



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



**YÜKSEKLİSANS TEZİ**

**METANIN KISMİ OKSİDASYONU İÇİN  $CeO_2$ ,  $Al_2O_3$  VE  
 $ZrO_2$  DESTEKLİ Nİ KATALİZÖRLERİNİN  
HAZIRLANMASI**

**Tuğçe ÇINAR**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Proses Ve Reaktör Tasarım Programı**

**Danışman**

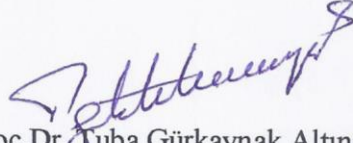
**Yrd.Doç.Dr Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ**

**Ocak, 2016**

**İSTANBUL**

Bu çalışma 26/01/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarım programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

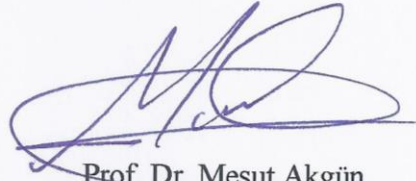
**Tez Jürisi:**



Yard. Doç. Dr. Duba Gürkaynak Altınçekiç  
(Danışman)  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



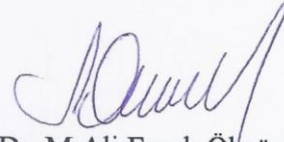
Prof. Dr. Muzaffer Yaşar  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Mesut Akgün  
Yıldız Teknik Üniversitesi  
Kimya-Metalurji Fakültesi



Prof. Dr. Gülten Gürdağ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. M. Ali Faruk Öksüzömer  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 37811 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca yardım ve desteğini esirgemeyen, sabırla engin bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan ve tez çalışmamda çok fazla emeği olan değerli hocam Sayın Yard.Doç.Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ' e en içten dileklerle teşekkür ederim. Tez çalışmalarım için bilgi ve deneyimlerini her zaman paylaşan, desteğiyle yanımda olan hocam Sayın hocam Doç.Dr. M.A.Faruk ÖKSÜZÖMER' e teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca tavsiyeleri ve yardımlarıyla yanımda olan Sayın hocam Prof.Dr. M.Ali GÜRKAYNAK' a ve çalışma hayatım süresince her türlü desteği sağlayan ve bana güzel fırsatlar sunan Sayın hocam Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR ile içtenliğiyle yanımda olan Sayın Hocam Prof.Dr. Hasret DEMİRCAN YARDİBİ' ye ve teşekkürü bir borç bilirim. Bilgi ve deneyimleri ile yanımda olan hocam Sayın hocam Prof.Dr.Hüseyin DELİGÖZ ve Yard.Doç.Dr.Gülşen ALBAYRAK ARI' ya da ilgilerinden ve desteklerinden ötürü teşekkür ederim.

Yüksek lisans dönemi boyunca teorik ve pratik anlamda yardım ve paylaşımlarından dolayı Hasan ÖZDEMİR, Vedat SARIBOĞA, Meral HACIOĞLU' na ve çalışma arkadaşlarım Savaş GÜRDAL, Kadir YILMAZ, Kayhan BAYAZIT ve Hasan KÖMÜRCÜ' ye de arkadaşlıkları ve yardımları için teşekkür ederim. Bu süreçte her zaman yanımda olan en büyük destekçim Mert Gülcan'a teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi yüksek lisans eğitimim süresince de desteklerini ve güvenlerini her daim hissettiren ve bu süreçte emek sahibi olan en değerli varlıklarım anneme, babama ve çok değerli ağbime en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ocak, 2016

Tuğçe ÇINAR

# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

|  |          |
|--|----------|
| ÖNSÖZ.....   | i        |
| İÇİNDEKİLER.....   | ii       |
| ŞEKİL LİSTESİ.....   | v        |
| TABLO LİSTESİ.....   | viii     |
| ÖZET.....  | ix       |
| SUMMARY.....   | xi       |
| <b>1. GİRİŞ.....</b>   | <b>1</b> |
| 1.1. ENERJİ KAYNAĞI OLARAK HİDROJEN KULLANIMI .....  | 2        |
| 1.2. NANO MALZEMELERİN KATALİZÖR OLARAK ÜRETİLMESİ,<br>KULLANILMASI VE ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ..... | 5        |
| 1.3. KATALİTİK NANO NİKEL PARTİKÜLLERİN HİDROJEN ÜRETİMİ<br>AÇISINDAN ÖNEMİ.....                     | 7        |
| <b>2. GENEL KISIMLAR .....</b>   | <b>8</b> |
| 2.1. HİDROJEN ENERJİSİ VE HİDROJEN ÜRETİMİ .....   | 8        |
| 2.2. HİDROJEN ÜRETİM KAYNAĞI OLARAK METAN .....  | 10       |
| 2.3. METANDAN KATALİTİK HİDROJEN ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....  | 11       |
| 2.4. METANIN KISMİ OKSİDASYONU .....   | 12       |
| 2.4.1. Termodinamik Açından Metanın Kısmi Oksidasyonunun İncelenmesi .....                           | 13       |
| 2.5. KATALİZÖR NEDİR?.....   | 15       |
| 2.5.1. Katalizörlerin Sınıflandırılması.....   | 15       |
| 2.5.1.1. <i>Homojen Katalizörler</i> .....   | 15       |
| 2.5.1.2. <i>Heterojen Katalizörler</i> .....   | 16       |
| 2.5.1.3. <i>Enzim Katalizörler</i> .....   | 17       |
| 2.5.2. Katalizör Bileşenleri .....   | 17       |
| 2.5.2.1. <i>Aktif Bileşen</i> .....  | 17       |
| 2.5.2.2. <i>Destek Bileşen</i> .....   | 17       |
| 2.5.2.3. <i>Güçlendirici Bileşen</i> .....   | 18       |
| 2.5.3. Metanın Kısmi Oksidasyon Prosesinde Tercih Edilen Katalizörler.....                           | 18       |
| 2.5.4. Nikel Esaslı Katalizörler.....  | 20       |

|  |           |
|--|-----------|
| 2.6. NANO BOYUTLU NİKEL KATALİZÖRLERİN KULLANIM ALANLARI VE SENTEZ METODLARI .....                       | 23        |
| 2.6.1. Sol-Jel Yöntemi.....  | 24        |
| 2.6.2. Mikrodalga Destekli Sentez Yöntemi.....   | 25        |
| 2.6.3. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi .....   | 25        |
| 2.6.4. Birlikte Çöktürme Yöntemi .....   | 26        |
| 2.6.5. Kimyasal İndirgeme Yöntemi.....   | 28        |
| 2.6.6. Solvotermal Yöntemler.....  | 29        |
| 2.6.7. Hidrotermal Yöntemler.....  | 31        |
| 2.6.8. Poliol Yöntemi .....  | 32        |
| 2.6.9. Emdirme Yöntemi .....   | 32        |
| <b>3. MALZEME VE YÖNTEM.....</b>   | <b>34</b> |
| 3.1. MALZEME .....   | 34        |
| 3.2. YÖNTEM.....   | 35        |
| 3.2.1. Emdirme Yöntemi Kullanılarak Ni Katalizörlerin Hazırlanması .....                                 | 35        |
| 3.3. KULLANILAN KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ.....  | 38        |
| 3.3.1. X- Işını Kırınımı ile Katalizör Yapı Tayini .....   | 38        |
| 3.3.2. Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (HRTEM) Analizleri .....                        | 39        |
| 3.3.3. Brunauer–Emmett–Teller (BET) Yüzey Alan Ölçümleri.....  | 40        |
| 3.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS) Analizleri.....  | 42        |
| 3.3.5. Sıcaklık Programlamalı İndirgeme (TPR) Ölçümleri .....  | 43        |
| 3.3.6. Aktivite ve Selektivite Ölçümleri.....  | 44        |
| 3.3.6.1. Reaksiyon Sisteminin Yapılanışı .....   | 44        |
| 3.3.6.2. Dönüşüm ve Seçimlilik Hesabı .....  | 46        |
| <b>4. BULGULAR.....</b>  | <b>48</b> |
| 4.1. X- IŞINI KIRINIMI (XRD) SONUÇLARI .....   | 48        |
| 4.1.1. Tekli Destek İle Hazırlanan NiO Fazındaki Katalizörlere Ait XRD Sonuçları .....                   | 48        |
| 4.1.2. İkili Destek İle Hazırlanan Katalizörlere Ait XRD Sonuçları .....                                 | 50        |
| 4.1.3. Üçlü Destek İle Hazırlanan Katalizörlere Ait XRD Sonuçları .....                                  | 52        |
| 4.1.4. Katalizörlerde XRD ile Tespit Edilen NikelOksit Kristalit Büyüklüğü ve Dispersiyon Sonuçları..... | 54        |
| 4.1.5. İndirgenerek Hazırlanmış Tekli Destekli Ni Fazındaki Katalizörlere Ait XRD Sonuçları .....        | 55        |

|   |           |
|---|-----------|
| 4.1.6. İndirgenerek Hazırlanmış İkili Destekli Ni Fazındaki Katalizörlere Ait XRD Sonuçları .....     | 58        |
| 4.1.7. İndirgenerek Hazırlanmış Üçlü Destek Ni Fazındaki Katalizörlere Ait XRD Sonuçları .....        | 60        |
| 4.1.8. Katalizörlerde XRD ile Tespit Edilen Nikel Kristalit Büyüklüğü ve Dispersiyon Sonuçları.....   | 63        |
| 4.2. YÜKSEK ÇÖZÜNÜRLÜKLÜ GEÇİRİMLİ ELEKTRON MİKROSKOBU (HRTEM) ANALİZİ SONUÇLARI.....                 | 64        |
| 4.3. BRUNAUER–EMMETT–TELLER (BET) YÜZEY ALAN ÖLÇÜM SONUÇLARI .....                                    | 67        |
| 4.4. SEM-EDS ANALİZİ SONUÇLARI .....  | 69        |
| 4.5. KATALİTİK AKTİVİTE VE SEÇİMLİLİK SONUÇLARI.....  | 70        |
| 4.5.1. Sıcaklık Programlamalı İndirgeme (TPR) Sonuçları .....   | 70        |
| 4.5.2. Tek Destek Kullanılarak Hazırlanmış Katalizörlere Ait Aktivite ve Seçimlilik Sonuçları .....   | 78        |
| 4.5.3. İkili Destek Kullanılarak Hazırlanmış Katalizörlere Ait Aktivite ve Seçimlilik Sonuçları ..... | 79        |
| 4.5.4. Üçlü Destek Kullanılarak Hazırlanmış Katalizörlere Ait Aktivite ve Seçimlilik Sonuçları .....  | 80        |
| <b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>   | <b>83</b> |
| <b>KAYNAKLAR.....</b>   | <b>86</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>   | <b>92</b> |

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa No

|   |    |
|---|----|
| Şekil 1.1: Hidrojen enerjisinin kullanım alanları (Açıkgöz, 2009). ....   | 4  |
| Şekil 2.1: Metanın kısmi oksidasyonunun termodinamik diagramı. ....   | 15 |
| Şekil 2.2: Sol-Gel proses akış şeması.....  | 25 |
| Şekil 2.3: Kimyasal buhar biriktirme prosesi akış şeması. ....  | 26 |
| Şekil 2.4 : Birlikte çöktürme prosesi akış şeması. ....   | 27 |
| Şekil 3.1: X-ışını toz kırınımı cihazı (XRD).....   | 38 |
| Şekil 3.2 : Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM).....  | 40 |
| Şekil 3.3: Brunnauer- Emmet- Teller (BET) Yüzey Alan Ölçüm Cihazı.....  | 41 |
| Şekil 3.4: Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....  | 43 |
| Şekil 3.5: Mikroreaktör-MS Sistemi. ....  | 44 |
| Şekil 3.6: Reaksiyon sistemi konfigürasyonu. ....   | 45 |
| Şekil 4.1: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> etkisinin incelendiği %10 NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % 10NiO/Ce <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörüne ait XRD sonucu. .... | 48 |
| Şekil 4.2: CeO <sub>2</sub> etkisinin incelendiği %10 NiO/CeO <sub>2</sub> .....  | 49 |
| Şekil 4.3: ZrO <sub>2</sub> etkisinin incelendiği %10 NiO/ZrO <sub>2</sub> .....  | 49 |
| Şekil 4.4: Tekli Destek etkisinin incelendiği %10 NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , .....  | 50 |
| Şekil 4.5: CeO <sub>2</sub> ve Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> etkisinin incelendiği.....  | 50 |
| Şekil 4.6: ZrO <sub>2</sub> ve Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> etkisinin incelendiği .....   | 51 |
| Şekil 4.7: ZrO <sub>2</sub> ve CeO <sub>2</sub> etkisinin incelendiği .....   | 51 |
| Şekil 4.8: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> ve CeO <sub>2</sub> etkisinin incelendiği .....  | 52 |
| Şekil 4.9: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> ve CeO <sub>2</sub> etkisinin incelendiği .....  | 52 |
| Şekil 4.10: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> ve CeO <sub>2</sub> etkisinin incelendiği .....   | 53 |
| Şekil 4.11: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> ve CeO <sub>2</sub> etkisinin incelendiği .....   | 53 |



|   |    |
|---|----|
| Şekil 4.12: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> ve CeO <sub>2</sub> etkisinin incelendiği .....   | 54 |
| Şekil 4.13: Tekli Destek etkisinin incelendiği %10 Ni/ZrO <sub>2</sub> .....  | 56 |
| Şekil 4.14: Tekli destek etkisinin incelendiği %10 Ni/CeO <sub>2</sub> .....  | 56 |
| Şekil 4.15: Tekli destek etkisinin incelendiği %10Ni/ZrO <sub>2</sub> .....   | 57 |
| Şekil 4.16: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> ve CeO <sub>2</sub> etkisinin incelendiği .....   | 57 |
| Şekil 4.17:İkili destek etkisinin incelendiği.....  | 58 |
| Şekil 4.18: İkili destek etkisinin incelendiği.....   | 59 |
| Şekil 4.19: İkili destek etkisinin incelendiği.....   | 59 |
| Şekil 4.20: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> ve CeO <sub>2</sub> etkisinin incelendiği .....   | 60 |
| Şekil 4.21: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> ve CeO <sub>2</sub> etkisinin incelendiği .....   | 61 |
| Şekil 4.22: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> ve CeO <sub>2</sub> etkisinin incelendiği % 10 Ni/Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>katalizörüne ait XRD sonucu. .... | 61 |
| Şekil 4.23: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> ve CeO <sub>2</sub> etkisinin incelendiği .....   | 62 |
| Şekil 4.24: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> ve CeO <sub>2</sub> etkisinin incelendiği .....   | 62 |
| Şekil 4.25: Tek destek ile hazırlanmış %10Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörüne.....   | 64 |
| Şekil 4.26: Tek destek ile hazırlanan %10Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....  | 65 |
| Şekil 4.27: İki destek ile hazırlanmış %10Ni/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....   | 65 |
| Şekil 4.28 : İki destek ile hazırlanmış %10Ni/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....  | 66 |
| Şekil 4.29: Üç destek ile hazırlanmış %10Ni/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....  | 66 |
| Şekil 4.30: Üç destek ile hazırlanmış %10Ni/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....  | 67 |
| Şekil 4.31: % 10NiO-Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörüne ait SEM Görüntüsü. ....   | 69 |
| Şekil 4.32: % 10Ni-Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörüne ait EDS Görüntüsü.....   | 70 |
| Şekil 4.33: %10Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörüne ait TPR sonuçları. ....   | 71 |
| Şekil 4.34: %10Ni/ZrO <sub>2</sub> katalizörüne ait TPR sonuçları.....  | 72 |
| Şekil 4.35: %10Ni/CeO <sub>2</sub> katalizörüne ait TPR sonuçları. ....   | 72 |
| <b>Şekil 4.36:</b> % 10Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörüne ait TPR sonuçları.....  | 73 |
| Şekil 4.37: %10Ni/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörüne ait TPR sonuçları.....  | 74 |
| Şekil 4.38: %10Ni/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> katalizörüne ait TPR sonuçları. ....   | 75 |

|   |    |
|---|----|
| Şekil 4.39: %10Ni/Ce <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörüne .....   | 76 |
| Şekil 4.40: %10Ni/Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörüne ait TPR sonuçları .....   | 76 |
| Şekil 4.41: %10Ni/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....  | 77 |
| Şekil 4.42: Tekli Destekli %10Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % 10Ni/ZrO <sub>2</sub> ve % 10Ni/CeO <sub>2</sub> .....  | 79 |
| Şekil 4.43: İkili Destekli %10Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % 10Ni/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve % 10Ni/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> katalizörlerine ait 800°C’ deki aktivite ve seçimlilik sonuçları. ....   | 80 |
| Şekil 4.44: %10Ni/Ce <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % 10Ni/Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve % 10Ni/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörlerine ait aktivite ve seçimlilik sonuçları..... | 81 |
| Şekil 4.45: Tekli, İkili ve Üçlü Destekli katalizörlere ait aktivite ve seçimlilik sonuçları. ....  | 82 |



## TABLO LİSTESİ

|   | Sayfa No |
|---|----------|
| <b>Tablo 2.1:</b> Bazı enerji kaynaklarının H/C oranları. ....  | 10       |
| <b>Tablo 4.1:</b> Tekli destek etkisinin incelendiği katalizörlerde .....   | 54       |
| <b>Tablo 4.2:</b> İkili destek etkisinin incelendiği katalizörlerde.....  | 55       |
| <b>Tablo 4.3:</b> Üçlü destek etkisinin incelendiği katalizörlerde.....   | 55       |
| <b>Tablo 4.4:</b> Tekli destek etkisinin incelendiği katalizörlerde .....   | 63       |
| <b>Tablo 4.5:</b> İkili destek etkisinin incelendiği katalizörlerde.....  | 63       |
| <b>Tablo 4.6:</b> Üçlü destek etkisinin incelendiği katalizörlerde.....   | 63       |
| <b>Tablo 4.7:</b> % 10Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % 10Ni/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve % 10Ni/Ce <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....  | 67       |
| <b>Tablo 4.8:</b> Tekli destek etkisinin incelendiği.....   | 68       |
| <b>Tablo 4.9:</b> İkili destek etkisinin incelendiği.....   | 68       |
| <b>Tablo 4.10:</b> Üçlü destek etkisinin incelendiği.....   | 69       |
| <b>Tablo 4.11:</b> Tekli Destekli Katalizörlere ait TPR sonuçları. ....   | 73       |
| <b>Tablo 4.12:</b> İkili Destekli katalizörlere ait TPR sonuçları. ....   | 75       |
| <b>Tablo 4.13:</b> Üçlü Destekli katalizörlere ait TPR analiz sonuçları. ....   | 78       |
| <b>Tablo 4.14:</b> % 10Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % 10Ni/ZrO <sub>2</sub> ve % 10Ni/CeO <sub>2</sub> katalizörlerine ait aktivite ve seçimlilik sonuçları. ....  | 78       |
| <b>Tablo 4.15:</b> % 10Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % 10Ni/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve % 10Ni/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> katalizörlerine ait aktivite ve seçimlilik sonuçları.....   | 79       |
| <b>Tablo 4.16:</b> % 10Ni/Ce <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % 10Ni/Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve % 10Ni/Ce <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörlerine ait aktivite ve seçimlilik sonuçları..... | 81       |

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### METANIN KISMİ OKSİDASYONU İÇİN CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> VE ZrO<sub>2</sub> DESTEKLİ Ni KATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI

Tuğçe ÇINAR

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yard. Doç.Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ

Sentez gazının, metan katalitik kısmi oksidasyonu ile üretimi son derece endotermik olan buhar reformlama süreci için potansiyel bir alternatif olarak yoğun bir şekilde çalışılmaktadır.

Reaksiyon stokiometrisi ürün mol oranı H<sub>2</sub>/CO=2 ile, Fischer-Tropsch sentezi ve methanol üretimi için uygundur. Birinci sıra geçiş metalleri (Ni, Co, Fe) ve soy metalleri (Ru, Rh, Pd, Pt, ir) metanın kısmi oksidasyonu ile aktif katalizörler olarak bildirilmiştir. Bu katalizörlerin piroforik doğası ve deaktivasyonu dahil olmak üzere pek çok sorunu çözüm beklemektedir. Ni-bazlı katalizörler düşük maliyetleri nedeni ile metan kısmi oksidasyonu için en çok çalışılan katalizörlerdendir.

Nikel nanopartikülleri, iyi katalitik, elektronik ve manyetik özelliklere sahip oldukları için yaygın olarak çeşitli uygulamalarda kullanılır. Nikel nanopartiküllerin morfolojisi, boyut ve diğer özellikleri başlangıç malzemelerine, hazırlama yöntemine ve sentez koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Özellikle, katalizör olarak kullanılan nikel parçacıkların verimliliği doğrudan sentez yöntemi ile ilgilidir. Bu tür sol-jel, mikroemülsiyon, birlikte çöktürme ve emdirme gibi geleneksel yöntemler hazırlık yöntemi olarak kullanıldı; ve alternatif işlemler geliştirilmektedir.

Emdirme yöntemi nikel esaslı katalizörlerin sentezinde en çok tercih edilen yöntemlerden biridir. Bu çalışmada; 700-800°C arasındaki sıcaklıklarda metanın kısmi

oksidasyonu ile 10% Ni yüklü katalizörlerinin katalitik aktivitesi üzerindeki  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  ve  $\text{ZrO}_2$  karma oksit destek malzemelerinin etkisi sistematik olarak incelenmiştir. Tüm katalizörler tozları nano ölçekli parçacık sentezi için ekonomik ve basit bir işlem olan, emdirme ve sıralı emdirme yöntemi kullanılarak sentezlendi.

Emdirme yöntemi ile hazırlanmış Ni nano katalizörler, X-ışını kırınımı (XRD), Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) ve Taramalı elektron mikroskobu (FESEM), BET (Brunauer-Emmett-Teller) spesifik yüzey alanı ile karakterize edilmiştir. Buna ek olarak 50.700 l / kg saat akış hızı ( $\text{CH}_4$ :  $\text{O}_2$ :  $\text{N}_2 = 2: 1: 4$ ), 1 atm, basınçta çalışma sıcaklığının etkisi dönüşüm, ürün verimi ve  $\text{H}_2/\text{CO}$  oranı açısından araştırılmıştır. Test edilen katalizörler içerisinde %10Ni/ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörü metanın kısmi oksidasyon reaksiyonu için en yüksek dönüşümü (%92,1) göstermiştir. Bu sonuç, seryum dioksit bazlı oksit yapısının alüminyum oksit yüzeyi üzerindeki iyi dağılımı, iyi bir indirgenbilirlik ve yüksek oksijen depolama kapasitesine bağlı olabilir.

Ocak 2016, 105 sayfa.

**Anahtar kelimeler:** Metanın kısmi oksidasyonu,  $\text{CeO}_2$ ;  $\text{ZrO}_2$ ;  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Ni esaslı katalizörler

## **SUMMARY**

**M.Sc. THESIS**

**PREPATION OF NICKEL CATALYSTS SUPPORTED ON CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ZrO<sub>2</sub>  
FOR PARTIAL OXIDATION OF METHANE**

**Tuğçe ÇINAR**

**İstanbul University**

**Institute of Graduate Studies in Science and Engineering**

**Department of Chemical Engineering**

**Supervisor : Assist. Prof. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ**

The catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas has been under intense study as a potential alternative to the highly endothermic steam reforming process. The stoichiometry of the reaction with a product molar ratio  $H_2/CO=2$ , is suitable for Fischer-Tropchs and methanol synthesis.

The first-row transistion metals (Ni, Co and Fe) and the noble metals (Ru,Rh, Pd,Pt,Ir) have been reported as active catalysts for the partial oxidation of methane. Several problems, including the pyrophoric nature and deactivation of these catalysts remain to be solved. The Ni-based catalysts is the most studied one for the partial oxidation of methane due to its low cost.

Since the nickel nanoparticles posses good catalytic, electronic and magnetic properties they are widely used in numerous applications. The morphology, size and other properties of nickel nanoparticles change due to initial materials, preparation method and synthesis conditions. Especially, the efficiency of nickel particles used as catalyst is directly related with synthesis method. Traditional methods such as, sol-gel, micro emulsion, co-precipitation and impregnation were used as preparation method; and alternative processes are being developed.

Impregnation method is one of the most preferred methods in the synthesis of nickel based catalysts. In this study; the effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> mixed oxide support

materials on the catalytic activity of 10% Ni loaded catalysts for the partial oxidation of methane between 700-800°C were systematically investigated. All of the catalysts powders were synthesized using impregnation and sequential impregnation method, which is an economic and simple process providing nano sized particles.

The impregnated Ni nanocatalyst has been characterized by X-ray diffraction (XRD), High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and Field emission scanning electron microscopy (FESEM), The BET (Brunauer–Emmet–Teller) specific surface area. In addition, the effect of operating temperature, on the feed conversion, product yield and H<sub>2</sub>/CO ratio has been investigated for the flow rate of 50700 l/kg hr (CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=2:1:4), 1 atm pressure. Among the catalyst tested %10Ni/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst exhibited the higher activity (%92,1) for the methane partial oxidation. This result could be due to a good distribution of the ceria-based oxide on the alumina surface, a good reducibility and a high oxygen storage capacity.

January, 2016, 105 pages.

**Keywords:** POM; CeO<sub>2</sub>; ZrO<sub>2</sub>;  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Ni based catalyst

## 1. GİRİŞ

Enerji ihtiyacı bütün dünyada hızla artmaya devam ederken, enerji günümüzde tüketiciler ve endüstriyel alıcılar için dünyada en fazla ihtiyaç duyulan ürünlerden birisi durumuna gelmiştir. Yeni ve yenilenebilir enerji, 1990'lı yıllarda petrol krizi ile gündeme gelmiş ve “enerji güvenliği” ve “enerjinin çeşitlendirilmesi” enerji politikalarının vazgeçilmez unsurlarından birisi haline gelmiştir. 1990'lı yıllardan itibaren ortaya çıkan çevre bilinci sonucunda fosil kaynaklara dayalı enerji üretim ve tüketiminin yerel, bölgesel ve küresel düzeyde -atmosfere, çevreye ve doğal kaynaklara-doğrudan ve/veya dolaylı birçok olumsuz etkisinin olduğu anlaşılmıştır. Bu durum kirlilik yaratıcı emisyon oluşturmeyen yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarıyla ilgili arayışların ve çalışmaların yeniden gündeme gelmesine ve desteklenmesine yol açmıştır (Uğur, 2005). Bu sebeple, enerjide özellikle son yüz-yüz elli yıldır temel enerji kaynağı olarak işlev gören kömürden petrole, petrolden doğalgaza ve doğalgazdan da yenilenebilir enerji kaynaklarına doğru bir geçiş gözlenmektedir. Yapılan bilimsel araştırmalar, Ar-Ge faaliyetleri ve bunların sonucunda ulaşılan teknolojik ve ticari durum, bu geçişin önümüzdeki dönemde hidrojenle devam edeceği konusunda ciddi işaretler oluşturmaktadır (Dunn, 2002). Dünya genelinde hidrojen geleceğin enerjisi olarak görülmektedir.

Hidrojen enerjisinden başka alternatif sürdürülebilir enerji kaynakları da keşfedilmiş olmasına rağmen, hidrojen hala ‘tercih edilmesi gereken kaynak’ olarak ifade edilmektedir. Çünkü hidrojen temelli enerji sistemlerinin yüksek kaliteli, verimli, temiz, güvenli ve sürdürülebilir olması, bir enerji kaynağından olan beklentileri yeterince karşılamaktadır (Barreto ve diğ., 2003). Bunlara ek olarak; hidrojenin yüksek ısı dönüşümü ve enerji gücü, basitliği ve oksijen ile yandığı zaman çevresel atıklar oluşturmaması, doğal ve yenilenebilir olması, sınırsız olması, çevreye ve canlılara zarar vermemesi, kolayca ve güvenli bir şekilde taşınabilir olması, sanayi, ev ve taşıt gibi birçok alanda kullanılabilmesi gibi nedenler -sudan başka bir atık üretmemekte ve üretilen su da tekrar doğaya dönmektedir- hidrojen kullanımını diğer alternatif enerji kaynakları arasında oldukça avantajlı hale getirmektedir (Kırtlar ve diğ., 2004; Bossel ve diğ.,



2005; Hirsh ve diğ., 2007). Bütün bu özellikler hidrojeni potansiyel olarak diğer fosil yakıtlarla rekabet edebilecek bir yakıt olarak görülmesine ve hidrojen ve hidrojen tabanlı ürünlerin giderek artmasına neden olmaktadır (Hirsh ve diğ., 2007). Bu çerçevede hidrojenin sahip olduğu söz konusu avantajlar ve potansiyeller –mevcut teknolojik gelişme düzeyi de dikkate alındığında- önümüzdeki dönemin “hidrojen enerjisi ve hidrojen tabanlı ürünler dönemi” olarak nitelendirilmesine imkan sağlamaktadır (Kırtlar ve diğ., 2004 ; Kılınç,2008).

Günümüzde hidrojen üretiminde alternatif proseslerin geliştirilmesi amacıyla yapılan birçok araştırma sonucunda ve metanın katalitik kısmi oksidasyon prosesi iyi bir alternatif olarak ön plana çıkmıştır.

### **1.1. ENERJİ KAYNAĞI OLARAK HİDROJEN KULLANIMI**

Farklı alanlarda uygulamaya sahip, çevre dostu bir yakıt olarak kullanılabilen hidrojen; çağımızın en önemli enerji kaynaklarından biridir. Bir diğer önemli enerji kaynağı olan ve geçmişten beri yaygın kullanım alanına sahip petrol rezervlerinin günümüzdeki ve gelecekteki durumu, petrol konusundaki ithalat bağımlılığı, kullanımı sırasında sebep olduğu karbondioksit emisyonu ve Kyoto Sözleşmesinin emisyonlar konusunda gerçekleştirdiği sınırlamalar hidrojenin temiz, kolay elde edilebilir ve sınırsız bir alternatif olarak nitelendirilmesini sağlamaktadır. Hidrojen kaynaklarının temini, hidrojenin ekonomik metotlarla üretimi ve üretilen hidrojenin taşınması hem endüstriyel sahada hem de akademik sahada önemli araştırma çalışmalarının başında gelmektedir.

Gelecekte fosil yakıtların tükenerek olması ve bunların yakılmasıyla ortaya çıkan zararlı NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> ve VOC gazlarından ötürü, hidrojen enerjisi gelecekte fosil yakıtların yerini alacaktır. Endüstriyel olarak hidrojene olan talep giderek artmaktan olduğundan ve yakın zamanda kimyasal enerjiyi direkt elektrik enerjisine çevirebilen oldukça yüksekçe verimli yakıt hücrelerinde kullanılacak en uygun yakıt hidrojen olduğundan ekonomik ve verimli hidrojen üretimi büyük önem arz etmektedir.

Hidrojen, bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim ağırlık başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir (120,000 kJ/kg). Sıvı haline dönüştürüldüğünde gaz halindeki hacminin sadece

1/700'ünü kaplar. Saf oksijenle yandığında sadece su ve ısı açığa çıkar. Hava ile yandığında ise azot oksitler açığa çıksa da diğer yakıtlara göre kirliliği son derece azdır. Bu açılardan hidrojen, geleceğin kayda değer ikincil enerji kaynağı alternatiflerinden bir tanesidir.

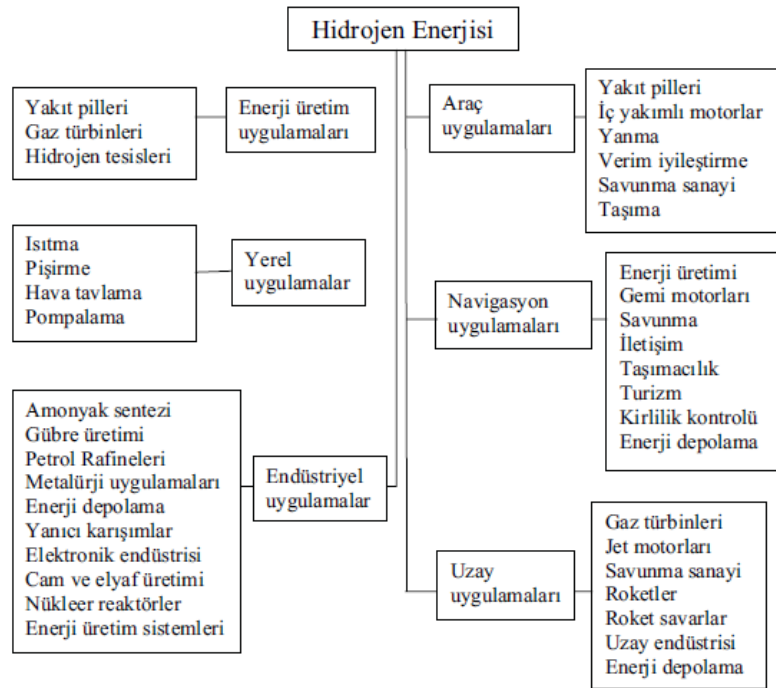
Mevcut koşullarda hidrojenin en geçerli olduğu alan taşınabilir enerji uygulamalarıdır. Hidrojenin içten yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanılabilmesi pilleri (fuel cell) ile ilgili olması hidrojenin gerçek anlamdaki üstünlüğünü bu alanda ortaya çıkarmıştır. Depolanmış hidrojen-yakıt hücresi sistemi mevcut hücrelerin kapasite ve ömür olarak gelişmiş şekli olup, bu alan gerek depolamada gerekse yakıt hücresinde hafifliğin ön plana çıktığı uygulamalardır. Otomotiv sektöründe faaliyet gösteren tanınmış birçok firma (Daimler Chrysler, BMW, Ford vb.) hidrojen-yakıt hücresi esaslı araştırma çalışmalarına maddi olarak büyük destek vermektedirler.

