄-CO₂ reformlanma reaksiyonu üzerinde olumlu etkilere sahip olduğunu göstermiştir. Fe katalizörlerinin kullanımı, mikrodalgalar ile güçlü emici ortam (SiC) arasında, kuru reformlanma reaksiyonu için önemli bir öneme sahip olan birleşmeyi sağlamıştır [31].

Zhang ve diğerleri (2018) yapmış oldukları çalışmada ise Fe/SiC katalizörü kullanarak mikrodalga enerjisi altında tolüen parçalanma reaksiyonunu araştırmışlardır. Tolüenin mikrodalga destekli parçalanmasının verimli olduğunu ve parçalanma gazının bileşiminin çoğunlukla H₂ olduğunu tespit edilmiştir. Reaksiyon sırasında, anlık parçalanma verimliliği ve anlık hidrojen verimi başlangıçta artıp ve sonra azalmıştır. En yüksek değerlerin reaksiyonun 10-12 dakikasında %94,4 ve %89,8 olarak gözlemlenmiştir [1].

Metanın katalitik ayrışması reaksiyonun mikrodalga reaktör sistemi ile ısıtmanın sağlandığı ve bu reaksiyon için katalizörlerin uygulaması literatürde kısıtlı sayıda olup çoğunlukla Al₂O₃ destek üzerine ve geleneksel ısıtma yöntemi kullanılmış çalışmalar mevcuttur. SiC malzemesinin çok iyi bir absorplayıcı olduğu ve mikrodalga sistemi için uygun bir malzeme olduğu literatürde rastlanmıştır. Ancak mevcut malzemenin metanın katalitik ayrışma reaksiyonunda kullanılması ile literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

Bu tez çalışması kapsamında, literatürde ilk defa olarak metanın katalitik ayrışma reaksiyonunda SiC destekli ve Mezogözenekli Karbon destekli Ni-Fe bazlı katalizörlerin mikrodalga reaktör sisteminde incelenmesi hedeflenmiştir. Çalışmada, mikrodalga absorplama niteliği olan iki farklı destek maddesinin, kullanılan metallerin yükleme oranının ve çalışma sıcaklıklarının katalizörlerin performansına etkileri, oluşan katı karbon ürünün niteliklerine olası etkileri ve mikrodalga sisteminin bu reaksiyon koşulları altında çalışabilirliği konusunda incelemeler yapılarak, literatüre bu konuda bir bilgi birikimi sunmak hedeflenmiştir.





3. DENEYSEL YÖNTEM

Tezin bu bölümünde, mikrodalga ortamında metanın katalitik ayrışması reaksiyonu için kullanılacak olan katalizörlerin sentez, karakterizasyon ve aktivite deneylerine dair gerçekleştirilen çalışmalar detaylı olarak sunulmaktadır.

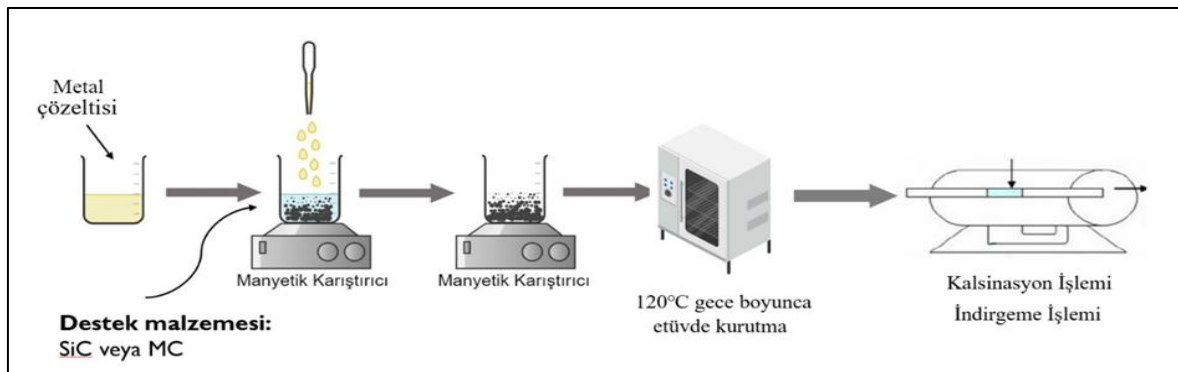
3.1. Katalizör Sentezi

Mikrodalga ortamında metanın katalitik ayrışmasında katalizörlerin hazırlanmasında, öncelikle destek maddesinin seçimi yapılmıştır. Bu reaktör sisteminde mikrodalga enerjisi hedeflenen reaksiyon sıcaklığının eldesi için kullanıldığından, kullanılacak malzemelerin mikrodalga absorplama niteliğine sahip olması gerekmektedir. Mevcut literatür çalışmaları dikkate alınarak, destek malzemesi olarak iki çeşit mezogözenekli karbon ve silisyum karbür seçilmiştir: MC1 (%99,95 saflıkta, Sigma Aldrich, Cas no: 699624), MC2 (Sigma Aldrich, Cas no: 699640) ve silisyum karbür (SiC, %99,9 saflıkta, Nanografi). Metaller nikel ve demir olarak belirlenmiş; metal yüklemesi için nikel(II) nitrat heksahidrat tuzu ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, %97 saflıkta, Sigma Aldrich) ve demir(III) nitrat nonahidrat tuzu ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, %99,95 saflıkta, Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Düzenleyici olarak paladyum (II) nitrat hidrat tuzu ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Katalizör sentezlerinde emdirme yöntemi tercih edilmiş olup, her iki destek maddesinde de geçerli olmak üzere nikel yükleme miktarı yüksek (kütlece %50) ve düşük (kütlece %10) olacak şekilde, demir miktarı ise her bir nikel yükleme grubunda kütlece %6, %10 ve %15 olarak belirlenmiştir. Düzenleyici olarak paladyum metali yüklemesi için ise kütlece %1 olarak belirlenmiştir. Bu yükleme miktarları, literatürde metanın katalitik ayrışma tepkimesi için farklı destek malzemeleri ve genel olarak konvansiyonel sistem çalışmaları dikkate alınarak seçilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin adlandırması (X)Ni-(M)Fe-(Z)Pd@S şeklinde belirlenmiş olup burada X kütlece yüzde metal yükleme miktarını (kütlece %10 veya %50), M metal yükleme miktarı (kütlece %6, %10, %15), Z düzenleyici yükleme miktarı (kütlece %1), S ise destek malzemesini (mezogözenekli karbon, silisyum karbür) temsil etmektedir.

Katalizör sentezinin aşamaları Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Sentezlenen katalizörlerinin yüklenme miktarları ise Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Sentez aşamaları

- Belirlenen yükleme oranları için gerekli miktarda nikel tuzu, demir tuzu, paladyum tuzu, MC1, MC2, SiC miktarı hesaplanmıştır. Sentez için gerekli miktarların belirlenmesi için örnek hesaplama EK-1’de verilmiştir.
- Belirlenen miktarda mezogözenekli karbon ve 20 mL saf su bir behere alınmıştır. SiC ile hazırlanan katalizörlerde ise 20 mL etil alkol bir behere alınmıştır.
- Ayrı bir beherde nikel ve demir tuzları ölçülen miktarlarda alınıp 20 mL saf su eklenmiştir.
- Nikel ve demir tuzları dışında düzenleyici olarak paladyum tuzu eklenerek hazırlanan üç metalli katalizörlerde de bütün metal tuzları aynı behere eklenerek çözelti haline getirilmiştir.
- Mezogözenekli karbonun ve SiC desteklerinin bulunduğu beher ve metal tuzlarının bulunduğu beher iki ayrı karıştırıcıda karışmaya bırakılmıştır.
- Her beş dakikada bir metal çözeltisinden 2 mL alınarak desteğin bulunduğu behere damlatılmıştır. Bu işleme metal çözeltisi bitene kadar devam edilmiştir.
- Çözelti 60 °C ve 200 rpm’de kuruyana kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.
- Kuruyan çözelti etüve konup gece boyunca 120 °C’de kurutulmuştur.
- Mezogözenekli karbon destekli katalizörler için etüvden alınan katı numuneler 60 mL/dk azot akışı altında 2°C/dk ısıtma hızı ile 750 °C’de 5 saat kalsinasyon işlemine, 60mL/dk hidrojen akışı altında 2°C/dk ısıtma hızı ile 500 °C’de 3 saat indirgeme işlemine tabi tutulmuştur.
- SiC destekli katalizörler için etüvden alınan katı numuneler 60mL/dk azot akışı altında 2°C/dk ısıtma hızı ile 700°C-5 saat kalsinasyon ve 60mL/dk hidrojen akışı altında 2°C/dk ısıtma hızı ile 450°C-3 saat indirgeme işlemine tabi tutulmuştur.



Resim 3.1. Katalizör sentezinin şematik gösterimi

Çizelge 3.1. Sentezlenen katalizörlerin yüklenme miktarları

Katalizör	Destek malzemesi Yükleme Miktarı (g)	Nikel Yükleme Miktarı (%)	Demir Yükleme Miktarı (%)	Paladyum Yükleme Miktarı (%)
50Ni-6Fe@MC1	0,5	50	6	-
50Ni-10Fe@MC1	0,5	50	10	-
50Ni-15Fe@MC1	0,5	50	15	-
10Ni-6Fe@MC1	0,5	10	6	-
10Ni-10Fe@MC1	0,5	10	10	-
10Ni-15Fe@MC1	0,5	10	15	-
50Ni-6Fe@MC2	0,5	50	6	-
50Ni-10Fe@MC2	0,5	50	10	-
50Ni-15Fe@MC2	0,5	50	15	-
50Ni-6Fe-1Pd@MC2	0,5	50	6	1
10Ni-6Fe@MC2	0,5	10	6	-
10Ni-10Fe@MC2	0,5	10	10	-
10Ni-15Fe@MC2	0,5	10	15	-
10Ni-6Fe-1Pd@MC2	0,5	10	6	1
50Ni-6Fe@SiC	0,5	50	6	-
50Ni-10Fe@SiC	0,5	50	10	-
50Ni-15Fe@SiC	0,5	50	15	-
50Ni-6Fe-1Pd@SiC	0,5	50	6	1
10Ni-6Fe@SiC	0,5	10	6	-
10Ni-10Fe@SiC	0,5	10	10	-
10Ni-15Fe@SiC	0,5	10	15	-

3.2. Katalizör Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenen katalizörlerin yapısal özelliklerini tespit etmek için reaksiyon öncesi ve sonrası karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. MC ve SiC destekli Ni-Fe katalizörlerde X-Işını kırınım desenleri (XRD), N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, Endüktif eşleştirilmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES), Taramalı elektron mikroskopisi (SEM-EDX), Geçirimli elektron spektroskopisi (TEM), X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS), RAMAN analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. XRD (X-Işını kırınım desenleri)

Katalizör yapısında bulunan kristallerin belirlenmesinde kullanılan bir tekniktir. Reaksiyon öncesi ve sonrası XRD analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda BRUKER-AXS D8 ADVANCE markalı, CuK α radyasyon kaynağı olan bir 25 difraktometre cihazı ile 40 kV voltaj ve 40 mA akımda çalıştırılmıştır. Difraktogramlar

0,02°'lik adımlarla 10-80° aralığında kaydedilmiştir. Ortalama kristal boyutları Scherrer denklemi ile hesaplanmıştır ve formülü (Denklem 2.2) aşağıda verilmiştir.

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.2)$$

D: Ortalama kristal boyutu, nm

λ : X-ışını dalga boyu, nm

B: Maksimum şiddetli pikin yarı pik genişliği (FWHM), rad

θ : Maksimum şiddetli XRD kırınım açısı, °

3.2.2. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon (BET)

Katalizörlerin yüzey alanının belirlenmesi, gözenek boyutu ve dağılımını tespit etmek için gerçekleştirilen bir yöntemdir. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Quantakrom Autosorb-6B cihazı, 77K'da azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri için kullanılmıştır. Azot fizisorpsiyon analizinde yüzey alanının hesaplanmasında Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi kullanılmış ve desorpsiyon izotermine Barret, Joyner, Halenda (BJH) yöntemi uygulanarak gözenek boyutu dağılımları hesaplanmıştır.

3.2.3. XPS (X-Işını fotoelektron spektroskopisi)

Katalizörün yüzeyi ile ilgili atomik ve moleküler bilgi elde edilmesi amacıyla gerçekleştirilen bir analiz yöntemidir. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda, 17,6 W uyarılma gücü ile X-ışını anodu olarak Al kullanılarak PHI-5000 Versaprobe üzerinde analiz gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. ICP-OES (Endüktif eşleştirilmiş plazma optik emisyon spektroskopisi)

Katalizörlerin metal yükleme oranlarını belirlemek için kullanılan bir tekniktir. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda Perkin Elmer DRC II modeli ICP-OES ekipmanı ile analiz gerçekleştirilmiştir.

3.2.5. SEM-EDX (Taramalı elektron mikroskopisi)

Katalizörün yüksek çözünürlüklü görüntülerini elde ederek aynı zamanda kimyasal bileşimini de analiz etmek amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Karadeniz İleri Teknik Araştırma Laboratuvarı'nda reaksiyon öncesi ve sonrası SEM-EDX tarama analizi maksimum 0.1-30 kV ivme gerilimine sahip 5 eksenli motorlu eucentric gonyometre ile çalışan JEOL JSM 7001F taramalı elektron mikroskobu (STEM) ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.6. RAMAN Spektroskopisi

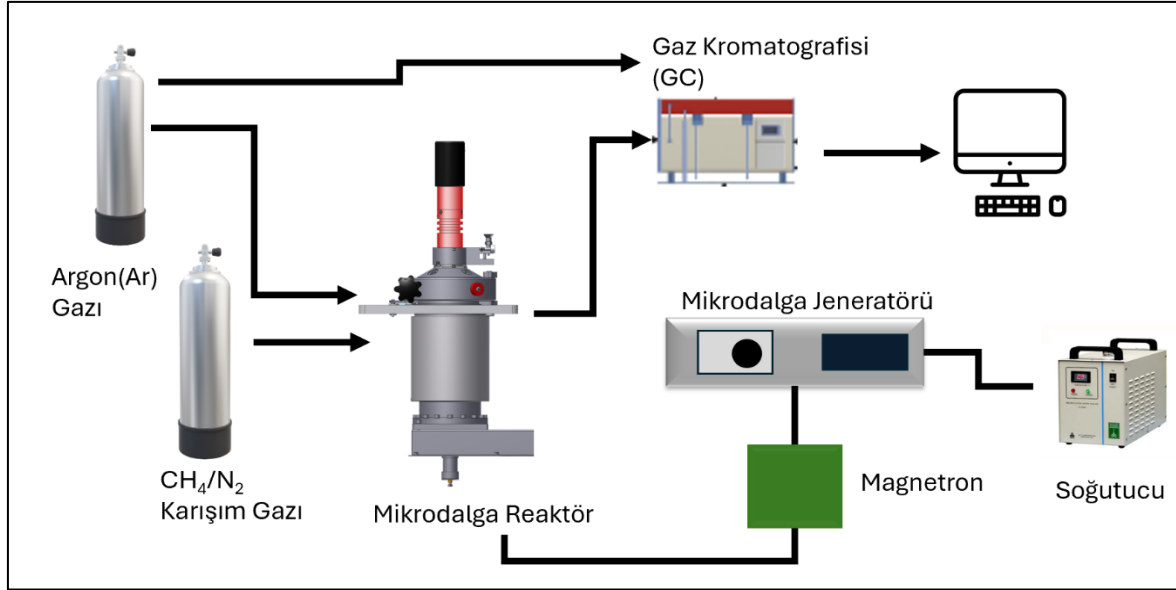
Reaksiyon sonrasında oluşan karbon yapısını tespit etmek amacıyla kullanılan bir analiz yöntemidir. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Laboratuvarı'nda Raman analizleri için Renishaw inVIA Dispersive Raman Spektrometresi kullanılmıştır. 532 nm 100Mw-nd YAG lazer kullanılarak karbon yapılarına bakılmıştır.

3.2.7. TEM (Geçirimli elektron spektroskopisi)

Katalizörde reaksiyon sonrasında oluşan kristal yapıların belirlenmesi ve mikroyapısal incelemesinin yapılmasını sağlayan bir tekniktir. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda TEM analizleri FEG elektron tabancalı, 80-200 kV aralığında hızlandırıcı voltaj altında çalışan JEOL marka JEM 2100F model Geçirimli Elektron Mikroskobu HRTEM ekipmanı ile analiz gerçekleştirilmiştir.

3.3. Katalitik Aktivite Çalışmaları

Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Kinetik Laboratuvarında bulunan ve TÜBİTAK 123M056 proje kapsamında kurulumu gerçekleştirilen mikrodalga reaktör sistemi katalitik aktivite çalışmalarında kullanılmıştır. Mikrodalga reaktör sistemine ait şematik Şekil 3.2'de gösterilmektedir.



Resim 3.2. Mikrodalga reaktör deney sisteminin şematik gösterimi

Mikrodalga sistemi, SAIREM marka mikrodalga jeneratörü, iyonize olmayan radyasyon ışınlama yayım magnetronu ve reaktörün konumlandırıldığı yatak kısmından oluşmaktadır. Mikrodalga reaktör sistemi (MW), aktivite deneyleri boyunca sürekli akış altında yürütülen ve mikrodalga jeneratörü ile 2,45 GHz frekansında 2 KW güce kadar çalışabilmektedir. Mikrodalga sisteminde, reaksiyon sıcaklığı mikrodalga jeneratöründeki güç kaynağı değiştirilerek ayarlanmış ve bir kızılötesi pirometre (Raytek MI3) kullanılarak ölçülmüştür. Bu esnada jeneratör üzerinde mevcut bulunan ‘set power, front power ve reflected power’ verileri deney süresince kaydedilmektedir. ‘Set power’ istenilen sıcaklık için sisteme gönderilen gücü gösterirken, ‘front power ve reflected power’ arasındaki fark katalitik yatak içinde bulunan malzemenin absorpladığı mikrodalga enerjisini vermektedir. Sıcaklık verilerinde bulk (yığın) sıcaklıkta noktasal olarak farkın düşük olması ancak bazı muhtemel hot spot noktalarının olduğu bölgelerde $\pm 50^{\circ}\text{C}$ farkın oluştuğu saptanmıştır. Sistem için 13 mm iç çapa sahip filtreli kuvars silindirik bir reaktör kullanılmıştır. Bunun sebebi ise kuvarsın mikrodalga ışınlarını absorplamamasıdır. İndirgenmiş katalizörler, kuvars reaktörünün merkezine yerleştirilmiş ve katalizör miktarı, 0,1g olarak karar verilmiştir. Ancak gerçekleştirilen ön çalışmalarda, SiC destekli katalizörlerin, mikrodalga absorbe etme özelliğinin, belirlenen reaksiyon sıcaklıklarına ulaşılması için yeterli olmadığı belirlenmiş olup, hazırlanan katalizörlerden 0,1 g, aktif karbondan ise 0,05 g alınıp karıştırılarak mikrodalga reaktör sisteminde çalışmalar sürdürülmüştür. 12 000 mL/ g_{kat}.sa akış hızına sahip beslenen gaz halinde metan (0,7/0,3 azot/metan karışım gazı) kullanılmıştır. Reaktant ve ürünler, Termal İletkenlik Dedektörü (TCD) ile donatılmış bir Gaz Kromatografisi cihazı

ile analiz edilmiştir. Metanın hidrojene dönüşümü sırasında, oluşabilecek potansiyel CO ve CO₂ gazlarını da ayırt edebilecek özellikte Carboxen kolonu analiz için kullanılmıştır. CO ve CO₂ gazları, gaz kromatografisiyle sağlanan atık akışından alınan verilere dayanılarak değerlendirilmiştir. Kararlı durum koşulu altında en az üç ardışık ölçüm yapılmış ve bunların ortalaması $\pm\%5$ hata sınırları içinde dönüşüm profillerinde kullanılmıştır. Dönüşümü belirlemek adına hacimce %2 H₂, %2 CO, %2 CO₂, %2 CH₄ ve %92 Ar içerikli kalibrasyon gazı kullanılmış ve detaylı dönüşüm kalibrasyon hesabı Ek 2’de sunulmuştur. Aktivite testleri sırasında deaktivasyon olacağı için her sıcaklıkta kullanılmamış katalizör kullanılmıştır. Bu sayede her bir sıcaklık için deaktivasyon süreleri hakkında da bilgi edinilmiştir. Aktivite testleri, belirlenen sıcaklıklarda katalizörler deaktive olana kadar veya dönüşüm ihmal edilebilir düzeylerde sabitlenene kadar devam ettirilmiştir.



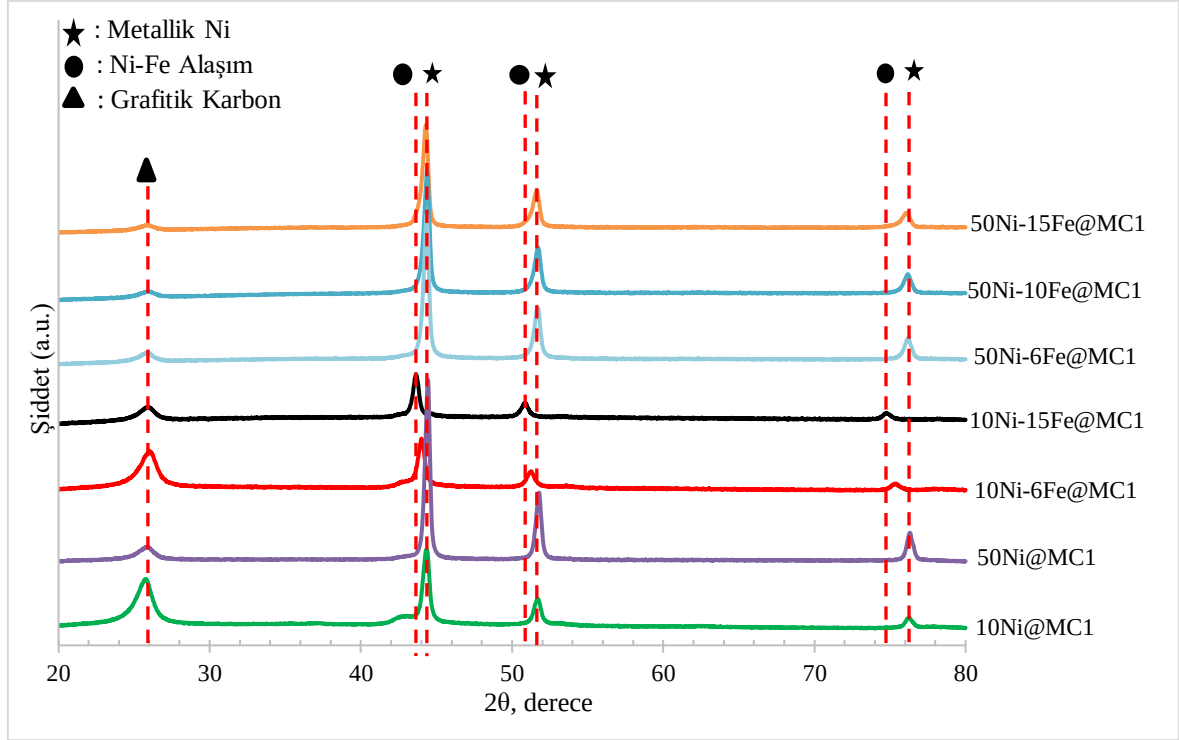
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen katalizörlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi için gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaların ait sonuçlar Bölüm 4.1 kapsamın, reaksiyon çalışmaları sırasında elde edilen bulgular Bölüm 4.2’de sunulmaktadır. Reaksiyon sırasında oluşan karbon ve mikrodalga enerjisi altında gerçekleşen bu reaksiyonun katalizör yapısına olası etkileri hakkında bilgi edinmek üzere gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmalarına yönelik sonuçlar ise Bölüm 4.3’te sunulmaktadır.

4.1. Reaksiyon Öncesine ait Karakterizasyon Sonuçları

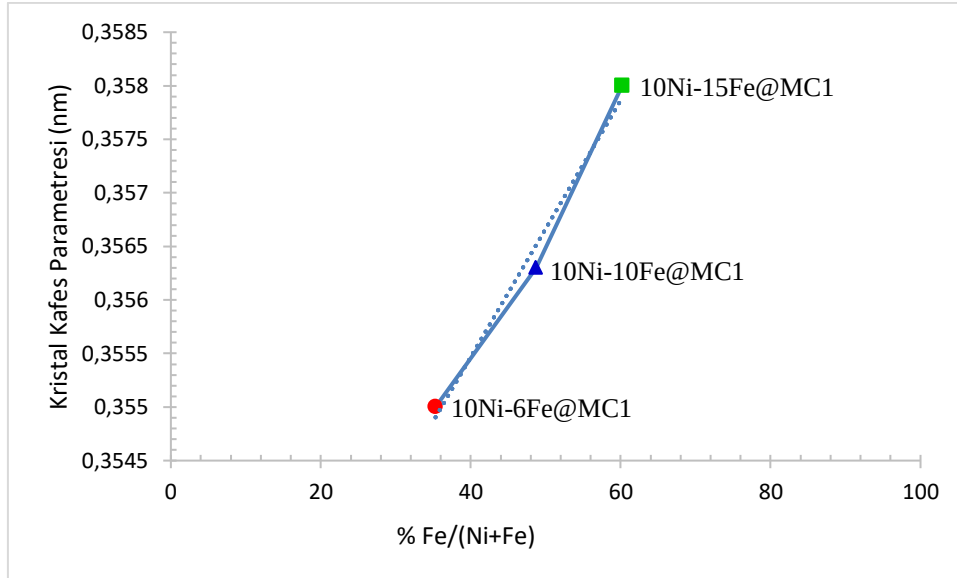
4.1.2. Mezogözenekli karbon destekli Ni-Fe tipi katalizörlere ait sonuçlar

Sentezlenen ve indirgenmiş formdaki bimetalik katalizörlere ait XRD analiz sonuçları ile bunların karşılık gelen monometalik nikel katalizörlerinin XRD sonuçları Şekil 4.1’de sunulmuştur. Mezogözenekli karbon destekli Ni-Fe bimetalik katalizörlerin yapısında $44,3^\circ$, $51,7^\circ$ ve $76,1^\circ$ ’de gözlemlenen kırınım tepe noktaları, JCPDS No: 04-0850’ye göre metalik nikel fazına aittir ve 2θ değeri $25,9^\circ$ ’de gözlemlenen tepe noktası ise JCPDS No: 00-041-1487’ye göre grafitik karbon fazına aittir. Benzer tepe noktaları, monometalik %50Ni@MC katalizör yapısında da görülmüştür. Ayrıca, nikel bazlı katalizörlerde 2θ değerleri 36° , 44° , 63° ve 76° ’de NiO’ya ait tepe noktalarının oluşabileceği bilinmektedir [21]. Yüksek Ni yüklü (kütlece %50) katalizörlerden farklı olarak, Şekil 4.1’de görüldüğü üzere düşük nikel yüklemesine sahip olan yani kütlece %10 Ni yüklü bimetalik katalizörlerde $43,8^\circ$, $51,0^\circ$ ve $74,9^\circ$ ’de kırınım tepe noktaları gözlemlenmiş olup, bunların FCC fazına sahip Ni-Fe alaşımının varlığına işaret ettiği belirlenmiştir [32]. Katalizörlerin hazırlanmasında daha düşük miktarda nikel kullanılması, yalnızca alaşım bileşiğinin gözlemlenmesinin sebebi olabilir. Şekil 4.1’de görüldüğü üzere Ni-Fe alaşımına ait kırınım çizgilerinde azalan demir miktarı ile sağa doğru bir kayma olduğu dikkati çekmektedir.



Şekil 4.1. MC1 destekli reaksiyon öncesi tek metalli ve iki metalli katalizörlerin XRD grafikleri

Literatürde Ni-Fe alaşımlarını tespit ederken demir miktarı arttıkça, bu pikler nikel piklerine göre daha düşük açılara kayarak FCC yapılı Ni-Fe alaşımının oluştuğunu göstermiştir. FCC-Fe veya BCC-Fe metaliyle ilgili herhangi bir pik gözlenmediği bu da demirin nikel ile iyi bir şekilde alaşımlandığını belirtilmiştir. Şekil 4.2’de, d_{111} (interplanar spacing) aralığından hesaplanan kafes parametresi ile Fe/(Ni + Fe) molar oranını göstermektedir. d_{111} değerleri 10Ni-6Fe@MC1, 10Ni-10Fe@MC1 ve 10Ni-15Fe@MC1 katalizörleri için sırasıyla 0,355 nm, 0,356 nm ve 0,358 nm olarak hesaplanmıştır. FCC-Fe metalinin kristal kafes parametresi (0,3649 nm) referans olarak bulunmuş olup hesaplanan değerlere göre metalik demir varlığından söz edilememektedir. Ancak demir içeriğinin artmasıyla birlikte kafes parametresinin lineer doğrultuya yakın olarak artması Vegard yasasıyla iyi bir uyum göstererek nikel ve demirin iyi bir şekilde alaşımlandığını bir kez daha doğrulamaktadır [32].