Hidrojen enerjisi sürdürülebilir enerji kaynaklarının en önemlilerinden biridir. Hidrojeni yakıt olarak kullanan yakıt hücrelerinin veriminin yüksek, çevre dostu ve güvenli olması yakıt hücrelerine olan ilgiyi arttırmıştır. Güneş pilleri, gündüz gece zaman dilimine ve mevsimlere göre değişen ışık şiddetine bağlı olarak elektrik enerjisi üretirler. Benzer biçimde bir rüzgar türbininin üreteceği elektrik enerjisi de, rüzgâr hızına dolayısıyla iklim şartlarına bağlıdır. Ancak yakıt hücreleri, iklim şartlarından bağımsız olarak, ihtiyacın olduğu yerde kesintisiz biçimde enerji üretimine olanak sağlayabilmektedirler. Dolayısıyla yenilenebilir enerji kaynakları içinde özel bir yere sahiptir. Bu nedenlerle yakıt hücreleri ile ilgili olarak, hızla artan bir biçimde, araştırma ve geliştirme çalışmaları yapılmaktadır. Bağımsız ve dağılık biçimde enerji üretimine olanak sağlayan yakıt hücreleri, tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de giderek önem kazanacak ve geniş uygulama alanları bulacaktır. Bunun yanı sıra farklı alanlarda H<sub>2</sub> üretim prosesi araştırma ve geliştirme çalışmaları devam edecektir.

Doğada bileşikler halinde bol miktarda bulunan hidrojen serbest olarak bulunmadığından doğal bir enerji kaynağı değildir. Bununla birlikte hidrojen birincil enerji kaynakları ile değişik hammaddelerden üretilmekte ve üretiminde dönüştürme işlemleri kullanılmaktadır. Bu nedenle elektrikten neredeyse bir asır sonra teknolojinin geliştirdiği ve geleceğin alternatif kaynağı olarak yorumlanan bir enerji taşıyıcısıdır.

Hidrojen karbon içermediği için fosil yakıtların neden olduğu çevresel sorunlar yaratmaz. Isınmadan elektrik üretimine, ilaç üretimine, yapay iplik eldesine, amonyak sentezine, roketlere kadar çeşitli alanların ihtiyacına cevap verebilecektir. Gaz ve sıvı halde olacağı için uzun mesafelere taşınabilecek ve iletimde kayıplar olmayacaktır. 2010 yılından itibaren hidrojenin ticari amaçlar için kullanılması düşünülmektedir. Her türlü maliyet göz önüne alındıktan sonra ilk yıllarda benzinden 1.5–5.5 arası daha pahalı olması beklenmektedir. Fakat gelecek yıllarla birlikte çevresel katkıları da göz önüne alındığı zaman bu maliyetin çok daha aşağılara çekilmesi hesaplanmaktadır (Kumbur ve diğ., 2005).

Hidrojen enerjisinin kullanım alanlarını Açıkğöz (2009) yaptığı çalışmada şema halinde düzenlemiştir. Şekil 1.1'den de anlaşıldığı üzere hidrojen, çok yönlü bir hidrojen kaynağıdır.



Şekil 1.1: Hidrojen enerjisinin kullanım alanları (Açıkğöz, 2009).

## 1.2. NANO MALZEMELERİN KATALİZÖR OLARAK ÜRETİLMESİ, KULLANILMASI VE ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

Nano boyutlu partikül sentezlenmesi katı hal kimyası çerçevesindeki önemli ve kapsamlı yeni bir konudur. Bu türde malzeme sentezinde bileşim konusunda sıkıntı yaşanmazken, sentezlenecek maddelerin mikro ve özellikle nano boyutta elde edilmesi zor olmaktadır. Nano boyuttaki partiküllerin boyutlarının, bu yapıların göstereceği fiziksel, kimyasal, elektronik ve optik özellikleri etkilemesi yüzünden ideal boyutu elde etmek gerekmektedir. Kimyasal reaksiyonlarda iyi aktivite gösteren, kararlı ve seçimliliği yüksek katalizörlerin nano boyutta olduğu zaman bu özellikleri göstermesi, katalitik nano materyallerin sentezini ve bu sentez yöntemlerinin geliştirilmesini önemli hale getirmektedir.

Katalizör üretiminde kullanılan farklı yöntemler mevcut olup, fiziksel veya kimyasal temelli olarak da iki ayrı sınıflandırılma mümkündür. Mekanik enerjinin kullanıldığı gibi fiziksel özelliklerin ön plana çıktığı yöntemler fiziksel, kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği yöntemler ise kimyasal temelli olarak kabul edilmektedir (Gürmen ve Ebin, 2008). Katalizör olarak kullanılacak nanopartiküllerin özellikle Ni esaslı olanların sentezinde emdirme, birlikte çöktürme, sol-jel ve poliol yöntemleri ön plana çıkmaktadır. Bu yöntemler kimyasal temelli yöntemler olup, sahip oldukları parametreler değişince partikül boyut ve morfolojisi de değişmektedir.

Genellikle materyallerin (makro ya da yığın karakterde) özellikleri kimyasal bileşimlerinden etkilenirken, nano skalaya inildiğinde kristalin elektronik yapısı bilinen band teorilerinin dışına çıkarak kuantum enerji seviyeleriyle açıklanmaktadır. Bundan ötürü materyalin özellikleri bütünüyle partikül boyutuna bağlı olmaktadır. Partikülün göstereceği üstün elektronik, optik, magnetik, elektrokimyasal özellikler boyutundan doğrudan etkilenmektedir.

**Katalitik açıdan etkinliğinin incelenmesi;** nano parçacıkların karakteristiği yüzey alanının genişliği, partikül boyutlarının büyüklüğü ve morfolojik yapıları ile açıklanmaktadır. Yüzey alanının genişliği ile kastedilen yüzey/hacim oranı (S/V) olup; parçacık boyutu küçüldükçe bu oran artmaktadır. Artan bu oranla beraber kimyasal ve

fiziksel özelliklerde değişimler meydana gelmektedir. Katalitik açıdan etkinlik yüzey alanının büyüklüğüyle beraber incelenmelidir.

Partikül büyüklüğünden ayrı olarak yüzey atomları, makro yapılardaki yığın haldeki atomlara göre kimyasal açıdan daha aktiftirler. Nano yapılardaki kristallerdeki atomların çoğu partikülün yüzeyinde bulunduğundan bu yüzeyler materyalin karakteristik özelliklerini belirlemede önemlidir.

Tez kapsamında hazırlanan nano partiküller katalizör olarak kullanılacağından, hazırlanan materyalin gözenekliliği, boyutu, morfolojisi ve büyüklüğü ile katalitik etkinliği, stabilitesi ve kullanılacağı reaksiyondaki seçiciliği arasında kuvvetli bir bağ vardır. Katalizörün nano boyutta olması aktivite, seçiciliğini ve kararlılığını yani performansını doğrudan etkilemektedir.

Aktivite genellikle belirli koşullarda katalizörün birim ağırlık, hacim ya da alanındaki dönüşüm oranı olarak adlandırılır. Aktivite reaksiyon için gerekli olan yüzey alanı, yüzeydeki veya aktif merkezdeki atomların konfigürasyonuna ve katalizörün kimyasal yapısına bağlıdır. Katalizörün bütün yüzeyi aktif değildir. Tepkime ancak belli merkezler tarafından katalizlenir. Bu merkezler aktif merkezler olarak bilinir. Birim kütledeki katalizör başına aktif merkez sayısı ne kadar çok olursa, katalizörde o kadar etkin olur. Dolayısıyla da yüzey alanındaki artış yani katalizörün nano yapıda olması kullanıldığı reaksiyonda aktivitesini arttıracaktır.

Katı katalizörler ile gerçekleştirilen çalışmalarda sentezlenen katalizörlerin gözenekli yapıya sahip olduğu görülmüştür. Reaktan olarak kullanılan yapıların ne kadar fazlası katalizör yüzeyine ulaşırsa birim zamanda oluşan ürün miktarı da o kadar fazla olacaktır. Bu tez çalışmasında temel alınan, metal katalizörü uygun yüksek yüzey alanlı destek üzerinde homojen bir şekilde dağıtmaktır. Nano boyutta sentez ve bunların homojen dağıtımıyla katalizörün birim kütle başına hem yüzey alanında hem de kimyasal etkinliğinde artış olacağı düşünülmüştür.

### 1.3. KATALİTİK NANO NİKEL PARTİKÜLLERİN HİDROJEN ÜRETİMİ AÇISINDAN ÖNEMİ

Teknolojinin sürekli olarak gelişmesi ve bunun sonucunda yükselen bir ivme ile enerji talebinde bulunması, alternatif enerji kaynaklarına ve bunlardan biri olan hidrojene yönelimi hızlandırmaktadır. Son yıllarda dünya genelinde temiz enerji sağlamaya yönelik çalışmalara da ağırlıklı olarak yön verilmesiyle beraber hidrojen üretim yöntemleri ve bunların geliştirilmesi ile ilgili çalışmaların sayısı artmaktadır.

Hidrojen üretimi için etkin bir proses olan katalitik kısmi oksidasyon prosesini hedeflenen miktarda (% 99 H<sub>2</sub> seçimliliğiyle) hidrojen elde edecek şekilde gerçekleştirmek için kullanılan katalizörlerin türüne, aktivite, selektivite ve stabilitesine bağlıdır. En uygun katalizör sisteminin Ni esaslı katalizörler olduğu düşünüldüğünde bu katalizörlerin destek üzerine dağılımı, aglomerasyonun önlenmesi ve morfoloji kontrolünün sağlanması ürünler yönündeki verimi büyük oranda yükselecektir. Sentezlenen bu partiküllerin nano boyutta olması katalizör yüzey alanında artışa neden olurken, fiziksel ve kimyasal açıdan da üstünlük sağlayacağından kısmi oksidasyon reaksiyonunun aktivitesi ile ürünler (CO ve H<sub>2</sub>) yönündeki selektivitesi de artacaktır.

Bahsedilenler göstermektedir ki katalitik kısmi oksidasyonla hidrojen üretimi;

- ✓ Katalizör boyutuna
- ✓ Katalizör morfolojisine
- ✓ Metalin destek üzerindeki dispersiyonuna
- ✓ Katalizör sentez yöntemi ve bu yöntemde varolan parametrelere doğrudan bağlıdır.

## 2. GENEL KISIMLAR

### 2.1. HİDROJEN ENERJİSİ VE HİDROJEN ÜRETİMİ

Fosil kökenli yakıtların teknolojinin gelişmesi ve aşırı kullanım sonucu hızla tükenmesi, araştırmacıları alternatif yakıt arayışına yönlendirmiştir. Alternatiflerden bir tanesi de hidrojen enerjisidir. Aslında ‘hidrojen’ birincil enerji kaynağı ya da doğalgaz enerji çeşidi olmayıp, bir başka enerji tüketilerek elde edilen sentetik yakıt bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojen enerjisi konusundaki çalımsalar 1970’lerde başlanmasına rağmen, ancak 2000’li yıllarda yoğunlaşmıştır. 2074 yılında hidrojen ile ilgili bütün çalışmaların tamamlanması beklenmektedir (Kılınç 2008).

Çevre kirliliğine yol açmadan çeşitli alanlarda kullanılacak esnek bir yakıt olan hidrojen, 21. yüzyılın en temiz enerji kaynağı olarak düşünülmektedir. Yakın gelecekte mobil taşıtların hidrojen yakıt hücresi sistemleri ile çalışacağı beklenmekte ve bu konuda otomobil üreticilerinin yoğun çalışmaları bulunmaktadır. Yakıt hücresi sistemine dayanan taşıtlarda içten yanmalı motorların yerine yakıt hücreleri kullanılmaya başlanacaktır. İçten yanmalı motor sistemlerinde yakıt mekanik güç üretirken yakıt hücresi kullanıldığında elektrik gücü üretecektir. Bu nedenle taşıtların içten yanmalı motorlar yerine yakıt hücresi sistemleri ile çalışmaları sadece bir yakıt değişikliği değil otomotiv teknolojisinin de tamamen değişmesi demektir. Böylece daha hafif, daha teknolojik ve daha basit taşıt sistemlerinin üretimi mümkün olacaktır. Bu nedenle taşıtlarda ya doğrudan hidrokarbon ya da hidrojen yakan yakıt hücresi kullanımını söz konusu olacaktır. Taşıt sistemlerinde hidrojenin kullanılması durumunda birincil hidrojen kaynağı olarak doğalgaz veya petrol hidrokarbonları kullanılacaktır. Bu amaçla hidrojenin ucuz üretimi, kolay depolanabilirliği ve taşınması konuları gerek üniversiteler gerekse ilgili sanayi kuruluşlarında önemli araştırma konularıdır. Başta Amerika Birleşik Devletleri olmak üzere, Japonya ve Kanada gibi gelişmiş birçok ülkede yakıt hücrelerinde kullanılacak, güvenilir ve ucuz hidrojen üretim süreçleri geliştirilmesi ve mevcut hidrojen üretim teknolojilerinin iyileştirilmesi üzerinde çalışılmaktadır (Stambuoli ve Traversa, 2002),(www.tubitak.gov.tr).

Yakıt olarak hidrojen kullanımı, gerek enerji üretim etkinliğinin artırılması, gerekse NO<sub>x</sub> ve CO<sub>x</sub> emisyonunun dünyada azaltılması bakımından en etkin yoldur. Hidrojen doğal bir yakıt olmayıp, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak su, fosil yakıtlar ve biyokütle gibi değişik hammaddelerden üretilmektedir. Günümüz koşullarında hidrojenin diğer yakıtlardan yaklaşık üç kat pahalı olması nedeniyle yaygın bir enerji kaynağı olarak kullanımı hidrojen üretiminde maliyet düşürücü teknolojik gelişmelere bağlı olacaktır.

Dünya hidrojen ihtiyacında, 2005 yılından 2025 yılına kadar % 8-10 arası artış öngörülmektedir (Armor, 1999). Hidrojenin yakıt hücresi sistemlerinde elektrik enerjisi üretiminin dışında diğer uygulama alanlarını günümüze kadar olduğu gibi bundan sonra da kimya sanayinin önemli hammaddelerinin üretimi oluşturacaktır. Bunları; amonyak, metanol, ilaç hammaddeleri üretimi, hidrokraking vb. gibi petrokimyasal reaksiyonlar ve bitkisel yağların hidrojenasyonu oluşturacaktır. Bu nedenle hidrojenin hem yakıt olarak kullanımı hem de mevcut dünya tüketimini oluşturan sanayiler göz önüne alındığında yeni ve sürdürülebilir hidrojen üretim teknolojilerine ihtiyaç vardır. Günümüzde hidrojen eldesinde kömür ve petrol de kullanılmasına rağmen en ekonomik yöntem doğalgazdan elde edilmesidir (www.eie.gov.tr). Hidrojen üretimi günümüzde sırasıyla doğalgazdan %48, petrolden %30 ve kömürden %18 oranlarında sağlanmaktadır.

Hidrojen enerjisi, birincil enerji kaynakları (kömür, petrol, doğalgaz gibi fosil yakıtlar ile güneş, rüzgâr, jeotermal, dalga ve hidrolik (su) gibi yenilenebilir kaynaklarından oluşan) yardımıyla elde edilebilmektedir. Fosil yakıtlar içerisinde özellikle doğalgazda bol miktarda hidrojen enerjisi bulunmaktadır ve bu yakıtlardan buhar reformasyonu tekniği ile doğrudan hidrojen elde edilebilmektedir (Aytaç, 2007). Ancak su, hava, kömür ve doğalgaz gibi kaynaklardan üretilebilen hidrojen enerjisi, petrol, kömür ve doğalgaz sınırlı olduklarından ve karbon içerdiklerinden dolayı hidrojen üretimi için tercih edilmemesine rağmen, doğru seçenek olan sudan hidrojen üretiminin çok maliyetli olmasından dolayı günümüzde çoğunlukla fosil tabanlı yakıtlardan hidrojen üretimi gerçekleştirilmektedir (Ars Enerji,2007).



## 2.2. HİDROJEN ÜRETİM KAYNAĞI OLARAK METAN

Doğalgazın en önemli bileşenini oluşturan metanın, doğalgaz içerisindeki oranı dünyada bölgesel olarak % 45'ten % 99'a kadar değişmektedir. Son yıllarda ortaya çıkarılan doğalgaz rezervleri göz önüne alındığında, dünyada petrol rezervlerinden % 50 daha fazla olduğu ve toplam rezervin yaklaşık  $2.3 \times 10^{14}$  m<sup>3</sup> olduğu öngörülmektedir. Ek olarak biyokütle ve metal hidrat kaynaklarından elde edilebilecek metan miktarı da düşünülürse çok daha fazla bir orana ulaşacağı tahmin edilmektedir. Bu durum 21. yüzyılın enerji kaynağı olarak nitelendirilen hidrojenin üretimi için önemli ölçüde kaynağın sağlanabileceğini göstermektedir.

Metan doğası gereği fosil yakıtlar içerisinde en yüksek Hidrojen/Karbon (H/C) oranına sahiptir. Tablo 2.1' de mevcut bazı enerji kaynaklarının H/C oranları görülmektedir (Zhu, 2001).

**Tablo 2.1:** Bazı enerji kaynaklarının H/C oranları.

| Kaynak  | Bitümlü kömür | Linyit | Ham petrol | Hafif Nafta | LPG <sup>1</sup> | LNG <sup>2</sup> | Metan |
|---|---------------|--------|------------|-------------|------------------|------------------|-------|
| H/C   | 0.80          | 0.86   | 1.71       | 2.18        | 2.67             | 3.43             | 4     |
| <sup>1</sup> Sıvılaştırılmış petrol gazı; <sup>2</sup> Sıvılaştırılmış doğalgaz |               |        |            |             |                  |                  |       |

Metandan hidrojen üretimi reforming (yeniden düzenleme) reaksiyonları ile yapılmaktadır. Bu reaksiyonlar; metanın, hidrojen ve diğer değerli kimyasallara dönüştürülmesinde ilk ve en önemli adımı teşkil etmektedir. Buna karşın bugün için uygulanan ticari reforming prosesleri oldukça pahalı ve enerji gereksinimi yüksektir. Örneğin; petrokimya sanayiinin en önemli hammadde girdilerinden olan metanolün üretim tesislerinde kullanılan mevcut istem reforming prosesi, metanol üretim maliyetinin % 40-60'ını oluşturmaktadır (Bharadwaj, 1995), (Nielsen, 1990), (Morton, 2000).

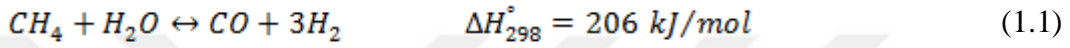
Bu nedenle metan reforminginin iyileştirilmesi, hem elde edilen hidrojenin yakıt hücrelerinde kullanılabilirliğini ve yaygınlaşmasını mümkün kılacak hem de önemli

endüstriyel kimyasalların üretim maliyetlerinin düşmesine neden olacaktır. Bu nedenle metanın reformingi hem endüstri hem de akademik alanda önemli bir araştırma konusudur.

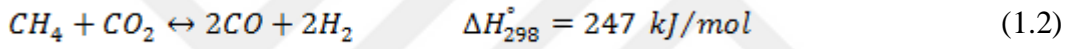
### 2.3. METANDAN KATALİTİK HİDROJEN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Metandan hidrojen üretimi için 1900'lü yıllardan beri bir çok proses geliştirilmiştir. Bu prosesler;

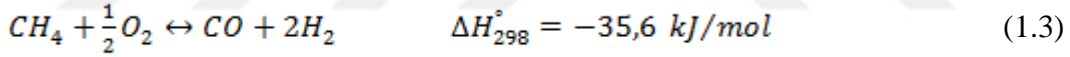
- Su buharı-metan reformingi (SMR)



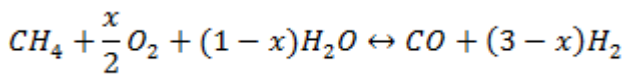
- Karbondioksit-metan reformingi (DR)



- Metanın kısmi oksidasyonu (POX)



- Metanın ototermal reformingi (ATR)



$$\Delta H_{298}^{\circ} = 206 - 241,8x \text{ kJ/mol} \quad (1.4)$$

Günümüzde en önemli endüstriyel hidrojen üretim prosesi olan istim reformingi, uzun yıllardır kullanılmasına ve önemli ölçüde optimize edilmiş olmasına rağmen oldukça komplekstir ve hala yüksek yatırım ve işletme maliyetine sahiptir. Son yıllarda hidrojen ihtiyacının giderek artması ve hidrojen yakıt hücrelerinin kullanımının gündeme gelmesi ile birlikte daha etkin, yatırım maliyeti düşük ve gerek sabit/büyük (elektrik üretim santralleri vb.) gerekse mobil/küçük uygulamalarda (taşıtlar vb.) kullanılabilir esneklikte proseslerin geliştirilmesi gündeme gelmiştir. Bu nedenle kısmi oksidasyon ve kısmi oksidasyonun su buharı reformingi ile birlikte yürüdüğü ototermal reforming

alternatif hidrojen üretim yöntemleri olarak üzerinde en çok durulan prosesler haline gelmiştir (Stambuoli&Traversa, 2002-Puscas, 1995).

#### 2.4. METANIN KISMİ OKSİDASYONU

Metandan hidrojen üretimine bakıldığında çeşitli prosesler ile karşılaşmaktadır. Kısmi oksidasyon prosesi bu prosesler arasında en önemli proseslerden biridir. Kısmi oksidasyon prosesi metanı ( $H_2+CO$ ) sentez gazlarına dönüştürür. Bu sentez gazları önemli kimyasal ürünler üretilmesinde kullanılmaktadır. Reformingle mukayese edildiğinde, sentez gazı üretiminde ele geçen  $[ H_2/CO ]$  oranına bağlı olarak çalışılır ve optimum oran da  $( 2/1 )$  olarak belirlenmiştir. Şiddetli ekzotermik olan bu reaksiyon; yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleştirilir (Kumar ve diğ., 2009).

York ve diğ. (2003) metanın kısmi oksidasyon reaksiyonunun metanın buhar reformingine göre bazı avantajları olduğunu belirtmişler.

1. Kısmi oksidasyon reaksiyonu ekzotermik buhar reformingi reaksiyonu endotermik bir reaksiyondur. Isı ihtiyacını göz önüne alınırsa kısmi oksidasyon daha ekonomik olacaktır.
2. Kısmi oksidasyondan üretilen teorik  $H_2/CO$  oranı 2, buhar reformingde üretilen teorik  $H_2/CO$  oranı 3. Metanol ve Fischer-Tropsch sentezi için uygun  $H_2/CO$  oranı eldesi 2.
3.  $CO_2$  eldesi daha düşük

Metanın kısmi oksidasyonu, metanın tam yanma için gerekli olan oksijen miktarından daha azı ile reaksiyona girmesi sonucu gerçekleşir. Kısmen ekzotermiktir. Konvansiyonel istim reformingine göre avantajları;

- Üretim ve yatırım maliyetinin daha düşük olması
- Mekanik olarak daha basit olması ve dışarıdan ısı gereksinimi olmaması

- CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub> ve NO<sub>x</sub> gibi istenmeyen maddelerin salınımının olmaması
- Metanol ve Fischer-Tropsch sentezi için uygun H<sub>2</sub>/CO oranı eldesi

olarak gösterilebilir (Reyes ve diğ., 2003). Proses katalizörsüz yüksek sıcaklık (>1400 K) ve basınçlarda (50-70 atm) başarıyla gerçekleştirilebilirken, katalizör kullanımı ile daha düşük sıcaklıklarda (<1000 K) ve basınçlarda (1-8 atm) gerçekleştirilebilir.

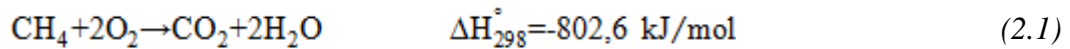
Katalizör kullanılması durumunda ise reaksiyon katalitik kısmi oksidasyon olarak ifade edilir. Katalitik proses sayesinde reaksiyon düşük sıcaklık ve basınçta gerçekleşir. Katalitik kısmi oksidasyon şiddetli ekzotermik olmamasından ötürü dikkat çekmektedir. Yüksek metan dönüşümüne sahip olup, CO ve H<sub>2</sub> seçiciliği yüksektir. Soy metallerin çoğu ve Ni temelli katalizörler bu türdeki kısmi oksidasyon için yüksek aktivite gösterir.

Katalizör desteği olarak da çoğunlukla Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tercih edilir (Dajiang ve diğ., 2007). Katalizörlerin aktiviteleri ve kararlılıkları kullanılan destekten etkilenir. Genelde kullanılan destekler başta alümina olmak üzere SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> ve MgO 'dur. Bunun dışında CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> esaslı destekler de vardır.

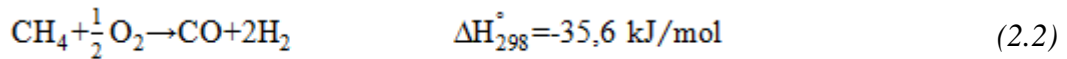
#### 2.4.1. Termodinamik Açından Metanın Kısmi Oksidasyonunun İncelenmesi

Metanın oksijen ile reaksiyonu esnasında aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelebilir (Enger ve diğ., 2008):

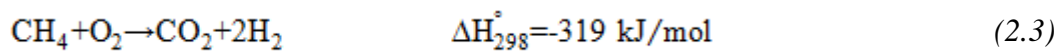
- *Metan oksijen ile tam yanma reaksiyonu gerçekleştirilebilir.*



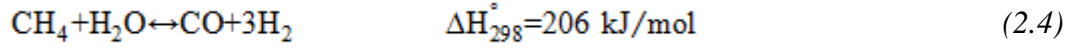
- *Metanın direkt kısmi oksidasyonu gerçekleştirilebilir.*



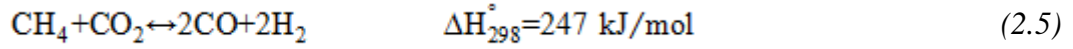
- *Metan aynı oranda oksijen ile reaksiyona girebilir.*



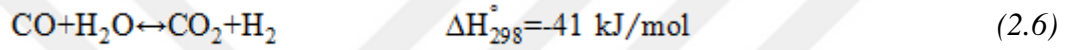
- Metan oluşan su buharı ile reaksiyona girebilir. (İstim Reformingi)



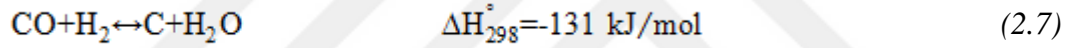
- Metan oluşan CO<sub>2</sub> ile reaksiyona girebilir. (CO<sub>2</sub> Reformingi)



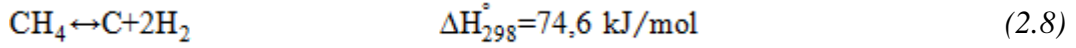
- Oluşan CO ve H<sub>2</sub>O reaksiyona girerek CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> verebilir. (Shift Reaksiyonu)



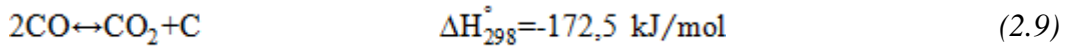
- Oluşan CO ve H<sub>2</sub> reaksiyona girerek C ve H<sub>2</sub>O verebilir.



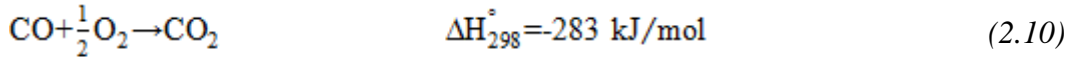
- Metan krakinge uğrayabilir.



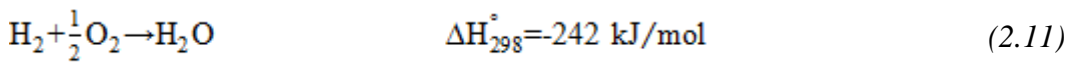
- Oluşan CO, CO<sub>2</sub> ve C'ye disproporsiyonlaşabilir. (Boudouard Reaksiyonu)



- Oluşan CO, CO<sub>2</sub>'ye yükseltgenebilir.

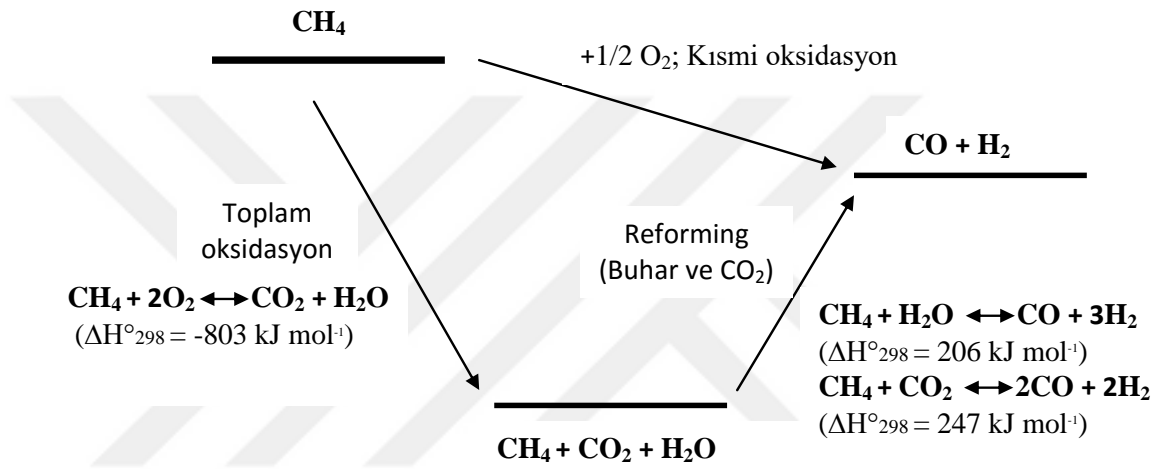


- Oluşan H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> birleşerek su oluşturabilir.



Reaksiyon (2.2), direkt yolla sentez gazı üretimini göstermektedir ve teoride mümkündür. Ancak yapılan araştırmalarda metan kısmi oksidasyonu için diğer reaksiyonların da önemli rol oynadığı görülmüştür (Enger ve diğ., 2008).

Şekil 2.1’de metanın kısmi oksidasyonuna ait termodinamik diyagramı görülmektedir (York ve diğ., 2003).



Şekil 2.1: Metanın kısmi oksidasyonunun termodinamik diyagramı.

## 2.5. KATALİZÖR NEDİR?

Katalizör, tepkimeyi başlatan ve o tepkime ile tüketilmeden kimyasal tepkimenin hızını arttıran madde olarak tanımlanır. Yüksek sıcaklıklarda reaktan ve ürünler bozunmaya uğrayabilirler. Bu gibi durumlarda tepkime hızı katalizör kullanılarak artırılır (Thomas, 1996) (Mercan, 2012).

### 2.5.1. Katalizörlerin Sınıflandırılması

Katalizörler kullanıldıkları proseslere göre sınıflandırılmaktadır. Genel olarak homojen katalizörler, heterojen katalizörler ve enzim katalizörler olmak üzere üç gruba ayrılır.

#### 2.5.1.1. Homojen Katalizörler

Homojen katalitik reaksiyonlarda katalizörler ve reaktanlar aynı fazdadır. Homojen katalitik reaksiyonlara örnek olarak asitlerle esterlerin hidrolizi, SO<sub>2</sub> – NO<sub>2</sub> oksidasyonu

verilebilir. Genellikle hem katalizörler hem de reaktanlar sıvı fazdadır. Sıvı faz çalışması, sıcaklık ve basınçta kısıtlamalar getirir. Bu nedenle bu malzemeler çok karmaşıktır.

Homojen katalizörler reaksiyon ortamında çözüldüğünden tüm katalitik bölgeler reaksiyon için serbesttir. Reaktanlar, ürünler ve çözünmemiş gazları içeren ortamlarda çözünen homojen katalizörler için ayırma işlemi oldukça yüksek enerji ve zaman gerektirir. Homojen katalizörlerin ayrılmasın da sıvı-sıvı ekstraksiyonu, distilasyon ve iyon değişimi gibi karmaşık prosesler kullanılır. Bu sebeple homojen katalizörler sınırlı endüstriyel alanlarda kullanılır. Genellikle özel kimyasalların üretiminde, ilaç üretimi, nadir olarak da asetik asit üretiminde kullanılır (Richardson, 1989).

#### **2.5.1.2. Heterojen Katalizörler**

Heterojen katalizde, katalizör ve tepkimeye giren reaktanlar farklı fazdadır. Heterojen katalizörler çoğunlukla katı halde olup gaz ve sıvı reaktantlarla temas etmektedir. Bu nedenle katalizör ve ürünleri birbirinden filtrasyon, santrifüjleme gibi metotlarla ayrılabilir. Endüstriyel katalitik proseslerin çoğunda reaksiyon ürünlerinden kolayca ayrılmaları sebebiyle heterojen katalizörler kullanılmaktadır.

Proseste sadece ürünlerin katalizörden ayrılması değil ayrıca katalizörü etkileyen sıcaklık, basınç ve reaktanlar ile ürünlerin sürekli temas halinde bulunması optimize edilebilir.