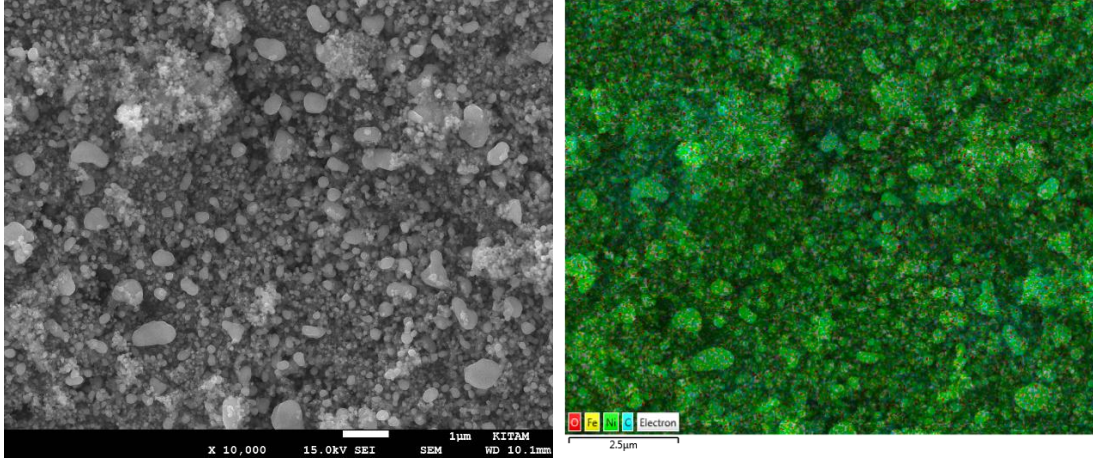


Şekil 4.2. Kristal kafes parametresine karşın %Fe/(Ni+Fe) oranı

Çizelge 4.1’de verilen ICP-OES analizinde nikel yükleme miktarlarının %50 üzerinde olduğu demir miktarları ise istenilenden düşük kaldığı görülmektedir. Yüksek nikel yüklemesinin sentez sırasında bir miktar demir metalinin kaybına neden olduğunu düşündürmektedir. 50Ni-6Fe@MC1 katalizörünün SEM-EDX görüntülerinde de (Şekil 4.3.) nikel metalinin yoğunluklu olarak görülürken demir metalinin varlığı gözükmemektedir. XRD analizinde de metalik demir piklerinin tespit edilmemesi bu durumu desteklemiştir

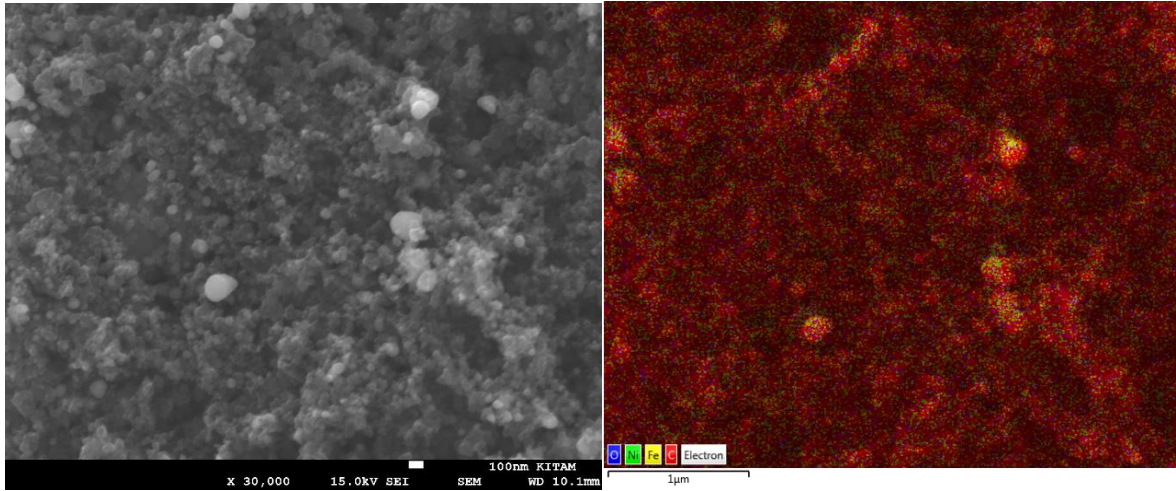
Çizelge 4.1. Kütlece %50 Nikel ve farklı demir yüzdelerinde katalizörlerin ICP-OES analiz sonuçları

Katalizör	ICP-OES analizine göre	
	Ni (kütlece %)	Fe (kütlece %)
50Ni-6Fe@MC1	57	3,5
50Ni-10Fe@MC1	55	5,8
50Ni-15Fe@MC1	58	9,7



Şekil 4.3. Reaksiyon öncesi 50Ni-6Fe@MC1 katalizörünün SEM-EDX görüntüleri

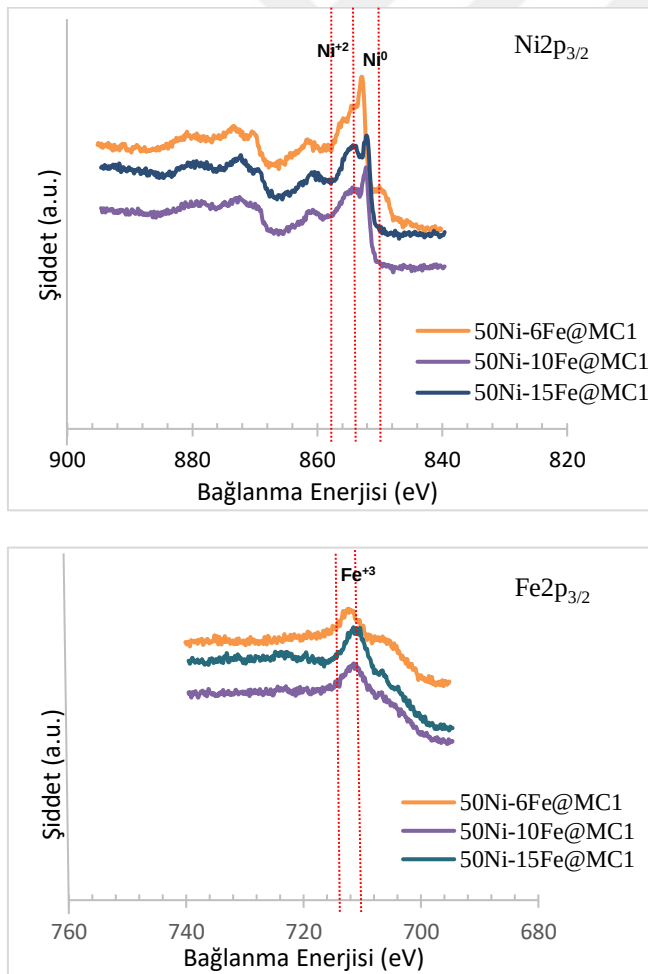
10Ni-15Fe@MC katalizörünün EDX görüntülerinde (Şekil 4.4.) nikel ve demir metallerinin birbiriyle eşleştiği gözlemlenmiş ve bu alaşımların varlığı doğrulanmıştır. XRD analizindeki kırınım noktaları da bu durumu doğrulamaktadır. S. Wang ve diğerleri (2023), yaptıkları çalışmada nikel ve demir metallerinin yaklaşık olarak aynı kütle oranlarında kullanılmasıyla hazırlanan katalizörlerde alaşım yapısının oluşturduğunu gözlemlerken [33], Ellison ve diğerleri (2024), aktif karbon üzerinde %15 kütlece Ni ve %15 kütlece Fe ile gerçekleştirdikleri çalışmalarında hem NiFe alaşımına hem de metalik Ni'ye rastlamışlardır [28].



Şekil 4.4. Reaksiyon öncesi 10Ni-15Fe@MC1 katalizörünün SEM-EDX görüntüleri

Metalik nikel ve nikel oksit yapısına ait bazı tepe noktalarının örtüşmesi nedeniyle, yapıdaki NiO kristallerinin varlığını doğrulamak amacıyla numuneler XPS analizine tabi tutulmuş ve sonuçlar Şekil 4.5'te sunulmuştur. 50Ni-6Fe@MC1 katalizörü için, Ni 2p_{3/2} bölgesinde

bağlanma enerjileri 852,9 eV ve 854,5 eV olarak gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, 50Ni-10Fe@MC1 katalizörü için bu değerler 852,31 eV ve 854,34 eV olarak bulunmuştur. En yüksek demir yüklemesine sahip bimetalik katalizör olan 50Ni-15Fe@MC1 için ise, Ni 2p_{3/2} bölgesinde bağlanma enerjileri 852,02 eV ve 854,02 eV olarak belirlenmiştir. Fe 2p_{3/2} bölgesindeki bağlanma enerjileri ise 50Ni-6Fe@MC1, 50Ni-10Fe@MC1 ve 50Ni-15Fe@MC1 katalizörleri için sırasıyla 712,13, 711,64 ve 711,9 eV olarak bulunmuştur. Tang ve diğerleri (2020), 853,4 eV bağlanma enerjisinde metalik Ni ve 855,6 eV’de NiO bulunduğunu belirtmiştir [34]. Ayrıca, B.T. Liu ve diğerleri (2020) çalışmasında, Fe 2p_{3/2} bölgesinde 711,2 eV’de Fe₂O₃ tepe noktasının bulunduğu ifade edilmiştir [35]. Bu sonuçlar, indirgeme işlemi sonrasında nikelin metalik formda bulunduğunu, ancak XRD analizi ile belirlenemeyen demirin bu katalizörlerin yapısında oksit formunda kaldığını göstermektedir. SEM-EDX görüntülerinde de (Şekil 4.4.) yer yer oksijenin görülmesi oksit yapıların varlığını da desteklemektedir.



Şekil 4.5. Reaksiyon öncesi 50Ni-(M)Fe@MC1 katalizörlerin XPS grafikleri (a) Ni 2p bölgesi, (b) Fe 2p bölgesi

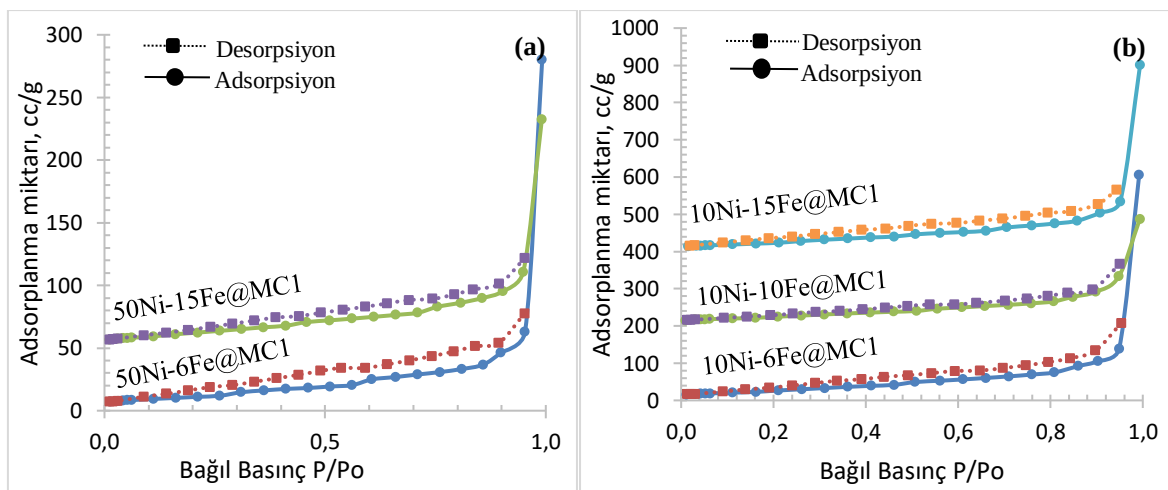
Sentezlenen katalizörlerin bazı yapısal özellikleri Çizelge 4.2’de sunulmuştur. Yüksek nikel yüklü katalizörlerin yapısında bulunan metalik nikel ve düşük nikel yüklü katalizörlerin yapısında bulunan Ni-Fe kristallerinin boyutları Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmış ve çizelgede sunulmuştur. Metalik nikelin kristal boyutunun demir yükleme miktarı arttıkça azalmakta olduğu dikkati çekmektedir, örneğin 50Ni-6Fe@MC1 için 23,30 iken 50Ni-15Fe@MC1 için bu değer 20,71 olmuştur. Bu durum, demirin etkisiyle nikel metallerinin daha iyi dağıldığını göstermektedir. Bunun aksine, demir miktarının artmasıyla birlikte Ni-Fe alaşım türlerinin kristal boyutunda hafif bir artış gözlemlenmiştir, örneğin 10Ni-6Fe@MC1 için 18,82 iken 10Ni-15Fe@MC1 için bu değer 19,80 olmuştur.

Çizelge 4.2. Sentezlenen katalizörlerin yapısal özellikleri (^ametalik Ni kristali, ^bNi-Fe alaşım kristali)

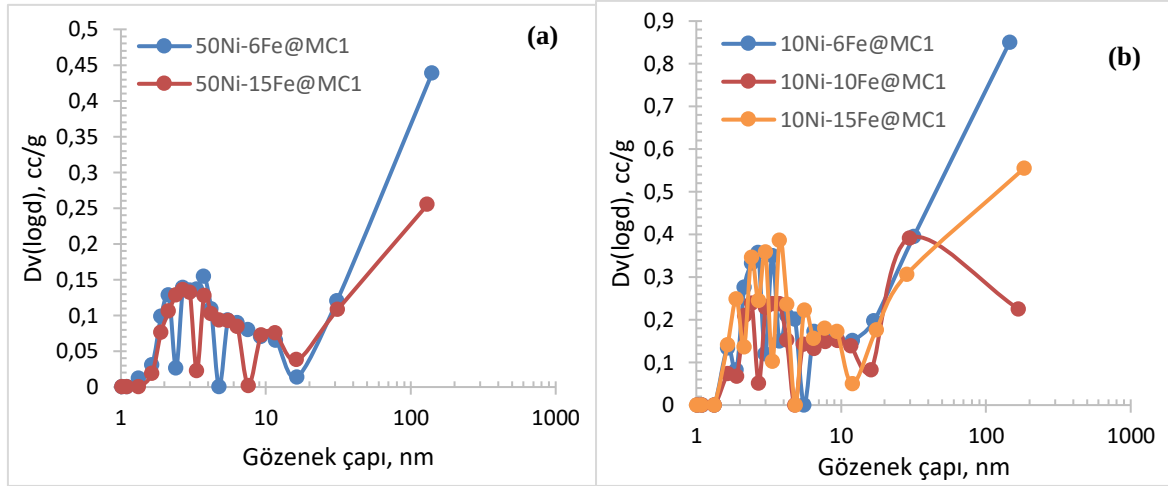
Sentezlenen Katalizörler	Kristal boyut (nm), XRD	Multipoint BET Yüzey alanı (m ² /g)	BJH Desorp., Yüzey alanı (m ² /g)	BJH Desorp. Gözenek hacmi (cm ³ /g)	BJH Desorp. Gözenek boyutu dağılımı (nm)
50Ni-6Fe@MC1	23,30 ^a	39,24	107,2	0,453	2,139
50Ni-10Fe@MC1	21,61 ^a				
50Ni-15Fe@MC1	20,71 ^a	50,23	93,4	0,297	2,402
10Ni-6Fe@MC1	18,82 ^b	86,22	233,3	0,980	2,405
10Ni-10Fe@MC1		101,10	163,8	0,467	2,401
10Ni-15Fe@MC1	19,80 ^b	84,63	233,7	0,814	2,401

İndirgenmiş formdaki mezogözenekli karbon destekli bimetalik katalizörlere N₂ fizisorpsiyon analizi uygulanmış ve elde edilen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.6a ve 4.6b’de sunulmuştur. IUPAC sınıflandırmasına göre, sentezlenen tüm katalizörlerde Tip IVa izotermi ile Tip 3 histerezis (H3) döngüsü gözlemlenmiştir. H3 histerezis döngülerinin genellikle, düzensiz boyut ve/veya şekle sahip, parçacıkların yığılması veya aglomerasyonu sonucu oluşan ve yarık şeklinde gözenekler (levhalar veya küp gibi kenarlı parçacıklar) oluşturan katılarda gözlemlendiği bilinmektedir [36]. Şekil 4.7a ve 4.7b birlikte incelendiğinde, metal yüklemelerinin destek malzemesinin ana gözenekli yapısını bozmadığını göstermektedir. Destek maddesi olarak kullanılan saf mezogözenekli karbonun

çok noktalı BET yüzey alanını yaklaşık $96 \text{ m}^2/\text{g}$ iken, $10\text{Ni}-10\text{Fe}@MC1$ hariç diğer metal yüklü katalizörlerin daha düşük yüzey alanına sahip olduğu görülmüş olup ve bu durum, metallerin hem gözeneklerin içinde hem de katalizörlerin dış yüzeyinde konumlanmasına işaret etmiştir. Mezogözenekli karbon üzerine aynı miktarda demir içeren katalizörlerden yüksek nikel yüklemesine sahip olan $50\text{Ni}-6\text{Fe}@MC1$ katalizörü için BJH desorpsiyon yüzey alanı yaklaşık $107 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenirken, düşük nikel yüklemesi içeren $10\text{Ni}-6\text{Fe}@MC1$ katalizörü için bu değer $233 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. Sentez çözeltisinde demir miktarının kütlece %15'e çıkarılması ile hazırlanan katalizörler içinse $50\text{Ni}-15\text{Fe}@MC1$ ve $10\text{Ni}-15\text{Fe}@MC1$ katalizörleri sırasıyla yaklaşık 93 ve $234 \text{ m}^2/\text{g}$ BJH desorpsiyon yüzey alanı değerleri göstermiştir. Bu durum, birlikte emdirme sürecinde nikel kristallerinin, demir yükleme miktarından bağımsız olarak, çoğunlukla gözeneklerin içinde yerleştirdiğini düşündürmektedir. Buna karşılık, %10 kütlece nikel içeren katalizörlerde Ni-Fe alaşım türleri katalizörün dış yüzeyinde konumlanabilir. Şekil 4.7a'da sunulan $50\text{Ni}-6\text{Fe}@MC1$ ve $50\text{Ni}-15\text{Fe}@MC1$ katalizörlerinin gözenek boyutu dağılımlarında görüldüğü üzere, 2-10 nm aralığında mezogözenekli yapılar gözlemlenmiştir. %50 nikel yüklü katalizörlerde demir yüklemesinin artması gözenek boyutlarında farklılık göstermemiştir. Ancak şekil 4.7b'de görüldüğü üzere farklı Fe içeriğine sahip %10 kütlece Ni yüklü numune için daha büyük hacimli gözenekler takip edilebilmektedir ve en yüksek demir yüklemesinde (%15) hacimce yüksek gözenek boyutlarını oluşturduğu görülmüştür. Fazla nikel yüklemesinin yapılması gözenek boyutlarında hacminde düşüşe neden olmuştur.



Şekil 4.6. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi: a) %50 nikel yüklü katalizörler, b) %10 nikel yüklü katalizörler



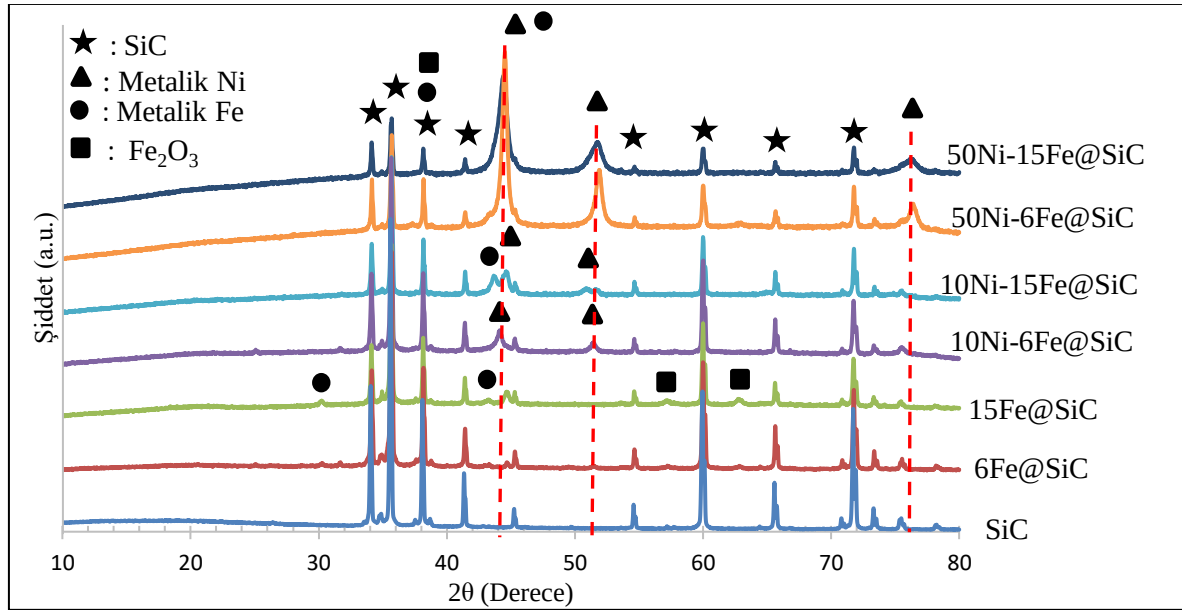
Şekil 4.7. Katalizörlerin gözenek boyutu dağılımları a) %50 nikel yüklü katalizörler, b) %10 nikel yüklü katalizörler

4.1.1. SiC destekli Ni-Fe içerikli katalizörlere ait sonuçlar

Kalsine edilmiş ve indirgenmiş kütlece %50 nikel ve farklı demir yüzdelerinde yüklenmiş ve SiC ile desteklenmiş katalizörlerin aktivite çalışmaları öncesi azot fizisorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Saf SiC yüzey alanı $8,485 \text{ m}^2/\text{g}$ olmakla birlikte kütlece %50 nikel ve %10 demir yüklenmiş katalizörde bu değer $41,98 \text{ m}^2/\text{g}$ olmuştur. Ancak demir yükleme miktarı %15'e çıkarıldığında yüzey alanında düşme yaşanmıştır.

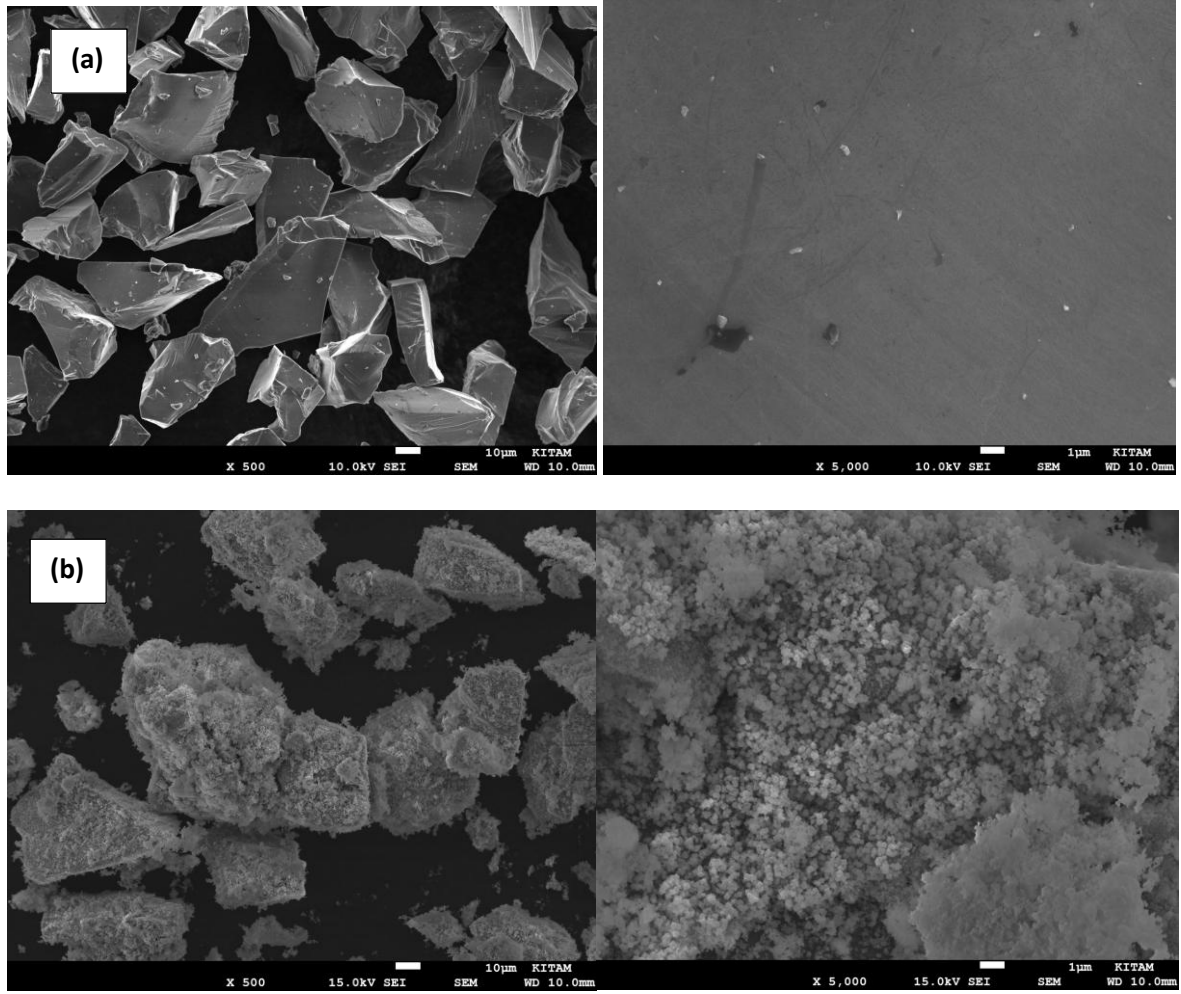
Silisyum karbür (SiC) destek üzerine bimetalik (Ni-Fe) içerikli katalizörlerden kütlece %10 ve %50 nikel yüklemesi ile kütlece %6 ve %15 demir yüklemelerine sahip katalizörlere XRD analizi uygulanmış olup elde edilen sonuçlar Şekil 4.8'de sunulmuştur. Katalizörlerin yapısında 2θ değeri 44° , 52° ve 76° olan pikler JCPDS:04-0850 kartına göre metalik nikel kristaline aittir. Diğer piklerin ise destek malzemesi olan SiC'e ait olduğu görülmektedir. 2θ açısı 30° , 37° ve 44° 'de olan pikler ICDD N-060696 kart numarasına göre metalik Fe olarak tespit edilmiştir. 2θ açısı $37,0^\circ$, $57,0^\circ$ ve $63,0^\circ$ 'de olan pikler ise Fe_2O_3 olarak belirlenmiştir [32,37,38]. Hazırlanan iki metalli katalizörler için SiC ve metalik nikel kristallerine ait Scherrer denkliği kullanılarak kristal boyutları hesaplanmıştır. Kristal boyutu hesaplarında SiC için 2θ değeri 35° , Ni için 2θ değeri 44° kullanılmıştır. Kütlece %50 Ni yüklü katalizörlerde demir yükleme miktarı arttıkça SiC kristal boyutunun 54 nm 'den 57 nm 'ye yükseldiği buna karşın metalik nikel kristallerinin boyutunda 21 nm 'den 11 nm 'ye ciddi bir düşüş olduğu belirlenmiştir. Öte yandan düşük nikel yüklemeli katalizörler (kütlece %10) için SiC kristallerinin yüksek nikel yüklemeli (kütlece %50) katalizörlere kıyasla daha

büyük olduğu dikkati çekmiştir. Kütlece %10 nikel içerikli katalizörlerde Fe yükleme miktarı arttıkça SiC kristal boyutunda azalma gözlenmiştir. 10Ni-6Fe@SiC katalizörü için nikel kristal boyutu 18 nm iken, 10Ni-15Fe katalizörü için 13 nm olarak hesaplanmıştır. SiC destekli iki metalli katalizörlerde nikel yükleme miktarından bağımsız olarak demir yükleme miktarı arttıkça metalik nikel kristallerinde küçülme belirgin bir şekilde ortaya konmuştur.

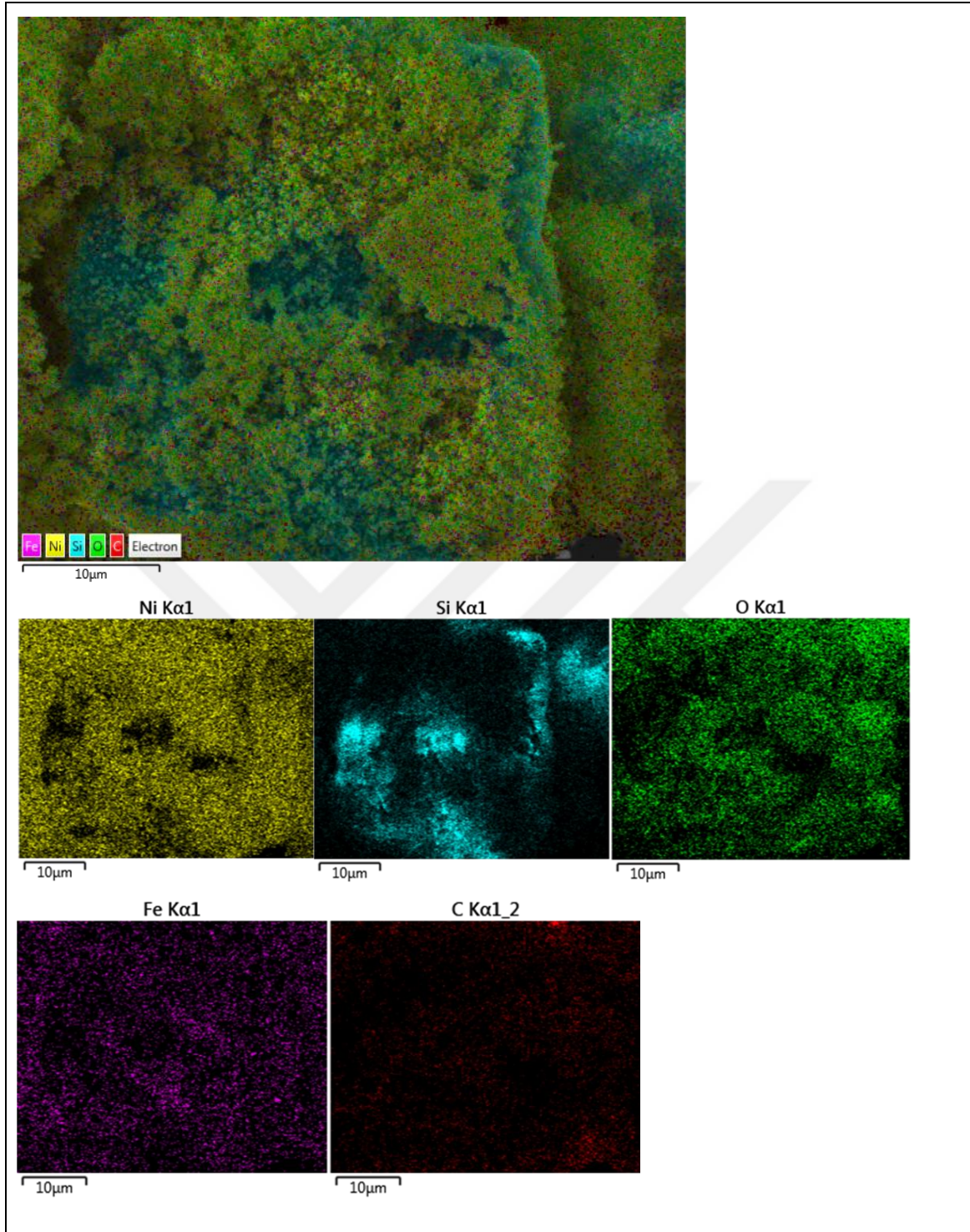


Şekil 4.8. SiC destekli reaksiyon öncesi tek ve iki metalli katalizörlerin XRD grafiği

Saf SiC ve SiC destekli monometalik (Fe) ve bimetalik (Ni-Fe) katalizörlerin taramalı elektron mikroskobu SEM-EDX analizi yapılmış ve Şekil 4.9'da sunulmuştur. Buna göre, destek malzemesi olarak kullanılan SiC malzemesinin oldukça düz bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.9a). 6Fe@SiC ve 15Fe@SiC monometalik katalizörlerinin görüntülerinde Fe metalinin özellikle gözenekli yapının az olmasından dolayı destek malzemesinin yüzeyine tutunduğu gözlenmektedir (EK-4, EK-5). Ayrıca 6Fe@SiC katalizöründe silisyum karbür ve demir oksit yapılarının varlığı net bir şekilde gözükmemektedir. Böylelikle XRD analizinde tespit edilen demir oksit piklerini de desteklemektedir. İki metalli 50Ni-6Fe@SiC katalizöründe ise Ni metalinin destek malzemesini tüm yüzeyini kapladığı ve hatta yapıda bulunan demir metalinin de kaplandığı dikkati çekmektedir (Şekil 4.9b). 50Ni-6Fe@SiC katalizöründe ise Şekil 4.10'da Ni metalinin yoğun nikel dağılımı gözükmemektedir. Demir oksit yapıları da dikkat çekmektedir. Ancak XRD analizinde 50Ni-6Fe@SiC katalizörü için herhangi bir pik gözlenmemiştir.



Şekil 4.9. Reaksiyon öncesi SEM analiz görüntüleri (a) SiC, (b) 50Ni-6Fe@SiC.



Şekil 4.10. Reaksiyon öncesi 50Ni-6Fe@SiC katalizörüne ait SEM-EDX görüntüleri

4.2. Aktivite Test Sonuçları

Metanın katalitik ayrışması reaksiyonunda silisyum karbür ve mezogözenekli karbon destek üzerine nikel ve demir metallerinin eklenmesinin etkisini ve metal yükleme miktarının etkisini gözlemlemek için sentezlenmiş katalizörler mikrodalga reaktör sisteminde

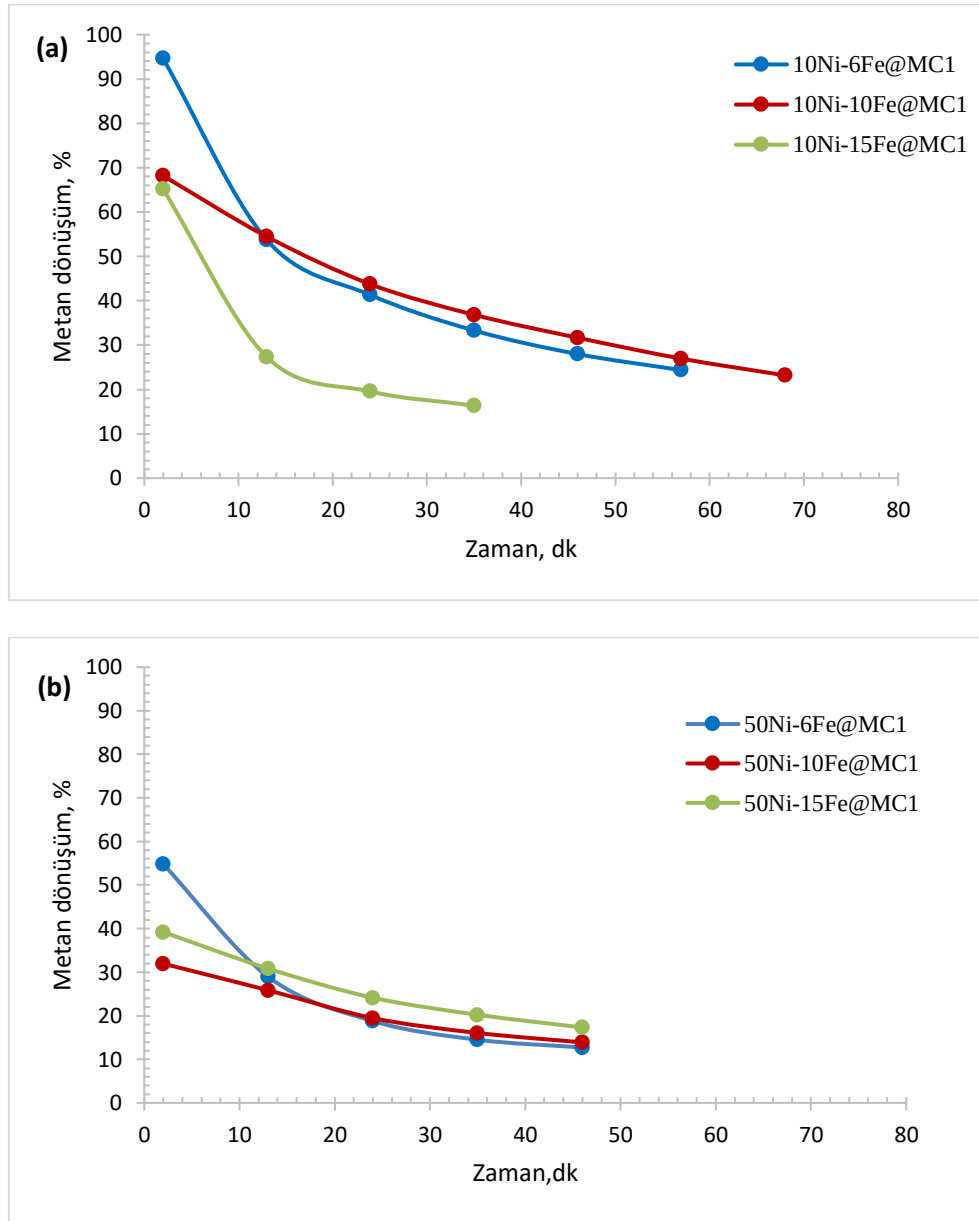
denenmiştir. Elde edilen veriler kullanılarak metan dönüşümleri hesaplanmış olup bu başlık altında verilmiştir.

Yapılan ön çalışmalar ve laboratuvarımızda çalışma grubumuz tarafından yürütülen diğer çalışmalarda elde edilen sonuçlar dikkate alınarak mezogözenekli karbonun, katalitik yatağın istenilen sıcaklığa ulaşmasında yeterli olduğu belirlenmiştir ancak literatürde bahsedilen çalışmaların aksine SiC malzemesi için hedeflenen reaksiyon sıcaklıklarına çıkılamamıştır. Bu nedenle mezogözenekli karbon destekli katalizörlerden 0,1 gram reaksiyon esnasında direk kullanılırken, silisyum karbür destekli katalizörlerden 0,1 gram alınıp 0,05 gram aktif karbon ile karıştırıldıktan sonra aktivite testleri yapılmıştır. Mikrodalga reaktör sisteminde 12 000 mL/g_{kat}-sa karışım gazı akışında (hacimce %30 CH₄ ve hacimce %70 N₂) 500°C, 600°C ve 700°C sıcaklıklarda atmosfer basıncında SiC destekli katalizörler ve MC1 destekli katalizörler için 500°C, MC2 destekli katalizörler için 500°C, 600°C ve 700°C sıcaklıkta aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Minimum üç tutarlı veri alınmış ve metan dönüşümleri hesaplanmıştır.

4.2.1. Mezogözenekli karbon (MC1) destekli Ni-Fe tipi katalizörlere ait reaksiyon sonuçları

Hazırlanan mezogözenekli karbon destekli katalizörlerden kütlece %10 ve %50 nikel ve değişen miktarlarda demir içeren katalizörler için reaksiyon çalışmaları sonuçları Şekil 4.11'de sunulmaktadır. Mikrodalga reaktör sisteminde, katalitik yatak içindeki maksimum sıcaklık 500°C olarak ayarlanmıştır. Aktivite çalışmaları sırasında belirlenen güç değeri sabit tutulmuş ve deney süresince herhangi bir ayarlama yapılmamıştır. Katalizörler, indirgeme işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon deneylerinde kullanıldığından ve indirgeme işleminin metalik formu elde etmek için yeterli olduğu belirlendiğinden, reaksiyon ortamında CO ve CO₂ oluşumu gözlemlenmemiştir. %50 kütlece Ni içeren katalizörler (Şekil 4.11b) arasında, en yüksek başlangıç metan dönüşümü %55 ile 50Ni-6Fe@MC1 katalizörü ile kaydedilmiş, daha yüksek demir yüklemesine sahip katalizörlerin başlangıç metan dönüşüm değerlerinin ise XRD ve N₂ fizisorpsiyon analizleri, %15 kütlece demir içeren katalizörde daha küçük boyutlu nikel parçacıklarının gözeneklerin içinde daha fazla bulunduğunu desteklemektedir. Bilindiği üzere, metalik nikel (Ni⁰), metalik demirden (Fe⁰) doğal olarak daha yüksek metan dönüşüm aktivitesine sahiptir. Bu nedenle, indirgenmiş Ni⁰ miktarının azalması, katalitik performansın düşmesine neden olmaktadır [39]. Sentezlenen

katalizörlerden %50Ni-15Fe@MC1 katalizörünün daha düşük başlangıç aktivitesi, artan demir yüklemesiyle metalik nikelin (Ni^0) yüzey konsantrasyonundaki azalmaya bağlanabilir. Reaksiyon ilerledikçe, tüm katalizörlerin katalitik aktivitelerinin katı karbon ürününün oluşumu nedeniyle düştüğü gözlemlenmiştir. Örneğin 11. dakikadan itibaren 3 katalizörde de yaklaşık %30 metan dönüşümleri görülürken 45. dakikada metan dönüşümü %20'ye kadar düşüş yaşamıştır. Ancak katalizörler arasındaki aktivite farklarının %5'i aşmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4.11. MC1 destekli katalizörlerin 500°C'deki metan dönüşümleri (a) 10Ni-(M) Fe@MC1, (b) 50Ni-(M) Fe@MC1

Literatürde genellikle kütlece %50 nikel yüklemeli katalizörlerin aktivite açısından daha iyi olduğu belirtilmiş olsa da mikrodalga reaktör sisteminde daha düşük nikel yüklemesi ile katalitik aktivitenin nasıl etkileneceğinin incelenmesi için hazırlanan kütlece %10 Ni ve değişen miktarlarda demir içeren katalizörlere ait aktivite sonuçları Şekil 4.11a'da gösterilmektedir. Bu katalizörlerde her ne kadar nikel miktarı azaltılmış olsa da kullanılan demir miktarları yukarıda belirtilen katalizör ile aynı miktarda tutulmuştur. Kütlece %10 nikel içeriğiyle hazırlanan katalizörler arasında, %6 kütlece demir içeren katalizör, %94 ile en yüksek başlangıç dönüştürmesini vermiştir. Kütlece %10 ve %15 oranında demir içeren katalizörlerde ise bu başlangıç dönüştürmesinin %66-68 aralığında olduğu görülmüştür. Reaksiyon ilerledikçe, %6 ve %10 kütlece demir yüklü katalizörlerin çok benzer aktivite gösterdiği, ancak %15 kütlece Fe yüklü katalizörlerin önceki katalizörlere kıyasla yarı yarıya daha düşük aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. Örneğin, deneyin 11.dakikasında 10Ni-6Fe@MC1 ve 10Ni-10Fe@MC1 %55 metan dönüştürmesini gösterirken bu değer 10Ni-15Fe@MC1 katalizöründe yaklaşık %30'u göstermiştir. 10Ni-6Fe@MC1 ve 10Ni-15Fe@MC1 numuneleri için yüzey alanı ve gözenek özellikleri birbirine çok yakın olup, Çizelge 4.2'de görüldüğü üzere 10Ni-6Fe@MC1'nin yüzey alanı 10Ni-10Fe@MC1'den daha büyük olmasına rağmen, alaşımın daha küçük boyutlu olması ve muhtemelen alaşım içinde daha yüksek oranda nikel bulunması, metan dönüştürmesinin reaksiyon süresince daha yüksek olmasının olası nedenlerindendir. Bilindiği üzere, karbonun Fe içindeki difüzyon katsayısının, Ni içindeki difüzyon katsayısına göre yaklaşık 100 kat daha büyük olduğu rapor edilmiştir. Sonuç olarak, Ni'nin Fe ile alaşımlanmasının karbon difüzyon hızını artırması ve böylece metal yüzeyinde karbon birikimini azaltması beklenmektedir. Bu durum, katalizörün ömrünü uzatmayı ve karbon verimini artırmayı sağlamaktadır [39]. Bulgularımız, daha yüksek nikel oranına sahip Ni-Fe alaşımlarının, metalik nikel türlerine kıyasla daha uzun süre boyunca metan ayrışmasını desteklediğini ortaya koymuştur. Wang ve ark. (2013), yaptıkları çalışmada Ni-Fe/Al₂O₃ katalizörü kullanarak katalitik metan ayrışması prosesini araştırmışlardır. Ni-Fe alaşım katalizörü ile 800°C'de gerçekleşen reaksiyonda yüksek katalitik ömür ve karbon verimi gösterdiğini söylemişlerdir. Ni-Fe alaşımı, reaksiyon atmosferinde Ni metaline göre daha az sinterlenmektedir. Sinterleşme direnci Ni-Fe alaşımlarda daha yüksek olması karbon morfolojisinin kontrol edilmesine yardımcı olmaktadır [32]. Böylelikle düşük nikel (%10) yüklü katalizörlerin kütlece %50 nikel yüklü katalizörlere göre daha yüksek metan dönüştürmesini açıklayabilmektedir.

Literatürde konvansiyonel reaktör sistemi kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalardan N. Bayat ve diğerlerinin (2016), %50 kütlece nikel içeren ve %5-15 kütlece demir yüklü Ni-Fe/Al₂O₃ katalizörlerinin 550°C ile 750°C arasındaki reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen çalışmalarına bakıldığında, 550°C’de ve 24 000 mlh⁻¹g_{kat}⁻¹ GHSV’de bu katalizörler için metan dönüşüm değerlerinin %40 ile %45 arasında olduğu rapor edilmiştir. Endotermik bir reaksiyon olduğu için, daha yüksek sıcaklıklar dönüşümü artırmaktadır ve 700°C’de %50Ni-15%Fe/Al₂O₃ katalizörü ile %65 metan dönüşümü, aynı sıcaklıkta %50Ni-10%Fe/Al₂O₃ katalizörü ile yaklaşık %70 metan dönüşümü elde edilmiştir [21]. Tez çalışmamız kapsamında metan akışı hızı 12 000 mlh⁻¹g_{kat}⁻¹ GHSV ve besleme gazında CH₄:N₂ oranı 3:7 olacak şekilde gerçekleştirilen deneyler sonucunda, 500°C’de 50Ni-6Fe@MC1 katalizörü üzerinde elde edilen %55’lik metan dönüşümünün elde edilmesi, belirtilen reaksiyon için mikrodalga enerjisinin iyileştirici etkilerini göstermektedir [21]. Yapısında nikel ve demir bulunduran katalizörlerin mikrodalga reaktörde kısıtlaması çok sınırlı olup, yakın dönemde Ellison ve diğerlerinin (2024) tarafından yayınlanan çalışmada, aktif karbon destekli NiFe katalizörünün mikrodalga reaktöründe, 120 sccm metan ve 30 sccm azot akışı altında, 5 g katalizör kullanılarak 1740 h⁻¹ gaz saatlik boşluk hızı (GHSV) ile aktivitesi incelendiği görülmektedir. Bu çalışmada, deney süresince elde edilen ortalama metan dönüşümünün 600°C’de %10, 800°C’de ise %40 olduğu ve hidrojen seçiciliğinin 600°C’de %90’ın üzerinde olup, 800°C’de %99’un üzerine çıktığı bildirilmiştir [28]. Deneysel araştırmalarımızda, özellikle %10 kütlece nikel içeren ve demir ile yüklenmiş nikel katalizörleri üzerinde, ortalama metan dönüşümünün bu çalışmalarda rapor edilen değerlerden daha yüksek olduğu ve reaksiyon sırasında tek gaz bileşeni olarak hidrojenin tespit edildiği belirlenmiştir. Bu durumda, metal yükleme oranının kritik bir rol oynadığı dikkat çekicidir.

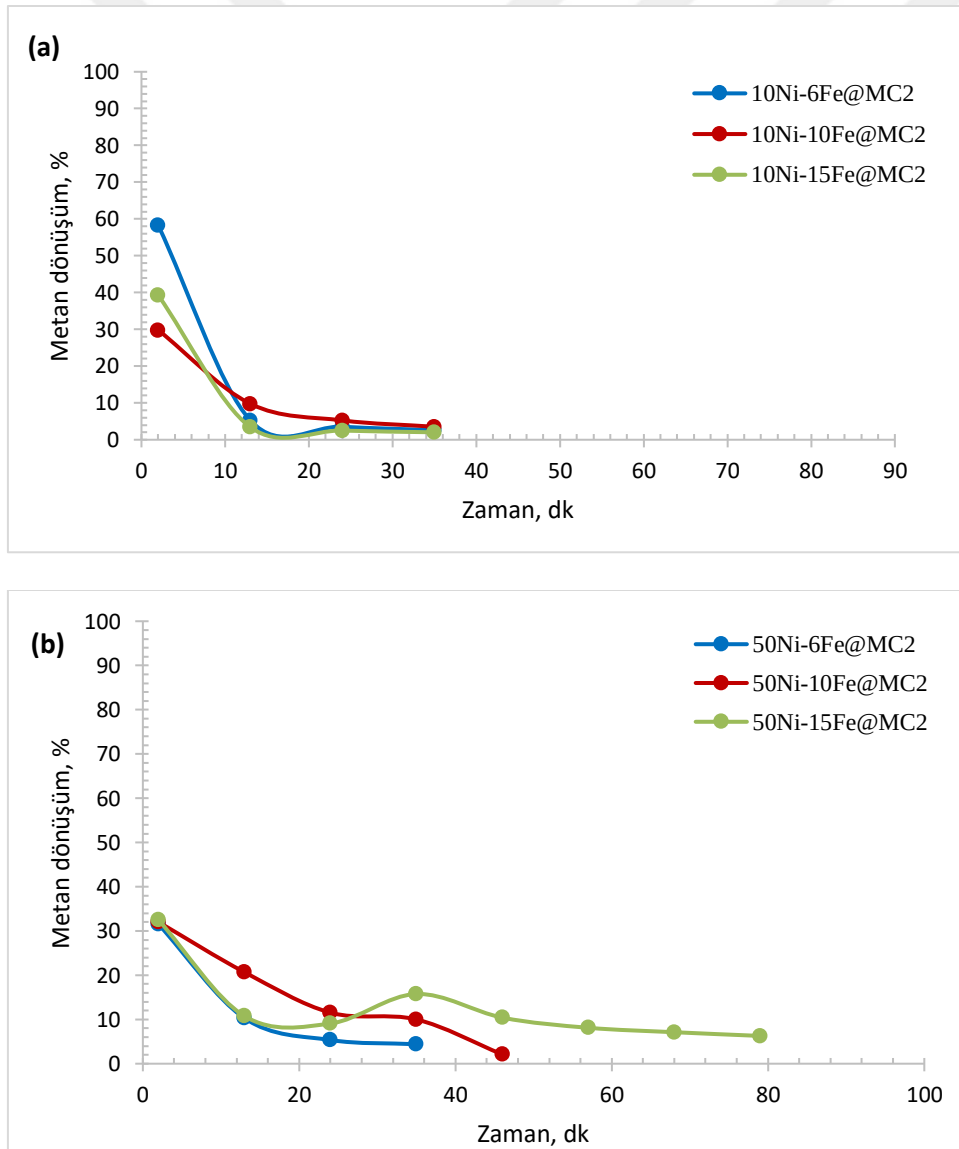
Geleneksel sisteme kıyasla, daha düşük reaksiyon sıcaklığında çalışmak ve belirlenen reaksiyon sıcaklığına bir saniye içinde ulaşmak, fosil bazlı enerji tüketimini azaltmak açısından önemli bir görevdir. Mikrodalga enerjisinin üstün özellikleri, metan ayrışma reaksiyonunda katalizörlerin başlangıç aktivitesini büyük ölçüde artırmaktadır; başlangıçta %94 dönüşüm elde edilmesi ve 500°C’de %30 dönüşüm ile devam etmesi, bu teknolojinin destekleyici sonuçlarından biridir. Ancak, mikrodalga enerjisinin katalitik metan ayrışma reaksiyonunda uygulanmasına yönelik hâlâ bazı zorluklar bulunmaktadır.

4.2.2. Mezogözenekli karbon (MC2) destekli Ni-Fe tipi katalizörlere ait reaksiyon sonuçlar

MC2 destek malzemesinin $186 \text{ m}^2/\text{g}$ ile MC1'e göre yüksek yüzey alanına sahip olmasında dolayı kıyaslama yapılmak adına aktivite çalışmaları gerçekleştirilmiştir. MC2 destekli kütlece %10, %50 nikel ve değişen miktarlarda demir içeren katalizörler için reaksiyon çalışmaları mikrodalga reaktör sisteminde, katalitik yatak içindeki maksimum sıcaklık 500°C , 600°C ve 700°C olarak ayarlanarak tamamlanmıştır. Aktivite çalışmaları sırasında belirlenen güç değeri sabit tutularak deney boyunca herhangi bir ayarlama yapılmamıştır. Katalizörler, indirgeme işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon deneylerinde kullanıldığından ve indirgeme işleminin metalik formu elde etmek için yeterli olduğu belirlendiğinden, reaksiyon ortamında CO ve CO_2 oluşumu gözlemlenmemiştir.

Şekil 4.12a'da kütlece %10 nikel yüklü katalizörlerde başlangıç metan dönüşümü en yüksek olan %58 ile 10Ni-6Fe@MC2 olmuştur. Ancak 13. dakikadan itibaren metan dönüşümü %10'un altına ani bir düşüş yaşamıştır ve 35. dakikaya kadar %10'un altında devam etmiştir. 10Ni-15Fe@MC2 katalizöründe ise %39 ile başlayan metan dönüşümü 10Ni-6Fe@MC2 olduğu gibi aynı davranışı göstermiştir. 10Ni-10Fe@MC2 başlangıç metan dönüşümü yaklaşık %30 olmuştur. Diğer katalizörlerde olduğu gibi 35. dakikaya kadar %10'un altında metan dönüşümü devam etmiştir. MC1 destekli kütlece %10 nikel yüklü katalizörlerin 500°C 'deki başlangıç aktivite dönüşümlerinin daha yüksek olduğu ve kararlılık açısından özellikle %6 ve %10 demir yüklü katalizörlerde bir saat boyunca %20 üzerinde metan dönüşümü göstermesi MC2 destekli katalizörlerden daha iyi olduğu gözlenmiştir. Jiang ve ark. (2024), yaptıkları çalışmada mikrodalga reaktör sistemi ile 500°C 'de gerçekleştirilen metan ayrışması reaksiyonunda 10Ni-1Fe@CNT katalizörü kullanılmıştır. Başlangıç metan dönüşümü %40 olarak tespit edilmiş olup 120. dakikaya kadar %10'un üzerinde metan dönüşümü devam etmiştir [40]. Yaptığımız çalışmada demir miktarının artması başlangıç metan dönüşümünü artmış olsa da kararlılık açısından etkili olmadığı görülmüştür. Ayrıca daha yüksek demir yükleme miktarlarında örneğin, 10Ni-10Fe@MC2 katalizörün ile 10Ni-1Fe@CNT katalizörü yakın başlangıç dönüşüm değeri vermiştir. %15 demir yüklü katalizörde ise bu dönüşümün %30'a kadar düşüş yaşaması yüksek demir yüklemesinin metan dönüşümünü olumsuz etkilediği düşünülebilir. Şekil 4.12b'de kütlece %50 nikel yüklü katalizörlerde başlangıç metan dönüşümleri üç katalizörde de %30 yakın değerlerde görülmüştür. 13. dakikada 50Ni-6Fe@MC2 ve 50Ni-15Fe@MC2 metan dönüşümü %10'a

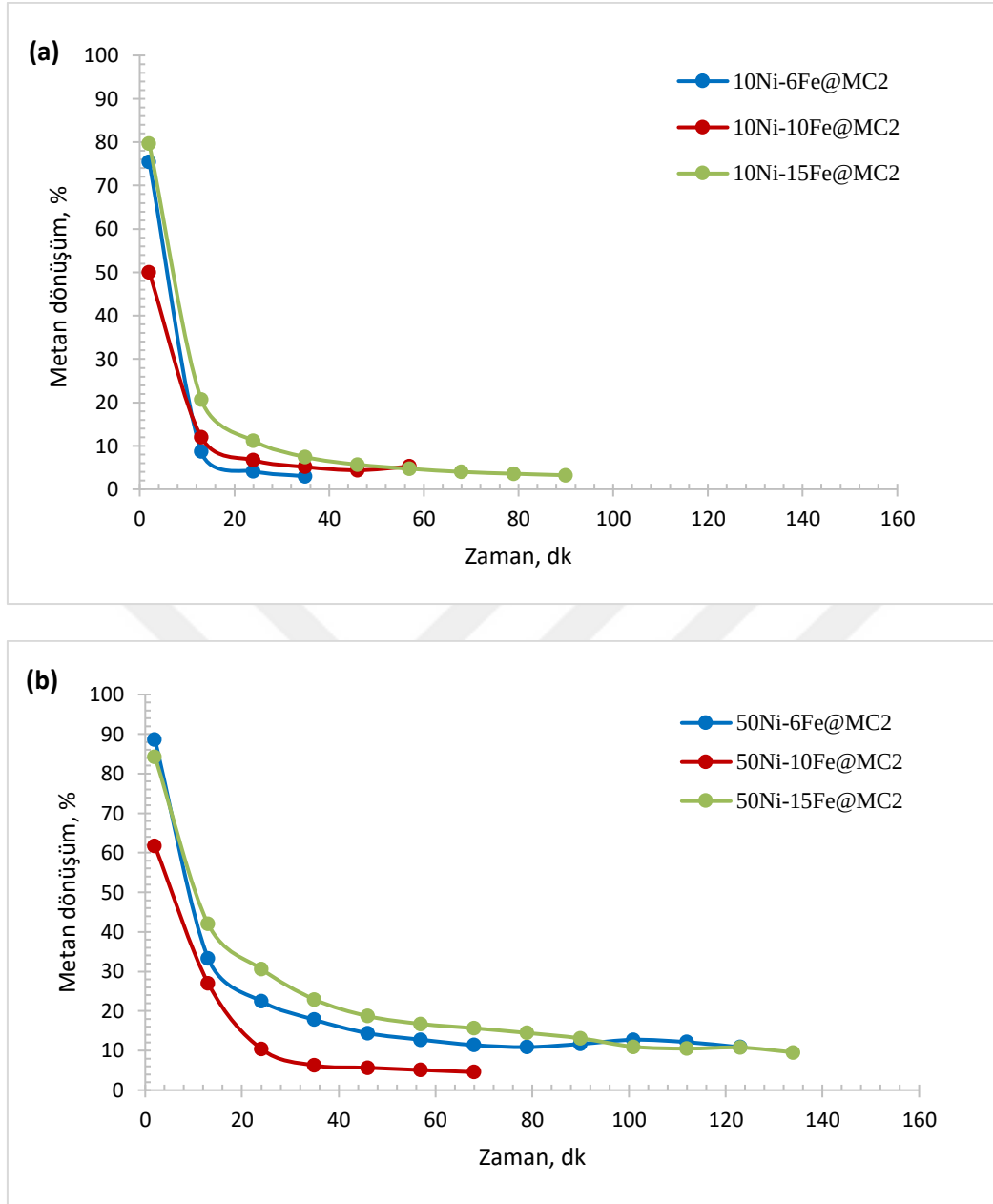
kadar düşmüştür. 50Ni-10Fe@MC2’de ise %10 değerini 24. dakikada görülmektedir. Ancak 46. dakikada metan dönüşümü sıfıra kadar düşmüştür. 50Ni-15Fe@MC2’de diğer katalizörlerden farklı olarak 24. dakikada metan dönüşümü artmaya başlamıştır. 35. dakikada metan dönüşümü yaklaşık %16’ya çıkmıştır. Fakat 46. dakikada tekrar %10’a düşmüştür ve 79.dakikaya kadar metan dönüşümü %10’un altında devam etmiştir. MC2 destekli katalizörlere göre MC1 destekli %50 nikel yüklü numunelerde de yüksek başlangıç metan dönüşümleri gözlenmiştir. Aynı zamanda yaklaşık 50 dakika boyunca %10 üzerinde metan dönüşümü görülürken MC2 destekli numunelerde bu durum söz konusu değildir. Kısacası 500°C’de MC1 destekli katalizörlerin MC2 destekli katalizörlere göre genel olarak daha iyi sonuçlar verdiği söylenebilir.



Şekil 4.12. MC2 destekli katalizörlerin 500°C’deki metan dönüşümleri (a) 10Ni-(M) Fe@MC2, (b) 50Ni-(M) Fe@MC2

Deneysel çalışmalara reaksiyon sıcaklığı arttırılarak devam etmiş ve 600°C’de gerçekleştirilen deney sonuçları Şekil 4.13a’da sunulmuştur. 10Ni-6Fe@MC2 ve 10Ni-15Fe@MC2 katalizörler en yüksek metan dönüşümleri vermiş olup sırasıyla yaklaşık olarak %75 ve %80 olarak tespit edilmiştir. 10Ni-6Fe@MC2 13. dakikada metan dönüşümü %10 altına düşmüştür. 10Ni-15Fe@MC2 ise 13. dakikada %21 metan dönüşümü gösterirken 90 dakika boyunca dönüşüm devam etmiştir ama 35. dakikadan sonra %10’un altına düşmüştür. 10Ni-10Fe@MC2 katalizörünün başlangıç metan dönüşümü %50 olarak gözlenmiş ve dönüşüm değerleri diğer katalizörler gibi %10’un altında devam etmiştir.

Şekil 4.13b’de %50 nikel yüklü katalizörlerin 600°C’deki metan dönüşümleri verilmiştir. 50Ni-6Fe@MC2 ve 50Ni-15Fe@MC2 katalizörler en yüksek metan dönüşümleri vermiş olup sırasıyla %89 ve %84 olarak gözlenmiştir. 50Ni-6Fe@MC2 13. dakikada %27 metan dönüşümü göstermiştir ve yaklaşık 2 saat boyunca %10 üzerinde metan dönüşümü devam etmiştir. Aynı şekilde 50Ni-15Fe@MC2 katalizörü de 13. dakikada %42 metan dönüşümü gösterirken 2 saat boyunca %10 üzerinde dönüşüm devam etmiştir. 50Ni-10Fe@MC2 katalizörünün başlangıç metan dönüşümü %62 olarak gözlenmiştir. 13. dakikada %27 olarak tespit edilen dönüşüm 35. dakikadan sonra %10’un altına düşmüştür. Kütlece %50 nikel yüklü katalizörlerin 600°C’de daha kararlı bir davranışlar sergilemişlerdir.

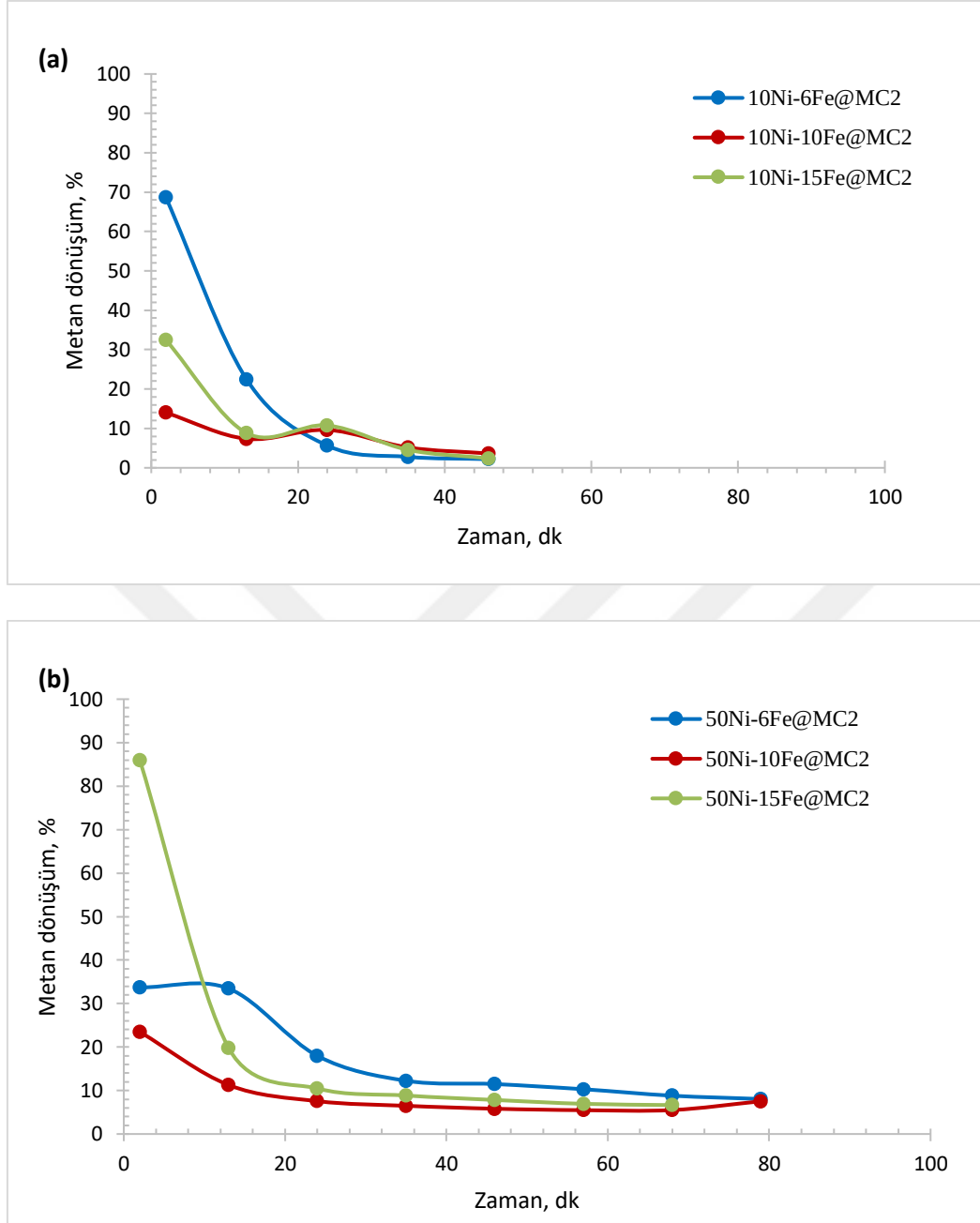


Şekil 4.13. MC2 destekli katalizörlerin 600°C’deki metan dönüşümleri (a) 10Ni-(M) Fe@MC2, (b) 50Ni-(M) Fe@MC2

Kütlece %10 nikel yüklü katalizörlerin 700°C’deki metan dönüşüm sonuçları Şekil 4.14a’da verilmiştir. Dönüşüm değeri %69 ile en yüksek metan dönüşümü veren 10Ni-6Fe@MC2 katalizörü olmuştur. 13. dakikada %22, 24. dakika itibari ile %6 ile %10’un altına düşmüştür. 10Ni-10Fe@MC2 ve 10Ni-15Fe@MC2 katalizörlerde ise başlangıç metan dönüşümleri sırasıyla %14 ve %32 olarak tespit edilmiştir. 13. dakikadan itibaren iki katalizörde aynı dönüşüm değerleri gösterip aynı davranışı sergilemişlerdir.

Şekil 4.14b’de kütlece %50 nikel yüklü katalizörlerin metan dönüşümleri verilmiştir. En yüksek metan dönüşümünü veren %86 ile 50Ni-15Fe@MC2 katalizörü olmuştur. 13. dakikada yaklaşık %20’ye 35. dakikada ise %10’un altına düşmüştür. 50Ni-6Fe@MC2 katalizörü başlangıç metan dönüşümü %34 olarak görülmüştür. 13.dakikaya kadar da bu oranda devam etmiştir. Ancak 13. dakikadan sonra bu dönüşüm %18’e, 57. dakikadan itibaren ise %10’un altına düşmüştür. 50Ni-10Fe@MC2 başlangıç metan dönüşümü %24 olarak görülmüştür. 24. dakikada %8 olarak dönüşüm değeri elde edilmiştir ve bu düzeyde 79. dakikaya kadar devam etmiştir.

Tüm sıcaklıklara bakıldığında 600°C’de en stabil değerler elde ettiği görülmüştür. Ayrıca kütlece %10 demir yüklü katalizörlerin hem %10 nikel yüklü hem de %50 nikel yüklü katalizörlerde en düşük metan dönüşümleri verdiği tespit edilmiştir. Genel olarak bakıldığında ise %6 demir yüklü katalizörlerin metan dönüşümü ve stabilite olarak daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir.