Heterojen katalizörler reaksiyonun meydana geldiği ortamda çözünmez yapıda olup bu şekilde gaz ya da sıvı reaktanların reaksiyonları katalizör yüzeyinde gerçekleşir. Yüzeylerinde katalitik olarak aktif uçlara sahiptirler. Reaksiyona giren reaktantlar bu uçlarda adsorplanır ve yalnızca yüzeyde temas eder. Heterojen katalitik reaksiyonlar da daha çok seçilen aktif maddenin yüzeyinin spesifik kimyasal özellikleri üzerinde durulur. Bu sebeple yığmsal katının kimyası ortaya çıkar ve katının yığmsal özellikleri hakkındaki bilgilerden yüzeyin katalitik aktivitesi hakkında bilgi elde edilebilir (Gürel, 2001) (Richardson, 1989).

Gerek homojen gerekse heterojen katı katalizörlerin yüzey yapıları onların en önemli nitelikleridir. Gözenekli yapılarından kaynaklanan ve reaksiyon hızını etkileyen pek çok direnç söz konusudur. İstenen özelliklere sahip mükemmel bir katı katalizör elde etmek

mümkün değildir. Herhangi bir katalitik aktiviteye sahip iyi bir katı katalizörün kimyasal bileşiminin devamlılığının garantisi de yoktur (Levenspiel, 1972).

### **2.5.1.3. Enzim Katalizörler**

Enzim katalizörler biyokatalizörler olarak da bilinirler. Biyokatalizörler protein molekülleridir. Yaşam sistemindeki tüm kimyasal reaksiyonlarda biyokatalizörler kullanılır. Canlı bünyesinde oluşan ve yaşam için gerekli olan çok sayıda karmaşık kimyasal tepkime enzimlerin etkisi ile oldukça düşük vücut sıcaklığında oluşabilmektedir. Bilinen binlerce enzimin her biri kendine özgü bir fonksiyonu yerine getirir. Biyokatalizörlerin çok iyi seçicilik ve aktiviteleri vardır.

### **2.5.2. Katalizör Bileşenleri**

Katalizör yapıları aktif bileşen, destek ve güçlendirici maddelerden oluşmaktadır. Bu bileşenlerle ilgili bilgiler aşağıda verilmiştir.

#### **2.5.2.1. Aktif Bileşen**

Aktif bileşenler, kimyasal reaksiyonlardaki aktiviteden sorumlu bileşenlerdir. Aktif bileşenin seçimi katalizör üretiminin ilk aşamasında yapılması gerekir. İletkenlik tipi tarafından aktif bileşenleri sınıflandırılmasındaki ana sebep, kullanım rahatlığıdır. İletkenlik ve kataliz arasında hiçbir ilişki olmamalıdır. Bu nedenle her ikisi de atomik elektronik konfigürasyonuna bağlıdır. Metal, yarıiletken ve yalıtkan olması teorik ve deneysel geçmişlerinde kullanılan katalitik modelden kaynaklanmaktadır. Aktif bileşenler metal ya da metal oksit yapısında olabilirler. Aktif bileşenlere örnek olarak; Pt, Ru, Ni, Co, MnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Au verilebilir (Richardson, 1989).

#### **2.5.2.2. Destek Bileşen**

Seçilen destek malzemesinin yüksek yüzey alanına sahip olması istenir. Destek bileşen katalizör içinde aktif bileşen için yüksek yüzey alanı sağlayarak taşıyıcılık görevi yapar. Yüzey alanı 1 m<sup>2</sup>/g' dan büyük olanlar yüksek yüzey alanlı sınıfına girer. Genellikle katalizör üretiminde kullanılan yüksek alan destekler; doğal killer, alümina, magnezyum, aktif karbon, silika, asbest gözenekli yapıda ve karbon siyahı, titanya, çinko oksit gözeneksiz yapıdadırlar. Düşük yüzey alanlı desteklerin yüzey alanı 1 m<sup>2</sup>/g' dan daha düşük olurken ponza taşı gözenekli ve cam tozu, silikon karbür gözeneksiz



yapıdadır. Pelletler, granüller, ekstrüzeler, monolitler destekli metaller ve metal ilaveli diğer bileşikler şeklinde heterojen katalizörlerdir (Smith, 1999).

Reaksiyon hızlarıyla reaktan veya ürünlerin difüzyon hızları gözenekliliklerine göre kıyaslandığında, katalitik aktivite ve seçicilik, gözenek yapısında değişiklikler ile değiştirilebilir. Destek bileşenlerin reaksiyon içinde yan reaksiyonlara sebep olabilecek şekilde aktif olmaması gerekir. Katalizörün, ısıtıldığı zaman sıcaklığa bağlı olarak sinterleşmeden dolayı gözenek yapısında değişme meydana gelir. Destek, katalizörün termal kararlılığını arttırarak, katalizörün içindeki aktif metal dağılımının değişmemesini sağlamalıdır (Richardson, 1989).

### **2.5.2.3. Güçlendirici Bileşen**

Güçlendiriciler ya destek ya da aktif bileşene yardım etmek için tasarlanır. Yapıya çok az miktarda eklendiği zaman istenilen aktiviteye ulaşabilmek için aktif bileşenin aktivitesini, seçiciliğini ve kararlılığını arttıran maddelerdir (Smith, 1999) (Mercan, 2012).

### **2.5.3. Metanın Kısmi Oksidasyon Prosesinde Tercih Edilen Katalizörler**

Günümüze kadar metanın kısmi oksidasyonu için farklı katalizör sistemleri üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

Literatür çalışmaları sonucunda sınıflandırılan katalizörler (York ve diğ., 2003);

- Destek üzerine yüklenmiş soy metal esaslı katalizörler
- Geçiş metal bazlı karbürler
- Destek üzerine yüklenmiş nikel, kobalt veya demir esaslı katalizörler
- Oksit katalizörlerdir.

Literatür incelendiğinde metanın kısmi oksidasyon reaksiyonunda araştırmacılar tarafından birçok katalizör test edildiği ve bu reaksiyon için soy metal esaslı katalizörler (Rh, Pt, Ru, Ir) ile nikel (Ni) ve kobalt (Co) esaslı katalizörlerin oldukça aktif ve seçimli oldukları tespit edilmiştir. Soy metal bazlı katalizörler oldukça yüksek aktivite,

selektivite ve koklaşma direnci gösterebilirler de yüksek maliyetleri en büyük dezavantajlarıdır.

Mo<sub>2</sub>C ve WC gibi katalizörler de iyi aktivite göstermişler fakat atmosferik basınçta deaktivasyona uğramışlardır (York, 1997) (Xiao, 2002). Nispeten daha yüksek basınçlar (~8 atm) gerektirmektedirler.

Kobalt bazlı katalizörler nikel bazlı olanlara yakın aktivite ve selektivite göstermişlerdir. Ancak nikel esaslı olanlara göre sıcaklık düşürüldüğünde daha yüksek sıcaklıklarda kobaltın yükseltgenmesinden dolayı deaktivasyona uğramışlardır (Slagtern, 1998).

Demir bazlı katalizörler, iyi aktivite ancak düşük selektivite göstermişlerdir ve kolay okside olmuşlardır (*Torniainen, 1994*).

Nikel bazlı katalizörler, en çok araştırılan katalizör sistemi olup, oldukça yüksek aktivite ve selektiviteleri, ayrıca düşük maliyetleriyle en ideal katalizör sistemi olarak görülmektedir.

Ancak nikel esaslı katalizörlerde en belirgin problem, Ni'in Tammann sıcaklığının reaksiyon sıcaklık aralıklarına yakın olmasıdır. Nikelin Tammann sıcaklığı (erime sıcaklığı/2) 864°K'dir. Bu sıcaklığın üzerinde kararlı Ni aktif merkezleri oluşturulamazsa, Ni merkezlerinde agregasyon ve sinterlenme meydana gelmektedir.

Diğer önemli problem koklaşmadır. Kısmi oksidasyon reaksiyonunda karbon oluşum mekanizmaları hakkında literatürde detaylı çalışmalar bulunmamasına rağmen istem reforming reaksiyonunda karbon oluşum mekanizmaları hakkında önemli bulgulara erişilmiştir. Bu çalışmalar kısmi oksidasyonda oluşan koklaşma mekanizmalarına ışık tutabilecektir. İstem reforminginde genel olarak, Ni aktif merkezlerde metanın dekompozisyonu ile karbon, elyaf (whisker şeklinde) olarak büyür ve Ni partikülleri bu elyaf yapıların üzerinde kalır. Bu tip karbon yapılar geçiş elementlerinin katalizör olarak kullanımını durumunda ortamdaki CO'den de oluşabilmektedir. Karbon oluşumunun ikinci tipi olan pirolitik karbon oluşumu ise yine metanın dekompozisyonu ile katalizör yüzeyinde oluşur, bu durumda Ni partikülleri destek oksit yüzeyinden ayrılmazlar. Üçüncü tip karbon oluşumunda ise Ni aktif merkezler karbon filmi ile kaplanırlar.

Bütün bu karbon tiplerinin oluşumu ile katalizörde deaktivasyon meydana gelir (Puscas, 1995).

Metal katalizörlere kıyasla oksit katalizörler üzerinde çok az çalışma yapılmıştır. Metanın kısmi oksidasyon ürünleri olan H<sub>2</sub> ve CO'in metanın etilen ve etana (oxidative coupling) ve formaldehite seçimli oksidasyonla dönüştürülmesi reaksiyonlarında yan ürünler olarak oluştukları bilinmektedir (Campbel, 1988) (Parmaliana, 1997). Metal içermeyen La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub> esaslı katalizörlerde metanın kısmi oksidasyonu sadece Steghuis (1998) tarafından çalışılmıştır. Özellikle ZrO<sub>2</sub>'in yüksek aktivite gösterdiği belirtilmiştir. ZrO<sub>2</sub> katalizörlerle yapılan bu kısıtlı çalışmalara rağmen bu katalizörler metal esaslı katalizörlere alternatif olabilecek potansiyele sahip oldukları söylenebilir, zira metanın kısmi oksidasyon reaksiyonu sıcaklıklarında metal katalizörlerin aksine yüksek bir kararlılığa sahiptirler.

Soy metaller oldukça aktif ve seçimli olmalarına karşın yüksek maliyetleri ve doğada az miktarda bulunmaları sebebiyle en iyi alternatifin Ni esaslı katalizörler olacağı düşünülmektedir.

Nikel esaslı katalizörler, en çok araştırılan katalizör sistemi olup, oldukça yüksek aktivite ve selektiviteleri, ayrıca düşük maliyetleriyle en ideal katalizör sistemi olarak görülmektedir.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> destekli nikel katalizörler de termodinamik olarak hesaplanan dengeye en yakın sonuçları verdiği için en çok incelenen katalizör sistemi olmuştur. Ji ve diğ. (2001) metanın katalitik kısmi oksidasyonu ile ilgili yaptıkları çalışmada Ni /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü kullanmışlardır. Metan dönüşümü ve hidrojen selektivitesi açısından incelendiğinde termodinamik değerlerle oldukça yakın sonuçlar elde etmişlerdir. Uzun süreli stabilite testleri (100 saat) sonucunda da aktivite değerlerinde önemli bir değişim olmaması bu katalizörlerin metanın kısmi oksidasyonu için uygun olduğunu göstermektedir.

#### 2.5.4. Nikel Esaslı Katalizörler

Nikel esaslı katalizörler, düşük maliyetleri ve yüksek aktiviteleri ile metanın kısmi oksidasyonu için en uygun katalizörlerdir. Ancak yukarıda bahsedilen problemler nedeniyle araştırmalar sürmektedir. Bu problemlerin giderilmesi amacıyla birçok çalışma yapılmıştır.

Liao ve diğ. (1998) yaptığı çalışmaya göre metanın farklı geçiş metalleri üzerindeki dissosiyasyon entalpisinin  $Rh \approx Ni < Ru < Ir < Pt < Pd < Cu < Au < Ag$  sırasıyla arttığı tespit edilmiştir. Rh ve Ni'nin toplam dissosiyasyon entalpisinin kısmen ekzotermik olması dissosiyasyonun bu metaller üzerinde daha kolay ve hızlı gerçekleşmesine yol açmaktadır. Schmidt ve diğ. (1994) yaptığı denemelerde aynı şartlarda Rh ve Ni üzerinde % 80 CH<sub>4</sub> dönüşümü, Ir üzerinde % 73 CH<sub>4</sub> dönüşümü, Pt üzerinde % 67 ve Pd üzerinde % 56 CH<sub>4</sub> dönüşümü bu sıralamayı doğrular niteliktedir. Bu nedenle Ni veya Rh metanın kısmi oksidasyonu için en iyi geçiş metalleri olarak gösterilebilir. Ancak dissosiyasyon hızının yüksek olması Ni üzerinde karbon birikimini de hızlandırmaktadır. Araştırmacılar Ni partiküllerinin büyüklüğünün <2 nm'den küçük olması halinde karbon depozisyonunun azaltılabileceğini öngörmüşlerdir (*Lercher, 1996*).

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> destekli nikel katalizörler termodinamik olarak hesaplanan dengeye en yakın sonuçları verdiğinden en çok incelenen katalizör sistemi olmuştur. Ayabe ve diğ. (2003) yaptığı çalışmada %10 (ağırlıkça) nikel içeren Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/ZrO<sub>2</sub> ve Ni/SiO<sub>2</sub> katalizör sistemi metanın oto-termal reforming için incelenmiş, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ZrO<sub>2</sub> destekli olan katalizörler dengeye yakın sonuç verirken SiO<sub>2</sub> destekli olan çok düşük aktivite göstermiştir. Bu nedenle  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oldukça etkin bir destek olduğu söylenebilir. Ancak yüksek sıcaklıklarda  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve NiO reaksiyona girerek NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel formunu oluştururlar. Bu form kısmi oksidasyon için aktif değildir ve NiO yüksek sıcaklıklarda indirgenir. Kısmi oksidasyon reaksiyonu için metalik nikel aktif olduğundan bu oluşum dezavantaj yaratır. Ayrıca  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'nin asiditesinden dolayı katalizör yüzeyinde karbon oluşumunun arttığı da bilinmektedir (Twigg 1997). Bu da yüzeyde giderilemeyen karbon nanotüp oluşumuna yol açmakta, aktiviteyi ve katalizörün mekanik dayanımını düşürmektedir (Trimm, 1987).

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> destekli nikel katalizörler yüksek performansları nedeniyle en çok incelenen katalizör sistemleri olmuşlardır. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörler ekonomik olması nedeni ile tercih edilmesine karşın değerli metallere göre yüksek sıcaklıklarda (>700) sinterleşme, kok oluşumu, faz değişimi gibi deaktivasyona neden olan sorunları bulunmaktadır. Farklı destek ilavesi ile katalizör üzerindeki sinterleşmeyi önlemenin mümkün olduğu tespit edilmiştir.

Dong ve diğ. (2001) yaptıkları çalışmada Ni/ZrO<sub>2</sub>, Ni/CeO<sub>2</sub>, ve Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> katalizörlerini metanın kısmi oksidasyon reaksiyonu ile incelemişler ve aktivitelerinin Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> > Ni/ZrO<sub>2</sub> > Ni/CeO<sub>2</sub> sırasıyla azaldığını tespit etmişlerdir. Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> katalizörleri metal destek etkileşimleri iyi olduğu için yüksek aktivite ve karalılık göstermektedir. ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> katı karışımı, yüksek oksijen depolama kapasitesine sahip olduğundan dolayı indirgeme ve oksidasyon işlemleri sırasında katalitik aktiviteyi arttırıcı yönde etki eder. ZrO<sub>2</sub> ilavesi partiküllerin yığılmasını engelleyerek CeO<sub>2</sub>'in ısı kararlılığını arttırmış olur. CeO<sub>2</sub> yüksek sıcaklıklarda kararlı olması nedeni ile Ni/CeO<sub>2</sub> katalizörü en yüksek oksijen tutma kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Literatürde katalizörlerin genellikle emdirme metoduyla hazırlandığı gözlemlenmektedir. Aslında katalizör hazırlanma yöntemlerinin katalizörlerin performanslarını oldukça etkilediği bilinmektedir. Örneğin; Xu ve arkadaşları (2004), emdirme, sol-gel ve mikroemülsiyon yöntemi ile Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü sentezlemiş ve Ni partikül büyüklüklerinin sırasıyla 2,935; 8,676; 23,42 nm olduğu tespit edilmiştir. Mikroemülsiyon ve sol-gel ile hazırlanan katalizörlerde koklaşmanın neredeyse olmadığı, emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörde ise koklaşmanın yüksek olduğu ve 20 saat sonunda deaktive olduğu bulunmuştur. Mikroemülsiyon ve sol-gel ile hazırlanan katalizörlerin performansları kuvvetli metal-destek etkisi, yüksek dispersiyon ve oldukça küçük Ni partiküllerinin sentezlenmesine bağlanmıştır.

Xu ve Wang (2005), metanın kısmi oksidasyonu ile hidrojen üretimi için karşılıklı çöktürme metodu ile hazırlanan katalizörlerin, yapısal, yüzey ve indirgenme özelliklerini incelemişlerdir. Ayrıca katalitik aktivite ve karbon oluşumunu da incelemişlerdir. Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> üzerinde Ni katalizörünün katı çözeltilisini hazırlamışlardır. Ni/Ce<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub> katalizörünün en iyi aktivite ve koklaşmaya karşı direnç gösterdiğini görmüşlerdir. Katalizörlerin aktivite ve koklaşmaya karşı gösterdikleri direnç davranışları katalizörlerin yapısal özelliklerinden ve alandan etkilenmektedir. Ni/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x = 0;0.25;0.5;0.75;1) katalizörlerini karşılıklı çöktürme metodu ile hazırlamışlardır. Bunlar Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> yaklaşık miktarlarının karışık sulu çözeltilerinden hazırlanmıştır. Yapılan Reaksiyon ve karakterizasyon testlerinden sonra Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> katalizörünün geniş BET alanına sahip olduğunu ve iyi Ni dağılımı sağladığını görmüşlerdir.

Literatür araştırmalarında görüldüğü gibi metanın kısmi oksidasyonu için en uygun katalizör sistemi nikel esaslı olanlardır. Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'nın sinterleşme, koklaşma, faz dönüşümü gibi sorunları, CeO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub> gibi farklı desteklerle modifiye ederek giderilebilir. Bunun için % 10 (ağırlıkça) Ni, farklı oranlardaki  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub> destekleri üzerine yüklenerek karakterize edilecek ve performansları sınanacaktır. Düşük maliyetli, endüstriyel anlamda kullanılabilir, oldukça aktif, seçicilik gösteren, dayanıklı kısmi oksidasyon katalizörü eldesi amaçlanmaktadır.

## **2.6. NANO BOYUTLU NİKEL KATALİZÖRLERİN KULLANIM ALANLARI VE SENTEZ METODLARI**

Nano boyuttaki nikel tozları son yıllarda katalitik tepkimeler, magnetik materyaller, yakıt hücreleri ve pillerde, elektronik, optik ve bunun gibi birçok alanda kullanılabildiğinden önemli ölçüde dikkat çekmektedir.

Nikel paramagnetik özelliğinden dolayı dış etkilere karşı dayanıklı olup, eşyaların elektrolitik olarak kaplanmasında kullanılmaktadır. Katalizör olarak da hidrojenasyon tepkimelerinde tercih edilmektedir. Katalitik etki için kullanıldığında nikelin boyutu önemli olmaktadır. Genelde nanometre boyutunda katalizörler tercih edilmektedir. Bunların yanısıra nikelin iyi elektrik iletkenliği, yüksek erime noktası ve ucuz maliyet özelliklerinden yararlanarak çok tabakalı seramik kapasitörlerde (MLCC) iç elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır. MLCC'de olabildiğince yüksek sığa elde etmek için, aktif tabaka olarak kullanılan nikel tabakasının hem çok ince hem de aglomere olmamış, olabildiğince küçük tozlardan ibaret olması istenir (Jean ve diğ., 1997) & (Henning, 2001).

Metal nano parçacıkları, homojen katalizör grubunda adlandırılmak için büyük, heterojen katalizör grubunda adlandırılmak için ise çok küçük parçacıklardır. Heterojen ve homojen analoglarından farklı bu nano parçacıklar, boyut ve şekil özelliklerine bağlı olarak farklı katalitik etkiler gösterebilmektedir (Liz-Márzan, 2004). Nikel katalizörü de sahip olduğu morfolojiye ve büyüklüğe göre oksidasyon ve reforming tepkimelerini katalizlemektedir. Nano boyuttaki destek üzerine ya da destek üzerine olmayan partiküllerin sentezi için farklı yöntemler geliştirilmiştir.

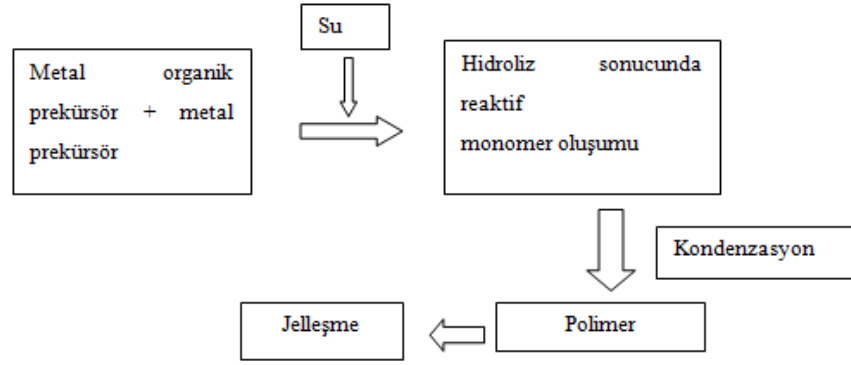
### 2.6.1. Sol-Jel Yöntemi

Metal destekli katalizörlerin hazırlanmasında kullanılan önemli bir yöntemdir. Saf ve homojen ürün eldesi sağlayan bu proseste küresel şekilli partiküller sentezlenebilmektedir. Sağlık açısından zararlı olmaması ve proses sırasında yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulmaması bu yöntemi cazip hale getirmiştir.

Sıcaklık, operasyon koşulları ve prekürsöre bağlı olarak partikül boyutu, yüzey alanı ve mekanik özellikler değişmektedir. Bu yöntemle elde edilen materyaller heterojen katalizde kullanılabilir. Günümüzde sol-jel metodu ile istenen özellikte destekli metal tozları, metal oksitler, kaplama ve kompozit materyalleri sentezlenmektedir. Bu yöntemle elde edilen destekli metal katalizörler ile katalizör destekleri yüksek termal kararlılığa sahipken, deaktivasyona karşı da direnç göstermektedirler. Ayrıca partikül boyutu, yüzey alanı ve por boyut dağılımı gibi katalizör özelliklerinin kontrolü de bu prosesle kolaylıkla gerçekleştirilmektedir. Ni esaslı katalizörlerin farklı türde destekler üzerinde sol-gel metoduyla sentezi yapılabilmektedir (Goncalves ve diğ., 2006).

Bu yöntemde metal organik prekürsörler metal prekürsörler ile organik homojen bir çözelti olmak üzere karıştırılırlar ve su ilavesiyle asidik/bazik ya da nötr şartlarda su ile hidroliz olur. Hidrolizin devamında kondenzasyon gerçekleşmektedir. Hidroliz ve polimerizasyonun başlamasıyla küçük boyutta kolloidal parçacıklar ve miseller oluşmaktadır. Metal oksit jeli oluşuncaya kadar oluşan bu parçacıklar büyümeye devam etmektedir. Prosesin en etkin parametreleri R= su/alkoksit oranı ve alkol/su oranıdır. Sol-Jel prosesinde polimerizasyon 3 adımda gerçekleşir (Hench ve West, 1990) ;

- 1) Monomerlerin polimerizasyonu ile taneciklerin oluşması
- 2) Taneciklerin Büyümesi
- 3) Taneciklerin bir zincir içinde bağlanması ve sonra sıvı içerisinde ağ yapısı oluşması yoluyla kalınlaşarak jelleşmesidir.



Şekil 2.2: Sol-Gel proses akış şeması.

### 2.6.2. Mikrodalga Destekli Sentez Yöntemi

Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında bu konudaki çalışmalar daha çok mikrodalga destekli poliol yöntemi şeklinde yapılmaktadır. Mikrodalga yardımcı proseste diğer sentez yöntemleriyle kıyaslandığında mikrodalgalar varlığında gerekli sıcaklığa çok çabuk ulaşıldığı için reaksiyon kısa sürede gerçekleştirilmektedir. Elde edilen partiküller daha uniform ve boyutları da daha küçük olmaktadır. Metal tuzunun uygun organik çözücü içerisinde çözündürülüp, reaksiyon sıcaklığına mikrodalga ile ısıtmayla çıkılması ile başlayan bu proses reaksiyonun gerçekleşerek kısa sürede partikül oluşması ile tamamlanmaktadır. Ardından yıkama ve kurutma işlemleri gerçekleştirilmektedir. Kim ve diğ. (2005), yaptıkları çalışmada mikrodalga destekli yöntemin, konvensiyonel termal metoda göre daha çevreci, daha düşük maliyetli, enerji ve zaman kazancı sağlayan, ürüne genişletilmiş özellikler sağlayan bir sentez metodu olduğu belirtilmiştir. Organik ve inorganik reaksiyonların kinetiği açısından incelersek, mikrodalgalar sayesinde bu reaksiyonların hızlandığı görülmüştür. Bu sentez yönteminde daha dar boyut aralığı, pürüzsüz ve küresel partikül eldesi mümkün olmuştur. Ortalama partikül boyut aralığı 0,30-0,30 µm arasında değişmektedir.

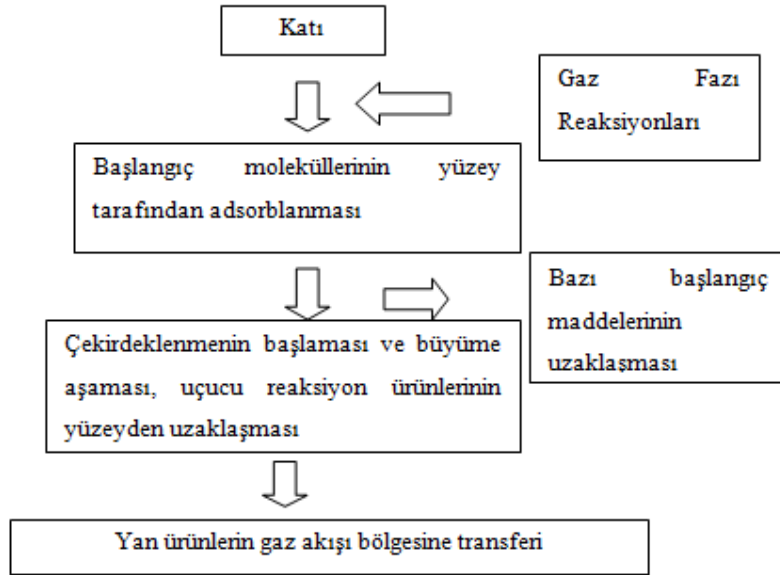
### 2.6.3. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme nanometre ya da mikron altı ölçekte partiküller elde etmek için kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde enerji yardımıyla ince film ve tozlar ile gaz fazı ürünleri açığa çıkmaktadır.



Gaz haldeki başlatıcılarla başlayan bu proses işleme parametreleri ve maddeler açısından düşünülürse önemli değişim aralığına sahiptir (Luther, 2004). Kimyasal yöntemlerin bu yönteme kıyasla hem daha düşük maliyetli hem de kontrol edilmelerinin daha kolay olduğu belirtilmiştir. Ekipman eksikliği metodunun başarılı olmasına engel olabiliyorken, bazı kaynaklarda ticari ekipmanların geliştirilmesinin bu sorunun çözümüne yardımcı olacağı düşünülmektedir.

Genel olarak karbon nanotüp sentezinde önemli bir yere sahip olan bu yöntemde, Moshkalyov ve diğ. (2004) nikel katalizörü kullanarak karbon nanotüp hazırlamışlardır. İki farklı kimyasal buhar biriktirme tekniği kullanılan bu çalışmada; genişletilmiş plazma düşük basınçta 100-300 nm çapında karbon nanotüp elde edilirken, atmosferik basınç termal kimyasal buhar biriktirmede daha düşük çapta (~10 nm) uzun ve düz karbon nanotüp elde edilmiştir.



Şekil 2.3: Kimyasal buhar biriktirme prosesi akış şeması.

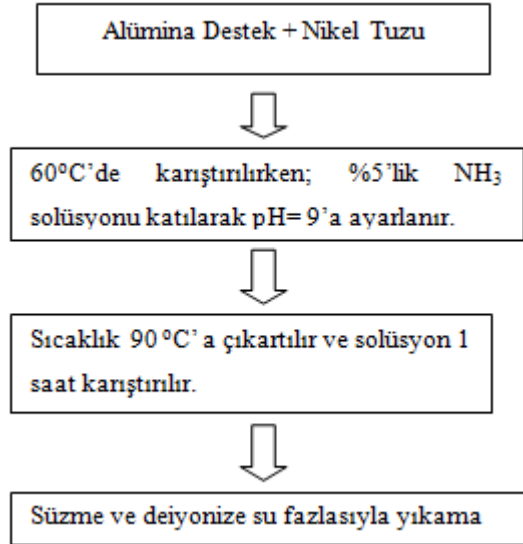
#### 2.6.4. Birlikte Çöktürme Yöntemi

Geçiş elementleri grubunda yer alan metaller, metal tuzlarının sulu çözelti ortamında indirgenmesi ya da farklı metal tuzlarının birlikte çöktürülmesi ile elde edilebilir.

Katalizör hazırlama metodları incelendiğinde birlikte çöktürme yönteminin çok iyi disperse olmuş, aktif katalizörler sentezlenmesini sağlayacağı söylenebilir (Fernandez ve diğ., 2009), (Cheng ve diğ., 2009).

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

Li ve diğ. (2006), alümina destek üzerine yüklenmiş Ni esaslı katalizör sentezi gerçekleştirmişler, bu sentezde birlikte çöktürme ve emdirme yöntemlerini kullanmışlardır. Destek üzerindeki dispersiyonunun oldukça iyi olduğu tespit edilen bu katalizörlerde NiO ve NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fazının oluşumu gözlenmiştir. Sıcaklık programlı indirgeme işlemi (TPR) sonucunda kristalit büyüklüğünde artış meydana gelmiştir. Yapılan çalışmadaki birlikte çöktürme yöntemini Şekil 2.3'de gösterilmektedir.



Şekil 2.4 : Birlikte çöktürme prosesi akış şeması.

### 2.6.5. Kimyasal İndirgeme Yöntemi

Kimyasal indirgeme yöntemi; metal tuzlarının çözücü içinde iyi çözünmesini sağlayan, düşük sıcaklıkta gerçekleşen, maliyeti yüksek olmayan basit prosedürlü bir prostestir (Li ve diğ., 1999), (Zheng ve diğ., 2001). Reaksiyonun ilerleyişinde metal tuzunun hidroksit formunun oluşması, bu hidroksit formunun çözünmesi ve indirgenmesi ile oluşan nikel partiküllerinin çekirdeklenmesi ve büyümesi meydana gelmektedir. Partikül şekli ve boyutu, partikül boyut dağılımı, aglomerizasyon derecesi proses parametreleri olan solvent türü seçimi, çekirdeklenmeyi sağlayıcı ajan, redüksiyon ajanı, partikül koruyucu ajan ile kontrol edilebilir (Moon ve diğ., 1995), (Park ve diğ., 1996). Kim ve diğ. (2004), belirtilen parametre kontrolüne uygun olarak yaptıkları çalışmada reaksiyon sıcaklığı, solvent içerisindeki alkolün (glikolün) hacimce oranının, alkol türünün partikül morfolojisi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Alkol türünün ve oranının nikel partiküllerinin boyutunu ve düzenliliğini etkilediğini tespit etmişlerdir. Oldukça poroz ve küresel partiküller elde edilmiş ve etanolün su içerisindeki oranı arttıkça bu partiküllerin boyutunda düşüş olmuştur.

Bu metot metal iyonlarının kuvvetli bir indirgeyici reaktif eşliğinde ( $H_2$ ,  $NaBH_4$ ,  $N_2H_4.H_2O$ ) metalik partiküllere indirgenmesine dayanır. İndirgenme hem sulu hem de organik çözücü içeren ortamlarda yapılabilmektedir. İndirgenme ve oksitlenme oluşturacak reaktiflerin çözeltiye dahil olması ile reaksiyonlar oluşur ve reaksiyon sonunda ortam ürün ile beraber aşırı doymuş çözelti haline gelir. Aşırı doymuşluk durumu, kimyasal sistemi minimum serbest enerji konfigürasyonundan uzaklaştırır. Eşitlik durumunda sistemdeki termodinamik denge çekirdekçiğin yoğunlaşmasıyla meydana gelir ve reaksiyon ürünü partikülleri meydana getirir (Tütünoğlu, 2007).

Çekirdeklenme ve sonrasında gerçekleşen büyüme adımı partiküllerin büyüklüğünü ve morfolojisini etkilemektedir. Bu prosesin en önemli aşaması çekirdeklenmenin nasıl ve hangi hızda gerçekleştiği ve büyümeyi nasıl etkilediğidir. Reaktiflerin konsantrasyonu, reaksiyonun gerçekleşme sıcaklığı, ortamın pH'ı reaktanların çözeltiye eklenme sırası reaksiyon hızını dolayısıyla da çekirdeklenmeyi ve büyüme adımlarını etkilemektedir. Su içeren sistemlerde çalışıldığında oluşan partiküllerin morfolojileri ile organik çözücülerde meydana gelen partiküllerin morfolojileri farklıdır. Hazırlanan partikülün

kullanım alanına göre istenen boyut ve partikül yapısının sağlanabilmesi için konusu geçen metodu etkileyen tüm parametrelere dikkat edilmelidir.