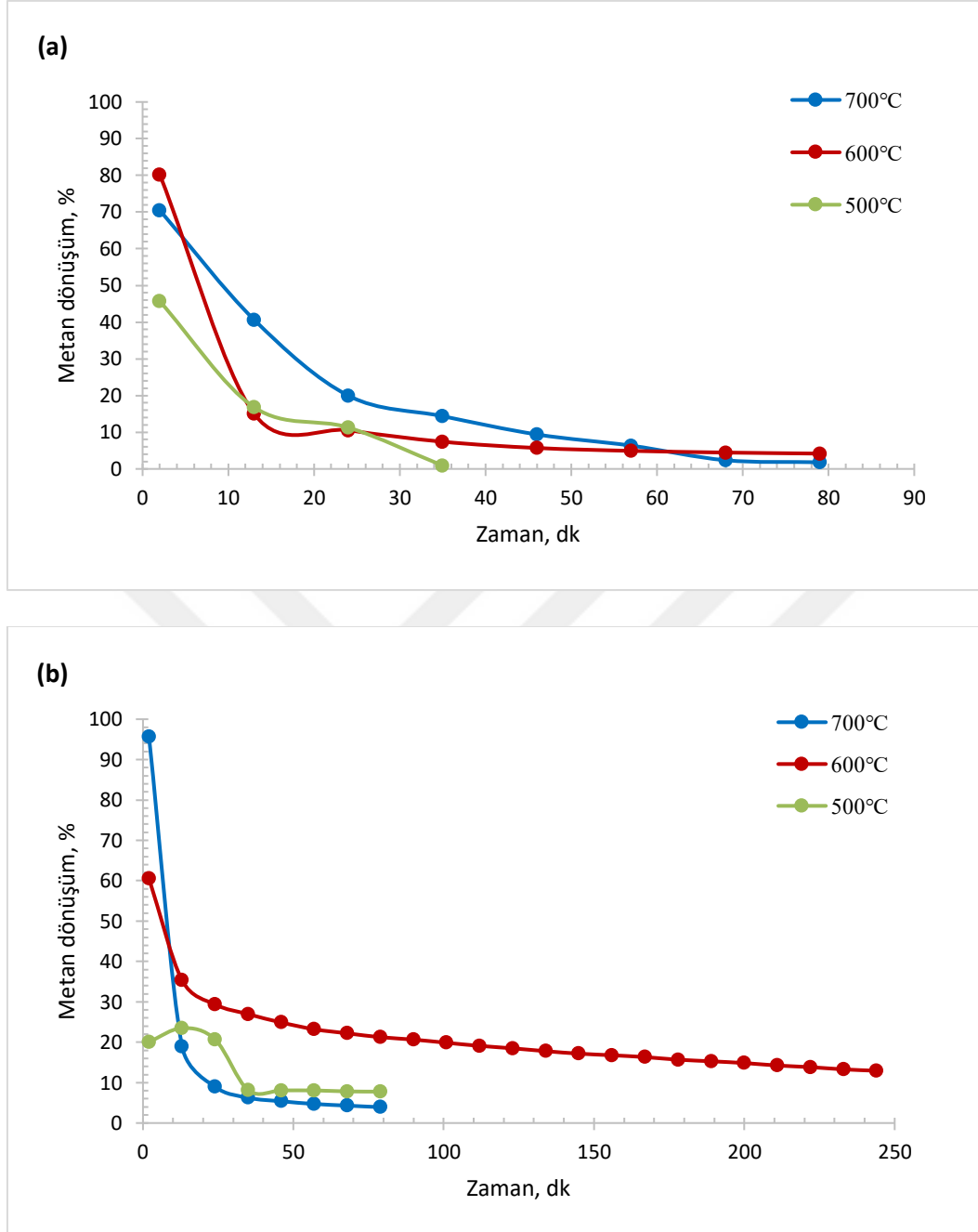
Şekil 4.14. MC2 destekli katalizörlerin 700°C'deki metan dönüşümleri (a) 10Ni-(M) Fe@MC2, (b) 50Ni-(M) Fe@MC2

4.2.3. Mezogözenekli karbon (MC2) destekli Ni-Fe-Pd tipi katalizörlere ait reaksiyon sonuçlar

Paladyum etkisini gözlemleyebilmek için kütlece %10 ve %50 nikel ve kütlece %6 demir yüklü katalizörlere eş zamanlı olarak kütlece %1 paladyum emdirilerek kalsinasyon ve indirgeme işlemlerinden sonra aktivite çalışmaları gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar Şekil 4.15'te verilmiştir. Reaksiyon çalışmaları mikrodalga reaktör sisteminde, katalitik yatak

içindeki maksimum sıcaklık 500°C, 600°C ve 700°C olarak ayarlanarak tamamlanmıştır. Aktivite çalışmaları sırasında belirlenen güç değeri sabit tutularak deney boyunca herhangi bir ayarlama yapılmamıştır. Reaksiyon ortamında CO ve CO₂ oluşumu gözlemlenmemiştir.

Şekil 4.15a'da 10Ni-6Fe-1Pd@MC2 katalizöründe en yüksek metan dönüşümü %80 değeri ile 600°C'de gerçekleşmiştir. 35. dakikadan itibaren %10 altına düşmüş olup 79. dakikaya kadar bu seviyede devam etmiştir. Diğer en yüksek metan dönüşümü ise %71 ile 700°C olmuştur. 13. dakikada %41'ye 46.dakikada ise %6 metan dönüşümü gözlenmiştir. %46 ile en düşük metan dönüşümü 500°C'de gerçekleşmiştir. 35. dakikada ise sıfıra yakın metan dönüşüm değeri kaydedilmiştir. Şekil 4.15b'de 50Ni-6Fe-1Pd@MC2 katalizöründe en yüksek metan dönüşümü %96 ile 700°C'de gerçekleşmiştir. Ancak 13. dakikada sert bir düşüş yaşayarak %19 metan dönüşümü kaydedilmiştir. 24. dakikada da %10'un altına düşmüştür ve 79.dakikaya kadar bu düzlemde devam etmiştir. 600°C'de başlangıç metan dönüşümü %61 olarak kaydedilmiştir. 13. dakika %35 değer kadar düşmüştür, fakat yaklaşık 4 saat boyunca %10 üzerinde metan dönüşümü devam etmiştir. 500°C'de ilk üç metan dönüşüm değerleri %20 civarlarında kaydedilmiştir. Daha sonra 35. dakikada %8 ile 700°C'de olduğu gibi 79. dakikaya kadar aynı seviye de ilerlemiştir. Yapılan bir çalışmada Pt/AC, Pd/AC ve Cr/AC katalizörleri kullanılarak metanın ayrışması reaksiyonunu incelemişlerdir. Geleneksel ısıtma yöntemi ile 750°C, 850°C ve 950°C sıcaklıklarda yürütülen çalışmada Pd/AC katalizörünün yüksek aktivite ve stabilite gösterdiği tespit edilmiştir. Katalitik performansın iyi olmasının sebebini ise karbon yapılarının filament yapı formuna dönüşmesi ve bu yüzden katalizördeki aktif bölgelerin kapanmadığını savunmuşlardır [41]. Yaptığımız çalışmada ise 600°C paladyum eklemesi yapılmadan 50Ni-6Fe@MC2 katalizörünün aktivite çalışma sonuçlarına tekrardan bakıldığında (Şekil 4.14b) 46. dakikadan itibaren metan dönüşümü %20'nin altına, 79. dakikada %10 düştüğü kaydedilmiştir. Pd ilavesi ile 112. dakikada %20'nin altına düştüğü ve 244. dakikaya kadar %10'nun üzerinde metan dönüşümü kaydedilmiştir.



Şekil 4.15. MC2 destekli katalizörlerin 500°C, 600°C, 700°C’deki metan dönüşümleri (a) 10Ni-6Fe-1Pd@MC2, (b) 50Ni-6Fe-1Pd@MC2

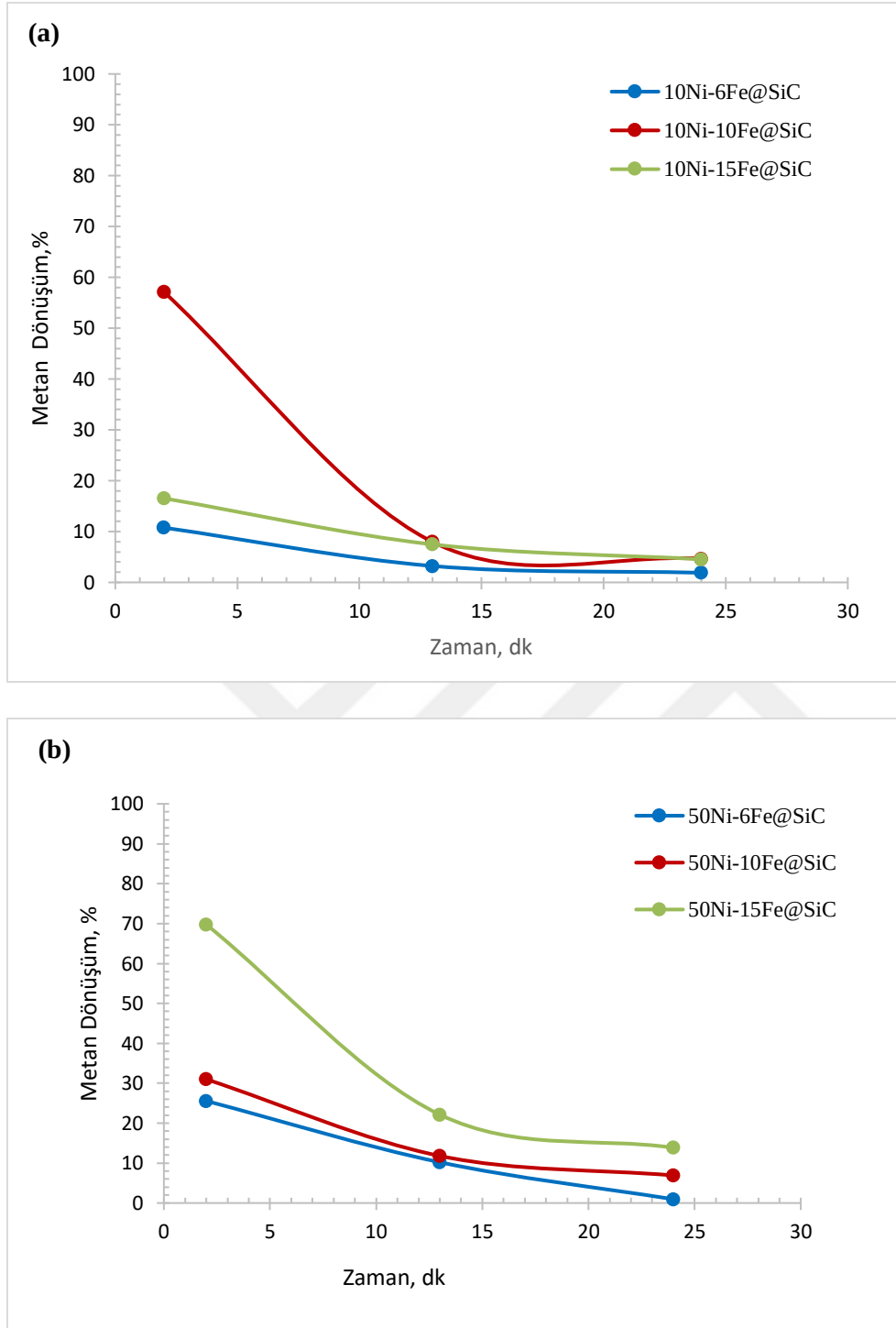
4.2.4. SiC destekli Ni-Fe tipi katalizörlere ait reaksiyon sonuçları

SiC destekli %10 ve %50 nikel yüklü katalizörlere ikinci bir metal olarak %6, %10 ve %15 oranlarında Fe metali emdirilerek 500°C, 600°C ve 700°C sıcaklıklardaki aktivite testlerinin sonuçları aşağıda verilmiştir. Mikrodalga reaktör sisteminde, katalitik yatak içindeki maksimum sıcaklık 500°C, 600°C ve 700°C olarak ayarlanmıştır. Aktivite çalışmaları sırasında belirlenen güç değeri sabit tutulmuş ve deney süresince herhangi bir ayarlama

yapılmamıştır. Katalizörler, indirgeme işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon deneylerinde kullanıldığından ve indirgeme işleminin metalik formu elde etmek için yeterli olduğu belirlendiğinden, reaksiyon ortamında CO ve CO₂ oluşumu gözlemlenmemiştir.

Şekil 4.16'da 500°C'deki metan dönüşümlerine bakıldığında 10Ni-6Fe@SiC katalizörünün diğer iki katalizör arasında en yüksek değer ile %59 metan dönüşümü verdiği ancak üç katalizöründe ilk yarım saatte hızlı bir şekilde deaktive olduğu görülmüştür. %50 nikel yüklü katalizörlerde ise 50Ni-15Fe@SiC katalizörünün %70 ile en yüksek metan dönüşümü verdiği ancak bu katalizörlerde de kısa sürede deaktive olduğu gözlenmiştir.

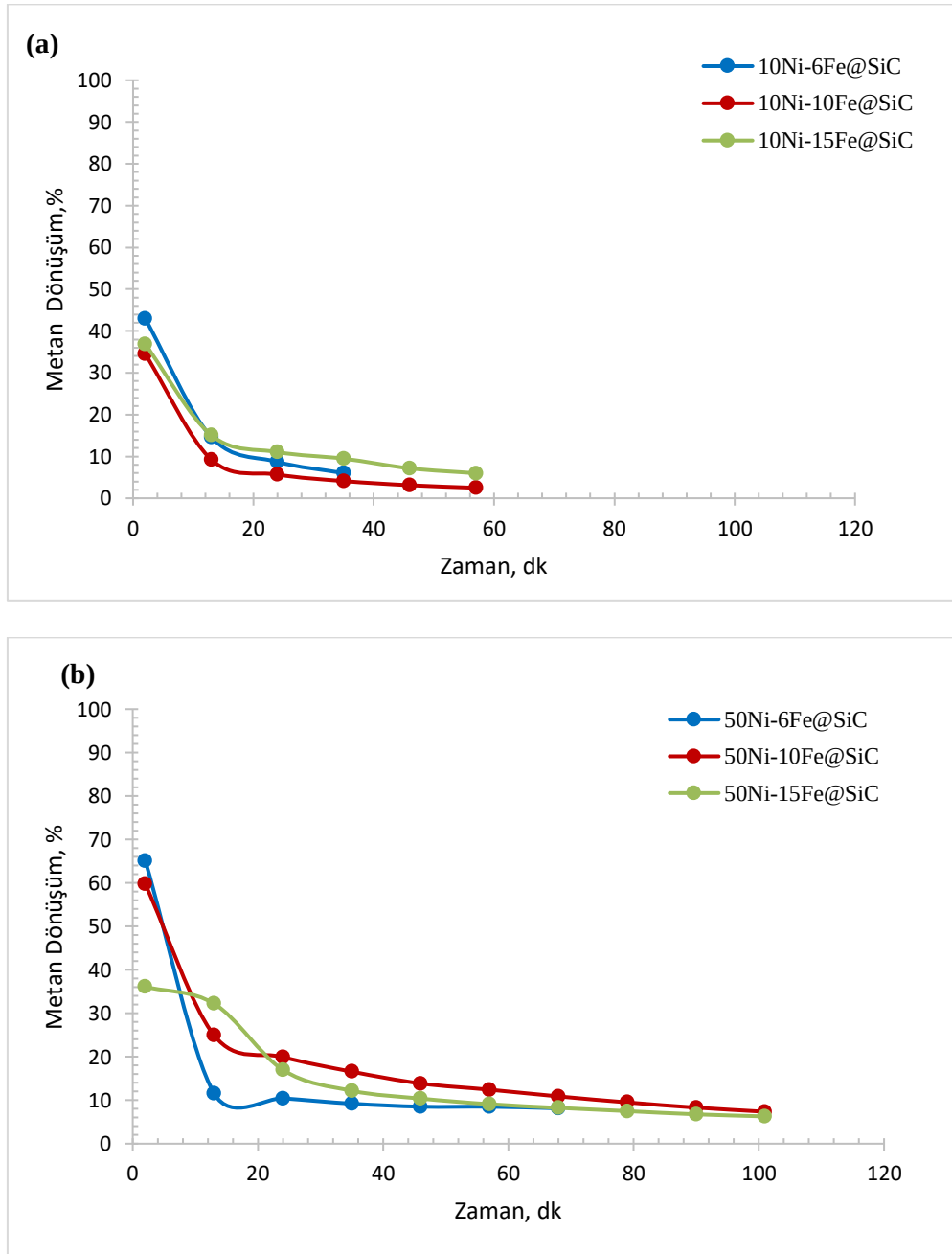




Şekil 4.16. SiC destekli katalizörlerin 500°C’deki metan dönüşümleri (a) 10Ni-(M) Fe@SiC, (b) 50Ni-(M)Fe@SiC

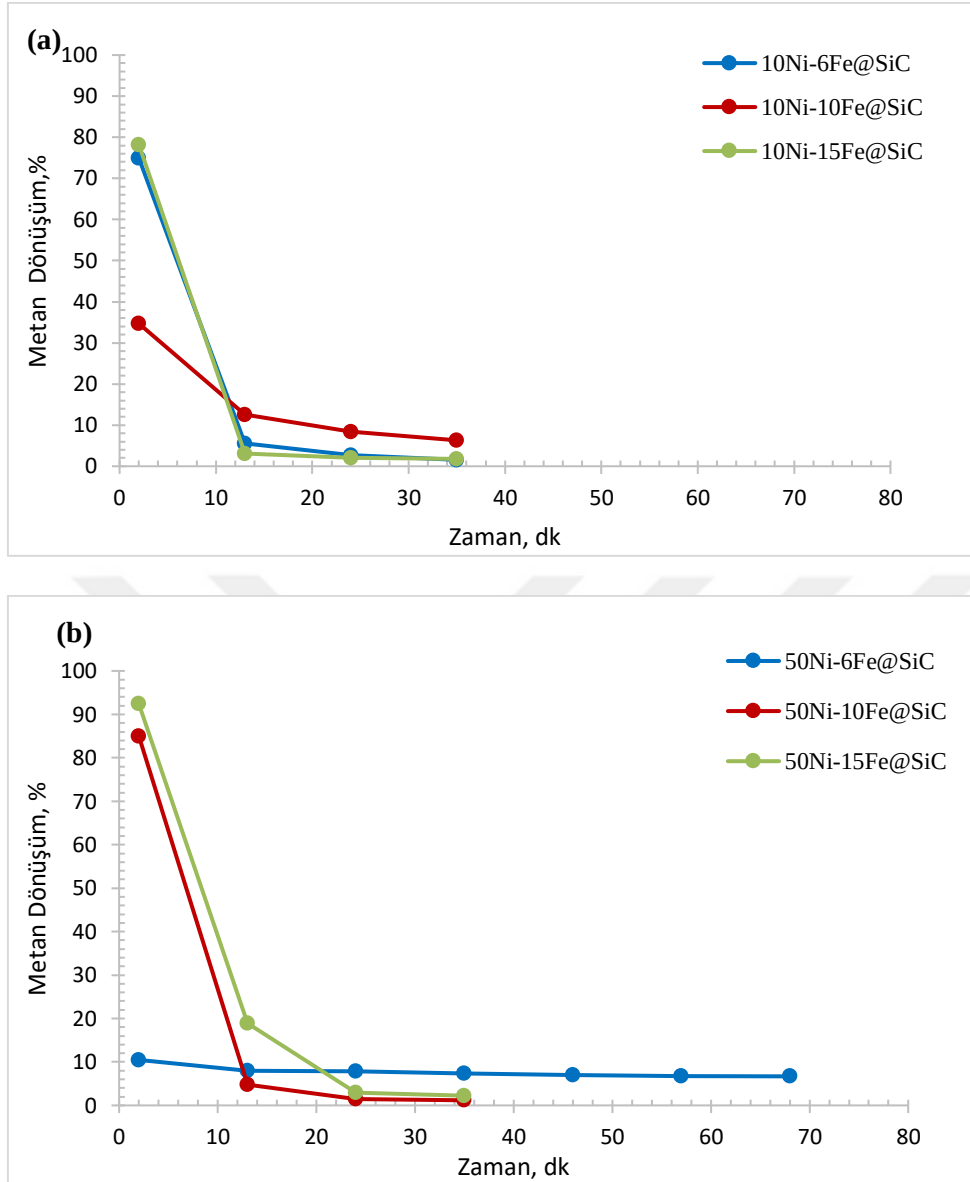
Şekil 4.17’de 600°C’deki metan dönüşümleri görülmektedir. %10 nikel yüklü katalizörlerde yine en yüksek metan dönüşümünü %43 ile 10Ni-6Fe@SiC katalizörünün sağladığı gözlenmiştir. Ancak 500°C’deki stabilitelere göre 600°C’deki stabilite performansının daha iyi olduğu yaklaşık bir saat boyunca dönüşümlerin gerçekleştiği görülmüştür. %50 nikel

yüklü katalizörlerde ise en yüksek metan dönüşümü %65 ile 50Ni-6Fe@SiC katalizörü sağlamıştır. Bunun yanında 50Ni-10Fe@SiC katalizörü de yakın metan dönüşümü değeri vererek %59,7'ye ulaşmıştır. Stabilité performansına bakıldığında 50Ni-6Fe@SiC katalizörünün 13. dakikadan itibaren hızlı bir düşüş yaşadığı ama yaklaşık bir saat boyunca dönüşümün devam ettiği görülmüştür. Diğer iki katalizörde ise daha uzun süreli metan dönüşümün gerçekleştiği gözlenmiştir. Böylelikle sıcaklık artışının stabilite performansını artırıcı yönde etkilediği tespit edilmiştir.



Şekil 4.17. SiC destekli katalizörlerin 600°C'deki metan dönüşümleri (a) 10Ni-(M) Fe@SiC, (b) 50Ni-(M)Fe@SiC

Şekil 4.18’de 700°C’deki metan dönüşümlerinde iki grafikte de metan dönüşümlerinin büyük oranda artış gösterdiği görülmektedir. 10Ni-6Fe@SiC ve 10Ni-15Fe@SiC katalizörlerinin birbirine yakın yüksek metan dönüşüm değerleri elde ettiği gözlenmiştir. Ancak hızlı bir deaktivasyon söz konusudur. Hızlı deaktivasyon 50Ni-10Fe@SiC ve 50Ni-15Fe@SiC katalizörlerinde de tespit edilmiştir. Aynı zamanda 50Ni-6Fe@SiC katalizörünün başlangıç metan dönüşümün çok düşük seviyede olması ancak diğer katalizörlere göre stabil bir davranış sergilemiştir. Bu durumda sıcaklığın yükselmesi metan dönüşümünü arttırdığı görülmüştür ve bunun nedenin metanın katalitik ayrışma reaksiyonun endotermik bir reaksiyon olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca literatürde 600°C’nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda nikelin topaklaşmasının kolaylaştığı ve aktif bölgelerin karbon ile kaplanarak kapsüllenmiş karbonun oluşmasından kaynaklandığı belirtilmiştir [7,21]. Reaksiyon sonrasında Ni₃C yapılarının oluşması da deaktivasyona neden olabileceği dile getirilmiştir [18]. Dominguez ve diğerlerinin (2007) 700°C’de metanın katalitik ayrışma prosesini hem mikrodalga reaktör hem de geleneksel ısıtma yöntemi ile gerçekleştirmişlerdir. Katalizör olarak aktif karbon kullanılarak gerçekleştirilen deneyde mikrodalga ile yapılan ısıtmada başlangıç metan dönüşümü yaklaşık %95 olarak ölçülmüştür. Ancak yarım saat sonunda %35’e kadar düşmüştür. Geleneksel ısıtma da ise başlanış metan dönüşümü sıfırdan başlamış olup yarım saat sonunda ancak %20’ye kadar gelebilmiştir. Bu farklılığın düşük sıcaklıklarda daha belirgin olduğunu ve reaksiyon sıcaklığı arttıkça azaldığını tespit etmişlerdir. Bunun nedenin ise mikrodalga malzemeleri doğrudan ısıtması ile kaynaklandığı söylenmiştir. Doğrudan ısıtma durumunda çevresindeki atmosferden çok daha yüksek bir sıcaklığa ulaşır. Geleneksel ısıtma da ise tam tersi, ısı transferi konveksiyon ve iletim yoluyla gerçekleşir ve bu da tamamen farklı bir sıcaklık gradyanına yol açmaktadır. Böyle bir durum, katı katalizör ile gaz halindeki CH₄ arasındaki heterojen reaksiyonları teşvik ederek CH₄ ayrışmasını artırabildiğini söylemişlerdir [42]. Ayrıca X. Zhang ve diğerlerinin (2002) bu iki sistemdeki farklılığın mikrodalga sistemde sıcak noktaların oluşmasına bağlamışlardır [43].

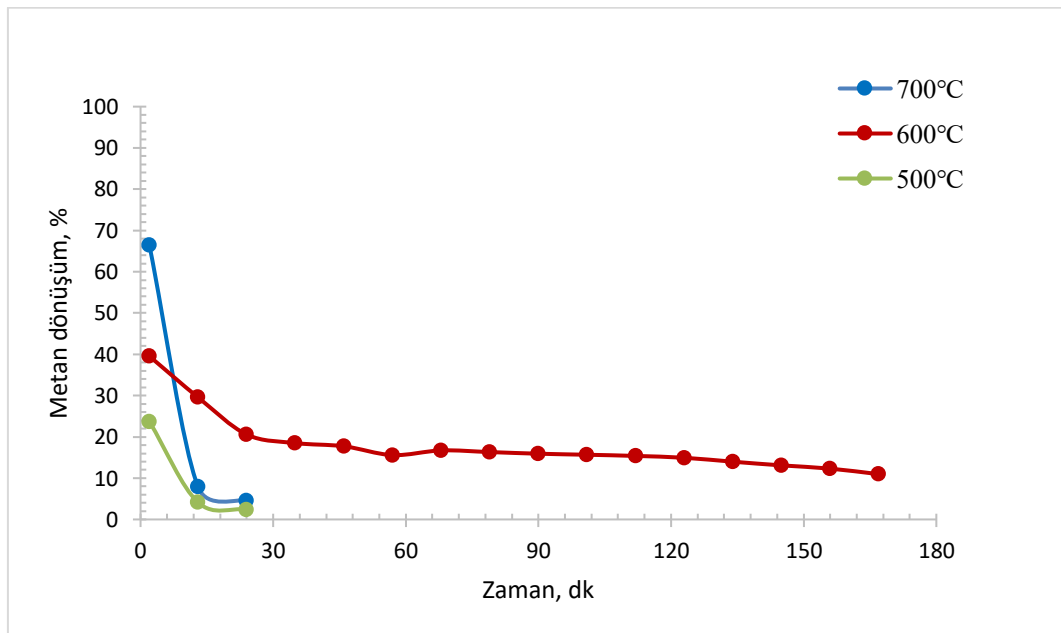


Şekil 4.18. SiC destekli katalizörlerin 700°C’deki metan dönüşümleri (a) 10Ni-(M) Fe@SiC, (b) 50Ni-(M)Fe@SiC

4.2.5. SiC destekli Ni-Fe-Pd tipi katalizörlere ait reaksiyon sonuçları

Silisyum karbür destekli ve kütlece %50 nikel, kütlece %6 demir katalizörlere %1 paladyum emdirilerek kalsinasyon ve indirgeme işlemlerinden sonra aktivite çalışmaları gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar Şekil 4.19’da verilmiştir. Reaksiyon çalışmaları mikrodalga reaktör sisteminde, katalitik yatak içindeki maksimum sıcaklık 500°C, 600°C ve 700°C olarak ayarlanarak tamamlanmıştır. Aktivite çalışmaları sırasında belirlenen güç değeri sabit tutularak deney boyunca herhangi bir ayarlama yapılmamıştır. Reaksiyon ortamında CO ve CO₂ oluşumu gözlemlenmemiştir.

En yüksek metan dönüşümü %66 ile 700°C’de görülmüştür. Yarım saat sonunda metan dönüşümü sıfıra yakın değer kaydedilmiştir. 500°C’de de %24 başlangıç metan dönüşüm değeri gösterirken 700°C olduğu gibi yarım saat içinde deaktive olmuştur. 600°C’de ise yaklaşık %40 ile başlangıç metan dönüşümü görülmüştür. 167 dakika boyunca %10’un üzerinde metan dönüşümü devam etmiştir ve katalizörün en stabil kaldığı sıcaklık olarak belirlenmiştir. Pd etkisine bakıldığında 50Ni-6Fe@SiC katalizörü için 500°C’de herhangi bir katkı sağlamamıştır. Pd eklenmesi ile stabilite açısından en iyi davranışı sergileyen reaksiyon sıcaklığı 600°C olmuştur. 50Ni-6Fe@SiC numunesinin 13.dakikada %10’a kadar düşüp ancak 24. dakikaya kadar bu değeri koruyabilirken Pd eklenmesi ile 167 dakika boyunca %10 üzerine metan dönüşümü sağlanmıştır. 700°C sıcaklıkta ise Pd ilavesi başlangıç metan dönüşümünü arttırıcı yönde etkili olmuştur ancak kararlılık açısından herhangi bir etki gözlenmemiştir. Takenaka, Shigeta, Tanabe ve Otsuka (2003) yaptıkları çalışmada Ni/SiO₂ üzerine paladyum eklemesi yapmışlardır. Yaklaşık 5 saat boyunca %10 üzerinde metan dönüşümleri kaydetmişlerdir. Böylelikle Pd eklenmesinin Ni katalizörlerinin katalitik ömrünü ve hidrojen verimini geliştirdiğini söylemişlerdir. Ayrıca yüksek hidrojen ve karbon verimi için Pd/(Pd+Ni) molar oranın optimum değerinin 0,5 olduğunu tespit etmişlerdir [44]. Yapmış olduğumuz çalışmada Pd/(Pd+Ni) molar oranın 0,01 olduğu durumda yaklaşık 3 saatlik %10 üzerinde metan dönüşümü elde edilmiştir.



Şekil 4.19. 50Ni-6Fe-1Pd@SiC katalizörünün 500°C, 600°C, 700°C’deki metan dönüşümleri

4.2.6. Mikrodalga reaktörde katalizörlerin davranışları

Literatürde, karbon bazlı malzemeler, mükemmel mikrodalga (MW) soğurma yetenekleri nedeniyle, çoğunlukla MW destekli gaz fazı proseslerinde katalizör olarak kullanılmıştır. Katalizörlerin mikrodalga soğurma kapasitesini incelemek amacıyla, reaksiyon sırasında katalitik yatak içindeki maksimum sıcaklık ve buna karşılık gelen soğurulan güç kaydedilmiş olup, bunlardan bazıları Şekil 4.20’de sunulmuştur. Bu grafiklerde verilen soğurulan güç değeri, jeneratörden çıkan güçten (FP) yansıtılan gücün (RP) çıkarılmasıyla hesaplanmıştır. Ayrıca, mikrodalga jeneratörünün ayarlanan güç değeri (SP) de kaydedilmiştir. Ayarlanan gücün, deneyin başında, besleme akışı başlamadan önce gerekli sıcaklığa ulaşmak için ayarlandığı ve deney süresince değiştirilmediği belirtilmelidir. Katalitik malzeme tarafından soğurulmayan mikrodalga enerjisinin, soğutucudan sağlanan su ile sistemden uzaklaştırıldığı unutulmamalıdır. Katalizörlerin hazırlanmasında destek malzemesi olarak kullanılan mezogözenekli karbonun mikrodalga soğurma kapasitesi bulunmaktadır, ancak grafikler nikel ve demir ilavesinin katalizörün mikrodalga enerjisi altındaki davranışına bazı etkileri olduğunu göstermektedir.

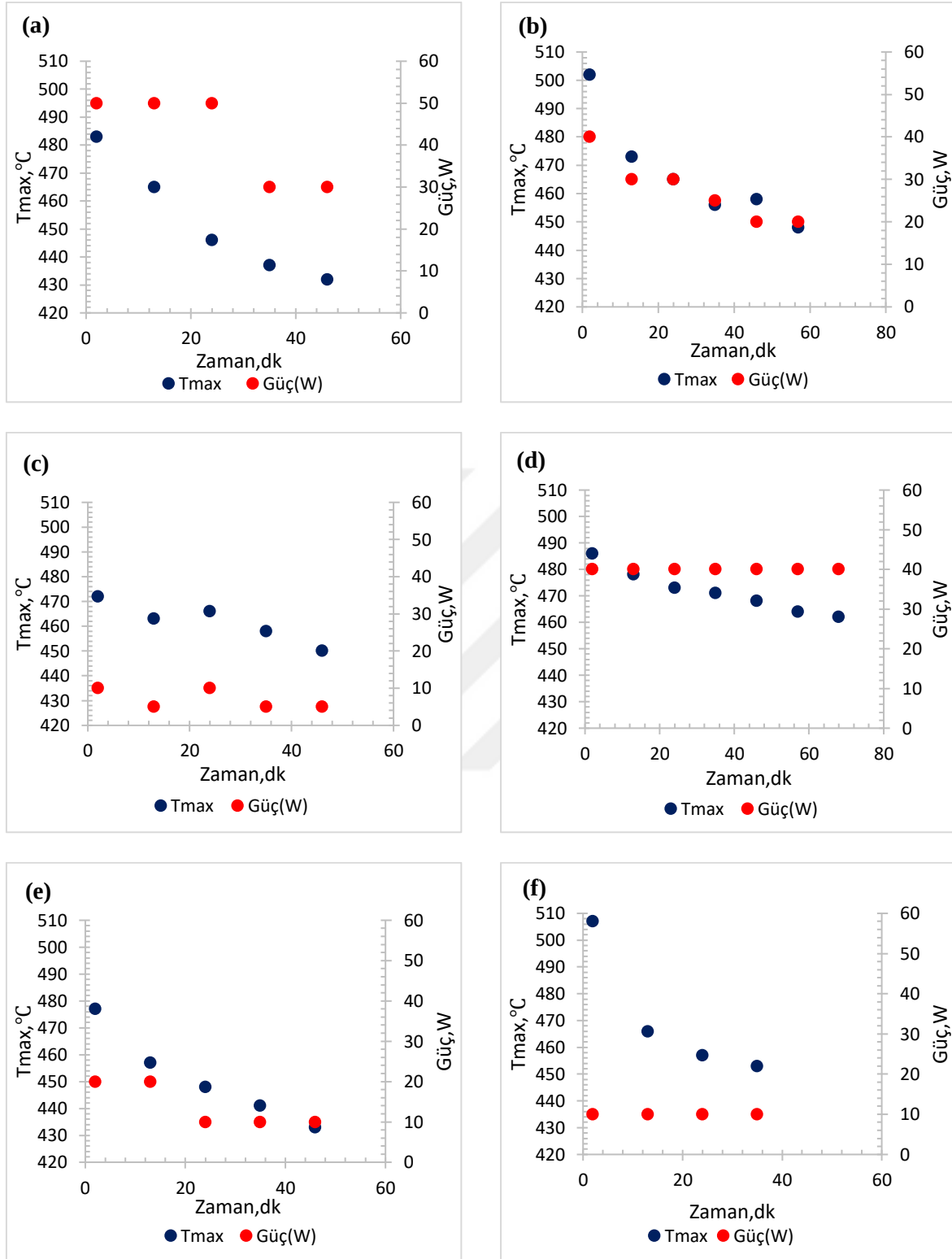
Mezogözenekli karbon destekli katalizörlerden yüksek nikel yüklü olan 50Ni-6Fe@MC1, 50Ni-10Fe@MC1 ve 50Ni-15Fe@MC1 katalizörleri için mikrodalga jeneratörde 500°C sıcaklığı elde edebilmek için ayarlanan güç değerleri sırasıyla 0,12 kW, 0,09 kW ve 0,09 kW iken, düşük nikel yüklemesine sahip olan 10Ni-6Fe@MC1, 10Ni-10Fe@MC1 ve 10Ni-15Fe@MC1 katalizörleri için bu değerler sırasıyla 0,07 kW, 0,07 kW ve 0,06 kW olarak belirlenmiştir. Bu değerler, daha yüksek nikel içeriğine sahip mezogözenekli karbon destekli katalizörlerin, reaksiyon çalışmasının başlangıcında aynı sıcaklığa ulaşmak için daha fazla mikrodalga enerjisine ihtiyaç duyduğunu göstermektedir. Maxwell-Wagner-Sillars polarizasyonu olarak bilinen arayüzey polarizasyonu fenomeni, karbonun mikrodalga enerjisi altındaki aktivasyon mekanizması ile açıklanabilir. Mikrodalga enerjisinin etkisiyle karbon yüzeyinde yüklerin ayrılması, dielektrik kayıplara neden olmaktadır. Sonuç olarak, moleküler dalgalanma, elektronik yük büyüklüğünün dielektrik tepkisini aşmasına neden olur. Karbon yüzeyinde adsorplanan CH₄’ün ayrışması, hızlı elektron hareketliliğiyle üretilen ısı tarafından desteklenir. Ayrıca, karbon üzerinde mikrodalga enerjisi tarafından indüklenen geçici elektron-boşluk çiftlerinin oluşumunun, yüzeyde ısı üretimine yol açtığı belirtilmiştir [45]. Öte yandan, karbon, Ni gibi metal ve karbon içeren katalizörlerde mikrodalga alıcısı olarak hareket eder ve reaksiyonu kolaylaştırmak için yüzeyinden reaktif

metal bölgelerine ısı iletir. Metalik Ni, yüksek frekanslarda güçlü geçirgenliği ve yüksek doygunluk manyetizasyonu nedeniyle tipik bir ferromanyetik soğurucu olarak ilgi görmüştür. Ancak, nispeten yüksek elektriksel iletkenliği nedeniyle, alternatif elektromanyetik alanlardan kaynaklanan girdap akımı kayıpları, aynı zamanda yüzey derinliği etkisi olarak da bilinen fenomen, yüksek frekanslarda Ni malzemelerinin geçirgenliğinin hızla azalmasına neden olur. Ni malzemelerinin yüksek frekanslarda geçirgenliğinin azalmasını önlemek için, Ni parçacıkları daha küçük boyutlarda üretilebilir ve böylece elektriksel iletkenlik azaltılabilir ya da karmaşık hiyerarşik şekiller oluşturulabilir. Alternatif bir yaklaşım ise, Ni'nin diğer malzemelerle birleştirilerek özel bir yapı oluşturmaktır. Bu yapı, direnç uyumunu ve elektromanyetik enerji soğurma kapasitesini ayarlayarak daha az yansıma ve maksimum soğurma sağlamaktadır [46]. Bu nedenle, daha yüksek nikel yüklemesinin, mezogözenekli karbon yüzeyinde daha büyük ve kısmen aglomere olmuş nikel türlerinin oluşumunu teşvik ettiği, %50 oranında nikel içeren numuneler için yapılan karakterizasyon çalışmalarıyla desteklenmiştir. Bu durum, istenen aktivasyon veya reaksiyon koşullarına ulaşmak için daha yüksek başlangıç enerji girdisinin gerekli olduğunu düşündürmektedir.

Şekil 4.20a-d'de görüldüğü üzere, reaksiyon sırasında katalitik yataktaki maksimum reaksiyon sıcaklığının ve emilen gücün değerlerinin değiştiği gözlemlenmiştir. 50Ni-6Fe@MC1 katalizöründe istenilen sıcaklığa ulaşılabilmesi için 20-40 watt arasında güç miktarı yeterli olmuştur. Güç miktarı azaldıkça maksimum sıcaklıklarda da düşüş yaşanmıştır. %10 nikel yüklü aynı demir miktarlı katalizörde (Şekil 4.20a) ise bu aralık 30-50 watt arasında değişmektedir. 50Ni-10Fe@MC1 katalizöründe 40 watt sabitlenen sıcaklık için yeterli olup deney boyunca sabit kalmıştır ve sadece 20°C'lik sıcaklıkta fark olmuştur. 10Ni-10Fe@MC1 katalizöründe maksimum sıcaklık ve güç değerleri birbirine paralel ilerlemiştir. 10 watt'ın altında güç ile istenilen sıcaklığa ulaşılmıştır ve gücün düştüğü noktalarda maksimum sıcaklıklarda da düşüş yaşanmıştır. Kütlece %15 demir yüklü katalizörlerde ise yüksek nikel emdirilmiş olan katalizörde (Şekil 4.20f) 10 watt'lık bir güç ile 500°C sıcaklık elde edilmiştir. Deney boyunca sabit güç değerinde kalmış olmasına rağmen sıcaklıkta düşüş yaşanmıştır ama fark 60°C'yi geçmemiştir. %10 oranında nikel yüklü katalizörde 10-20 watt arasında güç miktarı istenilen sıcaklık için yeterli olmuştur. Benzer şekilde maksimum sıcaklıklarda düşüşler gözlenmiştir. Ancak genel olarak bakıldığında alaşım oluşan ve yüksek demir yüklemesi yapılmış katalizörlerde ve düşük güç miktarları ile ulaşmak istenilen sıcaklığı sağlamıştır. Ancak, Ni-Fe alaşımı 50Ni-

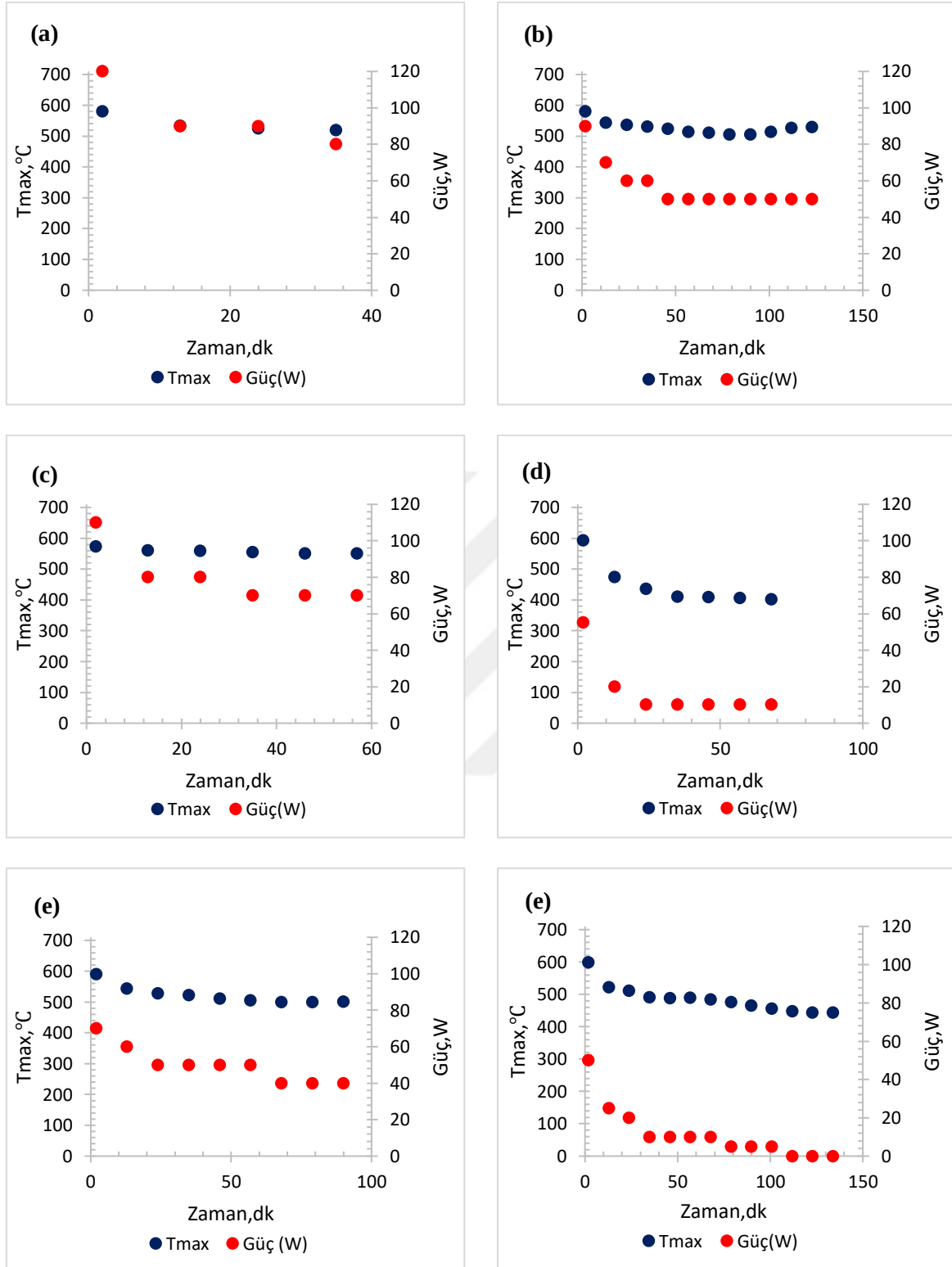
15Fe@MC1 katalizörünün yapısında belirlenmemiş olmasına rağmen, hedef sıcaklığa ulaşmak için daha düşük mikrodalga gücü soğurmasını tam olarak açıklamak için yeterli olmayabilir. Literatüre göre bimetalik katalizörlerin, monometalik Fe/AC veya Ni/AC katalizörlerine göre daha düşük güç gereksinimine sahip olduğu bildirilmiştir [28]. Bunun sebebi, NiFe bimetalik komplekslerinin tek metal içeren demir veya nikel katalizörlerine kıyasla mikrodalga ile daha iyi etkileşime girmesidir. Ni-Fe alaşımının bu iyileştirici etkileri, alaşım oluşumunun gözlemlendiği %10 nikel içeren numuneler için daha düşük mikrodalga giriş gücü (ayarlanan güç) gereksiniminin nedenlerinden biri olarak düşünülebilir. Demir esaslı malzemeler, çelik, nikel ve bazı diğer metaller gibi manyetik malzemelerde ya da ferrit malzemeler gibi belirli iletken manyetik malzemelerin histerezis kayıpları oluşmaktadır. Histerezis kaybı, değişen bir manyetik alana maruz kaldığında, manyetik dip, her çevrimde manyetik kutupların tersine dönmesiyle ileri geri sallanır. Manyetik alanların hızlı dönüşümü, malzeme içinde önemli sürtünme ve ısı oluşturmaktadır ve bu salınım sürecinden kaynaklanan ısıtma histerezis kaybı olarak adlandırılır. Ek olarak, bu malzemeler alternatif bir manyetik alana maruz kaldığında eddy akımı kaybı, histerezis kaybı ve artık kaybın birleşimi ile de ısı oluşabilmektedir [47].

50Ni-6Fe@MC2, 50Ni-10Fe@MC2 ve 50Ni-15Fe@MC2 katalizörleri için mikrodalga jeneratörde 500°C sıcaklığı elde edebilmek için ayarlanan güç değerleri sırasıyla 0,05 kW, 0,06 kW ve 0,08 kW iken, düşük nikel yüklemesine sahip olan 10Ni-6Fe@MC2, 10Ni-10Fe@MC2 ve 10Ni-15Fe@MC2 katalizörleri için bu değerler sırasıyla 0,14 kW, 0,06 kW ve 0,07 kW olarak belirlenmiştir. Kütlece %10 ve %50 nikel yüklü katalizörlerde 10-50 watt aralığında güç değerleri ile istenilen sıcaklık için yeterli olup aynı güç aralığı MC1 destekli katalizörlerde de görülmüştür. MC1 katalizörlerde ayarlanan güç değerlerinde nikel yükleme miktarının yükseldiği durumda güç değerlerinde artış olmuştur. Ancak bu durum MC2 katalizörlerde görülmemiş olup ayarlanan güç değerleri arasında bir örüntü gözlenmemiştir.



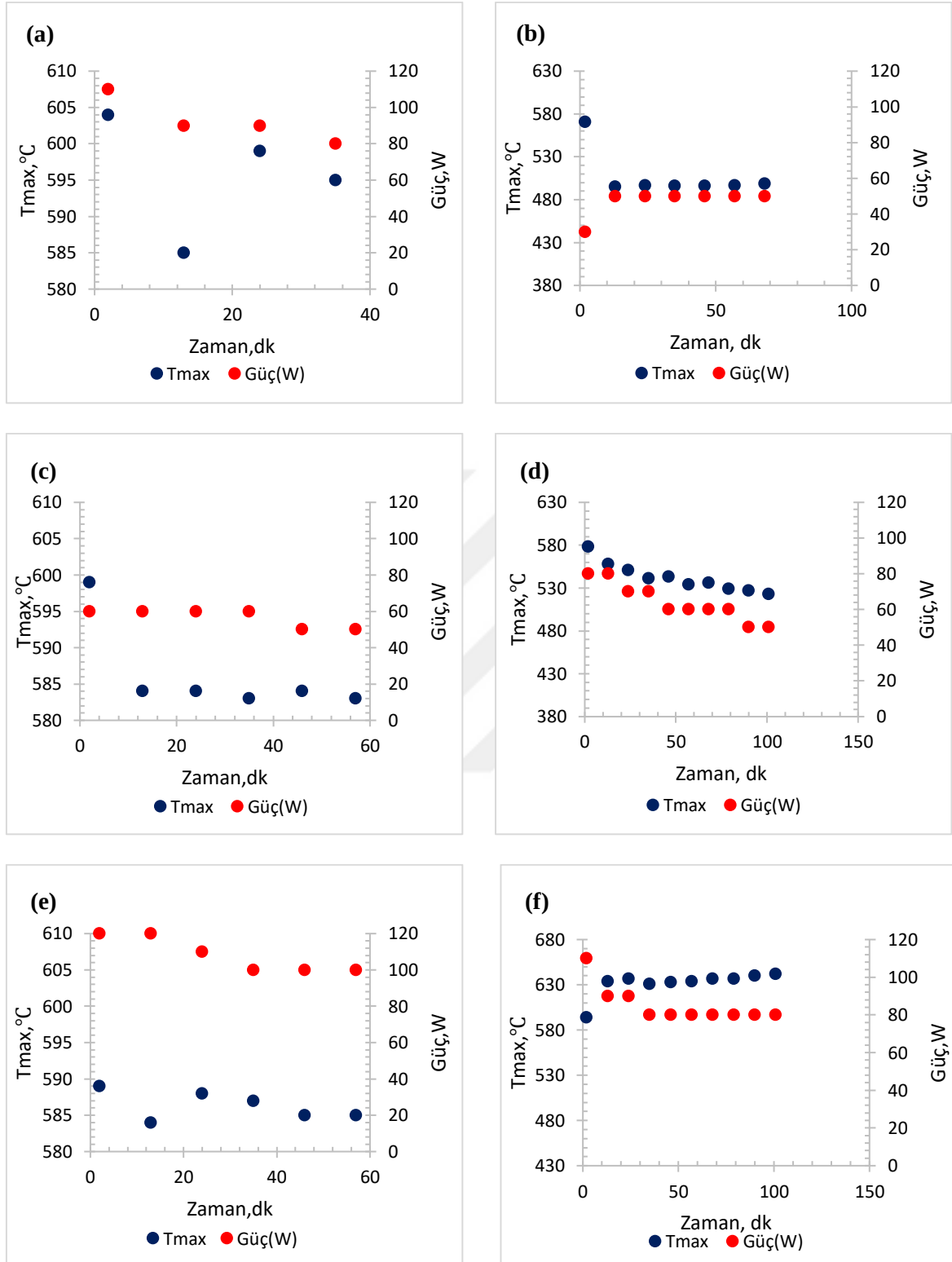
Şekil 4.20. Sentezlenen katalizörlerin 500°C’deki metan dönüşümleri sırasında mikrodalga enerjisinin emme güçleri ve oluşan maksimum sıcaklıkların zamana karşı grafikleri (Mikrodalga jeneratöründen çıkan güç (FP)- yansıyan güç (RP)) (a) 10Ni-6Fe@MC1, (b) 50Ni-6Fe@MC1, (c) 10Ni-10Fe@MC1, (d) 50Ni-10Fe@MC1, (e) 10Ni-15Fe@MC1, (f) 50Ni-15Fe@MC1

MC2 destekli katalizörlerde ise 600°C’de metan dönüşümleri sırasında mikrodalga enerjisinin soğrulma güçleri ve oluşan maksimum sıcaklıkların zamana karşı grafikleri Şekil 4.21’de verilmiştir. 50Ni-6Fe@MC2, 50Ni-10Fe@MC2 ve 50Ni-15Fe@MC2 katalizörleri için mikrodalga jeneratörde 600°C sıcaklığı elde edebilmek için ayarlanan güç değerleri sırasıyla 0,16 kW, 0,10 kW ve 0,10 kW iken, düşük nikel yüklemesine sahip olan 10Ni-6Fe@MC2, 10Ni-10Fe@MC2 ve 10Ni-15Fe@MC2 katalizörleri için bu değerler sırasıyla 0,17 kW, 0,18 kW ve 0,13 kW olarak belirlenmiştir. %10 oranında nikel emdirilmiş katalizörlere bakıldığında %6 demir yüklü katalizörde 80-120 watt aralığında 600°C sıcaklığa ulaşılmıştır ve sıcaklıkta yaklaşık 80°C kadar bir düşüş yaşanmıştır. 10Ni-10Fe@MC2 güç miktarları 70-110 arasında değişmektedir ve sıcaklıkta 20°C kadar bir değişim gözlenmiştir. %15 demir yüklü katalizörde ise diğer katalizörlere göre daha düşük güç miktarlarında (40-60 watt) istenilen sıcaklığa ulaşılmıştır. Kütlece %50 nikel yüklü katalizörlerde arasında en düşük demir yüklemeli olan da 50-90 watt aralığında güç ihtiyacı olmuştur. Ani sıcaklık değişimleri gözlenmemiştir. 50Ni-10Fe@MC2 katalizöründe 10-50 watt arası istenilen sıcaklık için yeterli olmuştur. Ancak 200°C kadar sıcaklıkta düşüş yaşanmıştır. 50Ni-15Fe@MC2’de ise 0-50 watt aralığında 600°C sıcaklığa ulaşılmıştır. Ancak 150°C’lik sıcaklık düşüşü oluşmuştur. Güç miktarlarında azalmaların yaşanmasına rağmen sıcaklıkların bazı katalizörlerde çok fazla düşüş yaşamaması yine histerezis kaybı ile açıklanabilir.



Şekil 4.21. Sentezlenen katalizörlerin 600°C’deki metan dönüşümleri sırasında mikrodalga enerjisinin emme güçleri ve oluşan maksimum sıcaklıkların zamana karşı grafikleri (Mikrodalga jeneratöründen çıkan güç (FP)- yansıyan güç (RP)) (a) 10Ni-6Fe@MC2, (b) 50Ni-6Fe@MC2, (c) 10Ni-10Fe@MC2, (d) 50Ni-10Fe@MC2, (e) 10Ni-15Fe@MC2, (f) 50Ni-15Fe@MC2

Metanın katalitik reaksiyonunda mikrodalga enerjisinin etkisi için SiC destekli katalizörlerin 600°C'deki maksimum sıcaklık ve güç değerlerinin zamana karşı grafikleri Şekil 4.22'de verilmiştir. Altı katalizöre de bakıldığında güç ve maksimum sıcaklık değerlerinin birbiriyle paralel olduğu söylenebilir. Katalizörler aktif karbon ile karıştırılarak katalitik yatak oluşturulduğu dikkate alınırsa kullanılan aktif karbonun mikrodalga absorplama yeteneğinin tüm katalizörler için benzer sonuç vermesine neden olduğu değerlendirilmiştir. 50Ni-6Fe@SiC, 50Ni-10Fe@SiC ve 50Ni-15Fe@SiC katalizörlerinin başlangıç sabitlenmiş değerleri sırasıyla 0,08 kW, 0,13kW, 0,10kW, 10Ni-6Fe@SiC, 10Ni-10Fe@SiC ve 10Ni-15Fe@SiC katalizörlerinin değerleri ise sırasıyla 0,16 kW, 0,15 kW, 0,17 kW olarak ölçülmüştür. %50 nikel yüklü katalizörlerde absorplanma güçleri 20-120 watt arasında değişmektedir. %10 nikel yüklü katalizörlerde ise bu oran 40-120 arasında değişmektedir. Nikel miktarındaki artış başlangıçta gönderilen gücün artışına neden olmuştur. Ellison ve diğerleri (2024) yaptıkları çalışmada 600°C ve 800°C sıcaklıklarda metan ayrışması prosesini NiFe/AC katalizörü ile gerçekleştirmişlerdir. Isıtma kaynağı olarak mikrodalga reaktör kullanılmıştır, ancak karşılaştırma olarak 800°C'de geleneksel ısıtma yöntemi kullanarak da reaksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Katalizörlerin ortalama absorplama güçlerine bakıldığında 100- 200 watt aralıklarında 600°C'ye ulaşılmıştır. 800°C'de ise güç miktarları yaklaşık 250 watt'a kadar çıktığı görülmüştür. Ayrıca mikrodalga reaktörün geleneksel ısıtmaya göre metan dönüşümünü arttırdığını söylemişlerdir [28].



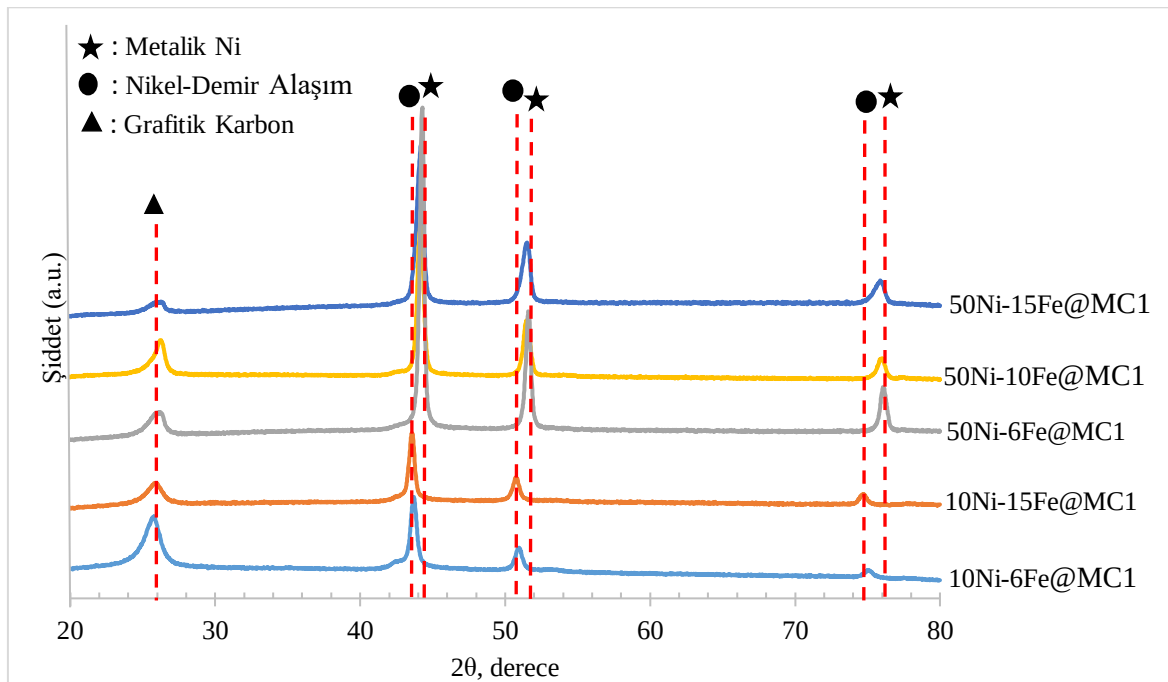
Şekil 4.22. Sentezlenen katalizörlerin 600°C’deki metan dönüşümleri sırasında mikrodalga enerjisinin emme güçleri ve oluşan maksimum sıcaklıkların zamana karşı grafikleri (Mikrodalga jeneratöründen çıkan güç (FP)- yansıyan güç (RP)) (a) 10Ni-6Fe@SiC, (b) 50Ni-6Fe@SiC, (c) 10Ni-10Fe@SiC, (d) 50Ni-10Fe@SiC, (e) 10Ni-15Fe@SiC, (f) 50Ni-15Fe@SiC

4.3. Reaksiyon Sonrası Karakterizasyon Sonuçları

4.3.1. Mezogözenekli Karbon (MC1) destekli Ni-Fe tipi katalizörlere ait sonuçlar

MC1 destekli katalizörlerde 500°C'deki aktivite çalışmaları sonrasında kullanılan katalizörler için karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

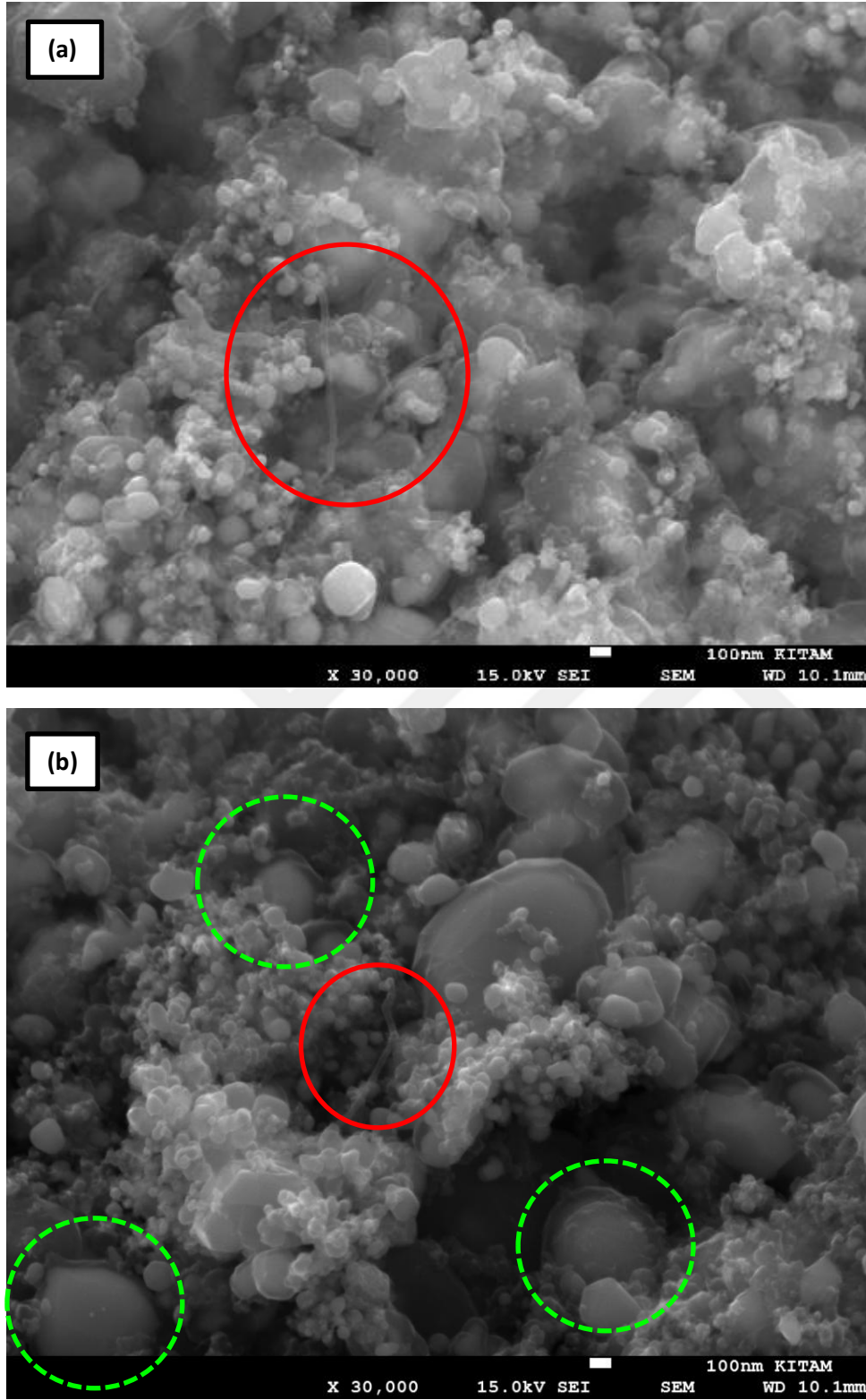
XRD analizlerinin sonuçları Şekil 4.23'te gösterilmiştir. Reaksiyon öncesi katalizörlerde bulunan bileşenlerin yaklaşık olarak aynı 2θ değerlerinde görüldüğü ve yeni faz oluşumuna dair herhangi bir kanıt bulunmamıştır. 50Ni-6Fe@MC1, 50Ni-10Fe@MC1 ve 50Ni-15Fe@MC1'nin yapısında bulunan metalik nikelin kristal boyutları sırasıyla 27,2 nm, 18,3 nm ve 16,3 nm olarak bulunmuştur. Çizelge 4.2'de gösterilen değerlerle karşılaştırıldığında, 50Ni-6Fe@MC1 hariç, reaksiyon öncesi formda metalik nikel partiküllerinin kristal boyutunda küçük bir azalma gözlemlenmiştir. %10 nikel yüklü katalizörler için, 10Ni-6Fe@MC1 ve 10Ni-15Fe@MC1'nin yapısında bulunan nikel-demir alaşımı türlerinin kristal boyutları sırasıyla 19,6 nm ve 21,9 nm olarak hesaplanmış olup, reaksiyon öncesi değerlerine göre biraz daha büyük olduğu belirlenmiştir. 10Ni-6Fe@MC1 ve 10Ni-15Fe@MC1 için Ni-Fe alaşımının pik pozisyonundaki kaymanın reaksiyon öncesi formlarına kıyasla çok yüksek olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.23. Reaksiyon sonrası katalizörlerin XRD grafiği

SEM analizi özellikle reaksiyon sonrası karbon yapılarının görülmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. 50Ni-6Fe@MC1 katalizörünün reaksiyonda kullanıldıktan sonraki SEM görüntüleri incelendiğinde, az miktarda nano karbon yapıların mevcut olduğu görülmektedir (Şekil 4.24a). Bu yapılara ek olarak, karbon tarafından çevrelenmiş büyük nikel partikülleri de gözlemlenmiştir. Benzer yapı, Şekil 4.24b’de 50Ni-15Fe@MC1 katalizörler için de tespit edilmiştir. Bu kapsüllenmiş büyük nikel partiküllerinin varlığı, kütlece %50 Ni yüklü katalizörlerin, kütlece %10 Ni yüklü katalizörlere kıyasla daha düşük aktivite göstermesine neden olduğu düşünülmektedir.