#### **2.6.6. Solvotermal Yöntemler**

Solvotermal reaksiyonlardaki ilk gelişmeler başladıktan sonraki 20 yılda, son araştırma çalışmalarıyla gelecek trendlerinin potansiyelleri ve ekonomik kısıtlamaları da göz önünde bulundurularak izlenmesi önemli görülen yöntemlerden biridir. Son 20 yılda; solvotermal reaksiyonlar farklı morfolojideki mikro, nano partiküller hazırlanmasında kullanılmaktadır. Solvotermal reaksiyonlar farklı kimyasal (reaktan ve solventlerin kimyası) ve termodinamik parametrelerle (sıcaklık ve basınç) karakterize edilir. Solvent kompozisyonu seçimi; oksid, alaşım, nitrid, sülfid gibi farklı materyal sınıflarına ait materyallerin kararlı hale getirilmesi için yeni araştırma sahaları açmaktadır (Demazeau, 2008).

Gelecekte; bir taraftan çevresel ve ekonomik zorlamaları bir taraftan da materyallerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinin karakterizasyonunun endüstriyel talebini göz önünde bulundurursak solvotermal proseslerin gelişmeleri analiz edilecektir. Birçok avantaj sağlaması beklenen bu metotta proses sürecini etkileyen parametrelerin etkin kullanımıyla malzeme sentezinde önemli ölçüde ilerleme kaydedilecektir. Poliol yöntemi de solvotermal prosesler kapsamında incelenmesi gereken bir proses olduğundan burada da bahsedildiği gibi bugün ve gelecekte endüstriyel ve akademik talebi karşılayan üstün özellikli nano boyutta malzeme hazırlama yöntemlerinden biri olacaktır. Solvotermal prosesler ve onları etkileyen özelliklerin detaylı olarak anlatılması poliol yönteminin de daha iyi anlaşılmasını sağlayacaktır.

Solvotermal prosesi tanımlayacak olursak; kapalı bir sistemde susuz ya da sulu çözücü varlığında çözücünün kaynama noktasından daha yüksek bir sıcaklıkta gerçekleşen kimyasal reaksiyondur. Bundan dolayı solvotermal prosesler yüksek basınç içerirler. Sub ya da süperkritik alanlardaki seçilmiş sıcaklık, proseste elde edilmesi hedeflenen materyal için gerekli reaksiyonlara bağlıdır (Demazeau, 2008).

Solvotermal metotlardaki reaksiyonlar oksit olmayan materyal sentezi için genelde susuz çözücülerle gerçekleştirilir (Demazeau, 2008). Oksit olmayan materyallere olan

ilgi solvotermal reaksiyonların; hem yeni materyaller hazırlanması hem de nano yapılı materyallerin sentezi için yeni proseslerin kurulması için gelişmesine neden olmaktadır (Demazeau, 1999). Geniş alanda uygulamaya (materyal sentezi, kristal büyümesi, ince film depozisyonu, düşük sıcaklık depozisyonu) sahip hidrotermal ve solvotermal reaksiyonlar özgün teknolojiler (hidrotermal-elektrokimyasal metotlar, mikrodalga-hidrotermal metodu) içeren yeni proseslerin gelişmesini ilerletmektedir (Komarneni, 1992).

### ***Solvotermal Reaksiyonların Ana Parametreleri***

Solvotermal reaksiyonlar 2 ana parametre içerir:

- 1) Kimyasal Parametreler
- 2) Termodinamik Parametreler

#### ***Kimyasal Parametreler***

Kimyasal parametreler açısından bakıldığında 2 farklı parametre göz önünde tutulmaktadır. Bunlar, reaktanların niteliği ve çözücünün niteliğidir. Prekürsörün kimyasal bileşimi sentezlenmesi hedeflenen materyalle uygun olmalıdır. Ekleyecek olursak prekürsör konsantrasyonu da solvotermal reaksiyon sonucunda elde edilen nano kristallerin şeklinin kontrolünde etkili olmaktadır. Parametrelerden diğeri, çözücü seçimi ise hedeflenen materyalin eldesinde kullanılacak kimyasal mekanizmanın kontrolü için anahtar rol oynamaktadır. Solvotermal reaksiyonlar sırasında reaksiyon mekanizmaları içerdiği çözücünün fizikokimyasal özelliklerine bağlı olarak oluşmaktadır. Çözücünün kompleksleşme özellikleri reaksiyon mekanizması için önemlidir. Çözücünün niteliği reaktivite ve sonuçta elde edilen kristallerin morfolojisinde, seçilen bu çözücünün fizikokimyasal özellikleri de ürünün yapısal formunun oryente edilmesinde büyük rol oynamaktadır. Reaksiyon sırasındaki solvotermal ortamın oksidasyon-redüksiyon özellikleri çözücünün ya da karışık türdeki çözücülerin niteliğiyle, katkıların kullanılmasıyla oluşmaktadır. Katkılar ayrıca sonuçta elde edilecek kristalitler için spesifik bir morfoloji oryente etmek için kullanılmaktadır (Demazeau, 2008).

### *Termodinamik Parametreler*

Termodinamik parametreler sıcaklık, basınç ve reaksiyon zamanı olarak belirtilmektedir. Solvotermal reaksiyonlar esas olarak orta sıcaklık koşullarında gerçekleştirilmektedir. Ana durumlardaki sıcaklık ve basınç artırılması çözünürlüğü artmasına ve sonra da büyüme prosesine (özellikle mikro ya da nano kristallerin hazırlanmasına) destek olmaktadır (Demazeau, 2008). Solvotermal proseslerin tanımında reaksiyon sıcaklığı çözücünün kaynama sıcaklığının üzerinde bir sıcaklık olarak tanımlanmıştır. Ancak metal tuzunun yapısında yer alan suyun varlığı ve çözücünün yapısı solvotermal bir proses olan poliol prosesinde çözücünün kaynama noktasından 6-10°C daha düşük bir sıcaklıkta çalışmayı gerektirebilir.

### *Solvotermal Proseslerde Gerçekleştirilen Reaksiyonlar*

Solvotermal reaksiyonlar benzer prosesleri yöneten kimyasal faktörlerin analizine yönelik bahsedilen farklı reaksiyon türlerini içermektedir. Reaksiyonları 5 türde sınıflandırmak mümkün olabilir;

- Oksidasyon - Redüksiyon Reaksiyonları
- Hidroliz Reaksiyonlar
- Termoliz Reaksiyonlar
- Kompleks Oluşumu Reaksiyonları
- Metatezis Reaksiyonlar

Bu farklı reaksiyonların geliştirilmesi, su olmayan çözücülerin kimyasının dikkatle kontrol edilmesini ve sonuç olarak böyle çözücülerin fiziko-kimyasal özelliklerini dikkate alan daha fazla bilgilerin toplanmasını içermektedir (Demazeau, 2008).

### **2.6.7. Hidrotermal Yöntemler**

Solvotermal prosesden farklı olarak, çözücü kısmında organik çözücü yerine suyun kullanıldığı yöntemdir. Hidrotermal proses; mineral ekstraksiyonu, jeolojik materyallerin sentezlenmesinin araştırılması, yeni materyallerin sentezinde, ince filmlerdeki depozisyonunda, uygun boyut ve morfolojideki partiküllerin büyümesinde kullanılmaktadır. Hidrotermal prosesler, çözücü olarak kullanılan suyun kimyasal bileşimine bağlı olarak hidroksidlerin, oksihidroksidlerin, oksidlerin sıcaklık değerlerine karşı hazırlanması için uygun olacaktır. Oksid olmayan materyallerin sentezi, fiziksel

özelliklerinin araştırılması ve endüstriyel uygulamaları için susuz çözelti içeren yeni proseslerin geliştirilmesini gerektirmektedir.

### **2.6.8. Poliol Yöntemi**

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

Poliol çözeltisi hazırlanırken polihidroksi alkol olarak, etilen glikol, trietilen glikol, dietilen glikol, propandiol, bütandiol, etanol gibi farklı türde glikoller kullanılabilir. Literatür incelendiğinde en çok karşılaşılan glikol türü etilen glikol olup, bunu dietilen glikol ve etilen glikol-dietilen glikol karışımı takip etmektedir. Başlangıç metal tuzu olarak da hidroksit, oksit, nitrat, klorür, sülfat ya da yaygın olarak asetat tuzu tercih edilmektedir (Bayrakdar , 2011).

### **2.6.9. Emdirme Yöntemi**

Kendi içerisinde bir çok çeşidi olmakla beraber, metal tuzlarının uygun bir çözücü içerisinde çözündürülüp destek üzerine belirli bir sıcaklıkta karıştırma uygulanarak yüklenmesini içeren ıslak emdirme yöntemi en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Aktif bileşeni ya da destek üzerindeki bileşenleri kapsamaktadır. Emdirme yöntemindeki amaç desteğin gözeneklerini yeterli konsantrasyonda metal tuz çözeltisiyle doldurmaktır. Fazla miktardaki çözücü buharlaştırma ile uzaklaştırılır. Homojen dağılım elde edebilmek mümkündür. Emdirme yöntemi üç basamak içermektedir;

- Desteğin belirli bir süre emdirme (metal tuz çözeltisi) çözeltisiyle muamele edilmesi,
- Emilen sıvıyı destekten uzaklaştırmak için kurutma,
- Kalsinasyonla katalizörün aktive edilmesi ve diğer uygun işlemler.

Çözeltinin konsantrasyonundan metalin içeriği hesaplanabilir. Metal konsantrasyonu, aktif bileşenin ardı ardına emdirme işlemine tabi tutulmasıyla artırılabilir.

Katalizör özelliklerini etkileyen parametreler şunlardır;

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

Çözücü buharlaştırılırken metal tuzunun kristalleşmeye başladığı anda emdirilecek çözelti konsantre olmaktadır. Buharlaşma anlık değildir. Destek kenarında anında başlayıp, büyük gözeneklere doğru gitmektedir. Buharlaşma sırasında küçük gözeneklerden buharlaşan sıvı büyük gözeneklerden gelen sıvı ile yer değiştirmektedir. Bu sebeple düzgün olmayan metal dağılımı elde edilebilmektedir.

Başlangıçta çok seyreltik metal tuz çözeltisi kullanılırsa, kristalleşmenin başladığı sırada bazı gözeneklerde hiç metal tuz çözeltisi olmayacaktır. Bu durumda metal kristallerinin sayısı destekteki gözenek sayısından daha az olacaktır. Emdirme yönteminde kullanılan çözeltinin derişimi artırıldığı zaman kristal içeren gözeneklerin sayısı da artacaktır.

Bu yöntem kullanılarak hazırlanan Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörlerin yüzeyinde hazırlama parametrelerine bağlı olarak nikel, 3 farklı şekilde bulunabilmektedir. Bunlar;

- Etkileşimde bulunmayan NiO fazı
- Kısmen etkileşimde olan NiO fazı
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kimyasal bağ yapmış olan NiO fazı

olarak nitelendirilmektedir. Etkileşimde olmayan NiO fazı kolaylıkla indirgenebilirken kolay sinterlenmektedir (Özdemir, 2007).



### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. MALZEME

|  |                       |
|--|-----------------------|
| Nikel Nitrat Hekzahidrat, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Aldrich $\geq\%99,88$ |
| Aluminyum Oksit Anhidrit (BET yüzey alanı 127 m <sup>2</sup> )                 | Merck                 |
| Zirkonyum Oksit Ultra-saf  | Alfa Aesar            |
| Seryum Nitrat  | Aldrich               |
| Zirkonyum Oksinitrat   | Aldrich               |
| Aluminyum Oksit Ultra-Saf  | Inframat              |
| Amonyum Hidroksit  | Aldrich               |
| Metan (%99,50)   | Linde                 |
| Oksijen (%99,99)   | Linde                 |
| Azot (%99,99)  | Linde                 |
| Argon (%99,99)   | Linde                 |
| Helyum (%)   | Linde                 |
| Hidrojen (%)   | Linde                 |

## 3.2. YÖNTEM

### 3.2.1. Emdirme Yöntemi Kullanılarak Ni Katalizörlerin Hazırlanması

Katalizörler destek üzerine teorik toplam metal yükleme miktarı (%10) olacak şekilde yüklenmiştir. Literatürde yapılan araştırmalar sonucunda katalizörlere yüklenmesi gereken ideal metal miktarının ağırlıkça %10 olduğu tespit edilmiştir. Bu yüzden hazırlanan bütün katalizörlerde başlangıç maddeleri son üründe ağırlıkça %10 metal içerecek şekilde hesaplanmıştır.

#### **%10 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %10 Ni-ZrO<sub>2</sub> Katalizörlerinin Emdirme Yöntemi ile Hazırlanması**

30 ml ultra saf suda nikel nitrat heksahidrat manyetik karıştırma ile çözündürülür. % - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü için alümina destek, %10 Ni-ZrO<sub>2</sub> katalizörü için zirkonya destek karıştırma esnasında yavaş yavaş ilave edilir. Sıcaklık 60<sup>0</sup>C'de sabitlenir. Su yavaş yavaş buharlaşmaya başlar. Yaklaşık 60 dakika sonra sıcaklık 70<sup>0</sup>C'ye çıkartılıp sabitlenir. Su buharlaşıp çözelti çamur kıvamına gelince 110<sup>0</sup>C'deki etüvde bir gece kurutulur. Kurutma işlemi sonrasında 650<sup>0</sup>C'de 3 saat kalsine edilir.

#### **%10 Ni-CeO<sub>2</sub> Katalizörünün Emdirme Yöntemi ile Hazırlanması**

##### *CeO<sub>2</sub> Desteğinin Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Hazırlanması*

CeO<sub>2</sub> desteği birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. 100 ml suda Ce(NO<sub>3</sub>) çözündürülür. Sıcaklık 85<sup>0</sup>C' ye ayarlanır. NH<sub>4</sub>OH damla damla ilave edilerek pH=8'e ayarlanır. Sıcaklık 80<sup>0</sup>C'ye ayarlanır. 2 saat sonunda çözelti vakum ile süzülür. 100<sup>0</sup>C'de 12 saat kurutulmaya bırakılır. 650<sup>0</sup>C'de 3 saat kalsine edilir.

##### *%10 Ni-CeO<sub>2</sub> Katalizörünün Emdirme Yöntemi ile Hazırlanması*

30 ml ultra saf suda nikel nitrat heksahidratın manyetik karıştırma ile çözündürülür. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan CeO<sub>2</sub> destek karıştırma esnasında yavaş yavaş ilave edilir. Sıcaklık 60<sup>0</sup>C'de sabitlenir. Su yavaş yavaş buharlaşmaya başlar. Yaklaşık 60 dakika sonra sıcaklık 70<sup>0</sup>C'ye çıkartılıp sabitlenir. Su buharlaşıp çözelti çamur

kıvamına gelince  $110^{\circ}\text{C}$ 'deki etüvde bir gece kurutulur. Kurutma işlemi sonrasında  $650^{\circ}\text{C}$ 'de 3 saat kalsine edilir.

### **%10 Ni/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %10 Ni/ CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> ve %10 Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalizörlerinin Sıralı Emdirme Yöntemi ile Hazırlanması**

#### *%10 Ni/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalizörünün Sıralı Emdirme Yöntemi ile Hazırlanması*

30 ml ultra saf suda zirkonyum oksinitrat manyetik karıştırma ile çözündürülür. Alümina destek karıştırma esnasında yavaş yavaş ilave edilir. Sıcaklık  $60^{\circ}\text{C}$ 'de sabitlenir. Su yavaş yavaş buharlaşmaya başlar. Yaklaşık 60 dakika sonra sıcaklık  $70^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkartılıp sabitlenir. Su buharlaşıp çözelti çamur kıvamına gelince  $110^{\circ}\text{C}$ 'deki etüvde bir gece kurutulur. Kurutma işlemi sonrasında  $650^{\circ}\text{C}$ 'de 3 saat kalsine edilir.

30 ml ultra saf suda nikel nitrat heksahidrat manyetik karıştırma ile çözündürülür. Emdirme yöntemi ile hazırlanarak kalsine edilen ikili destek karıştırma esnasında yavaş yavaş ilave edilir. Sıcaklık  $60^{\circ}\text{C}$ 'de sabitlenir. Su yavaş yavaş buharlaşmaya başlar. Yaklaşık 60 dakika sonra sıcaklık  $70^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkartılıp sabitlenir. Su buharlaşıp çözelti çamur kıvamına gelince  $110^{\circ}\text{C}$ 'deki etüvde bir gece kurutulur. Kurutma işlemi sonrasında  $650^{\circ}\text{C}$ ' de 3 saat kalsine edilir.

#### *%10 Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalizörünün Sıralı Emdirme Yöntemi ile Hazırlanması*

30 ml ultra saf suda seryum nitrat manyetik karıştırma ile çözündürülür. Alümina destek karıştırma esnasında yavaş yavaş ilave edilir. Sıcaklık  $60^{\circ}\text{C}$ 'de sabitlenir. Su yavaş yavaş buharlaşmaya başlar. Yaklaşık 60 dakika sonra sıcaklık  $70^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkartılıp sabitlenir. Su buharlaşıp çözelti çamur kıvamına gelince  $110^{\circ}\text{C}$ 'deki etüvde bir gece kurutulur. Kurutma işlemi sonrasında  $650^{\circ}\text{C}$ 'de 3 saat kalsine edilir.

30 ml ultra saf suda nikel nitrat heksahidrat manyetik karıştırma ile çözündürülür. Emdirme yöntemi ile hazırlanarak kalsine edilen ikili destek karıştırma esnasında yavaş yavaş ilave edilir. Sıcaklık  $60^{\circ}\text{C}$ 'de sabitlenir. Su yavaş yavaş buharlaşmaya başlar. Yaklaşık 60 dakika sonra sıcaklık  $70^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkartılıp sabitlenir. Su buharlaşıp çözelti çamur kıvamına gelince  $110^{\circ}\text{C}$ ' deki etüvde bir gece kurutulur. Kurutma işlemi sonrasında  $650^{\circ}\text{C}$ 'de 3 saat kalsine edilir.

*%10 Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Katalizörünün Sıralı Emdirme Yöntemi ile Hazırlanması*

30 ml ultra saf suda seryum nitrat manyetik karıştırma ile çözündürülür. Zirkonyum destek karıştırma esnasında yavaş yavaş ilave edilir. Sıcaklık 60<sup>0</sup>C'de sabitlenir. Su yavaş yavaş buharlaşmaya başlar. Yaklaşık 60 dakika sonra sıcaklık 70<sup>0</sup>C'ye çıkartılıp sabitlenir. Su buharlaşıp çözelti çamur kıvamına gelince 110<sup>0</sup>C'deki etüvde bir gece kurutulur. Kurutma işlemi sonrasında 650<sup>0</sup>C'de 3 saat kalsine edilir.

30 ml ultra saf suda nikel nitrat hekzahidrat manyetik karıştırma ile çözündürülür. Emdirme yöntemi ile hazırlanarak kalsine edilen ikili destek karıştırma esnasında yavaş yavaş ilave edilir. Sıcaklık 60<sup>0</sup>C'de sabitlenir. Su yavaş yavaş buharlaşmaya başlar. Yaklaşık 60 dakika sonra sıcaklık 70<sup>0</sup>C'ye çıkartılıp sabitlenir. Su buharlaşıp çözelti çamur kıvamına gelince 110<sup>0</sup>C'deki etüvde bir gece kurutulur. Kurutma işlemi sonrasında 650<sup>0</sup>C'de 3 saat kalsine edilir.

**%10 Ni/Ce<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %10 Ni/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %10 Ni/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalizörlerinin Sıralı Emdirme Yöntemi İle Hazırlanması**

30 ml ultra saf suda seryum nitrat ve zirkonyum oksinitrat manyetik karıştırma ile çözündürülür. Alümina destek karıştırma esnasında yavaş yavaş ilave edilir. Sıcaklık 60<sup>0</sup>C'de sabitlenir. Su yavaş yavaş buharlaşmaya başlar. Yaklaşık 60 dakika sonra sıcaklık 70<sup>0</sup>C'ye çıkartılıp sabitlenir. Su buharlaşıp çözelti çamur kıvamına gelince 110<sup>0</sup>C'deki etüvde bir gece kurutulur. Kurutma işlemi sonrasında 650<sup>0</sup>C'de 3 saat kalsine edilir.

30 ml ultra saf suda nikel nitrat hekzahidrat manyetik karıştırma ile çözündürülür. Emdirme yöntemi ile hazırlanarak kalsine edilen ikili destek karıştırma esnasında yavaş yavaş ilave edilir. Sıcaklık 60<sup>0</sup>C'de sabitlenir. Su yavaş yavaş buharlaşmaya başlar. Yaklaşık 60 dakika sonra sıcaklık 70<sup>0</sup>C'ye çıkartılıp sabitlenir. Su buharlaşıp çözelti çamur kıvamına gelince 110<sup>0</sup>C'deki etüvde bir gece kurutulur. Kurutma işlemi sonrasında 650<sup>0</sup>C'de 3 saat kalsine edilir.

### 3.3. KULLANILAN KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

#### 3.3.1. X- Işını Kırınımı ile Katalizör Yapı Tayini

X- ışınları kırınımı, katı numunelerdeki mevcut kristal fazlarının yapısını bozmadan belirlenmesinde kullanılan nicel bir yöntemdir. Tanımlama bilinmeyen numuneden elde edilen kırınım diyagramının daha önceden belirlenmiş kırınım diyagramı ile sistematik karşılaştırılması sonucu elde edilir.

Hazırlanan katalizörlerin kristalit boyutunun araştırılması için Şekil 3.3’de gösterilen İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı’nda bulunan Rigaku D/Max-2200 marka XRD cihazı kullanılmıştır. 1,54 Å dalga boyuna sahip Cu/K<sub>α1</sub> ışını altında, 2θ 20-80° arasında çekim yapılmıştır.



Şekil 3.1: X-ışını toz kırınımı cihazı (XRD).

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

$$d = \frac{0,9x\lambda_{K\alpha Cu}}{B_{20}xCos\theta_{max}} \quad (3.1)$$

Burada;

$d$  : Kristalit boyutu ( $\text{\AA}$ )

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

$\theta_{\text{max}}$  : Ni (200) pikine ait maksimum açı değeri

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

Ni % dispersiyonunun bulunması için (Bartolomew, 1980);

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

formülü kullanılmıştır. Burada;

$D$  : % Ni dispersiyonu

$d_{\text{Ni}}$  : XRD analizi ile tespit edilen Ni (200) partikül boyutu ( $\text{\AA}$ )

### 3.3.2. Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (HRTEM) Analizleri

Yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronlar bir numune üzerine gönderilirse, elektronlar ile numune atomları arasında çeşitli etkileşimler olur ve numuneden değişik enerjide elektronlar ve x-ışınları çıkar. Bu etkileşimlerden yararlanılarak numunenin incelenmesi elektron mikroskobunun prensibini oluşturur. Eğer hızlandırılmış elektronlar ince numune üzerine gönderilmiş ise, elektronların bir kısmı etkileşmeden diğer kısmı da Bragg şartları sonucu kırınıma uğrayarak numunenin alt yüzünden dışarı çıkar. Bu tür elektronları kullanarak numunenin iç yapısının incelenmesi geçirmeli elektron mikroskobunda yapılır. Transmission Electron Microscope veya kısaca (TEM) olarak bilinir. Elektron mikroskopları temel olarak ve fonksiyonel olarak, optik mikroskopların aynısıdır. Yani her iki mikroskopta çıplak gözle görülemeyen cisimleri büyötmek için kullanılır. İkisi arasındaki fark ise, optik mikroskopta ışık ışını, elektron mikroskobunda elektron kullanılmasıdır. 300 KV luk bu elektron mikroskobu ile alaşımların, metallerin, ince filmlerin, vb. nin iç yapısı hakkında 1 cm nin 1/100.000.000

mertebesinde inceleme yapılabilir. Tez çalışmasında TÜBİTAK'ta bulunan Jeol 2100 LaB<sub>6</sub> HRTEM Marka elektron mikroskobu kullanılmıştır. Atomik düzeyde yüksek çözünürlükte görüntüler alabilen bu sistem aynı zamanda yarı kantitatif EDS ünitesine ve taban girişli bir CCD kamera sahiptir.



**Şekil 3.2 :** Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM).

### **3.3.3. Brunauer–Emmett–Teller (BET) Yüzey Alan Ölçümleri**

Katalizörlerin yüzey alanlarının ölçümü için çok noktalı Brunauer- Emmet- Teller (BET) metodu uygulanmıştır. Ölçümler Quantachrome Autosorb 1C cihazında 300<sup>0</sup>C' da 3 saat süre ile 10<sup>-6</sup> Torr' a kadar vakum uygulanarak yapılmıştır. Bu şekilde katalizör yüzeyinde fiziksel olarak adsorplanan safsızlıkların uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemi BET metodunu kullanarak fiziksel adsorpsiyon izoterm verileri ile yüzey alanının ölçüsü belirlenmektedir. Bu belirleme iki aşamayı içermektedir. İlk aşamada BET noktasını inşa etmek ve bundan tek tabaka kapasitesini (nm) elde etmek gerekir.



**Şekil 3.3:** Brunauer- Emmet- Teller (BET) Yüzey Alan Ölçüm Cihazı.

İkinci aşamada ise detaylı yüzey alanının hesaplanması ve bunun için gerekli olan tamamlanmış tek tabakadaki (nm) her molekül için ortalama alan (A) bilgisinin belirlenmesidir. Bruanauer, Emmett ve Teller'in 1938 orjinal çalışmasında, değişik adsorplayıcı katılar üzerindeki II. Tip azot izotermelerinin yaklaşık olarak  $p/p_0 = 0,05-0,35$  aralığında lineer BET verdiği bulunmuştur. BET denklemi, lineer formda

$$\frac{(p/p_0) / n [(1 - p/p_0)]}{(1 - p/p_0)} = 1/nmc + [(c-1)/nmc] (p/p_0)$$

şeklinde verilir. Bu eşitlikteki  $(p/p_0) / n [(1 - p/p_0)]$ ' nin  $p/p_0$  'a karşı olan BET eğimi  $(c-1) / nmc$  ve  $1/nmc$  doğrusal bir çizgi olmalıdır. Bu doğrunun eğimi ve ordinatı kestiği noktadan elde edilen iki ayrı denklemin ortak çözümünden nm, tek tabaka kapasitesi ve c sabiti bulunur (Brunauer 1943, Gregg and Sing 1967). Tek tabak kapasitesi  $A = (v_m/22400)L_m = nmL_m$  eşitliğinde yerine konduğu takdirde özgül yüzey alanı bulunur. c sabiti adsorplama gücünün bir ölçüsü olup;  $c = \exp((q_1 - q_L)/RT)$  olarak ölçülmektedir. Burada adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısı,  $q_1 - q_L = q_{net}$  adsorpsiyon ısıdır. (2.1.2.2.1) denklemindeki  $1/nmc$  kaymayı,  $(c-1)/nmc$  ise eğimi vermektedir. Doğrunun ordinatı kesim noktası 0 olduğu takdirde kayma  $(1/nmc)$  sıfıra eşit olur. Bu şartlar altında BET denkleminin düşük basınçlardaki grafiği merkezden



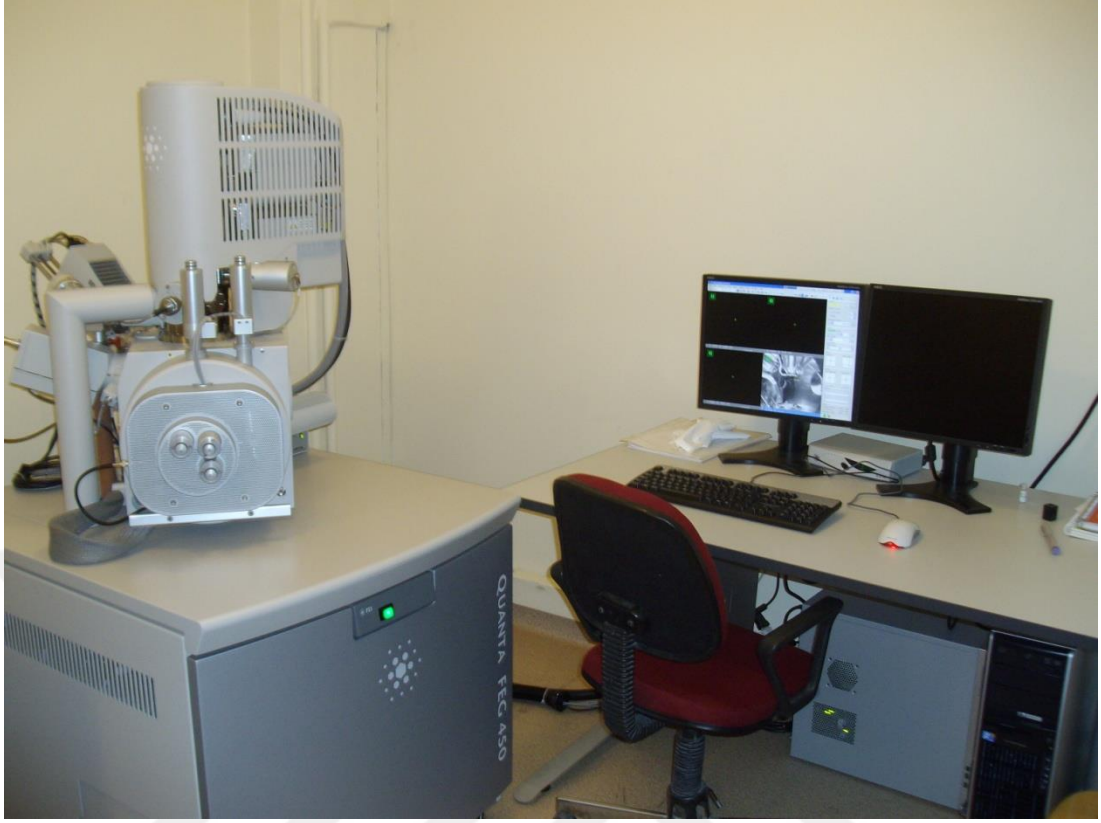
geçen bir doğru verir. nm, tek tabaka kapasitesi bu doğru eğiminin tersidir. Bu yaklaştırma ile yapılan hata deney hatalarından daha küçük kalmaktadır. Buna göre p/po değerinin 0,05-0,35 aralığında değiştiği bir tek adsorpsiyon ölçümünden elde edilen nokta merkezle birleştirilerek BET doğrusu elde edilebilir (Alkış 1982).

### 3.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS) Analizleri

Hazırlanan katalizör numuneleri içindeki partiküllerin şekillerini ve büyüklüklerini tanımlamak için kullanılan analiz yöntemlerinden biridir. Elektronlar angströmden daha küçük karakteristik dalga boylarına sahiptirler. 100-400 keV aralığında bir birincil ışın demeti örnek üzerine çarptığında, eğer elektronlar taşıyıcı elektronlar ise örneğin fotoğrafının iki boyutlu görünmesini sağlarlar. Bu elektronlar geri saçılan elektronlar ise örneğin arka tarafında dağılırlar.

Örnek içindeki elektronların karakteristik titreşimlerini belirlemek için, enerji kaybına izin verilebilen birincil elektronların analizi yapılmalıdır. SEM analizleri İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan QUANTA FEG 450 marka SEM cihazı ile yapılmıştır. Örneklerde değişik bölgelerden farklı büyütmelede görüntü alınmıştır. Tez çalışmasında SEM analizi ve beraberinde EDS yapılmasındaki asıl amaç numune içerisindeki elementlerin ayrıntılı haritalamasını yapmak, dispersiyonlarını incelemektir.

EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) analizi ile örnekler hakkında stokiyometrik bilgi edilir. Ayrıca örneğin içeriği ve varsa alt bileşenleri hakkında bilgi verir. Bu analiz tekniğinde örnek üzerine düşen elektron demeti örnek içerisindeki atomları iyonize eder ve yayılan ışına her bir atom için farklıdır. Bu şekilde yayılan ışılardan elementel bileşim hakkında bilgi edinilir.



**Şekil 3.4:** Taramalı elektron mikroskobu (SEM).

### 3.3.5. Sıcaklık Programlamalı İndirgeme (TPR) Ölçümleri

TPR yöntemi ile katalizörlerdeki metal oksitlerin metalik forma hangi sıcaklıklarda dönüştüğü bulunmaktadır. TPR denemeleri şu şekilde yapılmıştır;  $100 \pm 5$  mg kadar katalizör, laboratuvarımızda bulunan sabit yataklı Hiden marka “CATLAB” mikroreaktör sistemine yerleştirilerek önce  $300^\circ\text{C}$ 'de 30 dk. adsorblanmış gazların giderilmesi azot ile süpürülmüştür (flushing). Örnek oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, bu sıcaklıktan başlayarak 20 ml/dk hızla, %5  $\text{H}_2/\text{N}_2$  (20 ml/dk) karışımı ile  $20^\circ\text{C}/\text{dk}$  hızla  $1000^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılmıştır. Tüketilen  $\text{H}_2$  miktarı mikroreaktör sistemine bağlı Hiden marka QIC-20 MS (Kütle spektrometresi) cihazı ile analiz edilmiştir. Oluşan su,  $150^\circ\text{C}$ 'de tutulan kuvars kapiler örnekleme girişi sayesinde yoğunlaşmadan MS cihazına gönderilmiştir. Analiz esnasında suyun fraksiyonlaşması sebebiyle oluşan  $\text{H}_2$ 'nin yapılan ölçümlerde ihmal edilebilir seviyede olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.5: Mikroreaktör-MS Sistemi.