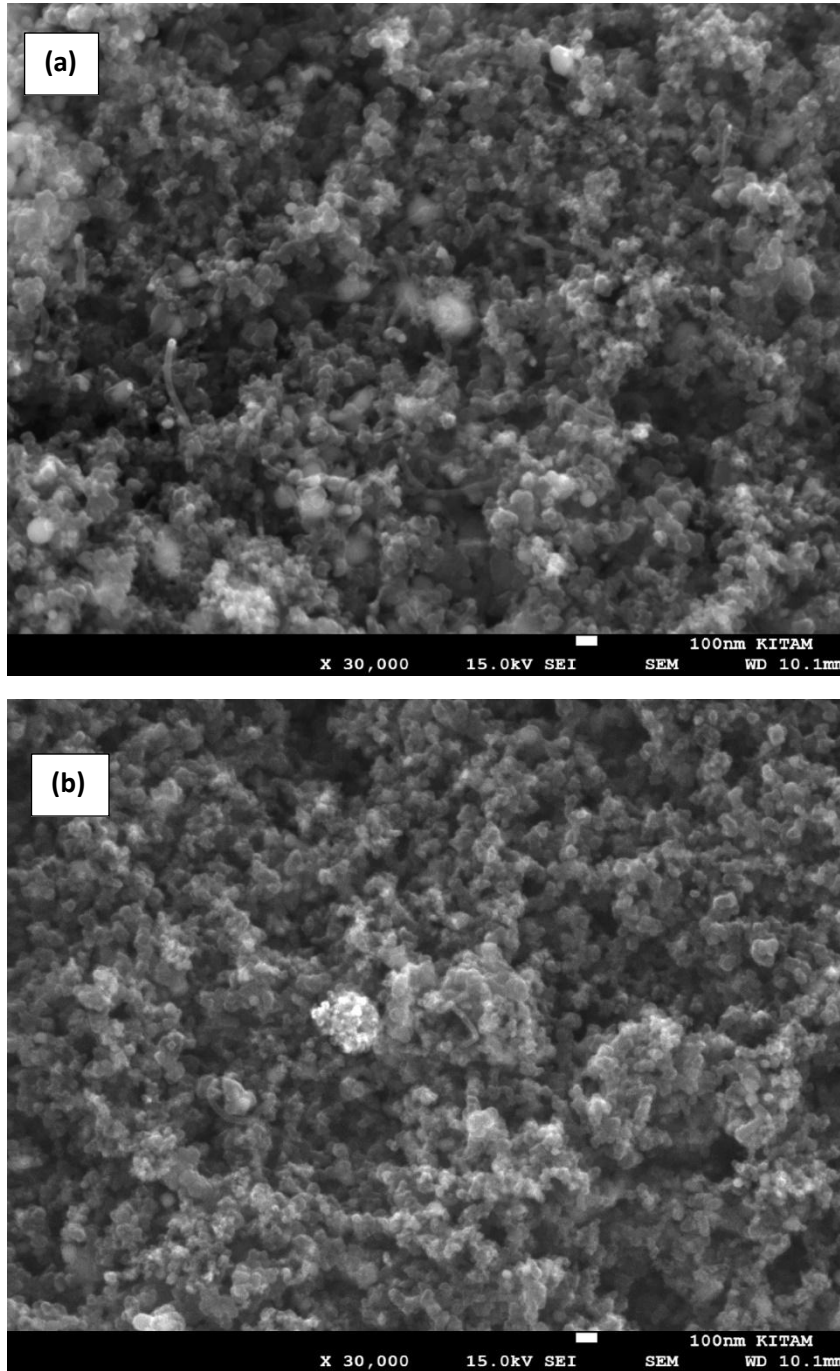




Şekil 4.24. SEM görüntüleri a) Reaksiyon sonrası 50Ni-6Fe@MC1 b) Reaksiyon sonrası 50Ni-15Fe@MC1 (Kırmızı daire:Karbon nanofiberler, Yeşil çizikli daire: Enkapsüle karbon)

%10 nikel yüklü katalizörler arasında, reaksiyon sonrası formda bulunan 10Ni-6Fe@MC1 ve 10Ni-10Fe@MC1 katalizörleri, Şekil 4.25a ve 4.25b'de sunulan nano karbon yapılar

gözenmiştir. Özellikle 10Ni-6Fe@MC1 katalizöründe bu yapıların miktarları daha fazladır. Bu katalizörün yüksek aktivite ve stabilite vermiş olması, nano karbon yapılarının miktarını etkilediği düşünülebilir. 10Ni-10Fe@MC1’de ise aynı şekilde nano karbon yapılar belirlenmiştir ama miktar açısından düşük seviyededir. 10Ni-6Fe@MC1’e göre daha düşük aktivite vermiş olsa bile kararlılık açısından iyi bir davranış sergilemiş olması nano karbon yapılarının oluşumuna neden olduğu düşünülmektedir.

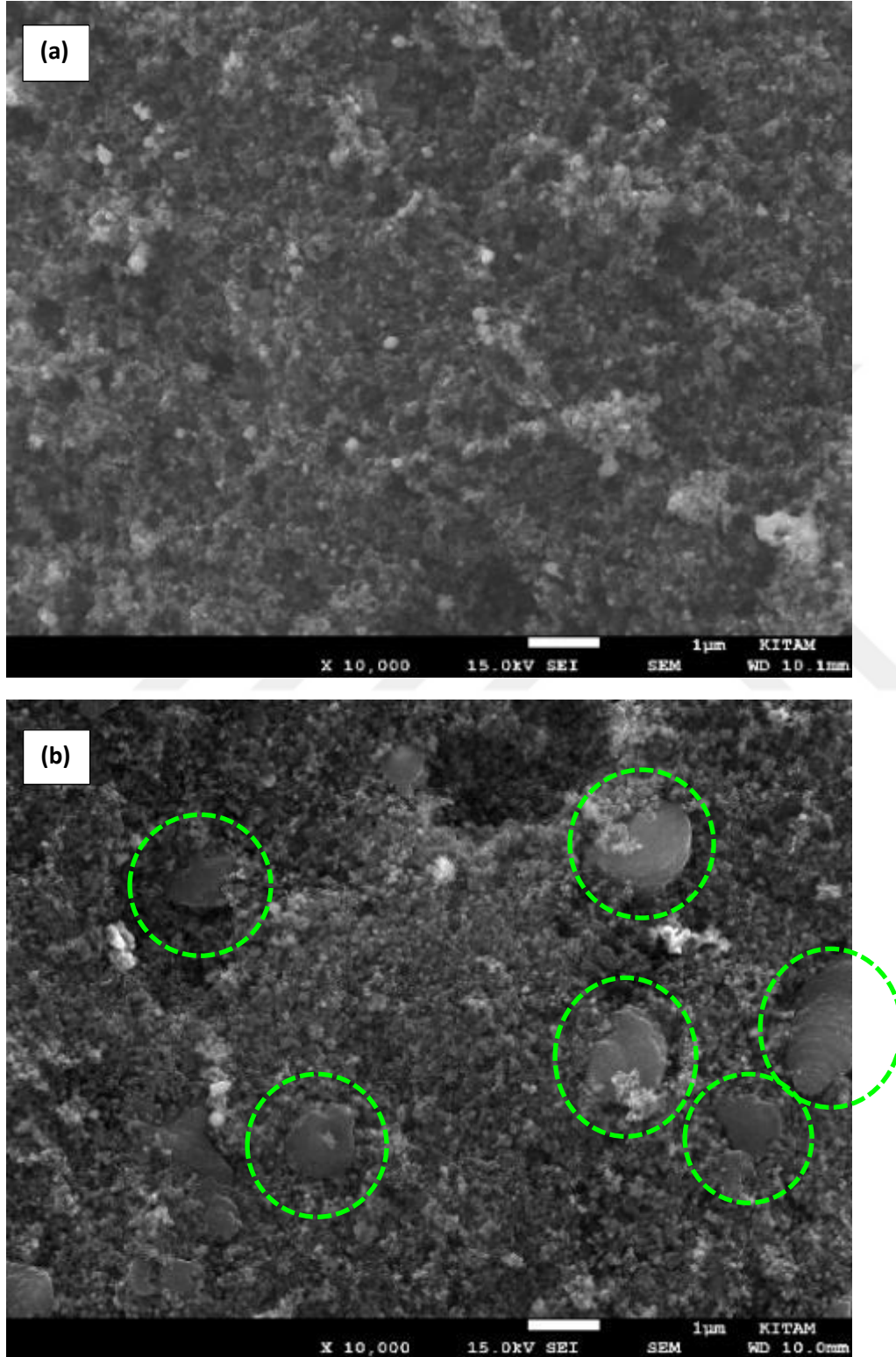


Şekil 4.25. Reaksiyon sonrası SEM görüntüleri a)10Ni-6Fe@MC1, b)10Ni-10Fe@MC1

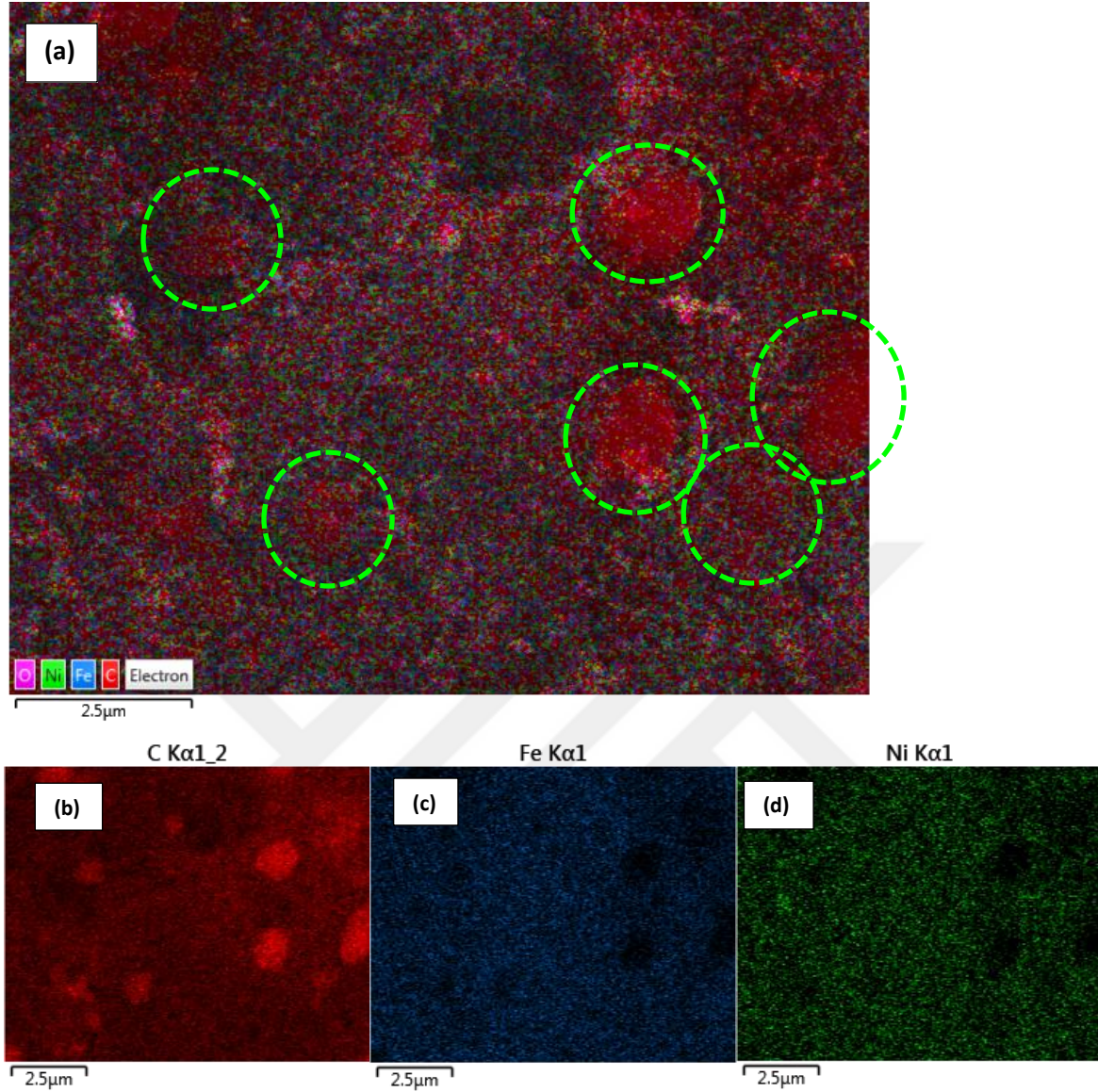
Şekil 4.26b'deki SEM görüntülerinde karbon enkapsülasyonu net bir şekilde görülmektedir. Şekil 4.27'de ise EDX görüntülerine bakıldığında karbon yapısının olduğu ait olduğu desteklenmiştir. Reaksiyon sonrası formdaki 10Ni-15Fe@MC1'nin çok noktalı BET yüzey alanının 76,9 m²/g, BJH desorpsiyon yüzey alanının 111 m²/g, BJH desorpsiyon gözenek hacminin ise 0,516 cm³/g olduğu belirlenmiştir. Çizelge 4.2'de verilen değerlerde 10Ni-15Fe@MC1 katalizörüne bakıldığında, çok noktalı yüzey alanının, BJH desorpsiyon yüzey alanının ve BJH desorpsiyon gözenek hacminin azaldığı görülmüştür. Bu durum, reaksiyon sırasında oluşan karbonun gözenek açıklıklarını kapatmış olabileceğini düşündürmektedir. Enkapsüle şeklinde karbon oluşumunun nedeni, reaksiyon sırasında yüksek sıcaklıklar, yüzeyde metanın ayrışma hızı ile katalizör partikülleri ve metal desteği boyunca difüzyon ve grafitleşme hızları arasındaki farktan kaynaklanmaktadır. Yüzeydeki karbon oluşumunu artması, aktif bölgeleri kapsüller ve nikel partiküllerine ısı iletimini engellemesine neden olmaktadır. Sonuç olarak, partiküller boyunca karbonun difüzyon hızı azalır ve bu da kapsüllü karbon oluşumunu sağlar [7]. Metan ayrışma reaksiyonunu üç aşamada inceleyebiliriz: indüksiyon, sabit büyüme ve deaktivasyon. Metan dönüşümü indüksiyon aşamasında artmaktadır. Sabit büyüme aşamasında dönüşüm sabit kalır veya yavaşça azalır; son olarak, deaktivasyon aşamasında hızla sıfıra düşer. Bu durumda, demir ilavesinin katalizör ömrünü büyük ölçüde etkilediği görülmüştür [47]. Bunun nedeni, karbon atomlarının üretim bölgesinden kristalleşme bölgelerine yayılması ve metal parçacıklarının büyük bir kısmını kaplamasıdır.

Karbon atomlarının difüzyonu karbür döngü mekanizmasına göre açıklanmaktadır ve bu difüzyon, konsantrasyon gradyanından kaynaklanmaktadır. Bu gradyanın oldukça büyük olması gaz fazı ile temas halinde olan metal parçacığının ön yüzeyindeki aşırı doygunluk sistemi dengesiz hale getirmesine neden olmaktadır. Bu durum, metal parçacığının aktif ön yüzeyinde bir grafit filmi oluşmasına neden olur ve katalizörün deaktivasyonuna yol açar. Metal parçacığının ön yüzeyinde metan ayrışma hızını azaltarak ve karbon atomlarının metal parçacığının ön yüzeyinden uzaklaştırılmasını hızlandırarak katalitik olarak aktif parçacıdaki karbon konsantrasyonlarının gradyanını düşürmek için demir ilavesi ile gerçekleştirilmektedir. Ayrıca, demir bazlı metallerde karbon atomlarının difüzyon katsayısı nikel metale kıyasla üç kat daha yüksektir. Dolayısıyla, demirin karbonu daha kolay aktarması, kapsüllü karbon oluşumunu önleyerek reaksiyon sırasında yüzeyin temiz kalmasını sağlar [48]. Yapmış olduğumuz çalışmada düşük nikel yüklemesi yapılmış

katalizörlerde demir etkisini aktivite ve karbon oluşumu açısından daha net gözlenebilmiştir. Nikel yüklemesi kütlece %50 seviyesinde olduğunda, demirin katkısı sınırlı kalmıştır.



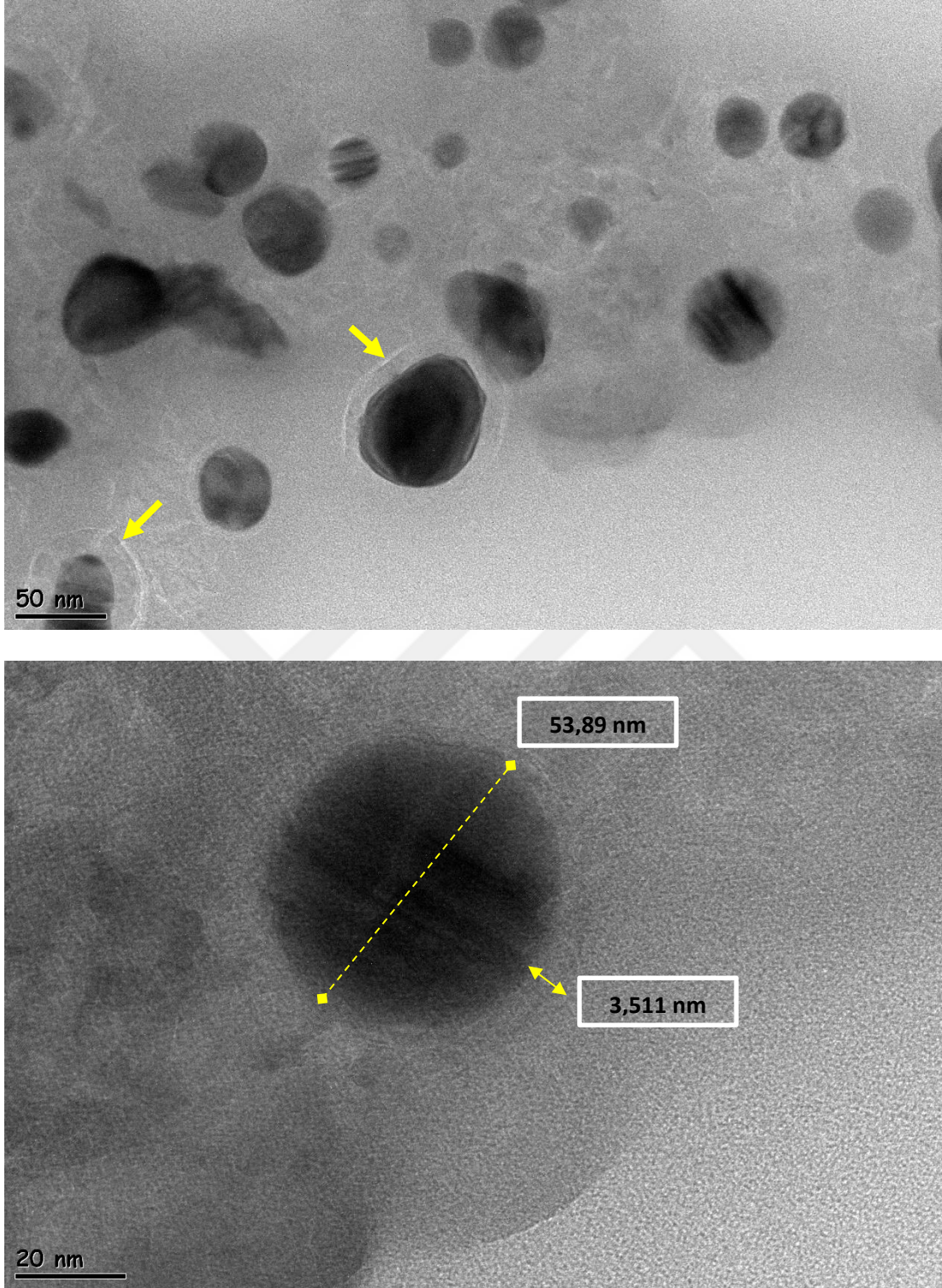
Şekil 4.26. 10Ni-15Fe@MC1 katalizörünün farklı büyütmelerde SEM görüntüleri (a) Reaksiyon öncesi, (b) Reaksiyon sonrası



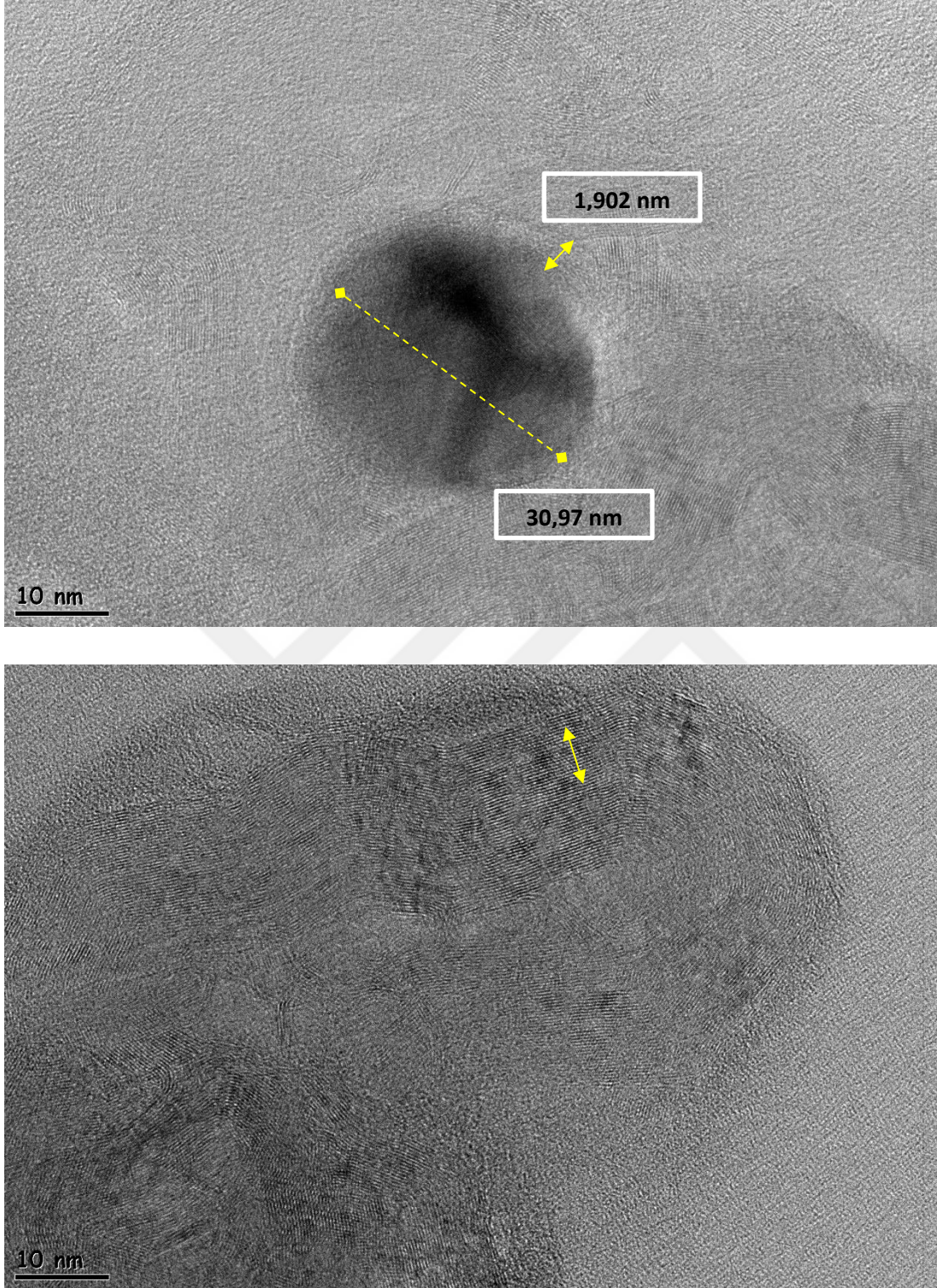
Şekil 4.27. Reaksiyon sonrası 10Ni-15Fe@MC1 katalizörünün EDX haritalama görüntüleri

TEM analizleri, katalizörlerdeki nanokarbon yapılarını ve kapsül şeklinde kaplama oluşumunu gözleyebilmek için 50Ni-6Fe@MC1 ve 10Ni-6Fe@MC1 katalizörleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu numuneler, reaksiyonlarda karbon nanoliflerin olduğu numunelerdir. Şekil 4.28 ve Şekil 4.29, sırasıyla reaksiyon sonrası 50Ni-6Fe@MC1 ve 10Ni-6Fe@MC1 katalizörlerinin HRTEM görüntülerini göstermektedir. İncelenen tüm nanoparçacıkların yuvarlak şekillere sahip olduğu, 50Ni-6Fe@MC1 numunesinde parçacık çaplarının 20-55 nm olduğu ve karbon içeren kabuk oluşumu gözlenmiştir. Şekil 4.28’de de gözüktüğü üzere 50Ni-6Fe@MC1 katalizöründe yaklaşık 54 nm büyüklüğündeki bir nikel parçacığının etrafında 3,5 nm kalınlığında bir kabuk oluştuğu görülmüştür. Reaksiyon sonrası 50Ni-6Fe@MC1 numunesinde bulunan karbonun katmanlar arası mesafesi 0,340 nm

olarak ölçülmüştür. 10Ni-6Fe@MC1 numunesinde ise 30-50 nm aralığında olduğu ve her bir parçacığın metal çekirdeğinin dış kısmında homojen bir karbon kabuğu ile sarıldığı gözlemlenmiştir. Ni-Fe alaşımı türlerinde ise kristal üzerinde 3-4 grafit katmanından oluşan daha ince bir kabuk gözlemlenmiş ve bu kabuğun kalınlığı 1,9 nm, kristalin boyutu ise 30 nm olarak belirlenmiştir. HRTEM görüntülerinde tanımlanan metalik türlerin çevresindeki kristal yapılar destek malzemesinin kendisinden kaynaklanmaktadır. Reaksiyon sonrası 10Ni-6Fe@MC numunesinde karbon katmanları arasındaki mesafe 0,345 nm olarak belirlenmiştir. Grafit için bilinen d-mesafesi 0,336 nm olup, sentezlenen katalizörlerde daha geniş katmanlar arası mesafenin düzensiz istiflenmeden kaynaklanabileceği belirtilmiştir [49]. Ayrıca Şekil 4.29'da görülen yaklaşık 5 nm kalınlığındaki nano karbon yapısının zayıf kristal ve kusurlu yapıya sahip olan çok duvarlı karbon nanotüp olabileceği de düşünülmektedir [50]. 10Ni-6Fe@MC1 ve 50Ni-6Fe@MC1 katalizörlerinin hem SEM hem de HRTEM görüntüleri dikkate alındığında, kabuk kalınlıklarının katalizör türüne göre değiştiğini, demir yüklemesinin bu seviyede tutulması durumunda hem karbon nanolif hem de kapsüllü karbon oluşumunun meydana gelebileceği, ancak demir yüklemesinin daha da artırılmasının kapsüllenme oluşumunu teşvik ettiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.28. 50Ni-6Fe@MC1 katalizörünün reaksiyon sonrası HRTEM görüntüleri



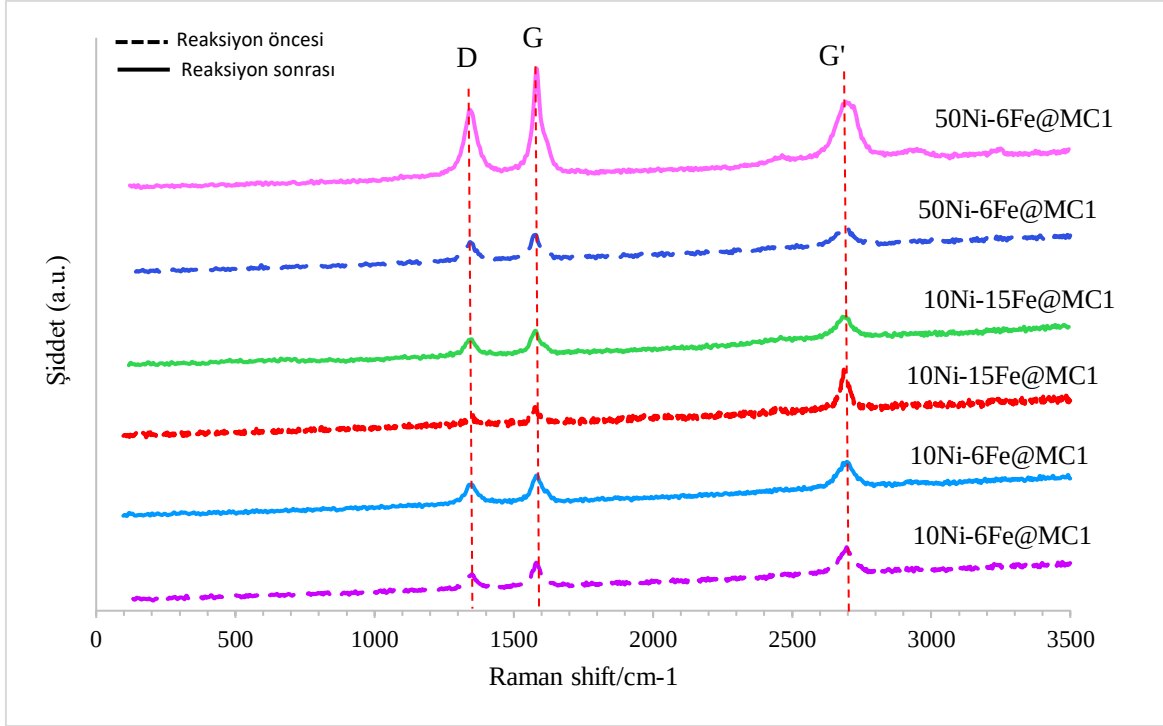
Şekil 4.29. 10Ni-6Fe@MC katalizörünün reaksiyon sonrası HRTEM görüntüleri

Reaksiyon sonrasında oluşan karbon yapılarının tespitinin yapılması için RAMAN analizleri yapılmıştır. Raman spektrumunda, $1580-1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında bulunan “G” bandı, genellikle karbonların sp^2 hibritleşmiş elektron yapısıyla ilişkilidir. Yapıda bozulmaların varlığını gösteren D bandı ise $1290-1350\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenmektedir. D bandının ikinci bir

yansıması olan G' (2D) bandı ise 2600-2700 cm^{-1} aralığında tespit edilmektedir. Radial Breathing Mode (RBM) bandı ise 200-300 cm^{-1} aralığında görülen ve yalnızca tek duvarlı karbon nanotüplerin (SWCNT'ler) yapısında bulunan bir banttır [49,51,52,53]. I_D/I_G oranı, karbon numunelerinin grafitleşme derecesini ve kristal kalitesini değerlendirmek için kullanılırken, $I_{G'}/I_G$ oranı karbon yapılarının saflık durumunu değerlendirmek için kullanılır [33]. D bandının yoğunluğunun G bandına yakın olması, nanolif yapısına işaret etmektedir. D bandının yoğunluğunun G bandından düşük olması, minimum yapısal bozulmalarla karakterize edilen grafitik karbonun varlığını göstermektedir [10]. RAMAN spektroskopisi analizi, 50Ni-6Fe@MC1, 10Ni-6Fe@MC1 ve 10Ni-15Fe@MC1 katalizörlerinin reaksiyon öncesi ve sonrası formlarının karbon yapısını incelemek amacıyla gerçekleştirildi ve sonuçlar Şekil 4.30'da verilmiştir. I_D/I_G ve $I_{G'}/I_G$ değerleri (Çizelge 4.3) birlikte değerlendirildiğinde, reaksiyon sonrası formda katalizörlerde karbon nanoliflerin saflığının düşük olduğu, SEM görüntüleriyle de desteklenmiştir. 10Ni-6Fe@MC1 ve 10Ni-15Fe@MC1 katalizörlerinin I_D/I_G oranının 50Ni-6Fe@MC1'ye kıyasla biraz daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum, kütlece %10 yüklemeye sahip numunelerin grafitizasyon derecesinin kütlece %50 yüklemeye sahip numuneden biraz daha düşük olduğunu göstermektedir. Bu da 50Ni-6Fe@MC1'deki grafit kristal boyutunun, 10Ni-6Fe@MC1'dekinden daha büyük olduğunu ifade etmektedir.

Çizelge 4.3. MC1 destekli katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası I_D/I_G ve $I_{G'}/I_G$ değerleri

	Katalizörler	I_D/I_G	$I_{G'}/I_G$
Reaksiyon öncesi	50Ni-6Fe@MC1	0,93	1,08
	10Ni-6Fe@MC1	0,89	1,15
	10Ni-15Fe@MC1	0,93	1,41
Reaksiyon sonrası	50Ni-6Fe@MC1	0,78	0,81
	10Ni-6Fe@MC1	0,91	1,12
	10Ni-15Fe@MC1	0,9	1,16



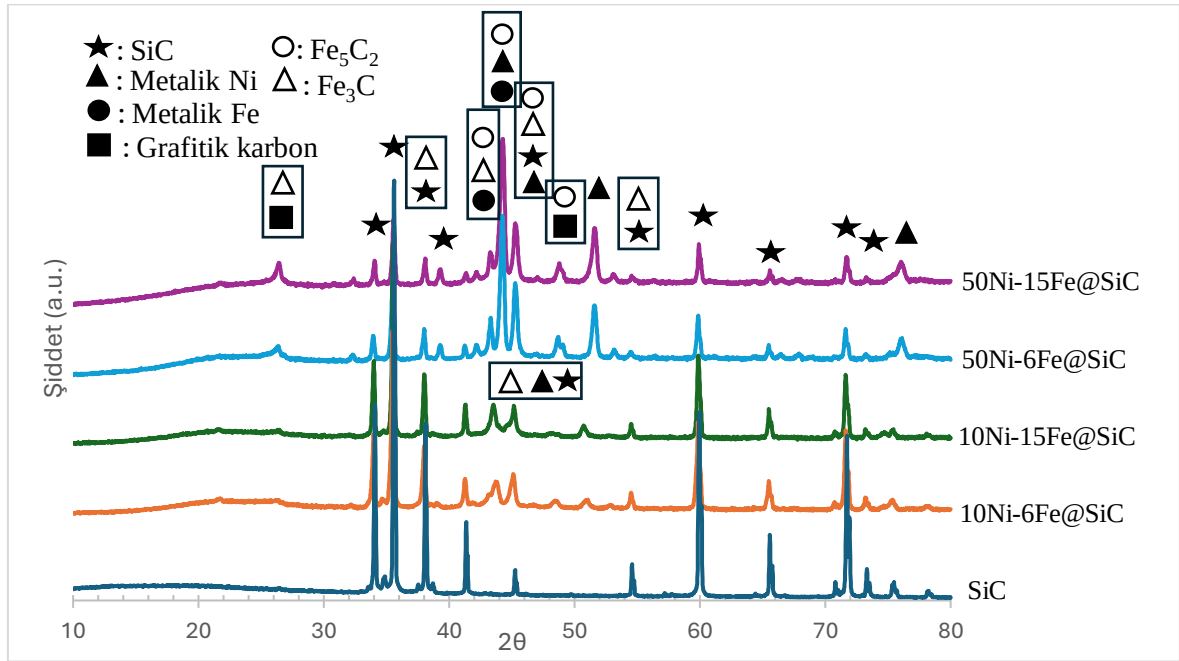
Şekil 4.30. Dört farklı katalizörün reaksiyon öncesi ve sonrası RAMAN analizinin sonuçları

4.3.2. SiC destekli Ni-Fe içerikli katalizörlere ait sonuçlar

SiC destekli katalizörlerde XRD analizleri 500°C'deki aktivite çalışmaları sonrasında kullanılan katalizörler için yapılmıştır. SEM-EDX analizleri ise katalizörlerin en karalı olduğu sıcaklık 600°C olduğu için bu sıcaklıkta kullanılmış olan katalizörlerden analizler gerçekleştirilmiştir.

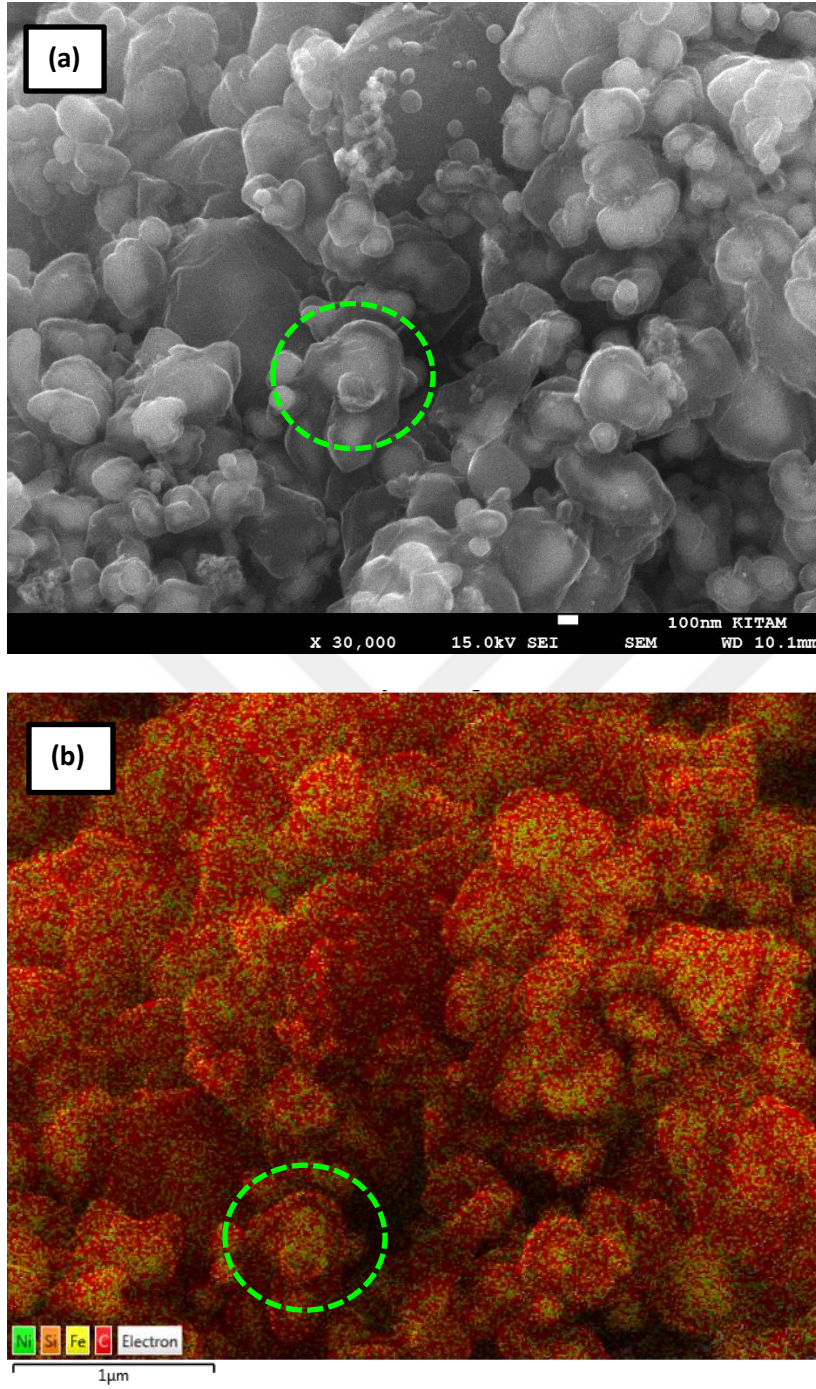
Reaksiyon sonrası SiC destekli 10Ni-6Fe, 10Ni-15Fe, 50Ni-6Fe ve 50Ni-15Fe katalizörlerin XRD grafikleri Şekil 4.31'de sunulmuştur. 2θ değeri $44,3^\circ$, $51,7^\circ$ ve $76,1^\circ$ 'de gözlemlenen kırınım tepe noktaları, JCPDS No: 04-0850'ye göre metalik nikel fazına aittir ve 2θ değeri $25,9^\circ$ 'de gözlemlenen tepe noktası ise JCPDS No: 00-041-1487'ye göre grafitik karbon fazına aittir. 2θ açısı 37° ve 44° 'de olan pikler ICDD N-060696 kart numarasına göre metalik Fe olarak tespit edilmiştir. Katalizörlerin yapısında 2θ değeri 44° , 52° ve 76° olan pikler JCPDS:04-0850 kartına göre metalik nikel kristaline aittir. $26,6^\circ$, $38,1^\circ$, $43,82^\circ$, $45,9^\circ$ ve $54,5^\circ$ piklerin Fe_3C fazına ait olduğu görülmüştür [31,53-55]. Fe_2C_5 fazına ait piklerin 43° - 45° bölgelerinde yoğun olduğu tespit edilmiştir [35]. Geri kalan diğer pikler SiC fazına aittir. Kristal boyutları Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. SiC kristal boyutlarının reaksiyon sonrasında 10Ni-6Fe@SiC ve 10Ni-15Fe@SiC katalizörlerin azaldığı görülmüş

ve sırasıyla 36,17 nm ve 49,66 nm olarak ölçülmüştür. Aynı durum %50 nikel yüklü katalizörlerde de görülmüştür. 50Ni-6Fe katalizörünün SiC kristal boyutu 38,60 nm, 50Ni-15Fe@SiC katalizörünün ise 39,90 nm olarak hesaplanmıştır. Nikele ait kristal boyutlarında ise 10Ni-6Fe@SiC katalizörü hariç tam tersi bir durum söz konusu olmuştur. 10Ni-15Fe@SiC, 50Ni-6Fe@SiC ve 50Ni-15Fe@SiC katalizörlerinin nikel kristal boyutları sırasıyla 34,25 nm, 25,66 nm ve 22,86 nm olarak belirlenmiştir. 10Ni-6Fe@SiC katalizöründe ise 11,95 nm olarak hesaplanmış olup kristal boyutunda azalma görülmüştür.

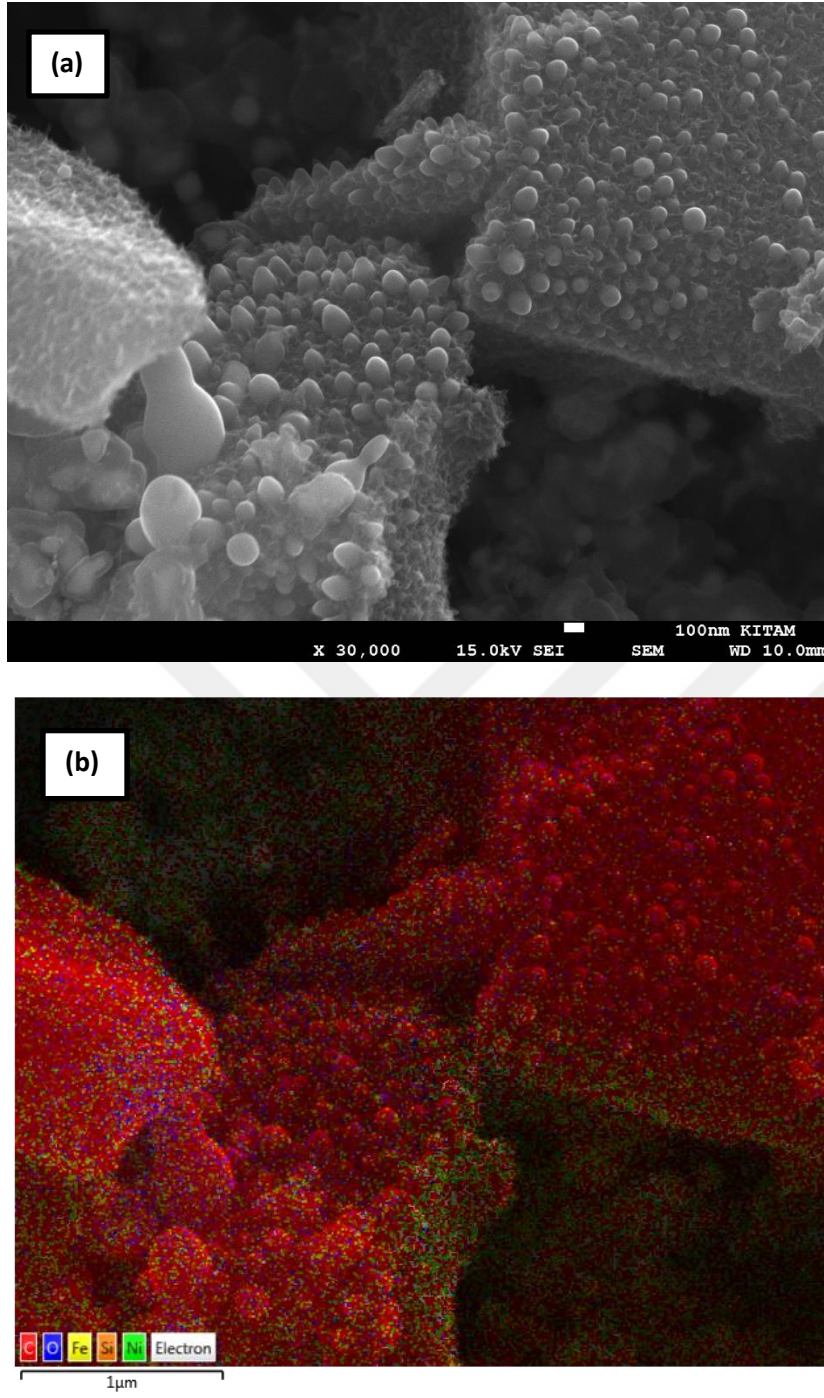


Şekil 4.31. SiC destekli reaksiyon sonrası iki metalli katalizörlerin XRD grafikleri

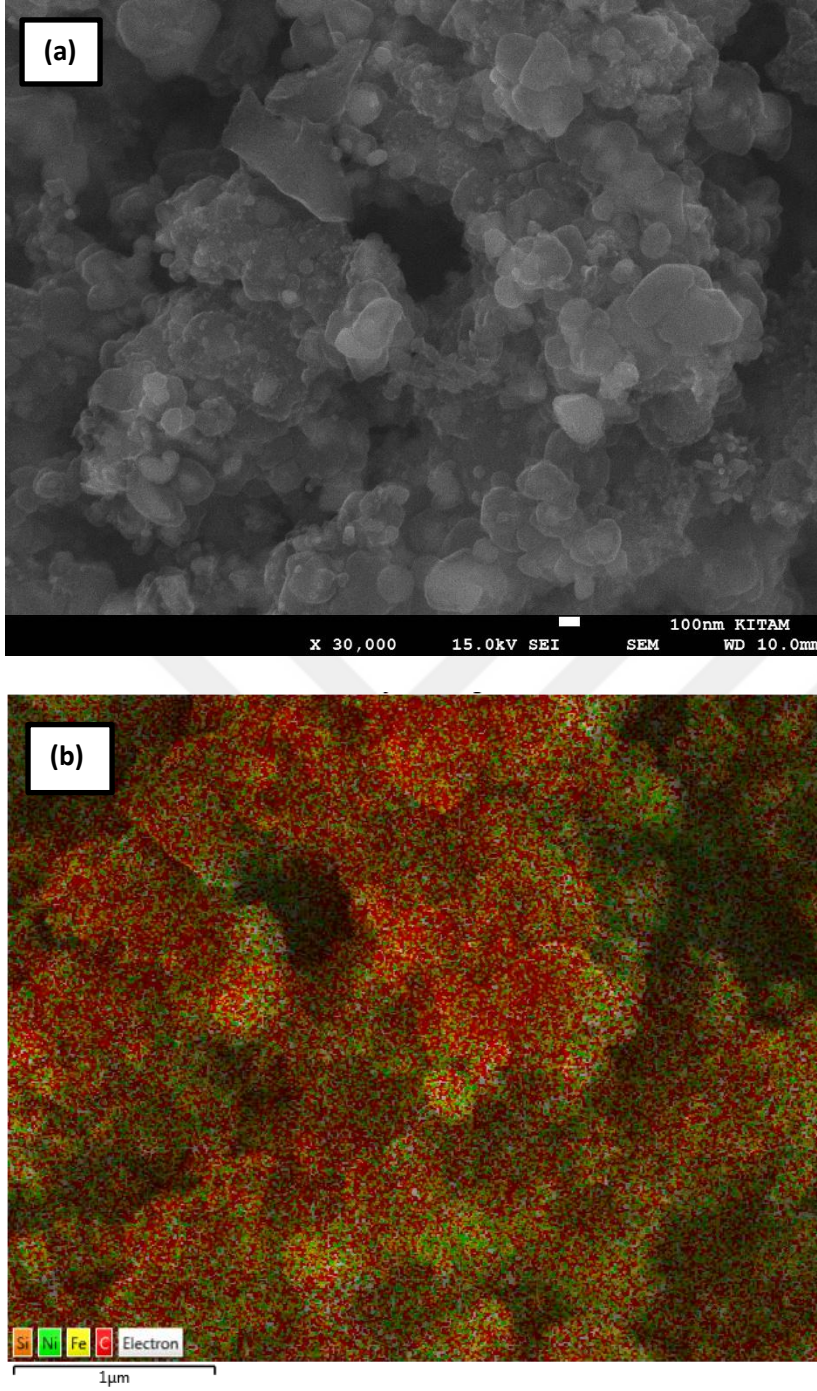
10Ni-15Fe@SiC, 50Ni-10Fe@SiC ve 50Ni-15Fe@SiC katalizörleri için SEM-EDX analizleri yapılmıştır. Reaksiyon sonrası oluşan karbon yapıları ve kapsül şeklinde karbon kaplama oluşumunu tespit edebilmek için yapılan analizde 10Ni-15Fe@SiC numunesinde (Şekil 4.32) Ni-Fe metallerinin dış yüzeyinde karbon formları ile kaplandığı herhangi bir karbon nanolif yapılarına rastlanmamıştır. 50Ni-10Fe@SiC katalizöründe (Şekil 4.33) ise karbonun damlacık formunda yapılar oluşturduğunu gözlemlenmiş olup oksit yapılarının varlığı da tespit edilmiştir. Şekil 4.34'te ise nikel metalinin homojen bir şekilde dağıldığını yer yer karbon yapılarının varlığı tespit edilmiştir. Nikel ve demir yüklemelerinin kütlece birbirine yakın olduğu durumlarda karbon kapsüllenme oluşumunun daha net görüldüğü düşünülmektedir.



Şekil 4.32. Reaksiyon sonrası 10Ni-15Fe@SiC a) SEM görüntüsü b) EDX görüntüsü (Yeşil çizikli daire: Enkapsüle karbon)



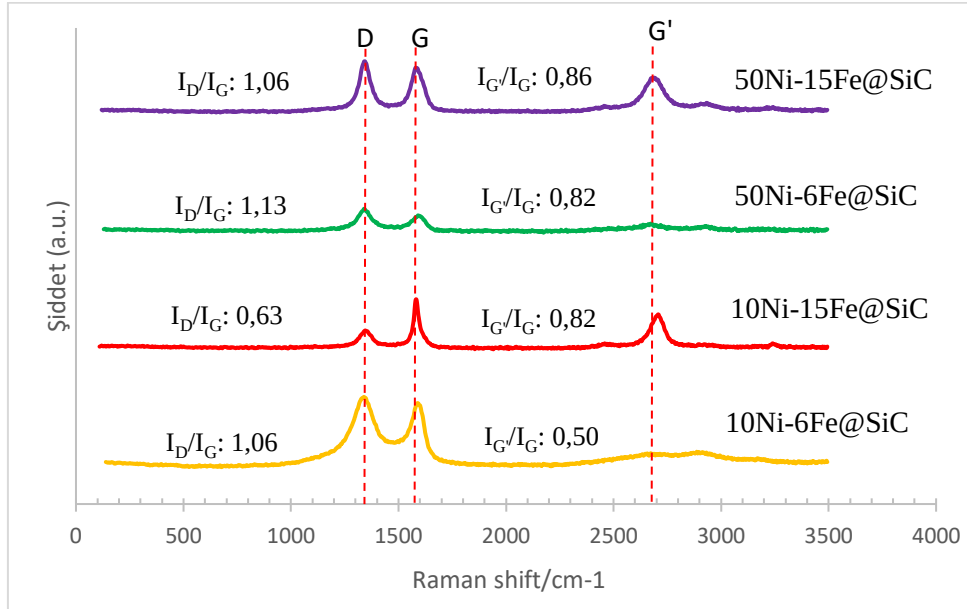
Şekil 4.33. Reaksiyon sonrası 50Ni-10Fe@SiC a) SEM görüntüsü b) EDX görüntüsü



Şekil 4.34. Reaksiyon sonrası 50Ni-15Fe@SiC a) SEM görüntüsü b) EDX görüntüsü

Raman analizleri 532 nm lazer ile gerçekleştirilmiş olup, Şekil 4.35'te görüldüğü gibi D ve G bantları bütün katalizörler için net bir şekilde gözükürken G' bantları sadece %15 demir yüklenmiş katalizörlerde görülmektedir. Ancak, üç numunede de RBM bandının bulunmaması, reaksiyon sırasında tek duvarlı karbon nanotüp oluşmadığını göstermektedir. Dört katalizör arasından 10Ni-15Fe katalizörünün I_D/I_G oranının birden düşük olarak gelmesi kristal kalitesinin iyi olduğunu göstermektedir. Ancak dört katalizörde de I_G/I_G oranlarının

birden düşük gelmesi karbon yapılarının yeterli saflıkta olmadığını düşündürmektedir. Ancak unutulmamalıdır ki katalizörlerin içeriğinde aktif karbon da bulunduğundan iyi bir kristal kalite yapısının varlığı veya G' bant oluşumlarının aktif karbondan kaynaklı da olabileceği mümkündür.



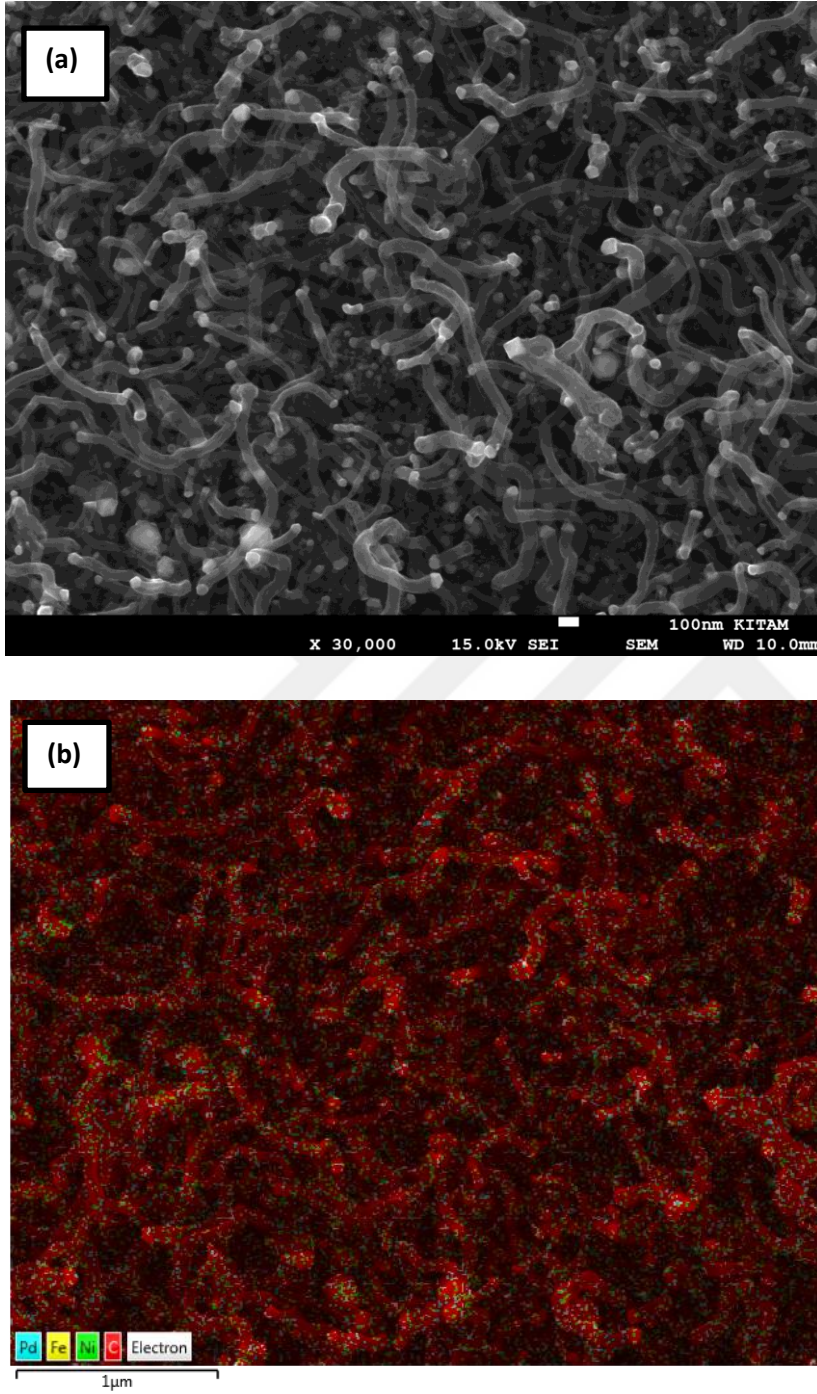
Şekil 4.35. Reaksiyon sonrası 10Ni-(M)Fe@SiC ve 50Ni-(M)Fe@SiC katalizörlerinin Raman analizi grafiği

MC1 ve SiC destekli katalizörlerin RAMAN analizlerin karşılaştırılması yapıldığında MC1 destekli katalizörlerin I_D/I_G ve $I_{G'}/I_G$ oranlarına bakılarak oluşan nano karbon yapılarının kristal kalite ve saflık açısından daha iyi sonuçlar verdiğini göstermektedir. SiC destekli katalizörlerde destek malzemesinin gözenek miktarının çok az seviyede olması ve mikrodalga enerjisi absorplamadaki performansının literatürde bahsedildiği üzere yüksek olması düşünülürken deneyler öncesinde saf SiC malzemesinin yeterli düzeyde absorplayamadığı ve bu yüzden aktif karbon ile karıştırılarak katalizörlerin hazırlanmasından kaynaklı olarak nano karbon yapılarının gözlenemediği düşünülmektedir.

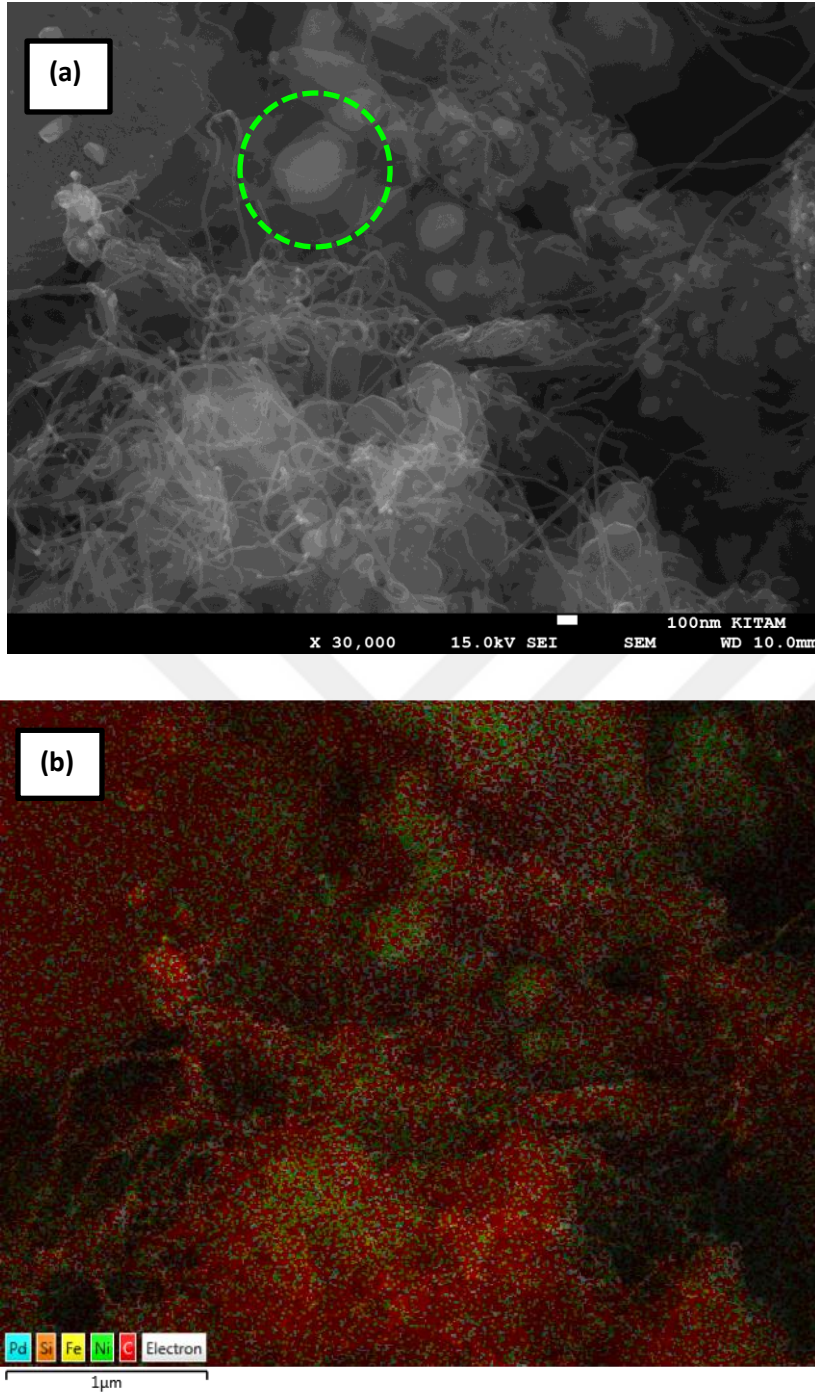
4.3.3. SiC ve MC2 destekli Ni-Fe-Pd içerikli katalizörlere ait sonuçlar

Şekil 4.36'ya bakıldığında 50Ni-6Fe@MC2 katalizörüne paladyum eklenmesi ile karbon nano yapıların oluşumunda artış gözlenmiştir. Karbon nanotüpe benzer yapıların oluştuğu ve bu boğumlu yapının uç kısımlarında nikel metaline rastlanıldığı görülmüştür. SiC destekli katalizörde ise (Şekil 4.37) boğumlu yapı yerine daha ipliksi ve uzun yapıların oluştuğu ve

miktar açısından yine artış olduğu görülmüştür. Ancak bu ipliksi yapılar haricinde yine kapsüllenmiş karbon yapılarında varlığı mevcuttur.



Şekil 4.36. Reaksiyon sonrası 50Ni-6Fe-1Pd@MC2 a) SEM görüntüsü b) EDX görüntüsü



Şekil 4.37. Reaksiyon sonrası 50Ni-6Fe-1Pd@SiC a) SEM görüntüsü b) EDX görüntüsü

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Fosil yakıtların kullanımındaki artış ve petrol rezervlerinin tükenmesi nedeniyle büyük bir enerji krizi ile artan çevresel etkiler hız kazanmıştır. CO₂ ve CH₄ gibi sera gazlarının küresel ısınmaya neden olması alternatif enerji kaynaklarına yönelimi arttırmıştır. Son zamanlarda ise hidrojen enerjisi alternatif yakıt olarak önem kazanmıştır. Ancak hidrojen üretiminde yoğun olarak metanın reformlanması gibi sera gazı üreten prosesler kullanılmaktadır. Bunun yerine katalitik metan ayrışması prosesin zararlı herhangi bir yan ürün oluşumu görülmemektedir. Ayrıca bu proseslerde ısıtma kaynağı olarak geleneksel ısıtma yöntemleri tercih edildiği için enerji tüketimi de yüksek seviyededir. Bu yüzden yüksek lisans tez çalışması kapsamında hidrojen üretimini metanın katalitik ayrışma prosesini kullanarak zararlı yan ürün oluşmadan, katma değeri yüksek katı karbon oluşumunu sağlamak ve reaksiyon sırasında ısı ihtiyacını mikrodalga reaktör kullanarak minimum seviyede enerji tüketimine ulaşmak amaçlanmıştır. Bu hedef doğrultusunda silisyum karbür (SiC) ve mezogözenekli karbon (MC1, MC2) destekli Ni-Fe katalizörler sentezlenmiştir. Nikel yükleme yüzdeleri 10 ve 50, demir yükleme yüzdeleri ise 6,10 ve 15 olarak seçilmiştir. Ayrıca katalizör yapısına düzenleyici etkisini de görmek adına üç bileşenli Ni-Fe-Pd içeren katalizörlerin de aktivite çalışmaları yürütülmüştür. Katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası olmak üzere yapısal ve fiziksel özelliklerini belirlemek için karakterizasyon işlemleri (XRD, ICP-OES, BET, XPS, SEM-EDX, RAMAN, HRTEM) yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- MC1 destekli katalizörlerde ise 500°C’de aktivite çalışmaları gerçekleştirilmiştir. En yüksek metan dönüşümü %96 ile 10Ni-6Fe@MC1 katalizöründe tespit edilmiştir. Ayrıca %10 ve %50 nikel yüklü katalizörlerinin yaklaşık bir saat boyunca stabiliteleri sağlandığı görülmüştür. XRD analizinde Ni-Fe alaşım piklerine rastlanması ile nikel-demir alaşımlarının karbon difüzyon hızını artırması ve böylece metal yüzeyinde karbon birikimini azaltması düşünülmektedir. Bu durum, katalizörün ömrünü uzatmayı ve karbon verimini artırmayı sağlamıştır.
- MC2 destekli katalizörlerin MC1 katalizörlerden farklı olarak daha yüksek yüzey sahip olmasından kaynaklı 500°C, 600°C ve 700°C’lerde aktivite çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 50Ni-6Fe@MC2 ve 50Ni-15Fe@MC2 katalizörler en yüksek metan dönüşümleri ve kararlı davranış sergilemişlerdir. İki katalizöründe yakın kararlılık süreleri göstermeleri %6 demir yüklenmesinin yeterli olduğu görülmüştür.