### 3.3.6. Aktivite ve Selektivite Ölçümleri

Katalizörlerin aktivite ve seçicilik tayini HP 5890 marka gaz kromatografisinin (GC) mikroreaktöre bağlanması ile gerçekleştirilmiştir. Ön denemeler ve literatürde yapılan araştırmalar sonucu MS sistemi ile metanın kısmi oksidasyon reaksiyonunun kantitatif analizi neticesinde karbon ve hidrojen balansının tutturulmasının zor olduğu görülmüştür. Bu nedenle GC kullanımı tercih edilmiştir.

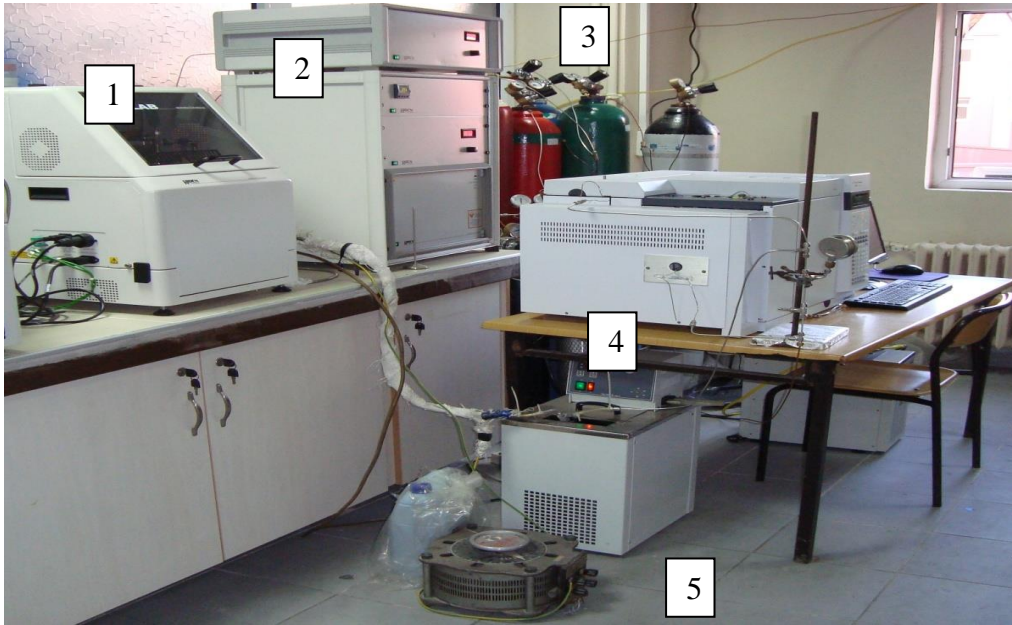
Aktivite ve seçicilik ölçümleri şu şekilde gerçekleştirilmiştir; 200 mg katalizör 600 mg kuvars parçacık ile seyreltilerek mikro reaktör sistemine yüklenmiştir. 300°C’de 30 dk. N<sub>2</sub> ile süpürülmüş ve ardından TPR ölçümleri sonucunda bulunan indirgenme sıcaklığında 1 saat boyunca %20 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> karışımı ile indirgenmiştir. 50 ml/dk hızla CH<sub>4</sub>, 25 ml/dk hızla O<sub>2</sub> ve 100 ml/dk hızla N<sub>2</sub> (CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=2/1/4) (GHSV=507000 l/kg.sa) mikro reaktöre gönderilerek; 1 atm basınç altında 700 ve 800°C’lerde iki defa ölçüm alınarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Çıkış gazlarının analizi GC ile sağlanmıştır.

#### 3.3.6.1. Reaksiyon Sisteminin Yapılanışı

Sistem 3 ana bileşenden oluşmaktadır. Bu bileşenler, gaz besleme sistemi, reaksiyonun gerçekleştiği CATLAB mikroreaktör sistemi ile besleme akımının ve çıkış gazlarının analizini yapmayı sağlayan GC sistemidir.

Kısmi oksidasyon reaksiyonunda kullanılan gazlar metan ve oksijen olup, inert gaz olarak  $N_2$  kullanılmıştır. Reaksiyon sistemine gönderilen gazlar; metan, oksijen ve azottur. Bu gazlar bilgisayar vasıtasıyla otomatik kontrol edilebilen, kalibre edilmiş kütle akış kontrol edicilerinden istenilen miktarlarda geçirilerek mikroreaktöre gönderilirler. Bu gazlar mikroreaktör sisteminde bulunan 3 yollu vana ile reaktör kısmına veya direkt GC'ye gönderilebilmektedir. Reaksiyon sistemi Şekil 3.6'da gösterilmiştir.

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



**Şekil 3.6:** Reaksiyon sistemi konfigürasyonu.

1- Mikroreaktör ünitesi (CATLAB)

2-Kütle akış kontrol edicileri ve Mikroreaktör ünitesi kontrol ara yüzü

3-Gazlar 4- GC sistemi 5-Yoğunlaştırıcı

### 3.3.6.2. Dönüşüm ve Seçimlilik Hesabı

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

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

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

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

$A_i$  : i komponentine ait GC ile ölçülen pik alanı

$A_{N_2}$  : N<sub>2</sub>'ye ait GC ile ölçülen pik alanı

$R_{rf}$  : i komponentinin N<sub>2</sub>'ye göre faktörü

$n_{N_2(STP)}$  : N<sub>2</sub>'nin STP'deki mol sayısı (mol/dk)

Metan dönüşümü (%);

$$X_{CH_4} = \frac{n_{CO(STP)} + n_{CO_2(STP)}}{n_{CO(STP)} + n_{CO_2(STP)} + n_{CH_4(STP)}} \times 100 \quad (3.4)$$

H<sub>2</sub> seçimliliği (%);

$$S_{H_2} = \frac{n_{H_2(STP)}}{n_{H_2(STP)} + n_{H_2O(STP)}} \times 100 \quad (3.5)$$

CO seçimliliği (%);

$$S_{co} = \frac{n_{CO(STP)}}{n_{CO(STP)} + n_{CO_2(STP)}} \times 100 \quad (3.6)$$

formülleri kullanılarak hesaplanmıştır. Bu formüllerde;

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

$n_{CO_2(STP)}$  : Reaksiyon sonucu oluşan CO<sub>2</sub>'nin STP'deki mol sayısı

$n_{CH_4(STP)}$  : Reaksiyona girmeden çıkan CH<sub>4</sub>'ün STP'deki mol sayısı

$n_{H_2(STP)}$  : Reaksiyon sonucu oluşan H<sub>2</sub>'nin STP'deki mol sayısı

$n_{H_2O(STP)}$  : Reaksiyon sonucu oluşan H<sub>2</sub>O'nun STP'deki mol sayısı

Oluşan suyun mol sayısı oksijen balansından yola çıkılarak teorik olarak hesaplanmıştır. Reaksiyonda oksijen mol balansı sağlanması gerektiğinden;

$$n_{H_2O(STP)} = 2n_{O_2(giren)(STP)} - n_{CO(STP)} - 2n_{CO_2(STP)} - 2n_{O_2(çikan)(STP)} \quad (3.7)$$

formülü kullanılarak oluşması gereken su miktarı bulunmuştur. Yapılan analizlerde karbon ve hidrojen balansı  $\pm\%10$  olarak sağlanmıştır.

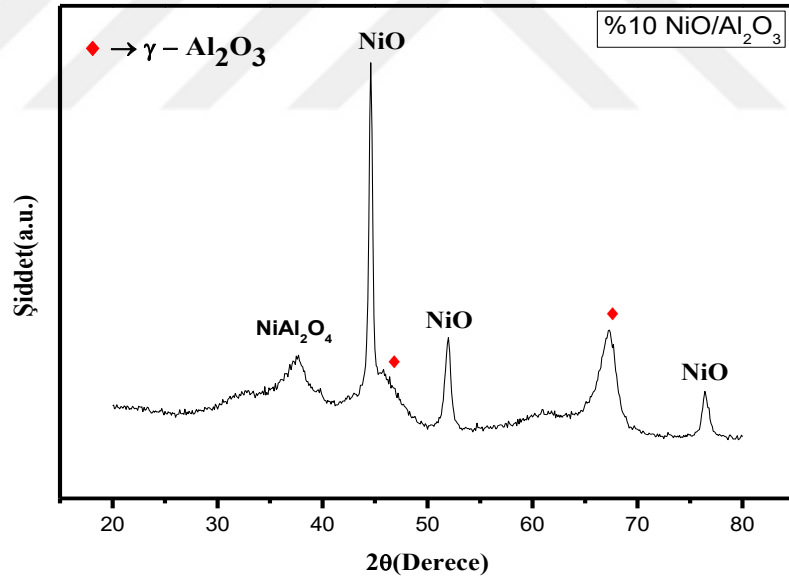
## 4. BULGULAR

### 4.1. X- IŞINI KIRINIMI (XRD) SONUÇLARI

Bu analiz yöntemiyle katalizörlerde bulunan fazların tespit edilmesi amaçlanmıştır. Hazırlanan katalizörlere ait X-ışını kırınım deseni sonuçları Peak Fit programı ile fazla piklerden arındırılarak, fazlara ait piklerin netleştirilmesi sağlanmıştır.

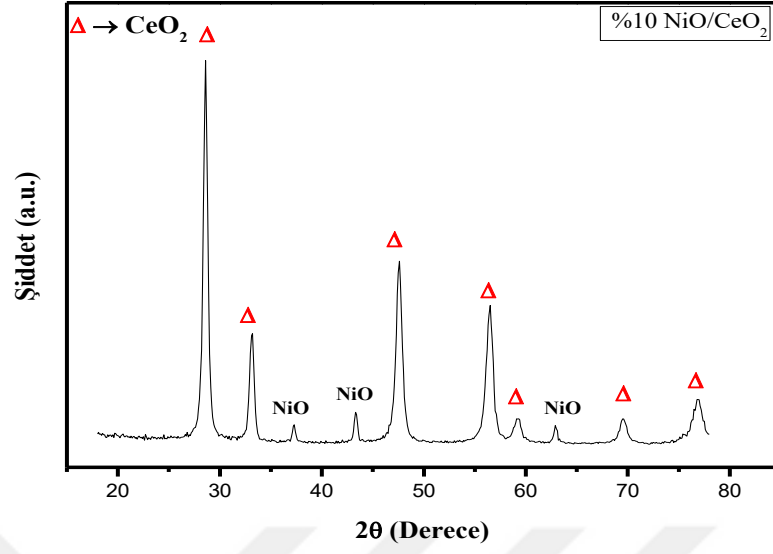
#### 4.1.1. Tekli Destek İle Hazırlanan NiO Fazındaki Katalizörlere Ait XRD Sonuçları

Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3’de emdirme yöntemiyle,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  destekli katalizör  $500^\circ\text{C}$ ’de,  $\text{ZrO}_2$  ve  $\text{CeO}_2$  destekli katalizörler  $650^\circ\text{C}$ ’de 3 saat kalsine edilerek hazırlanan katalizörlere ait X-ışını kırınım desenleri görülmektedir.



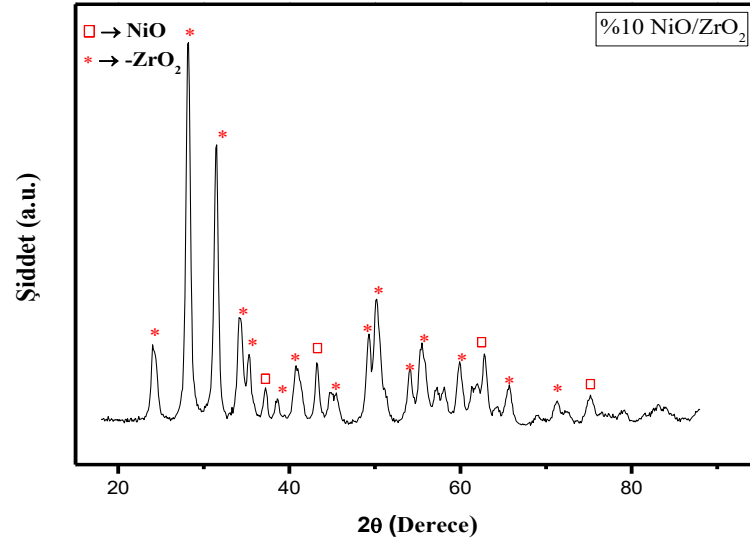
Şekil 4.1:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  etkisinin incelendiği %10 NiO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörüne ait XRD sonucu.

NiO’ye ait fazlar (PDF 47-1049),  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ’a ait fazlar (PDF 10-0339) ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ’e ait fazlar (PDF 10-0425) tespit edilmiştir.



Şekil 4.2: CeO<sub>2</sub> etkisinin incelendiği %10 NiO/CeO<sub>2</sub> katalizörüne ait XRD sonucu.

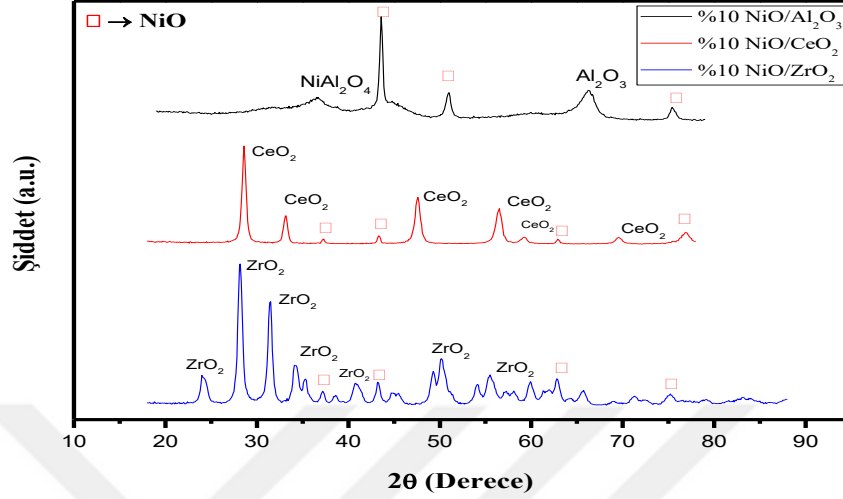
NiO'e ait fazların varlığı (PDF 47-1049) ve CeO<sub>2</sub>'e ait fazlar (PDF 81-0792) tespit edilmiştir.



Şekil 4.3: ZrO<sub>2</sub> etkisinin incelendiği %10 NiO/ZrO<sub>2</sub> katalizörüne ait XRD sonucu.



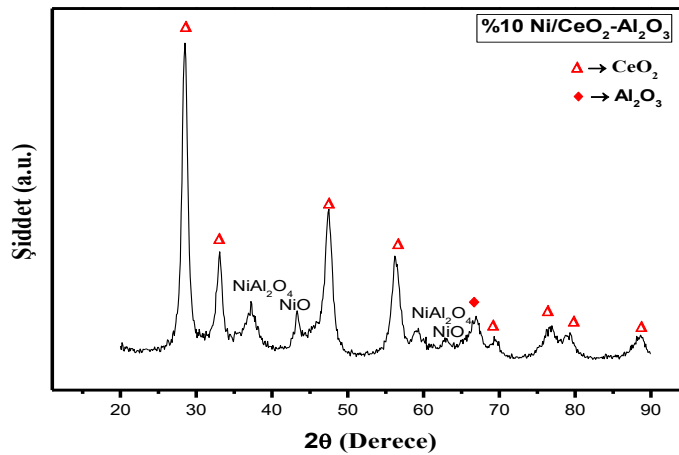
NiO'ye ait fazların varlığı (PDF 47-1049) ve  $ZrO_2$ 'e ait fazlar (PDF 37-1484) tespit edilmiştir.



Şekil 4.4: Tekli Destek etkisinin incelendiği %10 NiO/ $Al_2O_3$ , %10 NiO/ $CeO_2$ , %10 NiO/ $ZrO_2$  katalizörlerine ait XRD sonucu.

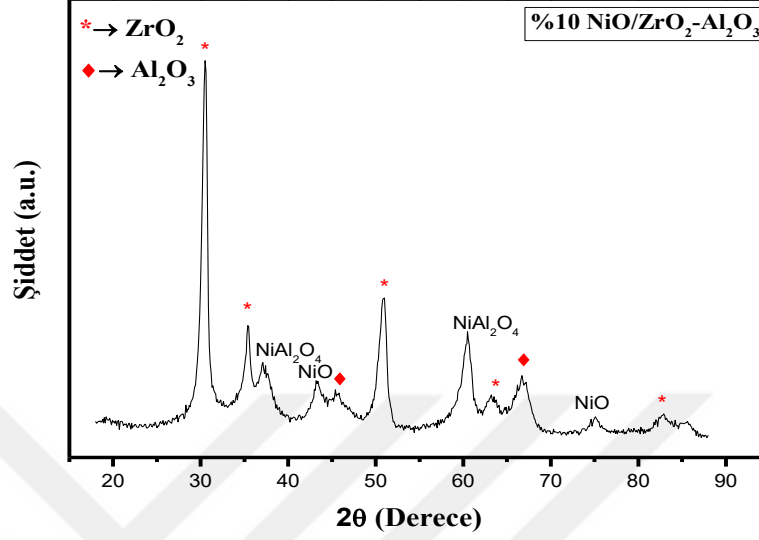
#### 4.1.2. İkili Destek İle Hazırlanan Katalizörlere Ait XRD Sonuçları

Şekil 4.5, 4.6 ve 4.7'de emdirme yöntemiyle sentezlenmiş,  $650^\circ C$ 'de 3 saat kalsine edilerek hazırlanan iki destekli katalizörlere ait X-ışını kırınım desenleri görülmektedir. Bu katalizörler  $ZrO_2-Al_2O_3$ ,  $CeO_2-Al_2O_3$  ve  $CeO_2-ZrO_2$  ikili oksit destekleri kullanılarak hazırlanmıştır.



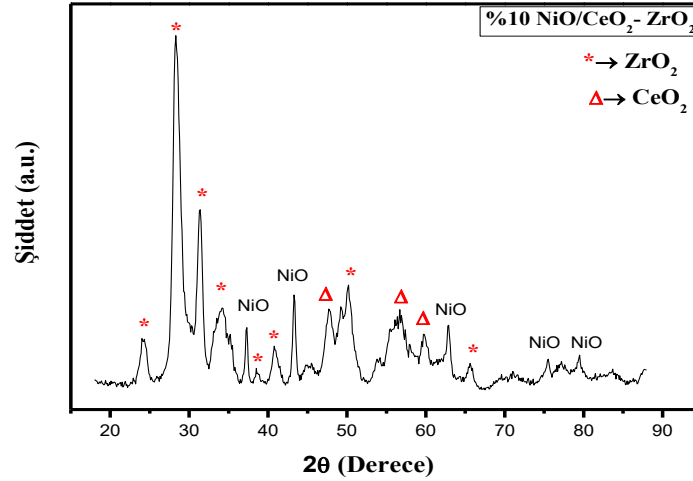
Şekil 4.5:  $CeO_2$  ve  $Al_2O_3$  etkisinin incelendiği %10 NiO/ $CeO_2-Al_2O_3$  katalizörüne ait XRD sonucu.

NiO'e ait fazlar (PDF 47-1049), NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'a ait fazlar (PDF 10-0339), CeO<sub>2</sub>'e ait fazlar (PDF 81-0792) ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e ait fazlar (PDF 10-0425) tespit edilmiştir.



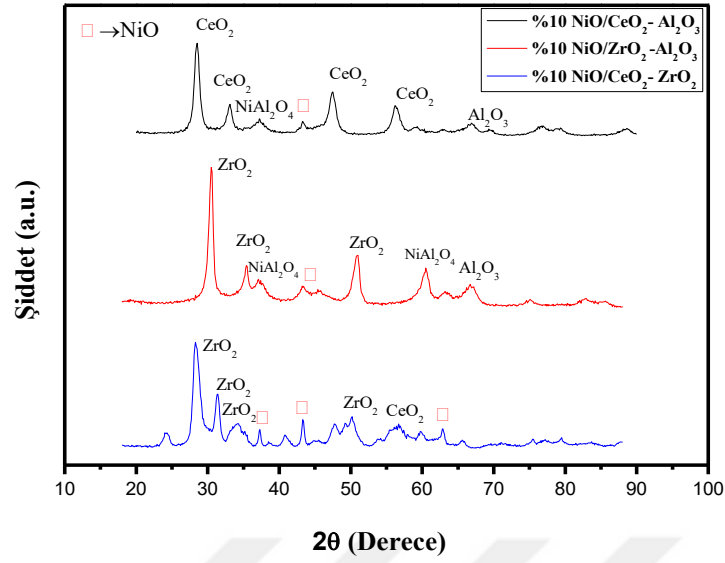
**Şekil 4.6:** ZrO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etkisinin incelendiği %10 NiO/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne ait XRD sonucu.

NiO'e ait fazlar (PDF 47-1049), NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>' a ait fazlar (PDF 10-0339), ZrO<sub>2</sub>'e ait fazlar (PDF 37-1484) ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e ait fazlar (PDF 10-0425) tespit edilmiştir.



**Şekil 4.7:** ZrO<sub>2</sub> ve CeO<sub>2</sub> etkisinin incelendiği %10 NiO/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> katalizörüne ait XRD sonucu.

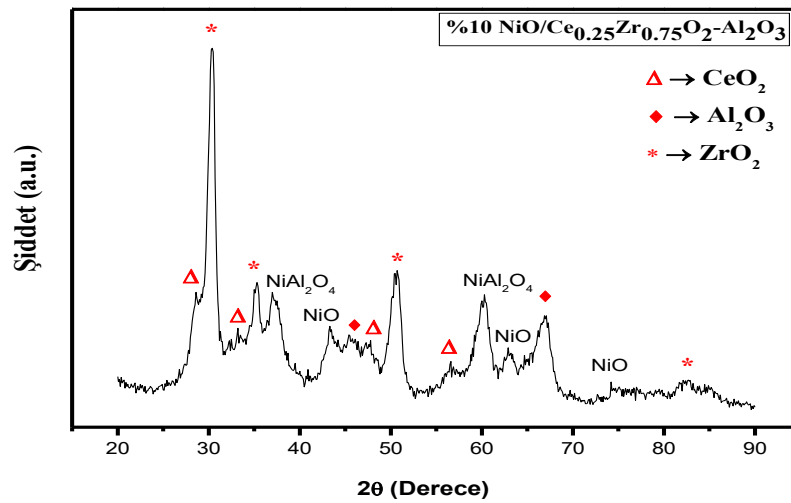
NiO'e ait fazların varlığı (PDF 47-1049), CeO<sub>2</sub>'e ait fazlar (PDF 81-0792) ve ZrO<sub>2</sub>'e ait fazlar (PDF 37-1484) tespit edilmiştir.



Şekil 4.8:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  ve  $\text{CeO}_2$  etkisinin incelendiği ikili destekli katalizörlere ait XRD sonuçları.

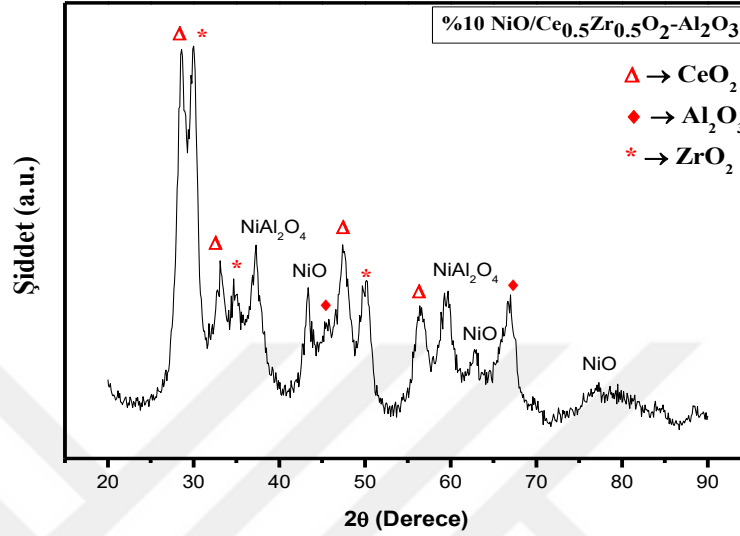
#### 4.1.3. Üçlü Destek İle Hazırlanan Katalizörlere Ait XRD Sonuçları

Şekil 4.9, 4.10 ve 4.11’de emdirme yöntemiyle sentezlenmiş,  $650^\circ\text{C}$ ’de 3 saat kalsine edilerek hazırlanan üç destekli katalizörlere ait X-ışını kırınım desenleri görülmektedir. Bu katalizörler  $\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  destekleri kullanılarak hazırlanmıştır.



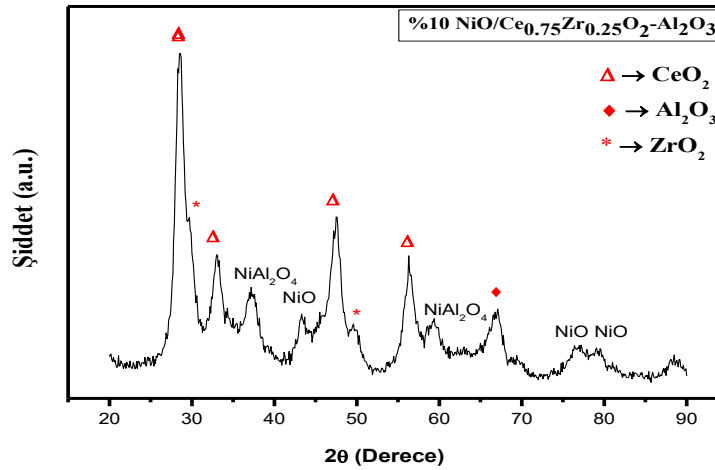
Şekil 4.9:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  ve  $\text{CeO}_2$  etkisinin incelendiği %10  $\text{NiO/Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizörüne ait XRD sonucu.

NiO'e ait fazlar (PDF 47-1049), CeO<sub>2</sub>'e ait fazlar (PDF 81-0792), ZrO<sub>2</sub>'e ait fazlar (PDF 37-1484), NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>' a ait fazlar (PDF 10-0339) ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e ait fazlar (PDF 10-0425) tespit edilmiştir.



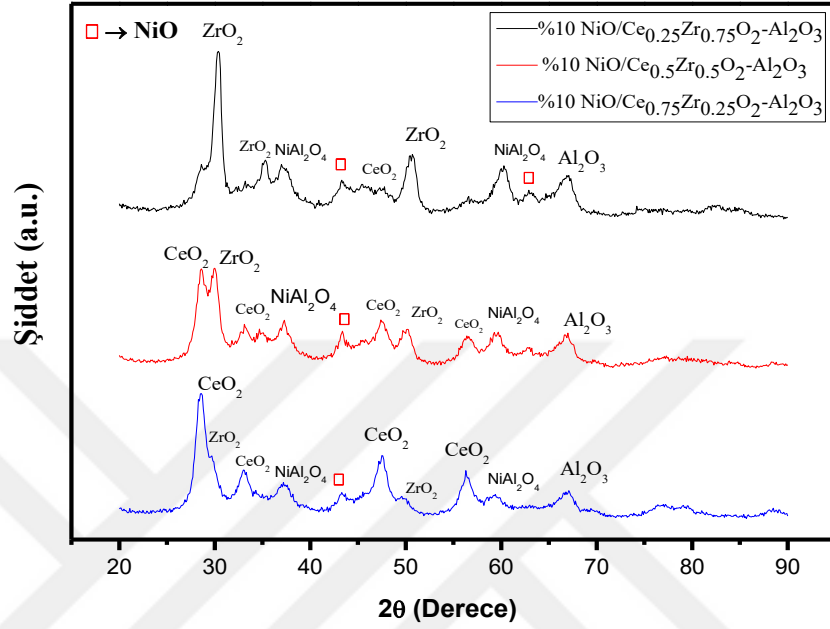
**Şekil 4.10:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> ve CeO<sub>2</sub> etkisinin incelendiği %10NiO/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne ait XRD sonucu.

NiO' e ait fazlar (PDF 47-1049), CeO<sub>2</sub>' e ait fazlar (PDF 81-0792), ZrO<sub>2</sub>' e ait fazlar (PDF 37-1484), NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>' a ait fazlar (PDF 10-0339) ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>' e ait fazlar (PDF 10-0425) tespit edilmiştir.



**Şekil 4.11:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> ve CeO<sub>2</sub> etkisinin incelendiği %10NiO/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne ait XRD sonucu.

NiO'e ait fazların varlığı (PDF 47-1049), CeO<sub>2</sub>'e ait fazlar (PDF 81-0792), ZrO<sub>2</sub>'e ait fazlar (PDF 37-1484), NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'a ait fazlar (PDF 10-0339) ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e ait fazlar (PDF 10-0425) tespit edilmiştir.



Şekil 4.12: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> ve CeO<sub>2</sub> etkisinin incelendiği üçlü destekli katalizörlere ait XRD sonuçları.

#### 4.1.4. Katalizörlerde XRD ile Tespit Edilen Nikeloksit Kristalit Büyüklüğü ve Dispersiyon Sonuçları

Tablo 4.1, 4.2 ve 4.3'de, NiO kristalit boyutları ve dispersiyonları verilmiştir. Denklem (3.1) kullanılarak NiO(200) pikinin kristalit boyutu, Denklem (3.2) ile de NiO(200) pikinin dispersiyonu sonuçları tayin edilmiştir.

Tablo 4.1: Tekli destek etkisinin incelendiği katalizörlerde NiO kristalit boyutu ve dispersiyon sonuçları.

| Katalizör                             | NiO Kristalit Boyutu (nm) | NiO Dispersiyonu (%) |
|---------------------------------------|---------------------------|----------------------|
| %10NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 21.4                      | 4.5                  |
| %10NiO/ZrO <sub>2</sub>               | 17.4                      | 5.5                  |
| %10NiO/CeO <sub>2</sub>               | 23.3                      | 4.1                  |

**Tablo 4.2:** İkili destek etkisinin incelendiği katalizörlerde NiO kristalit boyutu ve dispersiyon sonuçları.

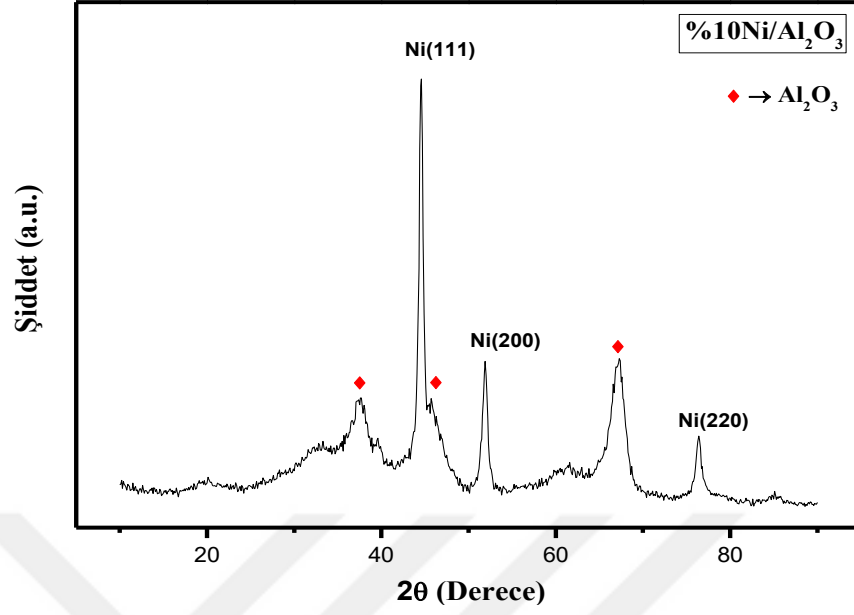
| Katalizör   | NiO Kristalit Boyutu (nm) | NiO Dispersiyonu (%) |
|---|---------------------------|----------------------|
| %10NiO/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 18.6                      | 5.2                  |
| %10NiO/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 8.7                       | 11.1                 |
| %10NiO/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>               | 19.6                      | 4.9                  |

**Tablo 4.3:** Üçlü destek etkisinin incelendiği katalizörlerde NiO kristalit boyutu ve dispersiyon sonuçları.

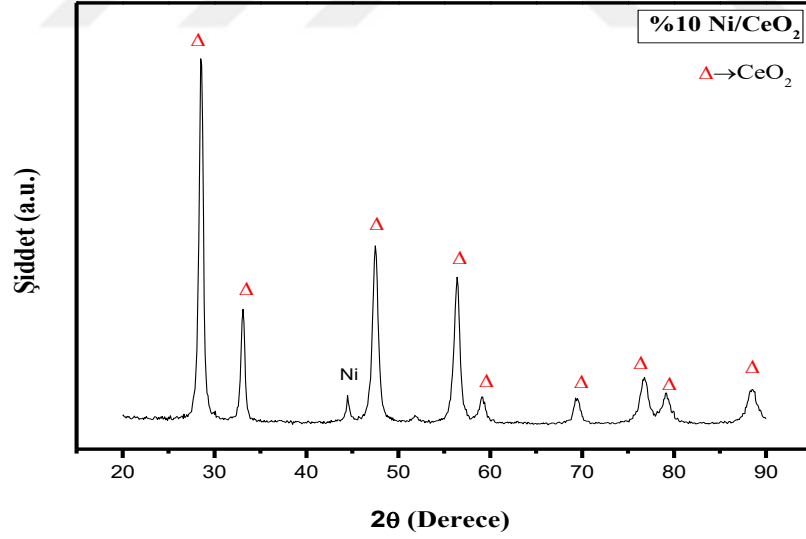
| Katalizör   | NiO Kristalit Boyutu (nm) | NiO Dispersiyonu (%) |
|---|---------------------------|----------------------|
| %10NiO/Ce <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 13.2                      | 7.3                  |
| %10NiO/Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 14                        | 6.9                  |
| %10NiO/Ce <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5.3                       | 18.2                 |

#### 4.1.5. İndirgenerek Hazırlanmış Tekli Destekli Ni Fazındaki Katalizörlere Ait XRD Sonuçları

Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15’ de, sıcaklık programlamalı indirgeme (TPR) ölçümleri sonucu belirlenen indirgeme sıcaklıklarında, bir saat süre ile indirgenme işlemine tabi tutulmuş, sıralı emdirme yöntemiyle sentezlenmiş %10 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %10 Ni/ZrO<sub>2</sub> ve %10 Ni/CeO<sub>2</sub> katalizörlere ait X-ışını kırınım desenleri görülmektedir. Bu katalizörler Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> ve CeO<sub>2</sub> destekleri kullanılarak hazırlanmıştır.