- SiC destek üzerine Ni-Fe yüklemesi ile elde edilen katalizörlerin yapısında metalik Ni ve Fe kristalleri belirlenirken, MC1 destek kullanılarak hazırlanan katalizörlerde Ni kristalleri olmasına karşın metalik Fe kristallerine rastlanılamamıştır. Düşük Nikel yüklü katalizörlerde Ni-Fe alaşımlarına ait piklere rastlanılmıştır.
- SiC destekli katalizörlerde saf SiC yapısının düşük gözenekliliğe sahip olduğu için Ni-Fe yapılarının destek üzerine yerleştiği, MC1 destekli katalizörlerde ise mezogözenekli yapıların özellikle demir kristallerinin yapı içine dağılmasına neden olduğu tespit edilmiştir.
- SiC destekli katalizörlerde 500°C, 600°C ve 700°C’lerde gerçekleştirilen aktivite çalışmalarında 600°C’de %50 nikel yüklü katalizörlerde en stabil veriler elde edilmiştir. Kütlece %6 demir yüklü gerek düşük gerekse yüksek nikel yüklü katalizörler, yani 10Ni-6Fe@SiC ve 50Ni-6Fe@SiC, 600°C’de %40-70 arasından başlangıç metan dönüşümlerini vermiştir. Sıcaklığın 700°C’ye yükseltilmesi 10Ni-6Fe@SiC ve 10Ni-15Fe@SiC katalizörlerde başlangıç dönüşümlerin yaklaşık %80 civarına yükselirken 50Ni-10Fe@SiC ve 50Ni-15Fe@SiC için bu oran %85-95 oranlarına çıkmıştır. Ancak kararlılık açısından bakıldığında 35. dakika sonunda katalizörlerin deaktive olduğu söylenebilir.
- Destekleri farklı iki tipteki katalizörlere bakıldığında MC1 destekli katalizörler için 500°C, SiC destekli katalizörler için 600°C sıcaklıklar baz alınarak düşük demir yüklemeli katalizörlerin daha iyi metan dönüşümü ve stabilite verdiği tespit edilmiştir.
- SiC destekli katalizörlerde 600°C’de, MC1 destekli katalizörler için 500°C’de, MC2 destekli katalizörler için 600°C’de, mikrodalga gücü ve maksimum sıcaklıklarının arasındaki bağlantıya bakılmıştır. Sabitlenmiş güç değerleri %10 nikel yüklü SiC destekli katalizörlerde %50 nikel yüklü olanlara göre daha yüksek olmuştur. MC1 destekli katalizörlerde ise tam tersi bir davranış gözlemlenmiştir. SiC destekli katalizörlerin aktif karbon katkısı ile birlikte kullanılması gerekliliği de dikkate alınarak, nikel metalinin de mikrodalga absorplanmasına katkılarına işaret etmiştir.
- MC1 destekli katalizörde ise maksimum sıcaklık ile mikrodalga gücü arasında en yüksek demir içeren katalizörlerin hedef sıcaklığa ulaşmak için yalnızca 10-20 watt’lık mikrodalga gücünün yeterli olduğu görülmüştür. Bu sonuç, enerji verimliliği bakımından mikrodalga reaktör sisteminde kullanılacak katalizörlerin tasarımının önemini vurgulamıştır.

- SiC destekli katalizörlerde maksimum sıcaklık ile mikrodalga gücü arasında paralel davranış sergilemiştir. Düşük enerji ile 600°C'ye ulaşılmıştır. Ayrıca literatürde SiC destekli nikel-demir yüklemesi yapılmış katalizör rastlanılmamış olup hem metanın katalitik ayrışması prosesi kullanılan hem de ısıtma kaynağı olarak mikrodalga enerjisinin kullanıldığı bir çalışma bulunamamıştır. Böylelikle literatüre katkı da sağlanmıştır.
- Reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmalarında XRD, SEM-EDX, RAMAN, HRTEM analizleri yapılmıştır. MC1 destekli katalizörlerde reaksiyon sonrası XRD analizinde reaksiyon öncesi analizine göre farklı bir yapı tespit edilmemiştir. 50Ni-6Fe@MC1 ve 50Ni-15Fe@MC1 katalizörlerde karbon yapılarına rastlanılmıştır. 10Ni-15Fe@MC1 katalizöründe ise kapsüle karbon yapıları gözlemlenmiştir. HRTEM görüntüleri dikkate alındığında, demir yüklemesinin düşük seviyede olması durumunda hem karbon nanolif hem de kapsüllü karbon oluşumunun meydana gelebileceği, ancak demir yüklemesinin daha da artırılmasının kapsüllenme oluşumunu teşvik ettiği görülmüştür. Reaksiyon sonrası formda katalizörlerde karbon nanoliflerin saflığının düşük olduğu RAMAN analizi yapılarak tespit edilmiştir.
- SiC destekli katalizörlerde ise reaksiyon sonrası XRD analizinde FeC_3 ve Fe_2C_5 yapısı belirlenmiştir. Reaksiyon sonrası 10Ni-15Fe@SiC, 50Ni-10Fe@SiC VE 50Ni-15Fe@SiC katalizörlerinin SEM-EDX görüntülerine bakıldığında 10Ni-15Fe@SiC numunesinde yüklenmiş metalin çevresinde karbon yapıları ile kaplandığı tespit edilmiştir. Üç katalizörde de nanolif yapılarına rastlanmamıştır. RAMAN analizi yapılarak 10Ni-15Fe@SiC katalizörünün kristal kalitesinin iyi olduğunu, ancak dört katalizörde de karbon yapılarının yeterli saflıkta olmadığı görülmüştür.
- 10Ni-6Fe@MC2, 50Ni-6Fe@MC2 ve 50Ni-6Fe@SiC katalizörlerine Pd eklemesi yapılarak etkisine bakılmıştır.
- 10Ni-6Fe-1Pd@MC2 katalizöründe 600°C'de %80,2 ile en yüksek metan dönüşümü vermiş. 10Ni-6Fe@MC2 ise bu oran %75,5'tur. Pd eklenmesi %5 kadar başlangıç metan dönüşümünü arttırdığı görülmüştür. Ancak kararlılık performansı açısından bir etkisi tespit edilmemiştir.
- 50Ni-6Fe-1Pd@MC2 için 700°C'de %95,7 ile en yüksek metan dönüşümü gözlenmiştir. 50Ni-6Fe@MC2 katalizörüne bakıldığında bu oran %33,71 olarak kaydedilmiş olup paladyumun büyük oranda başlangıç metan dönüşümünü olumlu yönde etkili görülmektedir. Stabilitate açısından büyük oranda bir etki gözlenmemiştir. 600°C'de ise %60,5 başlangıç metan dönüşümü ile 4 saat boyunca %10'un üzerinde metan dönüşümü

sağladığı için 600°C bu katalizör için kararlı olduğu sıcaklık olmuştur. Fakat 50Ni-6Fe@MC2 katalizörü 600°C’de %85,6 ile başlangıç metan dönüşümü kaydedilmiştir ve yaklaşık 2 saat boyunca %10’un üzerinde aktivite göstermiştir. Sonuç olarak paladyum eklenmesi 50Ni-6Fe@MC2 katalizörü için belirgin etkiler yaratmamıştır.

- 50Ni-6Fe-1Pd@SiC 700°C’de %66,4 ile en yüksek metan dönüşümü gözlenmiştir. 50Ni-6Fe@SiC katalizörüne bakıldığında bu oran %10,5 olarak kaydedilmiş olup paladyumun %50 kadar başlangıç metan dönüşümünü arttırdığı görülmüştür. Kararlılık açısından herhangi bir etki saptanmamıştır. 600°C’de ise %39,5 başlangıç metan dönüşümü ile 167 dakika boyunca %10’un üzerinde metan dönüşümü göstermiştir. 50Ni-6Fe@SiC katalizöründe ise 600°C’de %65,1 ile başlangıç metan dönüşümü vermesi Pd etkisinin dönüşüme etkisi olmadığını göstermektedir. Ancak 35. dakikada metan dönüşümün %10’un altına düşmesi ve yaklaşık bir saat boyunca bu seviyede ilerlemesi paladyumun daha çok stabilite üzerinde olumlu etkisini göstermektedir.
- Aynı zamanda Pd eklenmesinin MC2 destekli katalizörlerde boğumlu ve kısa yapıları oluştururken SiC destekli katalizörde ise iplikse ve uzun yapılarının oluşumunu sağladığı ve miktar açısından ise olumlu yönde etkilediği görülmüştür.

KAYNAKLAR

1. Zhang, Y., Song, Z., Yan, Y., Zhao, X., Sun, J., Mao, Y., and Wang, W. (2018). Performance of Fe/SiC catalysts for cracking of toluene under microwave irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(15), 7227-7236.
2. Dincer, I., and Acar, C. (2015). Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(34), 11094-11111.
3. Keipi, T., Tolvanen, K. E., Tolvanen, H., and Kontinen, J. (2016). Thermo-catalytic decomposition of methane: The effect of reaction parameters on process design and the utilization possibilities of the produced carbon. *Energy Conversion and Management*, 126, 923-934.
4. Pudukudy, M., Yaakob, Z., and Akmal, Z. S. (2015). Direct decomposition of methane over Pd promoted Ni/SBA-15 catalysts. *Applied Surface Science*, 353, 127-136.
5. Abbas, H. F., and Daud, W. W. (2010). Hydrogen production by methane decomposition: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(3), 1160-1190.
6. Karaismailoğlu, M., Figen, H. E., and Baykara, S. Z. (2020). Methane decomposition over Fe-based catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 34773-34782.
7. Hamdan, M., Halawy, L., Aramouni, N. A. K., Ahmad, M. N., and Zeaiter, J. (2022). Analytical review of the catalytic cracking of methane. *Fuel*, 324, 124455.
8. Al Alwan, B. A., Shah, M., Danish, M., Al Mesfer, M. K., Khan, M. I., and Natarajan, V. (2022). Enhanced methane decomposition over transition metal-based tri-metallic catalysts for the production of CO_x free hydrogen. *Journal of the Indian Chemical Society*, 99(4), 100393.
9. Pudukudy, M., and Yaakob, Z. (2015). Methane decomposition over Ni, Co and Fe based monometallic catalysts supported on sol gel derived SiO₂ microflakes. *Chemical Engineering Journal*, 262, 1009-1021.
10. Pudukudy, M., Yaakob, Z., and Takriff, M.S. (2016). Methane decomposition into CO_x free hydrogen and multiwalled carbon nanotubes over ceria, zirconia and lanthana supported nickel catalysts prepared via a facile solid state citrate fusion method. *Energy Conversion and Management*, 126, 302-315.
11. Bayat, N., Rezaei, M., and Meshkani, F. (2016). Hydrogen and carbon nanofibers synthesis by methane decomposition over Ni–Pd/Al₂O₃ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41:5494–5503.
12. Rastegarpanah, A., Meshkani, F., and Rezaei, M. (2017). Thermocatalytic decomposition of methane over mesoporous nanocrystalline promoted Ni/MgO·Al₂O₃ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (26), 16476-16488.

13. Donphai, W., Phichairatanaphong, O., Klysubun, W., and Chareonpanich, M. (2018). Hydrogen and carbon allotrope production through methane cracking over Ni/bimodal porous silica catalyst: Effect of nickel precursor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 21798-21809.
14. Rastegarpanah, A., Rezaei, M., Meshkani, F., Zhang, K., Zhao, X., Pei, W., Liu, Y., Deng, J., Arandiyani, H., and Dai, H. (2019). Mesoporous Ni/MeOx (Me = Al, Mg, Ti, and Si): Highly efficient catalysts in the decomposition of methane for hydrogen production. *Applied Surface Science*, 478, 581–593.
15. Ramasubramanian, V., Ramsurn, H., and Price, G.L. (2020). Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Fe based bi-metallic catalysts supported on CeO₂–ZrO₂. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 12026–12036.
16. Al Alwan, B. A., Shah, M., Danish, M., Al Mesfer, M. K., Khan, M. I., and Natarajan, V. (2022). Enhanced methane decomposition over transition metal-based tri-metallic catalysts for the production of CO_x free hydrogen. *Journal of the Indian Chemical Society*, 99(4), 100393.
17. Ibrahim, A. A., Fakeeha, A. H., Al-Fatesh, A. S., Abasaheed, A. E., and Khan, W. U. (2015). Methane decomposition over iron catalyst for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(24), 7593-7600.
18. Bai, Z., Chen, H., Li, B., and Li, W. (2007). Methane decomposition over Ni loaded activated carbon for hydrogen production and the formation of filamentous carbon. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(1), 32-37.
19. Pudukudy, M., Yaakob, Z., Kadier, A., Takriff, M. S., and Hassan, N. S. M. (2017). One-pot sol–gel synthesis of Ni/TiO₂ catalysts for methane decomposition into CO_x free hydrogen and multiwalled carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(26), 16495-16513.
20. Prasad, J. S., Dhand, V., Himabindu, V., and Anjaneyulu, Y. (2011). Production of hydrogen and carbon nanofibers through the decomposition of methane over activated carbon supported Ni catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(18), 11702-11711.
21. Bayat, N., Rezaei, M., and Meshkani, F. (2016). Methane decomposition over Ni–Fe/Al₂O₃ catalysts for production of CO_x-free hydrogen and carbon nanofiber. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(3), 1574-1584.
22. Tezel, E., Figen, H. E., and Baykara, S. Z. (2019). Hydrogen production by methane decomposition using bimetallic Ni–Fe catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(20), 9930-9940.
23. Wang, Y., Zhang, Y., Zhao, S., Zhu, J., Jin, L., and Hu, H. (2020). Preparation of bimetallic catalysts Ni-Co and Ni-Fe supported on activated carbon for methane decomposition. *Carbon Resources Conversion*, 3, 190-197.
24. Wang, W., Wang, H., Yang, Y., and Jiang, S. (2012). Ni–SiO₂ and Ni–Fe–SiO₂ catalysts for methane decomposition to prepare hydrogen and carbon filaments. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(11), 9058-9066.

25. Bayat, N., Rezaei, M., and Meshkani, F. (2017). Methane dissociation to CO_x-free hydrogen and carbon nanofiber over Ni-Cu/Al₂O₃ catalysts. *Fuel*, 195, 88-96.
26. Tan, Y., Wang, S., Li, L., Meng, B., Chen, J., Yang, Z., and Qin, X. (2019). Application of microwave heating for methane dry reforming catalyzed by activated carbon. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 145, 107662.
27. Seyfeli, R.C., and Varışlı, D. (2022). Performance of microwave reactor system in decomposition of ammonia using nickel based catalysts with different supports. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(34), 15175-15188.
28. Ellison, C., Lauterbach, J., and Smith, M. W. (2024). Activated carbon supported Ni, Fe, and bimetallic NiFe catalysts for CO_x-free H₂ production by microwave methane pyrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 55, 1062-1070.
29. Rastegarpanah, A., Rezaei, M., Meshkani, F., Zhang, K., Zhao, X., Pei, W., and Dai, H. (2019). Mesoporous Ni/MeO_x (Me= Al, Mg, Ti, and Si): Highly efficient catalysts in the decomposition of methane for hydrogen production. *Applied Surface Science*, 478, 581-593.
30. Tamang, S., and Aravindan, S. J. A. T. E. (2019). 3D numerical modelling of microwave heating of SiC susceptor. *Applied Thermal Engineering*, 162, 114250.
31. Zhang, F., Song, Z., Zhu, J., Liu, L., Sun, J., Zhao, X., and Wang, W. (2018). Process of CH₄-CO₂ reforming over Fe/SiC catalyst under microwave irradiation. *Science of The Total Environment*, 639, 1148-1155.
32. Wang, G., Jin, Y., Liu, G., and Li, Y. (2013). Production of hydrogen and nanocarbon from catalytic decomposition of methane over a Ni-Fe/Al₂O₃ catalyst. *Energy & Fuels*, 27(8), 4448-4456.
33. Wang, S., Sun, Y., Shan, R., Gu, J., Huhe, T., Ling, X., and Chen, Y. (2023). Hydrogen-rich syngas production by catalytic cracking of polypropylene over activated carbon based monometallic and bimetallic Fe/Ni catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(62), 23821-23830.
34. Tang, Q., Yuan, Z., Jin, S., Yao, K., Yang, H., Chi, Q., and Liu, B. (2020). Biomass-derived carbon-supported Ni catalyst: an effective heterogeneous non-noble metal catalyst for the hydrogenation of nitro compounds. *Reaction Chemistry & Engineering*, 5(1), 58-65.
35. Liu, B. T., and Ke, Y. X. (2020). Enhanced selective catalytic oxidation of H₂S over Ce-Fe/AC catalysts at ambient temperature. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 110, 28-33.
36. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., and Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.

37. Yan, P., Zhang, K., and Peng, Y. (2022). Study of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst reduction parameters and conditions for catalytic methane decomposition. *Chemical Engineering Science*, 250, 117410.
38. Takenaka, S., Serizawa, M., and Otsuka, K. (2004). Formation of filamentous carbons over supported Fe catalysts through methane decomposition. *Journal of Catalysis*, 222(2), 520-531.
39. Wang, P., Zhu, H., Huang, M., Wan, C., Li, D., and Jiang, L. (2022). Catalytic methane decomposition to hydrogen and carbon over hydrotalcite-derivative composition-uniform and sintering-resistant Ni-Fe/ Al_2O_3 alloy catalysts. *International Journal of Energy Research*, 46(12), 16810-16822.
40. Jiang, C., Araia, A., Balyan, S., Robinson, B., Brown, S., Caiola, A., and Li, F. (2024). Kinetic study of Ni-M/CNT catalyst in methane decomposition under microwave irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 340, 123255.
41. Szymańska, M., Malaika, A., Rechnia, P., Miklaszewska, A., and Kozłowski, M. (2015). Metal/activated carbon systems as catalysts of methane decomposition reaction. *Catalysis Today*, 249, 94-102.
42. Domínguez, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Pis, J. J., and Menéndez, J. A. (2007). Microwave-assisted catalytic decomposition of methane over activated carbon for CO_2 -free hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18), 4792-4799.
43. Zhang, X., Lee, C. S. M., Mingos, D. M. P., and Hayward, D. O. (2003). Carbon dioxide reforming of methane with Pt catalysts using microwave dielectric heating. *Catalysis Letters*, 88, 129-139.
44. Takenaka, S., Shigeta, Y., Tanabe, E., and Otsuka, K. (2003). Methane decomposition into hydrogen and carbon nanofibers over supported Pd-Ni catalysts. *Journal of Catalysis*, 220(2), 468-477.
45. Nguyen, H. M., Sunarso, J., Li, C., Pham, G. H., Phan, C., and Liu, S. (2020). Microwave-assisted catalytic methane reforming: A review. *Applied Catalysis A: General*, 599, 117620.
46. Zhao, B., Deng, J., Zhang, R., Liang, L., Fan, B., Bai, Z., and Park, C. B. (2018). Recent advances on the electromagnetic wave absorption properties of Ni based materials. *Engineered Science*, 3(37), 5-40.
47. Palma, V., Barba, D., Cortese, M., Martino, M., Renda, S., and Meloni, E. (2020). Microwaves and heterogeneous catalysis: A review on selected catalytic processes. *Catalysts*, 10(2), 246.
48. Chesnokov, V. V., and Chichkan, A. S. (2009). Production of hydrogen by methane catalytic decomposition over Ni-Cu-Fe/ Al_2O_3 catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(7), 2979-2985.

49. Huang, Y.C., Teng, M.H., and Tsai, T.H. (2020). A new model for the synthesis of graphite encapsulated nickel nanoparticles when using organic compounds in an arc-discharge system. *Diamond and Related Materials*, 103, 107719.
50. Lehman, J. H., Terrones, M., Mansfield, E., Hurst, K. E., and Meunier, V. (2011). Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon*, 49(8), 2581-2602.
51. Ferrari, A.C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effect. *Solid State Communication*, 143, 47-57.
52. Jin, L., Zhao, X., Qian, X., and Dong, M. (2018). Nickel nanoparticles encapsulated in porous carbon and carbon nanotube hybrids from bimetallic metal-organic-frameworks for highly efficient adsorption of dyes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 509, 245-253.
53. Fang, X., Cheng, X., Zhang, Y., Zhang, L.G., and Keidar, M. (2018). Single-step synthesis of carbon encapsulated magnetic nanoparticles in arc plasma and potential biomedical applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, 509, 414-421.
54. Jie, X., Xiao, T., Yao, B., Gonzalez-Cortes, S., Wang, J., Fang, Y., and Edwards, P. P. (2018). On the performance optimisation of Fe catalysts in the microwave-assisted H₂ production by the dehydrogenation of hexadecane. *Catalysis Today*, 317, 29-35.
55. Ma, W., Kugler, E. L., Wright, J., and Dadyburjor, D. B. (2006). Development of Molybdenum-Promoted Catalysts Supported on Activated Carbon for Diesel Fuel Synthesis. *C1 Chemistry for the Production of Ultra-Clean Liquid Transportation Fuels and Hydrogen*, 26-35.





EK-1. Katalizör Sentezi İçin Örnek Hesaplama

Destek malzemesi olarak silisyum karbürden (SiC) 0,5 g alınarak kütlece %50 nikel ve %6 demir içeren katalizörün sentezi için kullanılan hesaplama aşağıda verilmiştir.

Nikel için:

Tuz: Nikel (III) nitrat hekzahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Mw: 290,79 g/mol

Ni_{Mw} : 58,69 g/mol

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

x: 0,5 g Ni

$$0,5 \text{ g Ni} \times \frac{1 \text{ mol Ni}}{58,69 \text{ g Ni}} \times \frac{1 \text{ mol Ni tuzu}}{1 \text{ mol Ni}} \times \frac{290,79 \text{ g}}{1 \text{ mol Nikel tuzu}} = 2,477 \text{ g Nikel tuzu}$$

Demir için:

Tuz: Demir (III) nitrat nonahidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)

Mw: 404 g/mol

Fe_{Mw} : 55,845 g/mol

$$\frac{x}{x + 0,5} \times 100 = 6$$

x: 0,0319 g Fe

$$0,0319 \text{ g Fe} \times \frac{1 \text{ mol Fe}}{55,845 \text{ g Fe}} \times \frac{1 \text{ mol Fe tuzu}}{1 \text{ mol Fe}} \times \frac{404 \text{ g}}{1 \text{ mol Demir tuzu}} = 0,231 \text{ g Demir tuzu}$$

EK-2. Kalibrasyon Faktörlerinin Hesaplanması

Dönüşüm değerlerinin hesaplanmasında aşağıdaki eşitliklerden yararlanılmıştır:

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

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

$$\frac{A_{N_2} \times \beta_{N_2}}{A_{CH_4} \times \beta_{CH_4}} = \frac{y_{N_2}}{y_{CH_4}} = \frac{0,7}{0,3}$$

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

$$\frac{A_{H_2} \times \beta_{H_2}}{A_{CH_4} \times \beta_{CH_4}} = \frac{y_{H_2}}{y_{CH_4}} = \frac{0,02}{0,02}$$

$$\beta_{CH_4} = 0,4286$$

$$\beta_{H_2} = 0,111$$

$$\beta_{N_2} = 1$$

EK-3. Kristal Kafes Parametresi Hesaplanması

10Ni-6Fe@MC1 katalizörü için kristal kafes parametresi hesaplaması aşağıda verilmiştir.

10Ni-6Fe@MC1 d-spacing değeri: 0,205

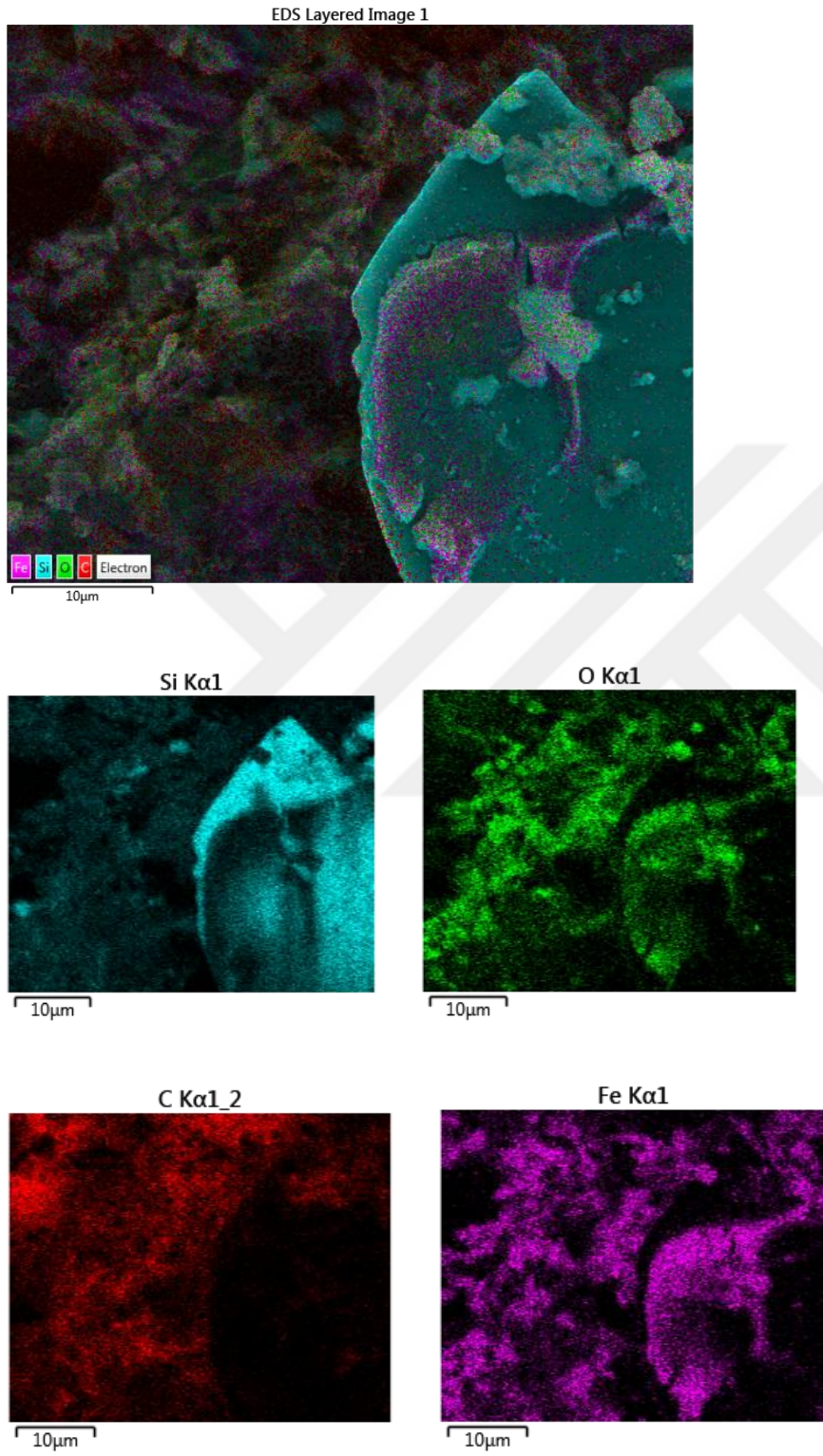
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$d_{111} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}} = 0,205$$

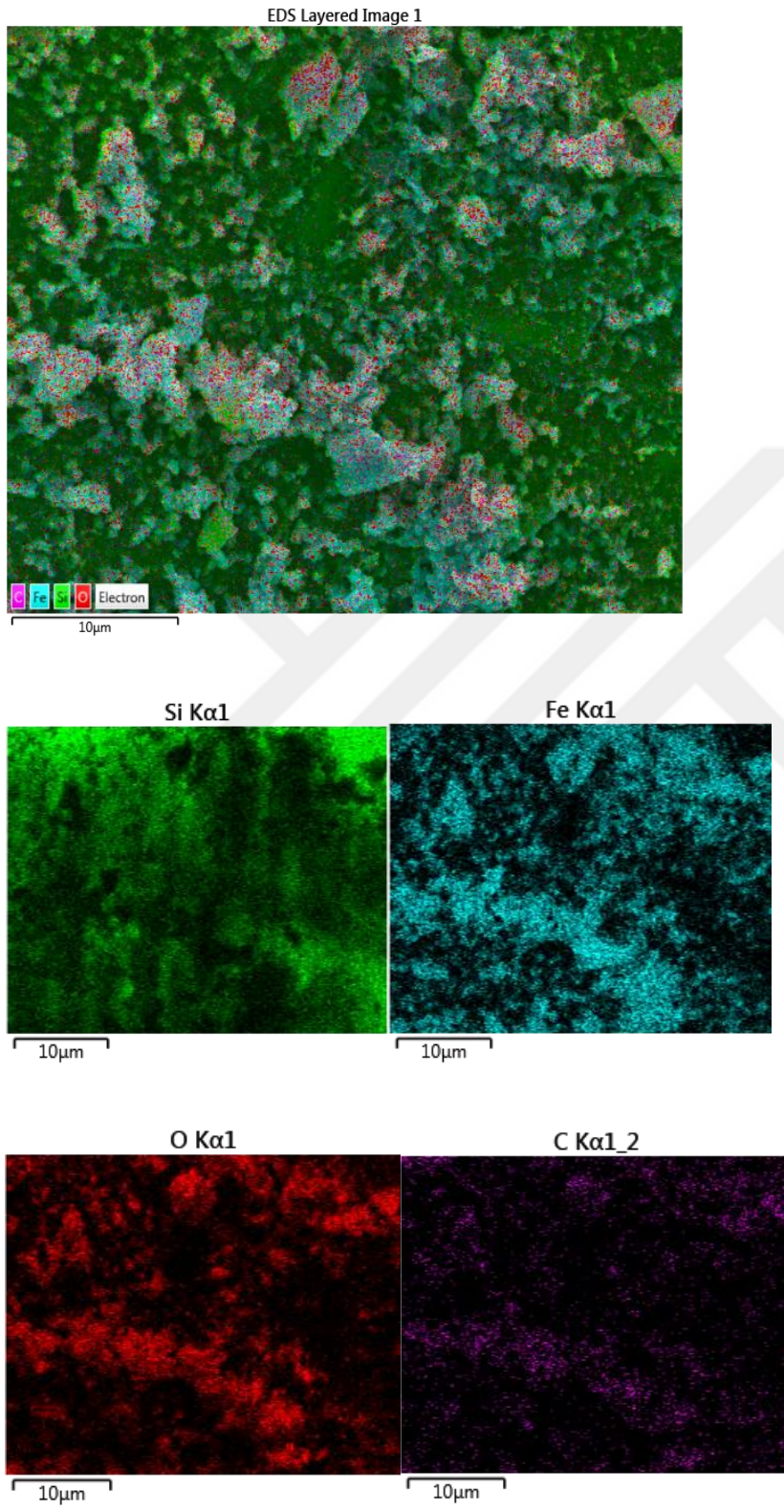
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{3}} = 0,205$$

$$a = 0,355$$

EK-4. 6Fe@SiC Katalizörüne Ait EDX Görüntüleri



EK-5. 15Fe@SiC Katalizörüne Ait EDX Görüntüleri



EK-6. Metan Dönüşümü Hesaplanması

Dönüşüm değerlerinin hesaplanmasında aşağıdaki eşitliklerden yararlanılmıştır:

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

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

X: Metan dönüşümü

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

F_{CH_4} : Son metan molar akış hızı

$2F_{H_2}$: Hidrojen molar akış hızı



Gazili olmak ayrıcalıktır