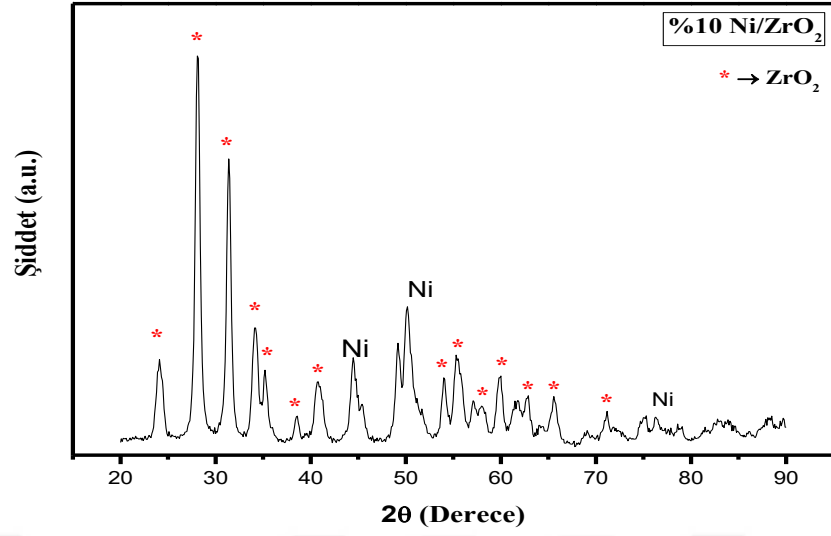


Şekil 4.13: Tekli Destek etkisinin incelendiği %10 Ni/ZrO<sub>2</sub> katalizörüne ait XRD sonucu.



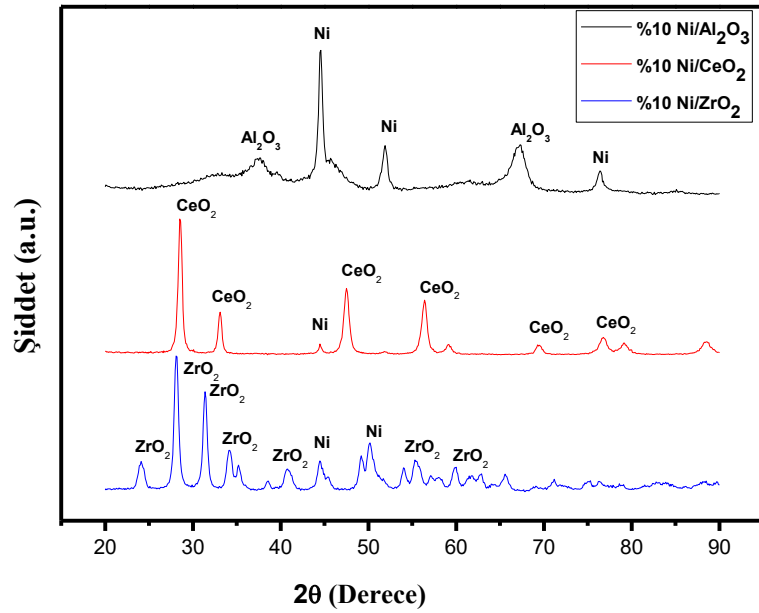
Şekil 4.14: Tekli destek etkisinin incelendiği %10 Ni/CeO<sub>2</sub> katalizörüne ait XRD sonucu.

Ni'e ait fazların varlığı (PDF 4-0850) ve CeO<sub>2</sub>'e ait fazlar (PDF 81-0792) tespit edilmiştir.



Şekil 4.15: Tekli destek etkisinin incelendiği %10Ni/ZrO<sub>2</sub> katalizörüne ait XRD sonucu.

Ni'e ait fazların varlığı (PDF 4-0850) ve ZrO<sub>2</sub>'e ait fazlar (PDF 37-1484) tespit edilmiştir.

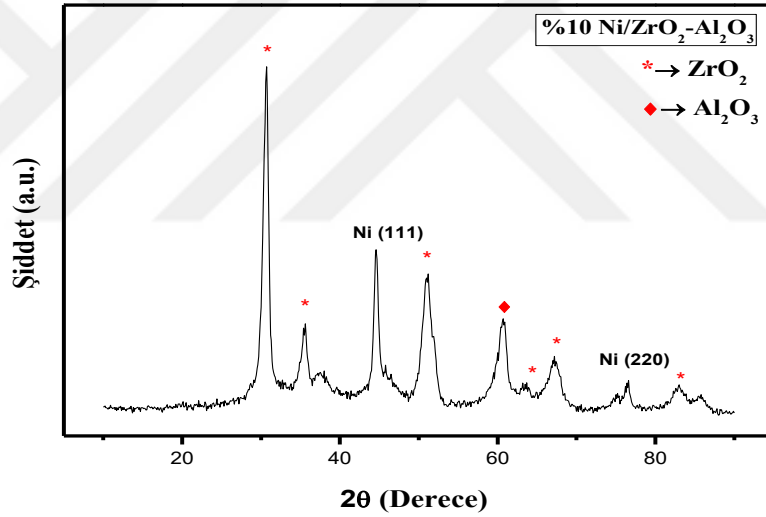


Şekil 4.16: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> ve CeO<sub>2</sub> etkisinin incelendiği tek destekli katalizörlere ait XRD sonuçları.



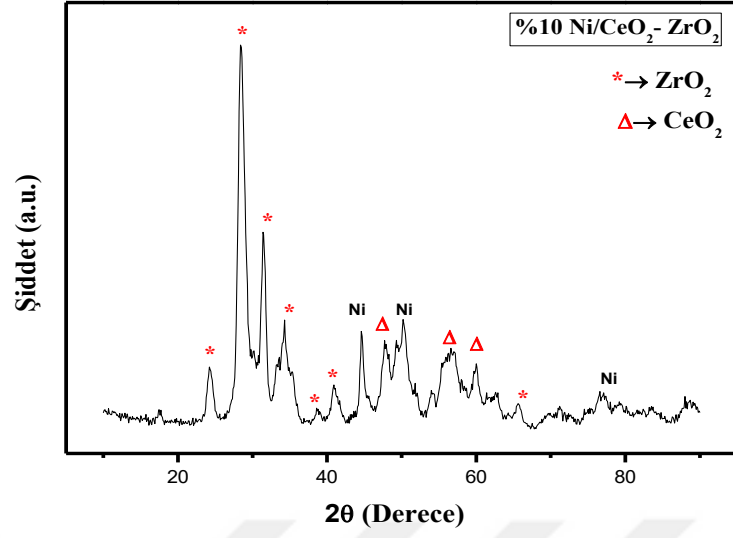
#### 4.1.6. İndirgenerek Hazırlanmış İkili Destekli Ni Fazındaki Katalizörlere Ait XRD Sonuçları

Şekil 4.17, 4.18 ve 4.19’da, Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15’de, sıcaklık programlamalı indirgeme (TPR) ölçümleri sonucu belirlenen indirgeme sıcaklıklarında, bir saat süre ile indirgenme işlemine tabi tutulmuş, sıralı emdirme yöntemiyle sentezlenmiş %10 Ni/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %10Ni /CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> ve %10Ni /CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> katalizörlere ait X-ışını kırınım desenleri görülmektedir. Bu katalizörler ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> destekleri kullanılarak hazırlanmıştır.



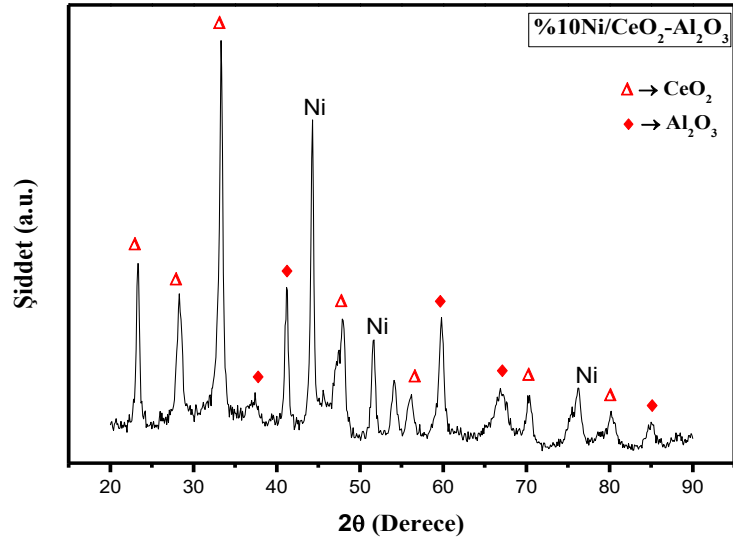
Şekil 4.17:İkili destek etkisinin incelendiği %10Ni/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne ait XRD sonucu.

Ni’e ait fazların varlığı (PDF 4-0850), ZrO<sub>2</sub>’e ait fazlar (PDF 37-1484) ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’e ait fazlar (PDF 10-0425) tespit edilmiştir.



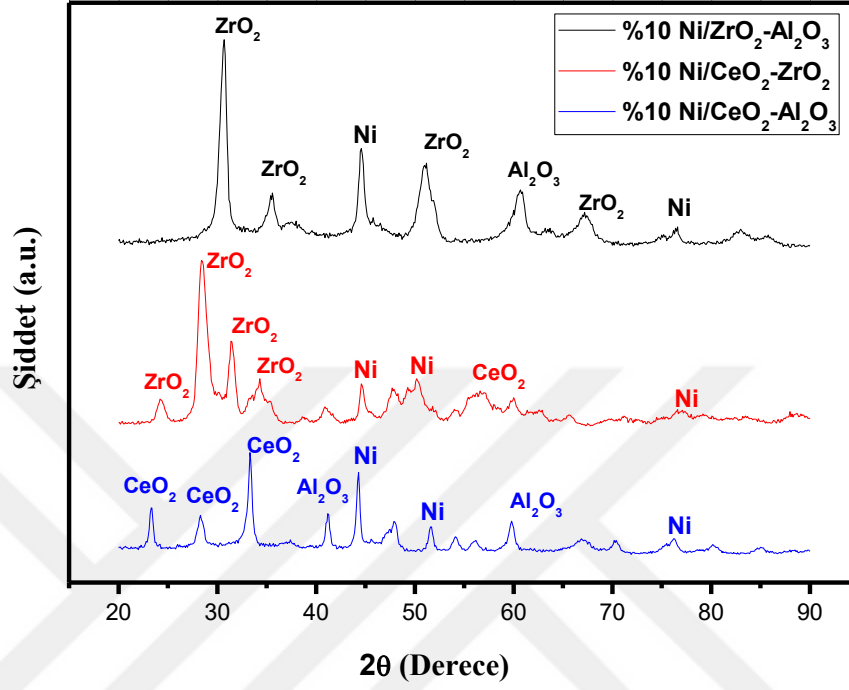
**Şekil 4.18:** İkili destek etkisinin incelendiği %10 Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> katalizörüne ait XRD sonucu.

Ni'e ait fazların varlığı (PDF 4-0850), CeO<sub>2</sub>'e ait fazlar (PDF 81-0792) ve ZrO<sub>2</sub>'e ait fazlar (PDF 37-1484) tespit edilmiştir.



**Şekil 4.19:** İkili destek etkisinin incelendiği %10 Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne ait XRD sonucu.

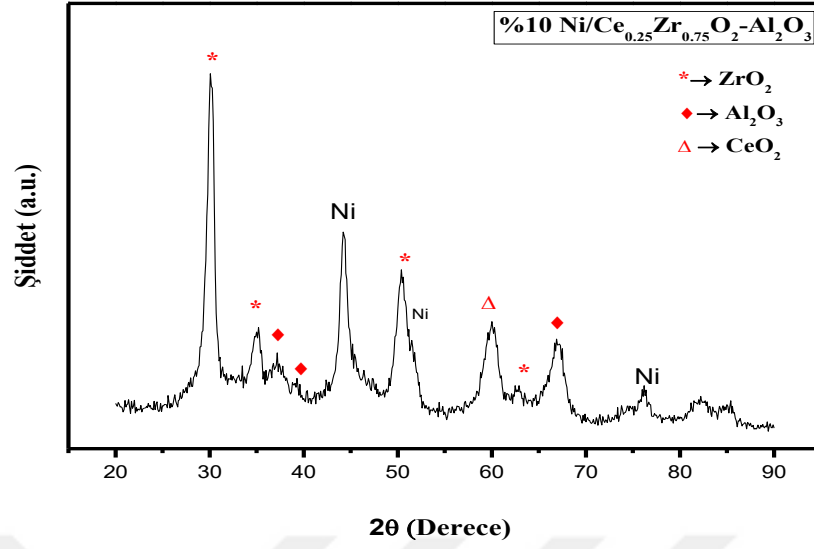
Ni' e ait fazların varlığı (PDF 4-0850), CeO<sub>2</sub>'e ait fazlar (PDF 81-0792) ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e ait fazlar (PDF 10-0425) tespit edilmiştir.



Şekil 4.20: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> ve CeO<sub>2</sub> etkisinin incelendiği ikili destekli katalizörlere ait XRD sonuçları.

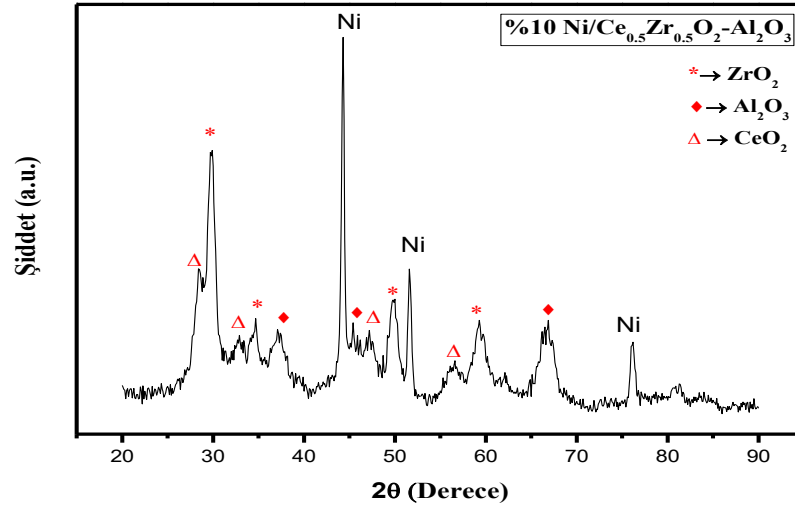
#### 4.1.7. İndirgenerek Hazırlanmış Üçlü Destek Ni Fazındaki Katalizörlere Ait XRD Sonuçları

Şekil 4.21, 4.22 ve 4.23'de sıcaklık programlamalı indirgeme (TPR) ölçümleri sonucu belirlenen indirgeme sıcaklıklarında, bir saat süre ile indirgenme işlemine tabi tutulmuş, sıralı emdirme yöntemiyle sentezlenmiş %10Ni/Ce<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %10Ni/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %10Ni/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörlere ait X-ışını kırınım desenleri görülmektedir. Bu katalizörler Ce<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> destekleri kullanılarak hazırlanmıştır.



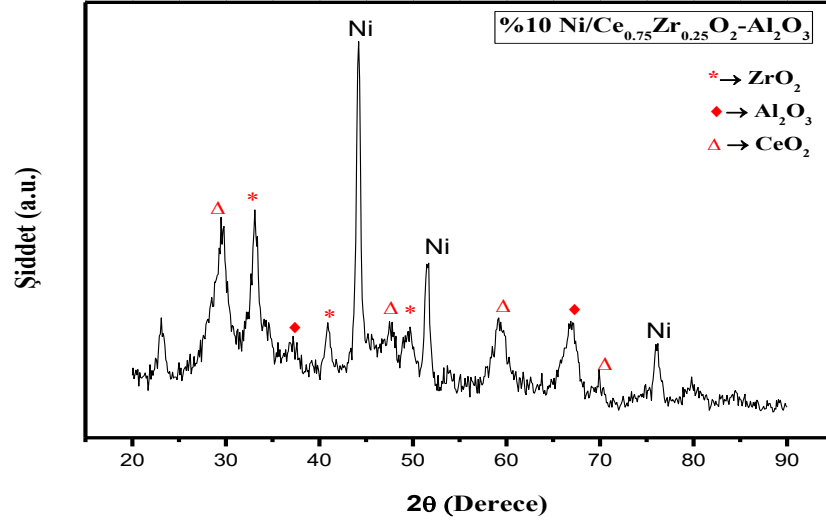
Şekil 4.21: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> ve CeO<sub>2</sub> etkisinin incelendiği %10 Ni/Ce<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne ait XRD sonucu.

Ni'e ait fazların varlığı (PDF 4-0850), CeO<sub>2</sub>'e ait fazlar (PDF 81-0792), ZrO<sub>2</sub>'e ait fazlar (PDF 37-1484) ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e ait fazlar (PDF 10-0425) tespit edilmiştir.



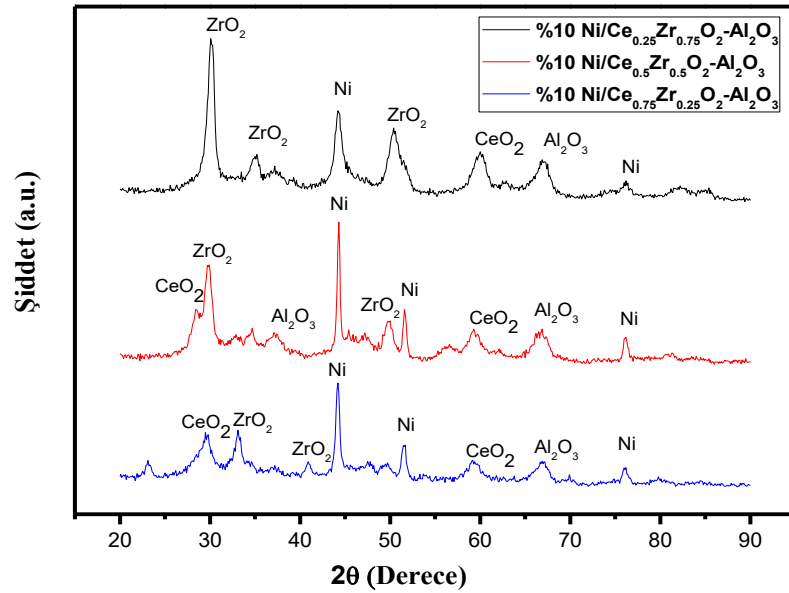
Şekil 4.22: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> ve CeO<sub>2</sub> etkisinin incelendiği %10 Ni/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne ait XRD sonucu.

Ni'e ait fazların varlığı (PDF 4-0850), CeO<sub>2</sub>'e ait fazlar (PDF 81-0792), ZrO<sub>2</sub>'e ait fazlar (PDF 37-1484) ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e ait fazlar (PDF 10-0425) tespit edilmiştir.



**Şekil 4.23:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> ve CeO<sub>2</sub> etkisinin incelendiği %10 Ni/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne ait XRD sonucu.

Ni'e ait fazların varlığı (PDF 4-0850), CeO<sub>2</sub>'e ait fazlar (PDF 81-0792), ZrO<sub>2</sub>'e ait fazlar (PDF 37-1484) ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e ait fazlar (PDF 10-0425) tespit edilmiştir.



**Şekil 4.24:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> ve CeO<sub>2</sub> etkisinin incelendiği üçlü destekli katalizörlere ait XRD sonuçları

#### 4.1.8. Katalizörlerde XRD ile Tespit Edilen Nikel Kristalit Büyüklüğü ve Dispersiyon Sonuçları

Tablo 4.4, 4.5 ve 4.6’da, Ni kristalit boyutları ve dispersiyonları verilmiştir. Denklem (3.1) kullanılarak Ni kristalit boyutu, Denklem (3.2) ile de Ni dispersiyonu sonuçları tayin edilmiştir.

**Tablo 4.4:** Tekli destek etkisinin incelendiği katalizörlerde Ni kristalit boyutu ve dispersiyon sonuçları.

| Katalizör                            | Ni Kristalit Boyutu (nm) | Ni Dispersiyonu (%) |
|--------------------------------------|--------------------------|---------------------|
| %10Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 11.8                     | 8.2                 |
| %10Ni/ZrO <sub>2</sub>               | 14.7                     | 6.6                 |
| %10Ni/CeO <sub>2</sub>               | 9.9                      | 9.8                 |

**Tablo 4.5:** İkili destek etkisinin incelendiği katalizörlerde Ni kristalit boyutu ve dispersiyon sonuçları.

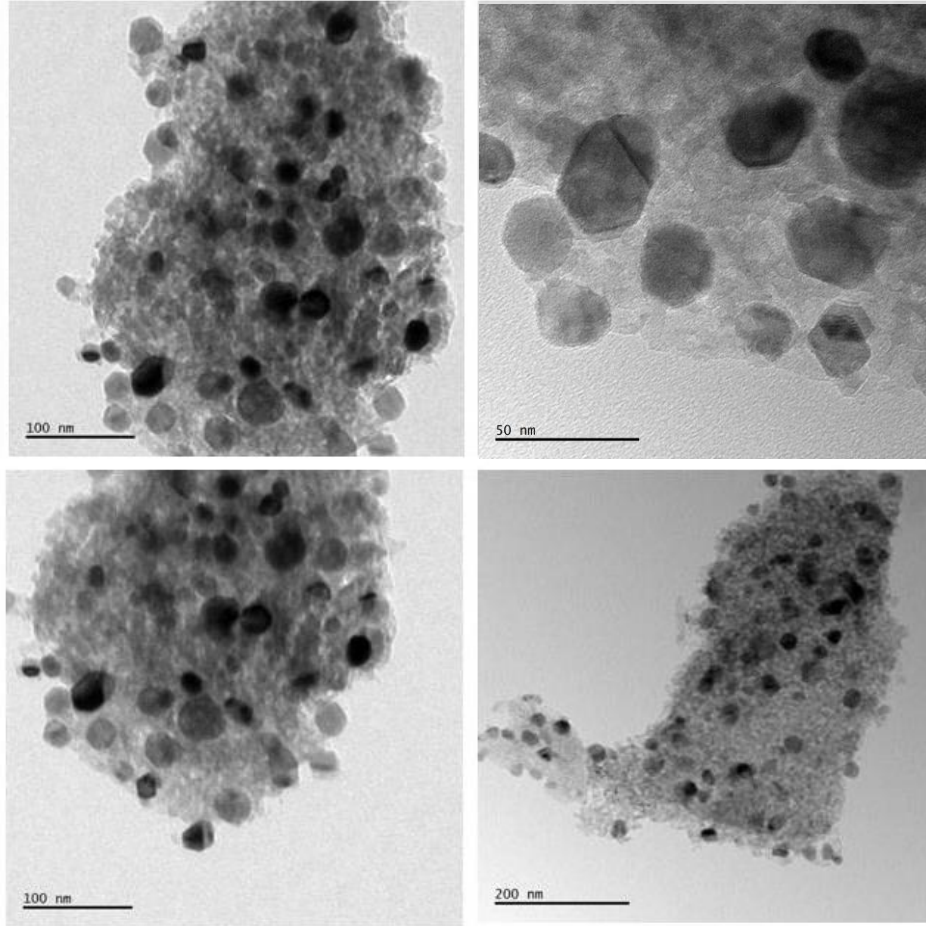
| Katalizör  | Ni Kristalit Boyutu (nm) | Ni Dispersiyonu (%) |
|--|--------------------------|---------------------|
| %10Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5.7                      | 17.0                |
| %10Ni/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 16.8                     | 5.8                 |
| %10Ni/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>               | 20.4                     | 4.8                 |

**Tablo 4.6:** Üçlü destek etkisinin incelendiği katalizörlerde Ni kristalit boyutu ve dispersiyon sonuçları.

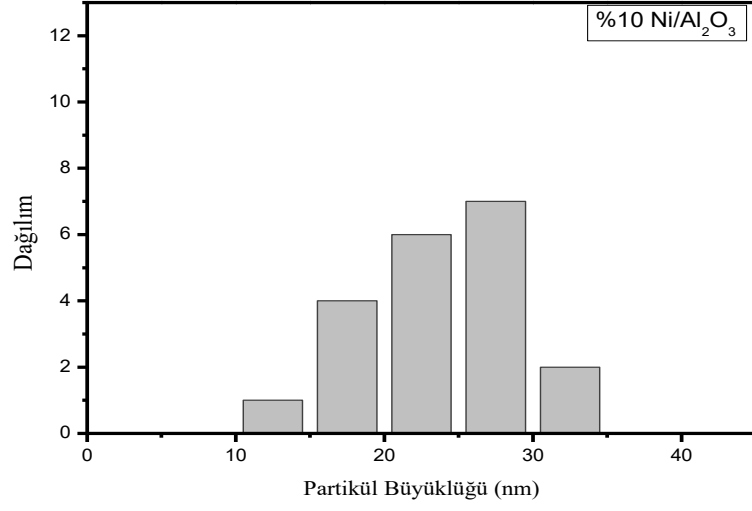
| Katalizör  | Ni Kristalit Boyutu (nm) | Ni Dispersiyonu (%) |
|--|--------------------------|---------------------|
| %10Ni/Ce <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5.3                      | 18.0                |
| %10Ni/Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 20.5                     | 4.7                 |
| %10Ni/Ce <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 15.3                     | 6.3                 |

## 4.2. YÜKSEK ÇÖZÜNÜRLÜKLÜ GEÇİRİMLİ ELEKTRON MİKROSKOBU (HRTEM) ANALİZİ SONUÇLARI

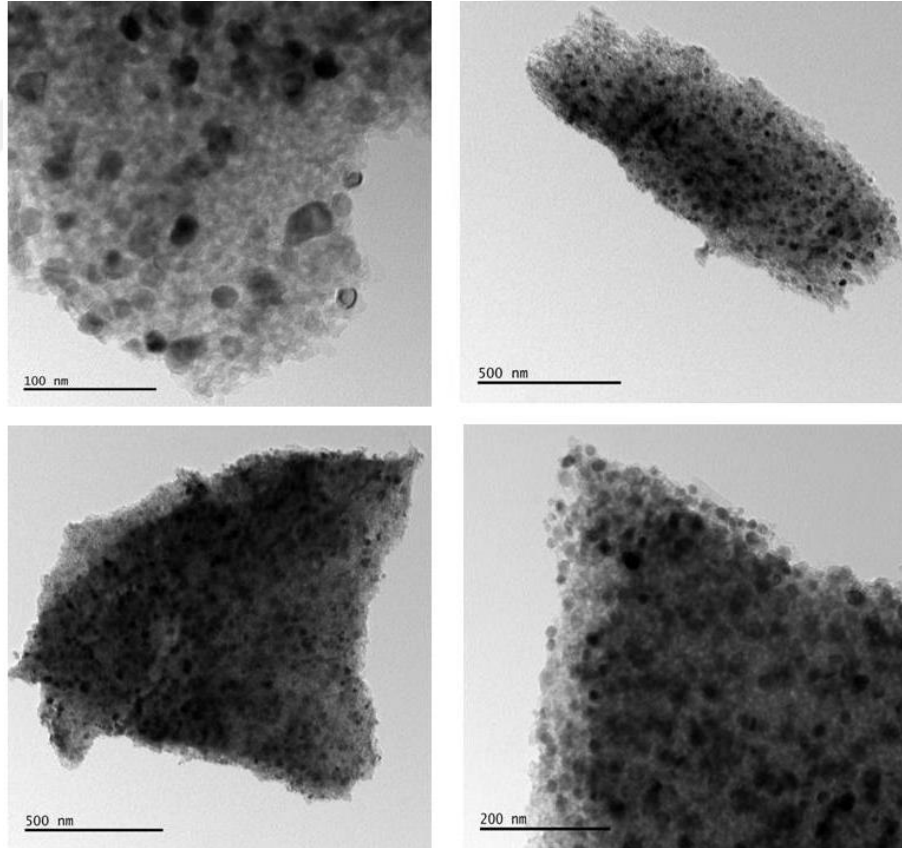
Katalizörlerin partikül boyutlarını doğru bir şekilde tespit etmek amacıyla reaksiyon öncesi numunelere HRTEM analizi yapılmıştır. Numunelerin tamamı değil, en yüksek aktivite gösteren numuneler incelenmiştir. HRTEM analiz sonuçları şekil 4.25-4.27 ve 4.29'da, verilmiştir. %10Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %10 Ni/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %10 Ni/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörlerinin partikül büyüklüğü dağılımı, 100 adet partikül PDF X-Changer programı ile ölçülerek ve aritmetik ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Katalizörlere ait partikül büyüklüğü dağılımları Şekil 4.26-4.28 ve 4.30' da verilmiştir.



**Şekil 4.25:** Tek destek ile hazırlanmış %10Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne ait HRTEM görüntüsü.

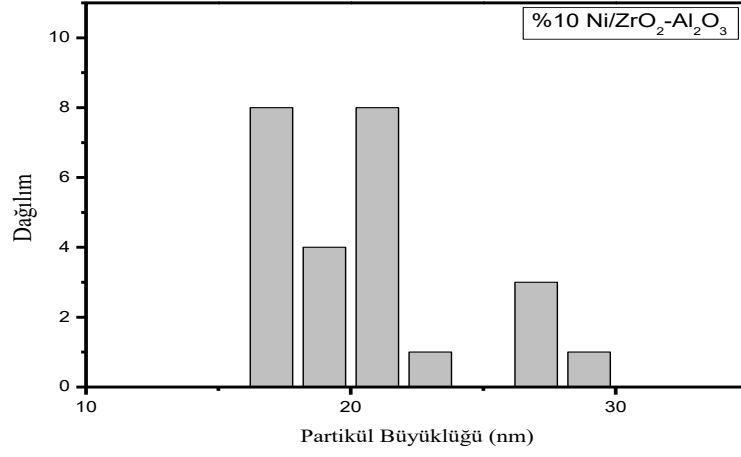


**Şekil 4.26:** Tek destek ile hazırlanan %10Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne ait partikül büyüklüğü dağılımı.

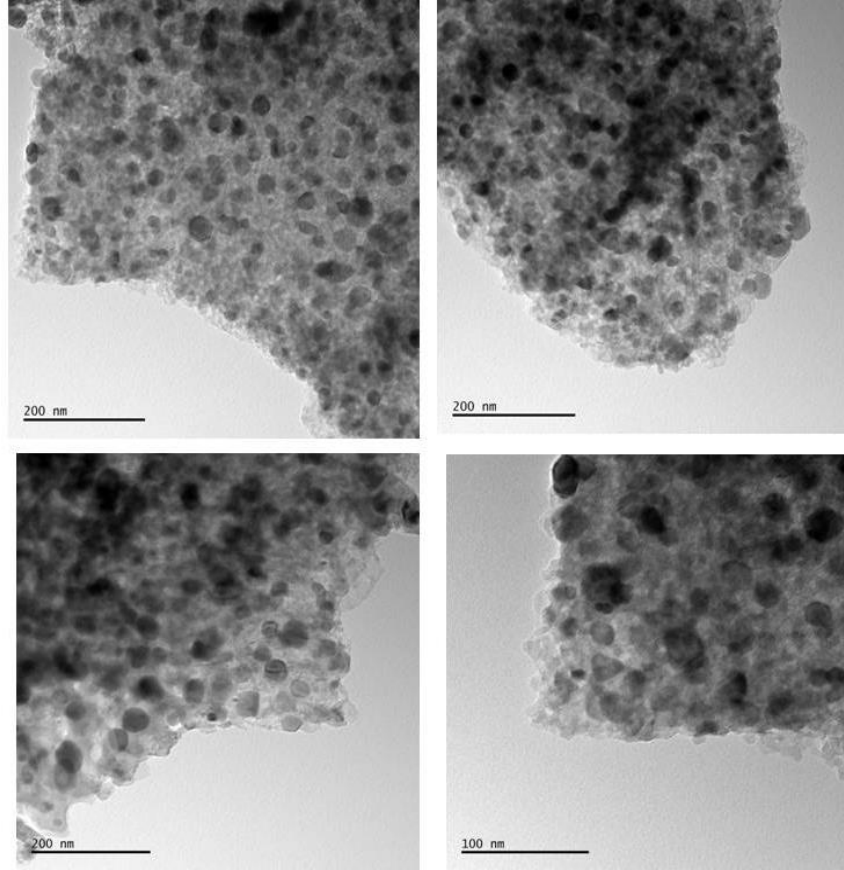


**Şekil 4.27:** İki destek ile hazırlanmış %10Ni/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne ait HRTEM görüntüsü.

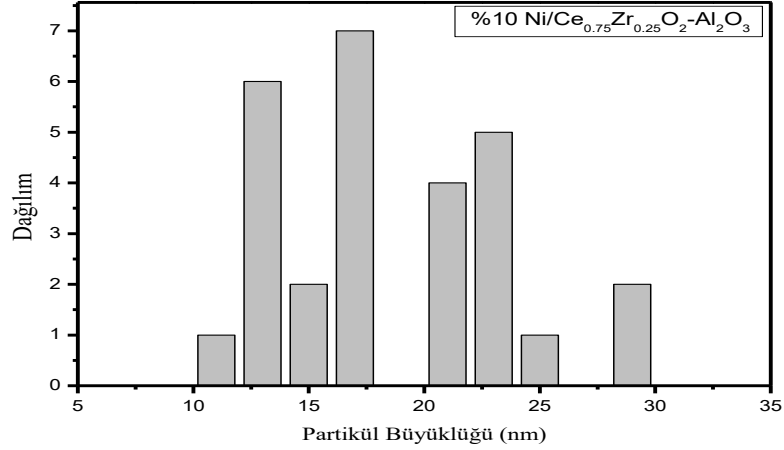




**Şekil 4.28 :** İki destek ile hazırlanmış %10Ni/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne ait partikül büyüklüğü dağılımı.



**Şekil 4.29:** Üç destek ile hazırlanmış %10Ni/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne ait HRTEM görüntüsü.



**Şekil 4.30:** Üç destek ile hazırlanmış %10Ni/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne ait partikül büyüklüğü dağılımı.

**Tablo 4.7:** %10Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %10Ni/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %10Ni/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörlerine ait partikül boyutları.

| Katalizör   | Partikül Boyutu (nm) |
|---|----------------------|
| %10 Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 23.4                 |
| %10 Ni/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 20.5                 |
| %10 Ni/Ce <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 18.5                 |

### 4.3. BRUNAUER–EMMETT–TELLER (BET) YÜZEY ALAN ÖLÇÜM SONUÇLARI

Katalizörlerin yüzey alanlarının ölçümü için çok noktalı Brunnauer- Emmet- Teller (BET) metodu uygulanmıştır. 500 ve 650°C’ de 3 saat kalsine edilerek hazırlanan katalizörlerin BET yüzey alan ölçümleri tablo 4.8, 4.9 ve 4.10’da verilmiştir. Katalizörlerin yüzey alanları 28-110 m<sup>2</sup>/g arasında değişiklik göstermektedir.

Tek destekli katalizörlerde BET yüzey alan ölçümleri sırasıyla %10 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>%10 Ni/CeO<sub>2</sub>>%10 Ni/ZrO<sub>2</sub> azalmaktadır.

**Tablo 4.8:** Tekli destek etkisinin incelendiği Katalizörlere ait BET yüzey alanı sonuçları.

| Katalizör                            | BET Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g) |
|--------------------------------------|-------------------------------------|
| %10Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 109.0                               |
| %10Ni/ZrO <sub>2</sub>               | 38.3                                |
| %10Ni/CeO <sub>2</sub>               | 55.1                                |

İki destekli katalizörlerde BET yüzey alan ölçümleri sırasıyla %10 Ni/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>%10 Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>%10 Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> azalmaktadır.

**Tablo 4.9:** İkili destek etkisinin incelendiği katalizörlere ait BET yüzey alanı sonuçları.

| Katalizör   | BET Yüzey alanı (g/m <sup>2</sup> ) |
|---|-------------------------------------|
| %10Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 57.7                                |
| %10NiO/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 101.1                               |
| %10NiO/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>               | 28.5                                |

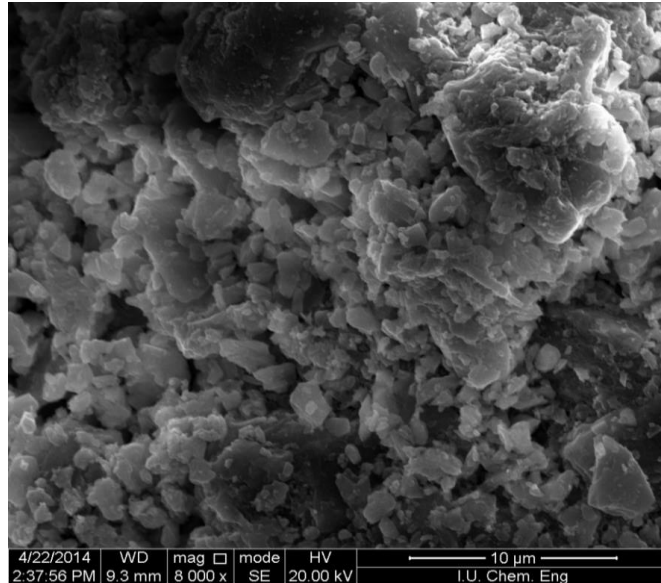
Üç destekli katalizörlerde BET yüzey alan ölçümleri sırasıyla %10 NiO/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≈%10 NiO/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>%10 NiO/Ce<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> azalmaktadır.

**Tablo 4.10:** Üçlü destek etkisinin incelendiği katalizörlere ait BET yüzey alanı sonuçları.

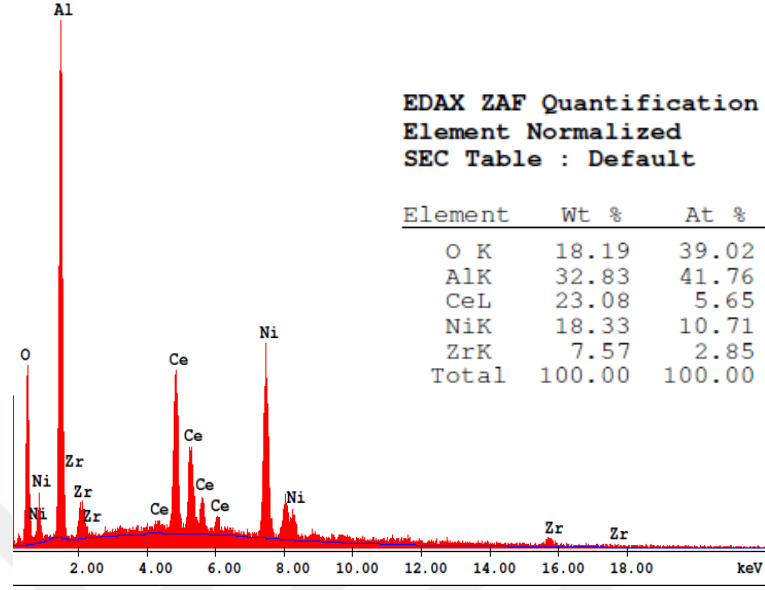
| Katalizör   | BET Yüzey alanı (g/m <sup>2</sup> ) |
|---|-------------------------------------|
| %10NiO/Ce <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 104.4                               |
| %10NiO/Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 110.7                               |
| %10NiO/Ce <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 110.0                               |

#### 4.4. SEM-EDS ANALİZİ SONUÇLARI

SEM-EDS analizi SEM görüntülerinin analizinden katalizörlerdeki bileşenlerin dağılımının haritalama ile gösterilmesi için kullanılmıştır. Yapılan EDS analizleri ile yapıdaki elementlerin miktarları tespit edilmiştir. Bu analizle tespit edilen element miktarları destek üzerine gerçekleştirilen metal yüklemesi hakkında da bilgi vermektedir. Tez kapsamında yapılan çalışmalardan reaksiyon öncesi %10Ni-Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne ait haritalama görüntüleri Şekil 4.31’de verilmektedir. Numunenin belirli bir bölgesi değil, genel bir görüntüsü üzerinden EDS analizi yapılmıştır. EDS sonuçları incelendiğinde yapılan hesaplamalar sonucunda bulunan element miktarları Şekil 4.32’ de verilmiştir (Reaksiyon öncesi numune için).



**Şekil 4.31:** %10NiO-Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne ait SEM Görüntüsü.



Şekil 4.32: % 10Ni-Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne ait EDS Görüntüsü.

#### 4.5. KATALİTİK AKTİVİTE VE SEÇİMLİLİK SONUÇLARI

Katalizörlerin aktivite ve seçimlilik sonuçları tablolar halinde sunulmuştur. Elde edilen sonuçlardan hazırlanan katalizörlerin 800°C’ de % 86-93 dönüşüm gösterirken, H<sub>2</sub> seçimliliklerinin % 93-98 aralığında değiştiği görülmüştür. 800°C’de termodinamik olarak elde edilebilecek maksimum dönüşüm % 92,1 iken, H<sub>2</sub> seçimliliği % 97,97 olmaktadır. Dönüşümler yüksek olmasına rağmen maksimum dönüşüme yakın sonuçların elde edilememesinin nedeni yüksek besleme hızında (50700 l/kg.sa) çalışılmasıdır.

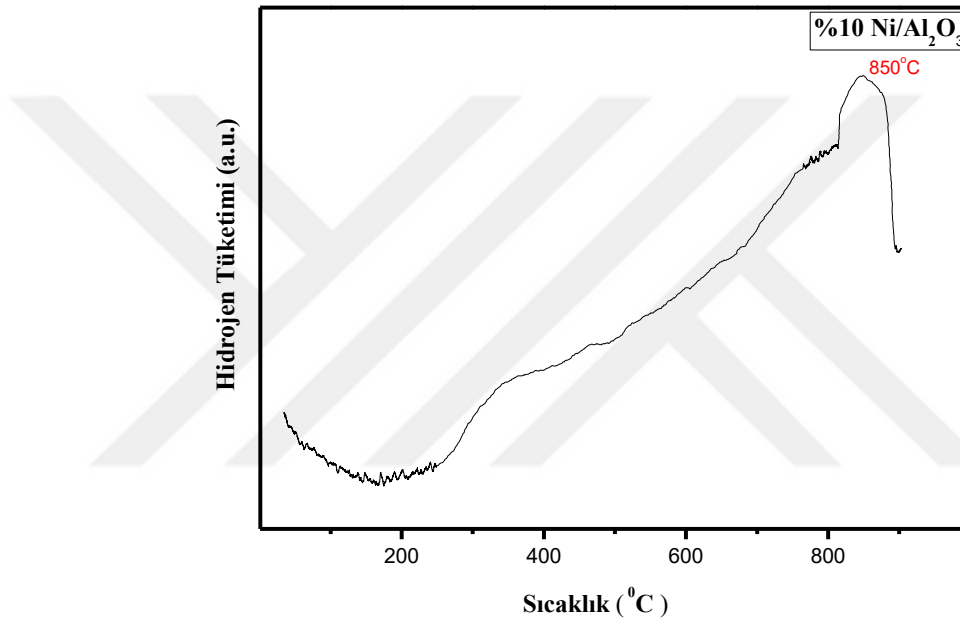
##### 4.5.1. Sıcaklık Programlamalı İndirgeme (TPR) Sonuçları

Sıcaklık programlı indirgeme (TPR-H<sub>2</sub>) deneyleri ile katalizörlerin H<sub>2</sub>’ e karşı gösterdikleri davranışları belirlenmiştir. Sıcaklık programlı indirgeme spektrumlarındaki pikler katalizörlerin hangi sıcaklıklarda indirgeindiğini göstermiştir.

NiO için indirgeme reaksiyonunun;

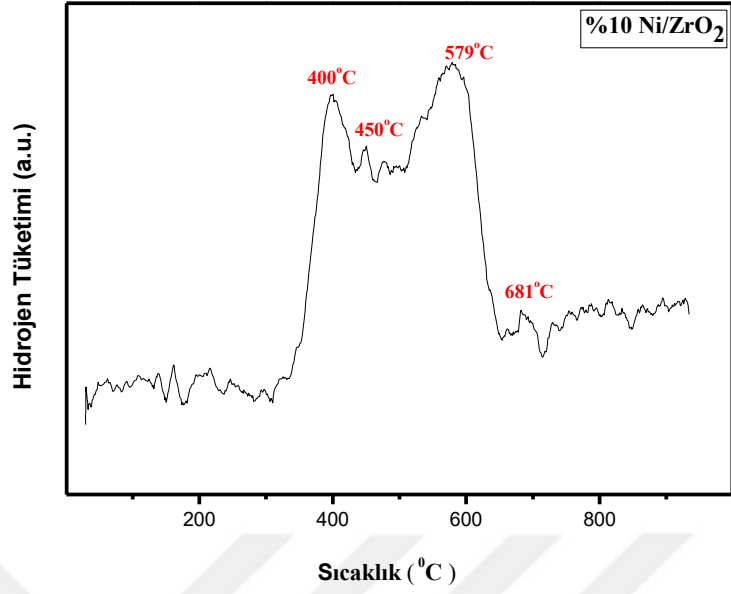


Şeklinde gerçekleştiği bilinmektedir (Moniri ve diğ. 2010). Literatürde saf NiO' nun indirgenme piki maksimum 385°C' lerede bulunmuştur (Özdemir ve diğ. 2013). Bu sıcaklık üzerinde oluşan indirgenme pikleri NiO ile destek arasındaki etkileşiminden ya da yeni bir yapının oluşmasından kaynaklandığı bilinmektedir.



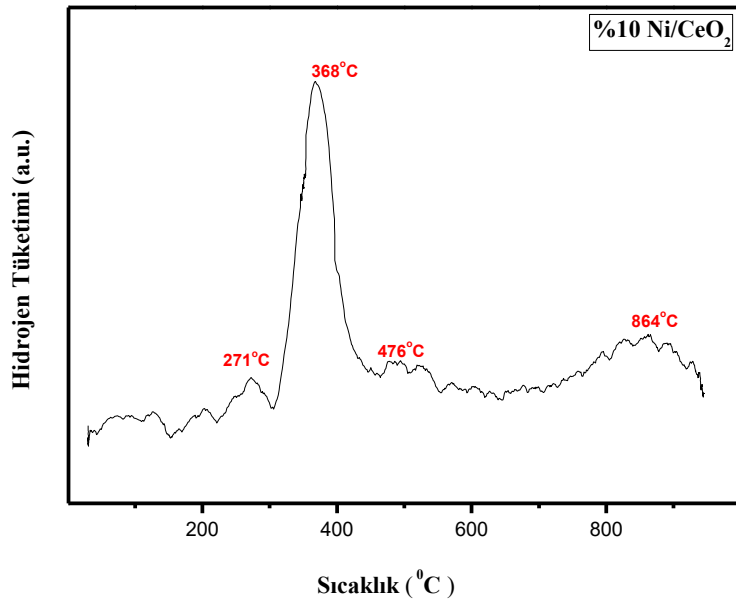
**Şekil 4.33:** %10Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne ait TPR sonuçları.

Şekil 4.33' de %10Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne ait TPR indirgeme sonuçları verilmiştir. %10Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü yüksek sıcaklıkta indirgenme göstermiştir. Bu sonuç nikel ve alümina arasındaki etkileşimin kuvvetli olduğunu göstermektedir. Nikelin literatürde genel indirgenme sıcaklığı 600°C'nin altında olduğu saptanmıştır (Kim ve diğ. 2004) (Zhu ve diğ. 2008). %10Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün 850°C' deki tek bir indirgenme piki, spinel fazdaki (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) NiO ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 'in birleşimin bir sonucudur.



Şekil 4.34: %10Ni/ZrO<sub>2</sub> katalizörüne ait TPR sonuçları.

Şekil 4.34'de %10Ni/ZrO<sub>2</sub> katalizörüne ait TPR indirgenme sonuçları verilmiştir. %10Ni/ZrO<sub>2</sub> katalizörü tepe maksimumları 400°C, 450°C, 579°C ve 681°C'de olan 4 adet pik vermiştir. Düşük sıcaklıklardaki pikler büyük NiO partiküllerine işaret ederken, yüksek sıcaklıklardaki indirgenme pikleri NiO ile desteğin güçlü etkileşimini göstermektedir (Donn ve diğ. 2002).

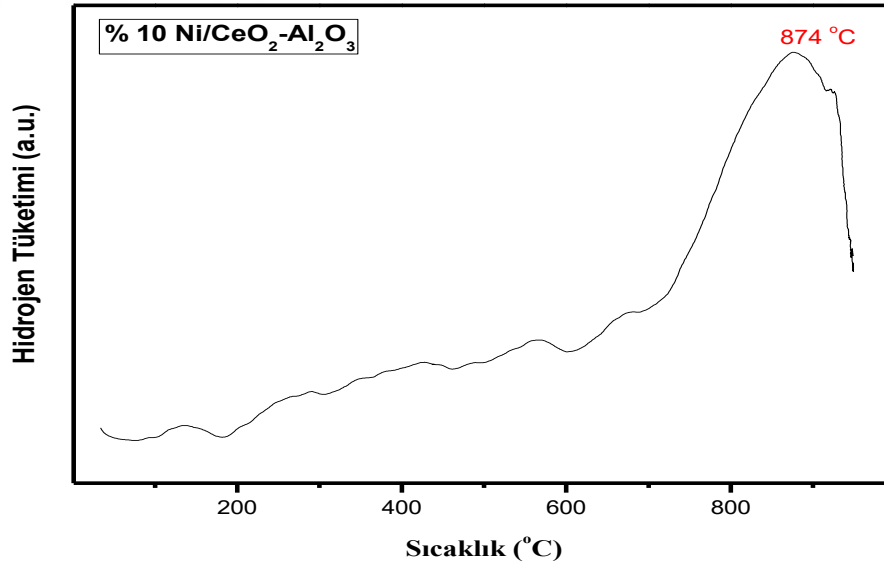


Şekil 4.35: %10Ni/CeO<sub>2</sub> katalizörüne ait TPR sonuçları.

Şekil 4.35’ de %10Ni/CeO<sub>2</sub> katalizörüne ait TPR indirgenme sonuçları verilmiştir. %10Ni/CeO<sub>2</sub> katalizörü tepe maksimumları 271°C, 368°C, 476°C ve 864°C’ de olan 4 adet pik vermiştir. 300°C’ nin altındaki pikler yüzeydeki serbest NiO fazına aittir (Zhang ve diğ. 2007). 420°C ve 550°C arasındaki pikler NiO ve CeO<sub>2</sub> güçlü etkileşimini ve CeO<sub>x</sub> yapılarının mevcut olduğunu göstermektedir (Wang ve diğ. 2008) (Zhang ve diğ. 2007). Yüksek sıcaklıktaki pikler CeO<sub>2</sub>’ in Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’ e kısmi indirgenmesini göstermektedir (Shyu ve diğ. 1988).

**Tablo 4.11:** Tekli Destekli Katalizörlere ait TPR sonuçları.

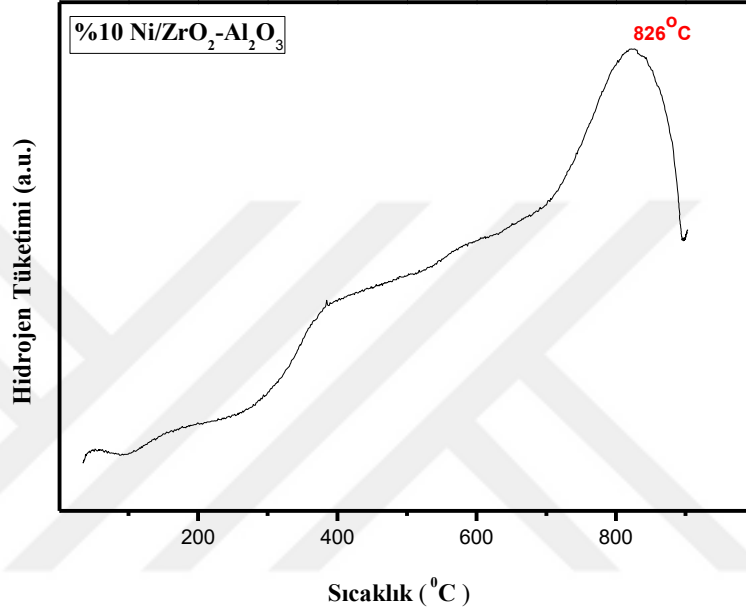
| Katalizör                            | Maksimum İndirgenme Sıcaklıkları (°C) |
|--------------------------------------|---------------------------------------|
| %10Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 850                                   |
| %10Ni/ZrO <sub>2</sub>               | 400, 450, 579, 681                    |
| %10Ni/CeO <sub>2</sub>               | 271, 368, 476, 864                    |



**Şekil 4.36:** %10Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne ait TPR sonuçları.

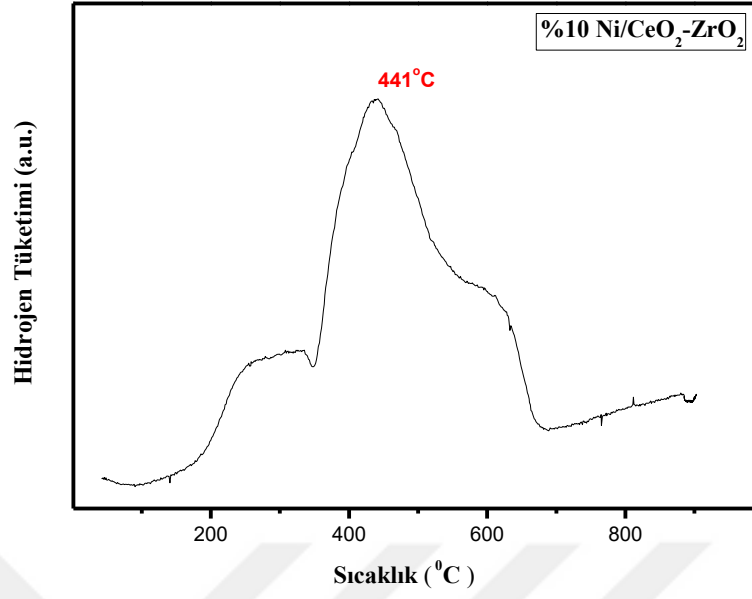


Şekil 4.36 'da %10Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne ait indirgeme piki verilmiştir. %10Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü tepe maksimumu 874°C'de olan bir pik vermiştir. Bu durum CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desteğinin NiO ile güçlü bir etkileşimde bulunduğu göstergesidir.



Şekil 4.37: %10Ni/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne ait TPR sonuçları.

Şekil 4.37 'da %10Ni/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne ait indirgeme piki verilmiştir. %10Ni/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü tepe maksimumu 826°C'de olan bir pik vermiştir. Bu durum ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desteğinin NiO ile güçlü bir etkileşimde bulunduğu göstergesidir.

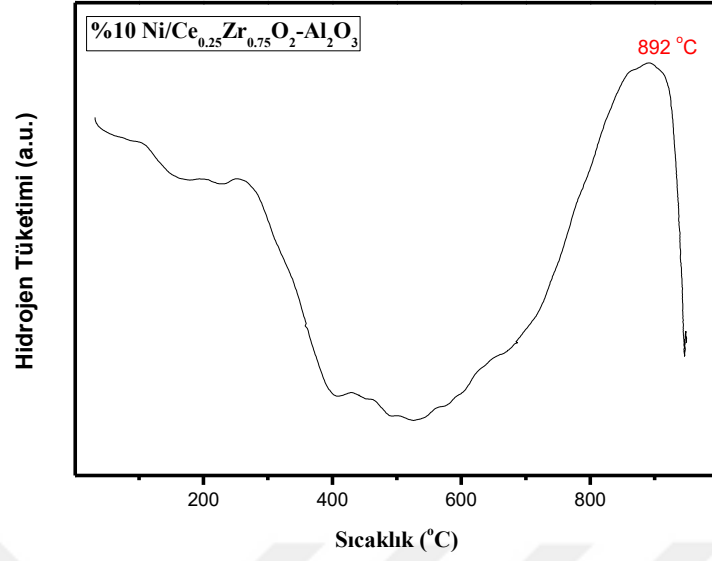


**Şekil 4.38:** %10Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> katalizörüne ait TPR sonuçları.

Şekil 4.38 'da %10Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> katalizörüne ait indirgeme piki verilmiştir. %10Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> katalizörü tepe maksimumu 441°C'de olan bir pik vermiştir. %10Ni/ZrO<sub>2</sub> piki ile benzerlik göstermekle birlikte %10Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> katalizörü daha dar ve keskin bir pik yapısına sahip. Bu durum Ce desteğinin kararlı yapısından kaynaklanmaktadır (Shan ve diğ. 2004).

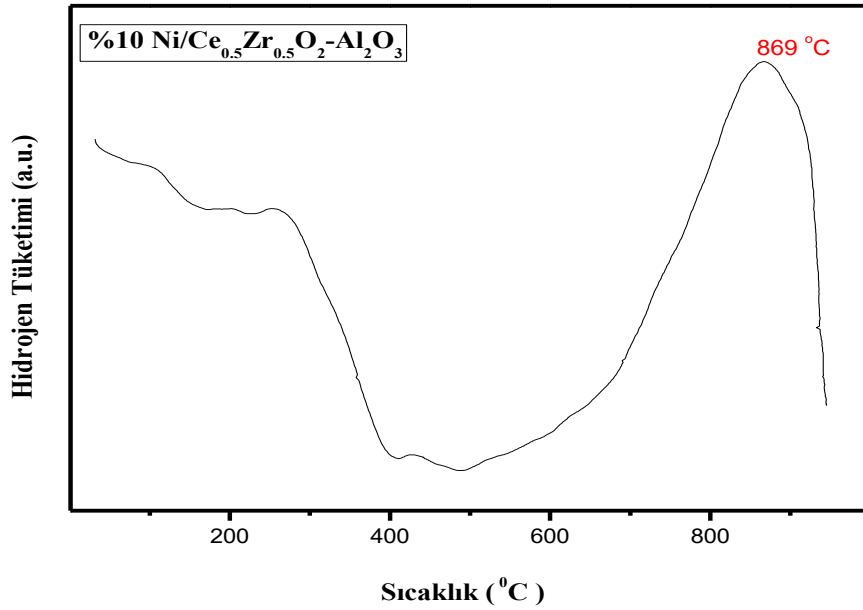
**Tablo 4.12:** İkili Destekli katalizörlere ait TPR sonuçları.

| Katalizör  | Maksimum İndirgenme Sıcaklıkları (°C) |
|--|---------------------------------------|
| %10Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 874                                   |
| %10Ni/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 826                                   |
| %10Ni/CeO <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub>              | 441                                   |



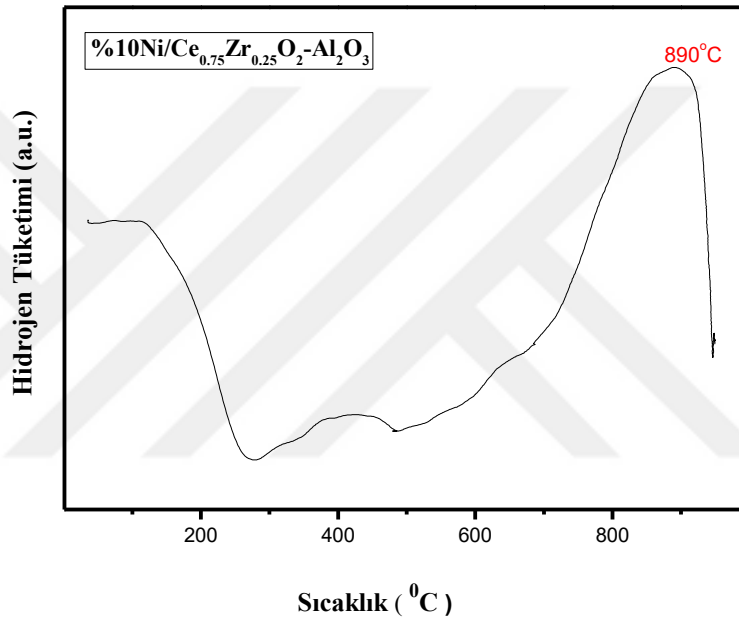
**Şekil 4.39:**  $\%10\text{Ni}/\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizörüne ait TPR sonuçları.

Şekil 4.39 'da  $\%10\text{Ni}/\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizörüne ait indirgeme piki verilmiştir.  $\%10\text{Ni}/\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizörü tepe maksimumu  $892^\circ\text{C}$ 'de olan bir pik vermiştir. Bu durum  $\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  desteğinin NiO ile güçlü bir etkileşimde bulunduğu göstergesidir.



**Şekil 4.40:**  $\%10\text{Ni}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizörüne ait TPR sonuçları.

Şekil 4.40 'da % 10Ni/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne ait indirgeme piki verilmiştir. % 10Ni/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü tepe maksimumu 869°C'de olan bir pik vermiştir. Bu durum Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desteğinin NiO ile güçlü bir etkileşimde bulunduğunun göstergesidir.



**Şekil 4.41:** % 10Ni/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne ait TPR sonuçları.

Şekil 4.41 'da % 10Ni/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne ait indirgeme piki verilmiştir. % 10Ni/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü tepe maksimumu 892°C'de olan bir pik vermiştir. Bu durum Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desteğinin NiO ile güçlü bir etkileşimde bulunduğunun göstergesidir.

**Tablo 4.13:** Üçlü Destekli katalizörlere ait TPR analiz sonuçları.

| Katalizör  | Maksimum İndirgenme Sıcaklıkları (°C) |
|--|---------------------------------------|
| %10Ni/Ce <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 892                                   |
| %10Ni/ Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 869                                   |
| %10Ni/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 890                                   |

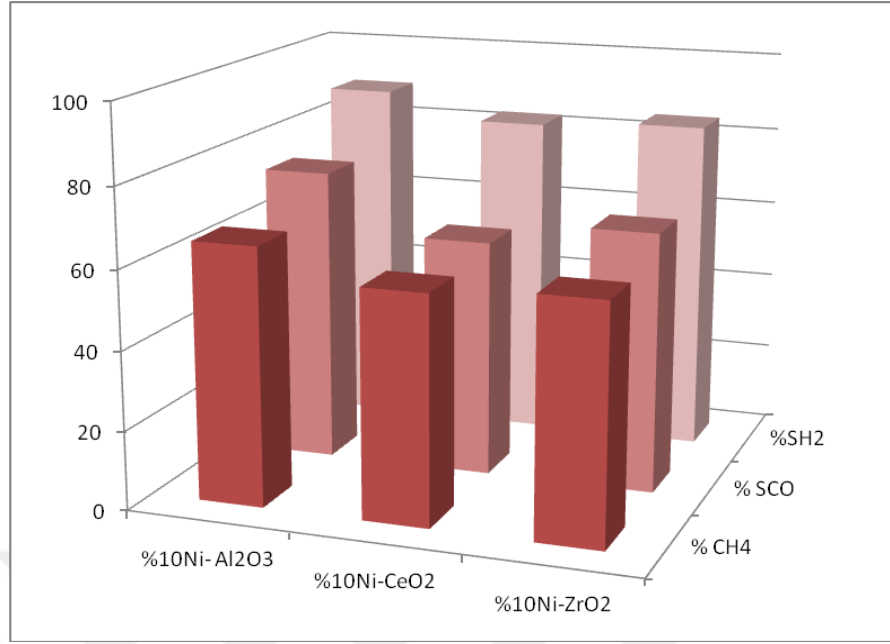
#### 4.5.2. Tek Destek Kullanılarak Hazırlanmış Katalizörlere Ait Aktivite ve Seçimlilik Sonuçları

Tablo 4.7' de kristalit boyutu ve hazırlanma şartları verilen, sırasıyla Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub> destekleri ile hazırlanan katalizörlere aktivite ve seçimlilik testleri yapılmıştır. En iyi sonuçlar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desteği ile hazırlanan katalizörde elde edilmiştir.

**Tablo 4.14:** %10Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , %10Ni/ZrO<sub>2</sub> ve %10Ni/CeO<sub>2</sub> katalizörlerine ait aktivite ve seçimlilik sonuçları.

| Katalizör                            | Reaksiyon         | CH <sub>4</sub>                  | H <sub>2</sub>                     | CO                                 | H <sub>2</sub> /CO |
|--------------------------------------|-------------------|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------|
|                                      | sıcaklığı<br>(°C) | Dönüşümü<br>(%X <sub>CH4</sub> ) | Seçimliliği<br>(%S <sub>H2</sub> ) | Seçimliliği<br>(%S <sub>CO</sub> ) |                    |
| %10Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 700               | 65,2                             | 89,0                               | 74,6                               | 2,38               |
|                                      | 800               | 90,0                             | 94,8                               | 96,1                               | 1,97               |
| %10Ni/CeO <sub>2</sub>               | 700               | 57,6                             | 82,6                               | 60,0                               | 2,75               |
|                                      | 800               | 88,2                             | 93,7                               | 94,0                               | 1,99               |
| %10Ni/ZrO <sub>2</sub>               | 700               | 59,8                             | 84,3                               | 65,8                               | 2,56               |
|                                      | 800               | 86,4                             | 95,6                               | 94,1                               | 2,03               |

Reaksiyon koşulları: CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=2:1:4 (105 ml/dk) GHSV (l/kg sa)=50700 Basınç: 1atm  
Not: İndirgenmiş katalizör kullanılarak 700 ve 800°C'de ölçüm alınarak çıkmıştır.



**Şekil 4.42:** Tekli Destekli %10Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , %10Ni/ZrO<sub>2</sub> ve %10Ni/CeO<sub>2</sub> katalizörlerine ait 800°C’ deki aktivite ve seçimlilik sonuçları.

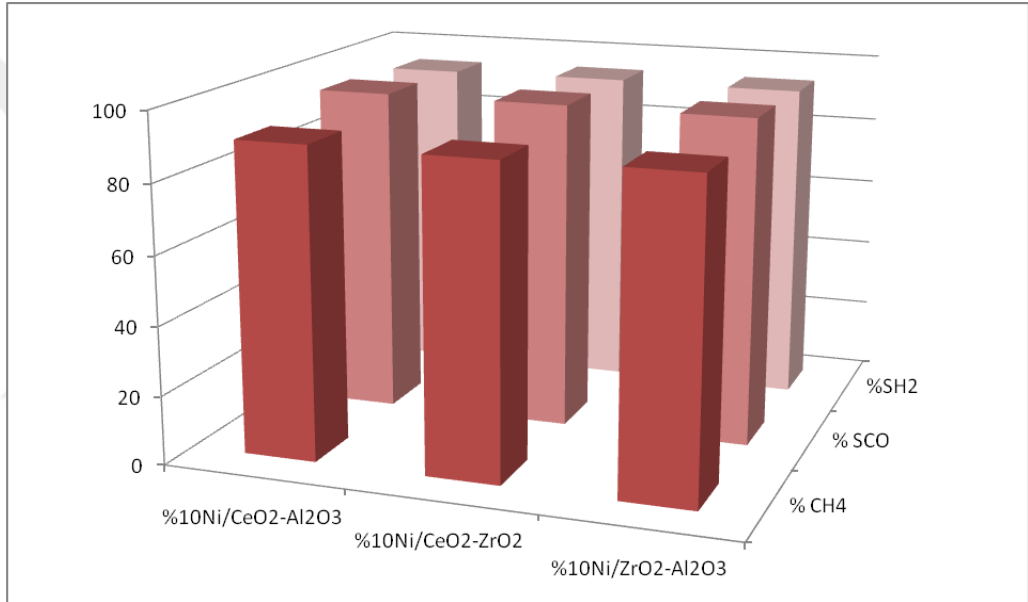
#### 4.5.3. İkili Destek Kullanılarak Hazırlanmış Katalizörlere Ait Aktivite ve Seçimlilik Sonuçları

Tablo 4.7’ de kristalit boyutu ve hazırlanma şartları verilen, sırasıyla CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> destekleri ile hazırlanan katalizörlere aktivite ve seçimlilik testleri yapılmıştır. En iyi sonuçlar ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desteği ile hazırlanan katalizörde elde edilmiştir.

**Tablo 4.15:** %10Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , %10Ni/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %10Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> katalizörlerine ait aktivite ve seçimlilik sonuçları.

| Katalizör  | Reaksiyon         | CH <sub>4</sub>                  | H <sub>2</sub>                     | CO                                 | H <sub>2</sub> /CO |
|--|-------------------|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------|
|  | sıcaklığı<br>(°C) | Dönüşümü<br>(%X <sub>CH4</sub> ) | Seçimliliği<br>(%S <sub>H2</sub> ) | Seçimliliği<br>(%S <sub>CO</sub> ) |                    |
| %10Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 700               | 56,8                             | 81,0                               | 60                                 | 2,71               |
|  | 800               | 90,2                             | 93,9                               | 95,3                               | 1,97               |

|  |     |      |      |      |      |
|--|-----|------|------|------|------|
| %10Ni/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 700 | 57,5 | 81,2 | 60,1 | 2,7  |
|  | 800 | 90,3 | 93,8 | 94,9 | 1,97 |
| %10Ni/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>   | 700 | 65,8 | 85,8 | 72,1 | 2,3  |
|  | 800 | 89,8 | 94,2 | 95,2 | 1,97 |
| Reaksiyon koşulları: CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> =2:1:4 (105 ml/dk) GHSV (l/kg sa)=50700 Basınç: 1atm<br>Not: İndirgenmiş katalizör kullanılarak 700 ve 800°C’de ölçüm alınarak çıkılmıştır. |     |      |      |      |      |



**Şekil 4.43:** İkili Destekli %10Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , %10Ni/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %10Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> katalizörlerine ait 800°C’de aktivite ve seçimlilik sonuçları.

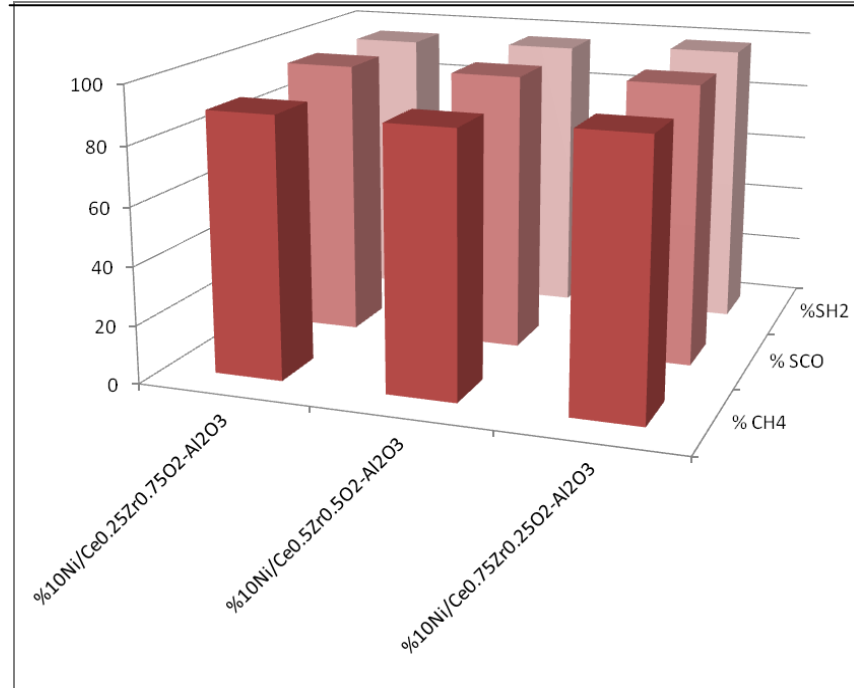
#### 4.5.4. Üçlü Destek Kullanılarak Hazırlanmış Katalizörlere Ait Aktivite ve Seçimlilik Sonuçları

Tablo 4.7’ de kristalit boyutu ve hazırlanma şartları verilen, sırasıyla Ce<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> destekleri ile hazırlanan katalizörlere aktivite ve seçimlilik testleri yapılmıştır. En iyi sonuçlar Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desteği ile hazırlanan katalizörde elde edilmiştir.

**Tablo 4.16:** %10Ni/Ce<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , %10Ni/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %10Ni/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörlerine ait aktivite ve seçimlilik sonuçları.

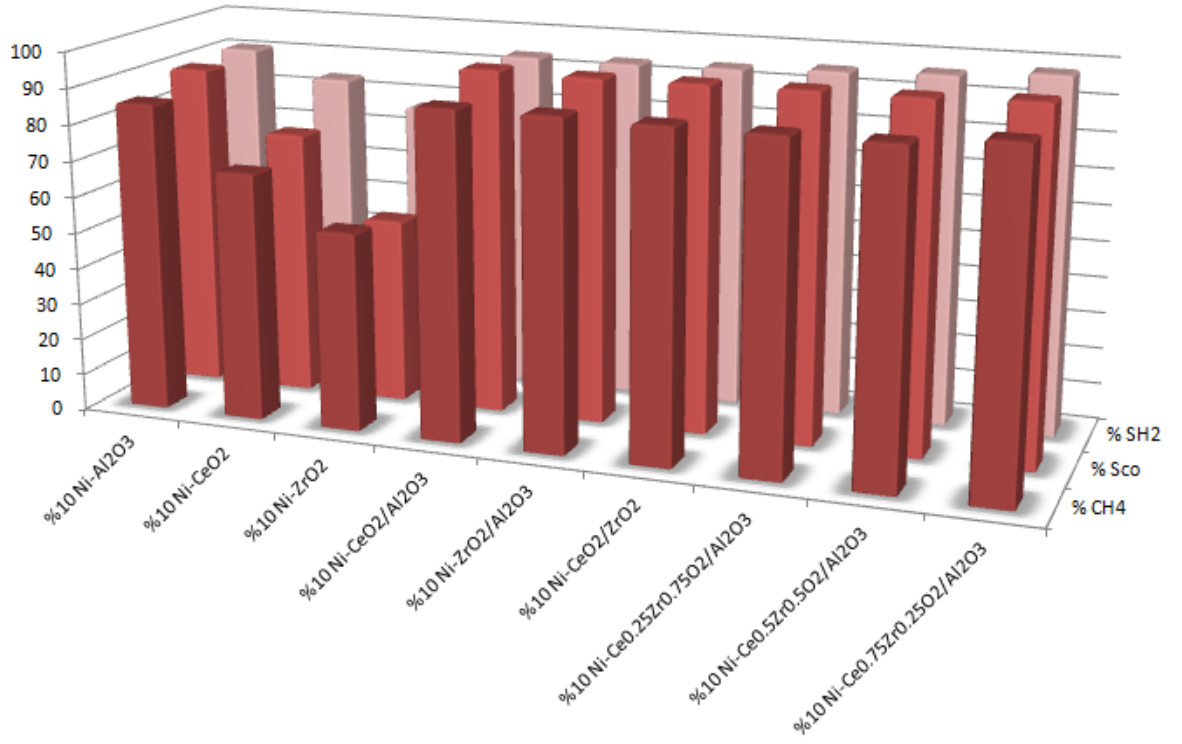
| Katalizör  | Reaksiyon sıcaklığı (°C) | CH <sub>4</sub>               | H <sub>2</sub>                  | CO                              | H <sub>2</sub> /CO |
|--|--------------------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------|
|  |                          | Dönüşümü (%X <sub>CH4</sub> ) | Seçimliliği (%S <sub>H2</sub> ) | Seçimliliği (%S <sub>CO</sub> ) |                    |
| %10Ni/Ce <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 700                      | 61                            | 83,4                            | 65,4                            | 2,5                |
|  | 800                      | 89,6                          | 95,3                            | 95,4                            | 2,0                |
| %10Ni/Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 700                      | 64,1                          | 85,7                            | 71,6                            | 2,3                |
|  | 800                      | 89,6                          | 96,2                            | 95,4                            | 2,0                |
| %10Ni/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 700                      | 61,4                          | 83,5                            | 65,4                            | 2,5                |
|  | 800                      | 92,1                          | 98,0                            | 96,3                            | 2,0                |

Reaksiyon koşulları: CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=2:1:4 (105 ml/dk) GHSV (l/kg sa)=50700 Basınç: 1atm  
Not: İndirgenmiş katalizör kullanılarak 700 ve 800°C’de ölçüm alınarak çıkmıştır.



**Şekil 4.44:** %10Ni/Ce<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %10Ni/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %10Ni/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörlerine ait aktivite ve seçimlilik sonuçları.





Şekil 4.45: Tekli, İkili ve Üçlü Destekli katalizörlere ait aktivite ve seçimlilik sonuçları.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, emdirme yöntemi kullanılarak farklı destek türlerinin Ni esaslı katalizörlerinin yapısal özellikleri ile katalitik etkinlikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Nano boyutta parçacık büyüklüğüne sahip, homojen şekilli ve dar parçacık boyut dağılım aralığına sahip Ni esaslı katalizörlerin sentezlenmesi için homojen dağılım elde edilebilmesi mümkün olan geleneksel katalizör hazırlama yöntemi olan emdirme ve sıralı emdirme metodu kullanılmıştır. Önemli bir hidrojen üretim prosesi olan metanın katalitik kısmi oksidasyon reaksiyonunda etkinliği bilinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  ve  $\text{ZrO}_2$  destek maddeleri tekli oksit, ikili oksit ve üçlü oksit yapılarında hazırlanmıştır.

Katalizörlerin Nikel metal yükleme oranları %10 olarak literatür çalışmalarından belirlenmiştir. Katalizörlerin fazlarının ve Ni partikül boyutlarının belirlenmesi amacıyla XRD, indirgenme sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla TPR, yüzey alanları için BET, partikül boyutlarının belirlenmesi amacıyla TEM, yüzey görüntüleri için SEM yöntemleri kullanılmıştır. Farklı destekler ve farklı destek oranlarında metanın kısmi oksidasyonu reaksiyonunda test edilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin  $\text{H}_2$  ve CO seçimlilikleri ile  $\text{CH}_4$  dönüşümleri,  $\text{H}_2/\text{CO}$  değerleri hesaplanmıştır.

XRD sonuçları incelendiğinde indirgeme yapılmadan önceki tüm katalizörlerde NiO fazları (PDF 47-1049) gözlemlenmiştir. Souza ve diğ.(2013), yapmış oldukları çalışmada emdirme yöntemi ile hazırladıkları tek destekli %10 Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %10 Ni/ $\text{CeO}_2$  ve %10 Ni/ $\text{ZrO}_2$  katalizörlerinin XRD sonuçlarında benzer şekilde NiO fazları gözlemlenmişler.

Cai ve diğ. (2008) yaptıkları çalışmada %10Ni/ $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörünün XRD sonuçlarında benzer şekilde  $28.3^\circ$ ,  $32.9^\circ$ ,  $47.3^\circ$  ve  $56.2^\circ$  piklerinin  $\text{CeO}_2$ 'in (111), (200), (220) ve (311) fazlarına ait olduğunu saptamışlar.

İndirgeme sonrası XRD sonuçları incelendiğinde, tüm katalizörlerdeki NiO fazının Ni fazına indirgeniği görülmüştür. Scherrer Denklemi ile yapılan kristalit boyutu hesaplamaları sonucu kristalit boyutu hesaplamaları tekli destekli katalizörlerin kristalit boyutunun  $\%10\text{Ni}/\text{ZrO}_2 < \%10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3 < \%10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ , ikili destekli katalizörlerde  $\%10\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 < \%10\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 < \%10\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , üçlü destekli katalizörlerde  $\%10\text{Ni}/\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 < \%10\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 < \%10\text{Ni}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  sıralaması ile arttığı bulunmuştur.

HRTEM analizi, farklı destek türlerinin araştırıldığı numuneler arasında en yüksek katalitik aktivite gösteren numunelere yapılmıştır.  $\%10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\%10\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ve  $\%10\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizörlerinin partikül büyüklüğü dağılımı HRTEM görüntülerinden hesaplanmıştır. HRTEM analizi görüntüleri incelendiğinde, ortalama partikül büyüklüklerinin indirgeme sonrası 19-24 nm arasında değişiklik gösterdiği belirlenmiştir.

XRD ve HRTEM analizi sonuçlarına göre katalizörlerin kristalit boyutları ve partikül boyutları farklılık göstermektedir. Özdemir ve diğ. (2013) yaptıkları çalışmada benzer sonuçlar elde etmişler ve reaksiyon sonuçları ile katalizörlerin kristalit boyutları arasında net bir ilişki kuramamışlardır.

Literatürde yapılan çalışmalarda artan Zr miktarı ile  $\%10\text{NiO}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  katalizörlerinin ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) katalizörlerine ait BET yüzey alanlarının saf  $\text{CeO}_2$  ve  $\text{ZrO}_2$  yüzey alanlarından daha büyük olduğu, bunun nedeninin de daha düşük katyonik yarıçapa sahip olan  $\text{Zr}^{+4}$  (0.86 Å) iyonunun  $\text{Ce}^{+4}$  (1.09 Å) iyonu ile kristal kafes yerleşmesinde yer değiştirmesi olduğu belirtilmiştir (Xu ve diğ. 2005). Çalışma kapsamında hazırlanan tekli ve ikili  $\text{CeO}_2$  ve  $\text{ZrO}_2$  katalizörlerine ait BET yüzey alanları incelendiğinde ikili oksit karışıma ait yüzey alanı tekli oksit katalizörlerinin yüzey alanlarından daha düşüktür. Damyanova ve diğ. (2002) yaptıkları çalışmalarda  $\%3$ 'ün altındaki  $\text{CeO}_2$  yüklemelerinin katalizör BET yüzey alanının arttırdığı  $\%6$  ve üzeri  $\text{CeO}_2$  yüklemelerinin ise katalizör porlarının tıkadığı ve yüzey alan kaybına sebep olduğunu belirtmişlerdir. İkili oksit yapılarında meydana gelen yüzey alan kaybının sebebinin  $\text{CeO}_2$  oranının yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Katalitik aktivite açısından BET yüzey alanının etkisi Ce-Zr oranı etkisi yanında daha düşüktür. Daha

yüksek BET yüzey alanına sahip üçlü oksit katalizörleri daha iyi katalitik aktivite göstermiştir.

Katalizörlere ait TPR analiz sonuçları şekil 4.33-4.41 arasında verilmiştir. %10NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne ait yüksek sıcaklıktaki indirgenme piki NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yapısının varlığını göstermektedir. Cai ve diğ. (2008) yaptıkları çalışmada 800<sup>0</sup>C'nin üzerindeki indirgenme pikinin NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ait olduğunu belirtmişlerdir. %10 NiO/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e ait 470<sup>0</sup>C ve 570<sup>0</sup>C bulunan pikler NiO'in CeO<sub>2</sub> ile güçlü etkileşiminin göstergesidir. 874<sup>0</sup>C'de bulunan pik NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> piki olup destek yüzeyinin CeO<sub>2</sub> ile tam kaplanmamasından kaynaklanmaktadır (Cai ve diğ. 2008). %10 NiO/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü 400<sup>0</sup>C ve 826<sup>0</sup>C' de iki indirgenme piki vermiştir. 400<sup>0</sup>C piki NiO'in ZrO<sub>2</sub> ile güçlü etkileşimi olup 826<sup>0</sup>C'de bulunan pik NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yapısına aittir.

Çok farklı fiziksel özelliklere sahip olmasalar da katalitik aktivite sonuçları incelendiğinde üçlü oksit destekli katalizörlerde Ce oranınca zengin yüzeye sahip katalizör, Zr oranınca zengin yüzeye sahip katalizörden 800<sup>0</sup>C' de 92,1 metal dönüşümü ile daha iyi performans göstermiştir. Üçlü oksit katalizörlerinin ikili ve tekli oksitlere oranla daha iyi katalitik aktivite göstermesi, Ce iyonlarının Zr ve Al iyonları ile oluşturduğu katı karışımın (florit tipi) kristal kafes yerleşmesinde ki bozulmalardan kaynaklanmaktadır. Buna ilave olarak, Ce' un yüksek oksijen kapasitesine sahip olması reaksiyon ortamındaki oksijen mobilitesini arttırdığı ve bununda yüksek katalitik aktivite sağladığı düşünülmektedir.

%10Ni/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün metanın kısmi oksidasyonu reaksiyonu için 50700 L/kg sa akış hızında, 800<sup>0</sup>C' de %92,1 CH<sub>4</sub> dönüşümü, %96,3 CO seçimliliği, %98 H<sub>2</sub> seçimliliği ile diğer katalizörlerden daha yüksek performans göstermiştir.

Çalışmanın devamı olarak tekli, ikili ve üçlü gruplar arasından en iyi aktivite gösteren nikel katalizörlere uzun süreli kararlılık testleri uygulanacak ve buna bağlı karbon birikimleri incelenecektir. Karışık oksit yapılarındaki katalizörlere XPS analizi uygulanarak, yüzeydeki Ce-Zr oranı hakkında daha kesin bir bilgiye sahip olunacaktır. Ayrıca nikel partikül dağılımı hakkında daha kesin sonuçlar elde edilebilecek olan H<sub>2</sub>-TPD çalışmaları devam etmektedir.

## KAYNAKLAR

- Açıkğöz, V., 2009, Geleceğin Enerjisi: Hidrojen, *Kimya Mühendisliği Dergisi*, 173, 34-36.
- Alkış, S., 1982, Gözenekli *Maddelerin Adsorplama Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü.
- Armor J. N., 1999, *Applied Catalysis A: General*, 176, (159).
- Ars Enerji, 2007, Hidrojen Enerjisi, 09.08.2007.
- Ayabe S., Omoto H., Utaka T., Kikuchi R., Sasaki K., Teraoka Y., Eguchi K., 2003, *Applied Catalysis A: General*, 241, 265.
- Aytaç, B., 2007 Hidrojen Enerjisinde Misyona Sahibiyiz, *Haber Ajanda, Röportaj*, Sayı: 13.
- Barreto, L., A. Makihira ve K. Riahi, 2003, The Hydrogen Economy in the 21st Century: A Sustainable Development Scenario, *International Journal of Hydrogen Energy*, pp: 267-284.
- Bartholomew C.H., Pannell R.B., 1980, The stoichiometry of hydrogen and carbon monoxide chemisorption on alumina- and silica-supported nickel, *Journal of Catalysis*, 65, 390-401.
- Bayrakdar, E., 2011, *Nikel Esaslı Katalizörlerin Poliol Yöntemiyle Hazırlanması Ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi
- Bharadwaj S.S., Schmidt L.D., 1995, *Fuel Processing Technology*, 42, 109.
- Bossel, U., B. Eliasson Ve G. Taylor, 2005, The Future Of The Hydrogen Economy: Bright Or Bleak?, Proceedings”, *The Fuel Cell World*, <http://planetforlife.com/pdffiles/h2report.pdf>, 30.06.2007.
- Campbel K.D., Lunsford J.H., 1998, *J. Physcal Chemistry*, 92, 750.
- Cai X., Cai Y., Lin W., 2008, Autothermal Reforming of Methane Over Ni Catalysts Supported Over ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of Natural Gas Chemistry*, Vol. 17 No.2
- Cheng, H., Yue, B., Wang, X., Lu, X., Ding, W., 2009, Hydrogen Production From Simulated Hot Coke Oven Gas By Catalytic Reforming Over Ni/Mg(Al)O Catalysts, *Journal Of Natural Gas Chemistry*, 18, 225-231.

- Dajiang, M., Yaoqiang, C., Junbo, Z., Zhenling, W., Di, M., Maochu, G., 2007, Catalytic Partial Oxidation Of Methane Over Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal Of Rare Earths*, 25, 311-315.
- Damyanova S., Perez C.A., Schmal M., Bueno JMC., 2002, Characterization of Ceria-coated Alumina Carrier, *Apply Catal A: General*, 234: 271-82
- Demazeau, G., 1999, Solvothermal Processes: A Route To The Stabilization Of New Materials, *Journal Of Materials Science*, 9, 15-18.
- Demazeau, G., 2008, Solvothermal Reactions: An Original Route For The Synthesis Of Novel Materials, Novel Routes Of Advanced Materials Processing And Applications, *Journal Of Materials Science*, 43, 2104-2114.
- Dong, W., Jun, K., Roh, H., Liu, Z., Park S., 2001, Comparative Study on Partial Oxidation of Methane Over Ni/ZrO<sub>2</sub>, Ni/CeO<sub>2</sub> and Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> Catalysts, *Catalysis Letter*, 78, 1-4.
- Dunn, S., 2002), Hydrogen Futures: Toward A Sustainable Energy System, *International Journal Of Hydrogen Energy*, 27, Pp: 235 – 26.
- Enger, B.C., Lodeng, R., Holmen, A., 2008, A Review Of Catalytic Partial Oxidation Of Methane To Synthesis Gas With Emphasis On Reaction Mechanisms Over Transition Metal Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 346, 1-27.
- Fernandez, Y., Menendez, J.A., Arenillas, A., Fuente, E., Peng, J.H., Zhang, Z.B., 2009, Microwave-Assisted Synthesis Of CuO/ZnO And CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Precursors Using Urea Hydrolysis, *Solid State Ionics*, 180, 1372-1378.
- Goncalves, G., Lenzi, M.K., Santos, O.A.A., Jorge, L.M.M., 2006, Preparation And Characterization Of Nickel Based Catalysts On Silica, Alumina And Titania Obtained By Sol-Gel Method, *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 352, 3697-3704.
- Gürel, Z., 2001, *Katalizörlerin Hazırlanması Ve Endüstrideki Kullanışları*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Gürmen, S., Ebin, B., 2008, Nanopartiküller Ve Üretim Yöntemleri -1, *Metalurji Dergisi*, 150, 1300-4824.
- Hench, L.L., West, J.K., 1990, The Sol-Gel Process, *Chemical Review*, 90, 33-72.
- Henning, D.F.K., 2001, Dielectric Materials For Sintering In Reducing Atmospheres, *Journal Of European Ceramic Society*, 21, 1637-1642.
- Hırsh, C., M. Abraham Ve J. Singh, 2007, Analysis Of Hydrogen Penetration In A Developing Market Such As India For Use As An Alternative Fuel, 2<sup>nd</sup> *International Hydrogen Energy Congress And Exhibition Ihec*, 13-15 July, İstanbul, Türkiye.

- Jean, J.H., Chang, C.R. And Chen, Z.C., 1997, Effect Of Densification Mismatch On Camber Development During Cofiring Of Nickel-Based Multilayer Ceramic Capacitors, *Journal Of American Ceramic Society*, 80(9), 2401-2406.
- Ji, Y., Li, W., Xu, H., Chen, Y., 2001, Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a fluidized-bed, *Applied Catalysis*, 213, 25-31.
- Kılınç N., 2008, *Hidrojen Enerjisinin Ve Hidrojen Teknolojilerinin Ekonomideki Yeri Pazar Gelişimi Ve Pazar Payı Üzerine Bir Araştırma*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü.
- Kim, H.K., Lee, Y.B., Choi, E.Y., Park, H.C., Park, S.S., 2004, Synthesis Of Nickel Powders From Various Aqueous Media Through Chemical Reduction Method, *Materials Chemistry And Physics*, 86, 420-424.
- Kim, P., Kim, Y., Kim, H., Song, I.K., Yi, J., 2004, Synthesis And Characterization Of Mesoporous Alumina With Nickel Incorporated For Use In The Partial Oxidation Of Methane Into Synthesis Gas, *Applied Catalysis A: General*, 272, 157-166.
- Kırtlar, D., Kapucu S. Ve Yaylacı Y., 2004, *Enerji Kaynaklarının Dünyaya Verdiği Zararların Kimyasal Olarak Etkileri Nelerdir? Doğal mı? Kimyasal mı?*, [www.emo.org.tr/resimler/ekler/d9cfb0d25f138d1\\_ek.pdf](http://www.emo.org.tr/resimler/ekler/d9cfb0d25f138d1_ek.pdf), 18.07.2007.
- Kim, H.K., Park, H.C., Lee, S.D., Hwa, W.J., Hong, S.S., Lee, G.D., Park, S.S., 2005, Preparation Of Submicron Nickel Powders By Microwave-Assisted Hydrothermal Method, *Materials Chemistry And Physics*, 92, 234-239.
- Komarneni, S., Roy, R., Li, Q.H., 1992, Microwave-Hydrothermal Synthesis Of Ceramic Powders, *Materials Research Bulletin*, 27, 1395-1405.
- Kumar, S., Kumar, S., Prajapat, J.K., 2009, Hydrogen Production By Partial Oxidation Of Methane: Modelling And Simulation, *International Journal Of Hydrogen Energy*, 34, 6655-6668.
- Kumbur, H., Özer, Z., Özsoy, H.D., Avcı, E.D., 2005, Türkiye’de Geleneksel Ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Potansiyeli Ve Çevresel Etkilerinin Karşılaştırılması, *Yeksem’05 11. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu Ve Sergisi*, 19-21 Ekim, 2005, Mersin, 32-38.
- Lercher J.A., Bitter J.H., Hally W., Niessen W., Seshan K., 1996, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 101, 463.
- Levenspiel, O., 1972, *Chemical Reaction Engineering*, Oregon State University, 460-487.
- Li, G., Hu, L., Hill, J.M., 2006, Comparison Of Reducibility And Stability Of Alumina-Supported Ni Catalysts Prepared By Impregnation And Co-Precipitation, *Applied Catalysis*, 301, 16-24.

- L1, Y.D., Li, C.W., Wang, H.R., Li, L.Q., Qian, Y.T., 1999, Preparation of Nickel Ultrafine Powder and Crystalline Film by Chemical Control Reduction, *Materials Chemistry And Physics*, 59, 88.
- Liao M.S., Zhang Q.E., 1998, *Journal of Molecular Catalysis*, 136, 193.
- Lız-Marzán, L.M., 2004, Nanometals Formation and Color, *Materials Today*, February, 26-31.
- Luther, W., 2004, International Strategy and Foresight Report on Nanoscience and Nanotechnology, *V Technologie Zentrum for Risoe National Laboratory*, March 2004 Düsseldorf, 47.
- Mercan, D., 2012, *Manganoksit, Kobaltoksit, Gümüş Ve Nikel İçeren Farklı Destekli Katalizörlerin Sentezi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Moniri, A., Alavi, S.M., Rezaei, M., 2010, Syngas production by combined carbon dioxide reforming and partial oxidation of methane over Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 19, 638-641
- Moon, Y.T., Park, H.K., Kim, D.K. and Kim, C.H., 1995, Preparation of Monodisperse and Spherical Zirconia Powders by Heating of Alcohol-Aqueous Salt-Solutions, *Journal of American Ceramic Society*, 78, 2020-2026.
- Morton L., Hunter N., Gesser H., 1990, *Chemistry&Industry*, 16, 457.
- Moshkalyov, S.A., Moreau, A.L.D., Gutiérrez, H.R., Cotta, M.A., Swart, J.W., 2004, Carbon Nanotubes Growth by Chemical Vapour Deposition Using Thin Film Nickel Catalyst, *Materials Science And Engineering B*, 112, 147-153.
- Nielsen R., 2000, *Catalysis Today*, 63, 159.
- Özdemir, H., 2007, *Metanın Kısmi Oksidasyon Reaksiyonu İçin Nikel Esaslı Katalizörlerin Sentezlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Özdemir H., Sarıboğa V., Öksüzömer M.A.F., Cellulose templating method for the preparation of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>O<sub>2.815</sub> (LSGM) solid oxide electrolyte, *Journal of the European Ceramic Society*, 33, 1435-1446.
- Park, H.K., Moon, Y.T., Kim, D.K., Kim, C.H., 1996, Formation of Monodisperse Spherical TiO<sub>2</sub> Powders by Thermal Hydrolysis of Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, *Journal of American Ceramic Society*, 79, 2727-32.
- Parmaliana A., Arena F., 1999, *J. Catalysis*, 167, 57.
- Puscas I., 1995, *Chemtech*, 43.
- Richardson, T.J., 1989, *Principles of Catalyst Development, Fundamental and Applied Catalysis*, Plenum Press, U.K. 6-8, 26-36.



- Reyes S.C., Sinfelt J.H., Feeley J.S., 2003, Evolution Of Processes For Synthesis Gas Production, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 1588-1597.
- Schmidt L.D., Torniaainen P.M., Chu X., 1994, Comparison of monolith-supported metals for the direct oxidation of methane to syngas, *Journal of Catalysis*, Vol: 146, 1-10.
- Zhua H., Qina Z., Shanb W., Shenb W., Wanga J., Pd/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst for CO oxidation at low temperature: a TPR study with H<sub>2</sub> and CO as reducing agents, *Journal of Catalysis*, 225, 267-277.
- Shyu, J.Z., Otto K., Watkins W.L.H., Graham G.W., Belitz R.K., Gandhi H.S., 1988, Characterization of Pd/ $\gamma$ -alumina catalysts containing ceria, *Journal of Catalysis*, 114, 23-33.
- Slagtern A., Swaan H.M., Olsbye U., Dahl I.M., Mirodatos C., 1998, *Catal. Today* 46, 107.
- Smith, G. V., 1999, *Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry*, Academic Pres, 2-3.
- Stambuolı A. B., Traversa E., 2002, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 6, 433.
- Steghus A.G., 1998, *Phd Thesis*, Twente University.
- Thomas, J. M., 1996, Principles And Practises of Heterogenous Catalysis, *Wch A Publishers Inc.*, Weinheim, 1.
- Torniaainen P.M., Chu X., Schmidt L.D., 1994, *J. Catal.*, 146, 1.
- Trımm D.L., 1987, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 21, 155.
- Tütünoğlu, Ç., 2007, *Nanoteknolojik Prosesler ile Nikel Tozu Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Twigg M.V., 1997 *Catalyst Handbook*, 2<sup>nd</sup> Ed. Manson Publishing, London.
- Uğur, A., 2005, Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Elektrik Enerjisi Üretimi Amaçlı Kullanımına İlişkin Kanun Tasarısı, *Elektrik Mühendisliği Dergisi*, Sayı: 425.
- Wang J., Zhang Q., Shen M., Wen J, Fei Y., 2008, Partial oxidation of methane on Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared using different processes, *Journal of Rare Earths*, 26, 347-351.
- [www.eie.gov.tr/hidrojen/index\\_hidrojen.html](http://www.eie.gov.tr/hidrojen/index_hidrojen.html).
- [www.tubitak.gov.tr/btpd/btspd/enerji/21yy\\_enj\\_bl3.html](http://www.tubitak.gov.tr/btpd/btspd/enerji/21yy_enj_bl3.html).
- Xiao T.C., Wang H.T., York A.P.E., Green M.L.H., 2002, *Catal. Lett.*, 83, 241.

- Xu S., Wang X., 2005, Highly Active and Coking Resistant Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Catalyst for Partial Oxidation of Methane, *Fuel*, 84, 563-567.
- Xu S., Zhao R., Wang X., 2004, Highly coking resistant and stable Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by W/O microemulsion for partial oxidation of methane, *Fuel Processing Technology*, Vol: 86, 123-133.
- York A.P.E., Xioa T., Green M., 2003, Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas, *Topics in Catalysis*, 22, 3-4.
- York A.P.E., Claridge J.B, Brungs A.J., Tsang S.C., Green M.L.H., 1997, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 39.
- York A.P.E., Claridge J.B, Brungs A.J., Alvarez C.M., A.J., Tsang S.C., Green M.L.H., 1997, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 110, 711.
- Zhang, J. Qiu, Y., Chen, J., 2007, Effect of CeO<sub>2</sub> and CaO Promoters on Ignition Performance for Partial Oxidation of Methane over Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 16, 148-154.
- Zheng, H.G., Liang, J.H., Zeng, J.H., 2001, Preparation Of Nickel Nanopowders in Ethanol-Water System, *Materials Research Bulletin*, 36, 947-952.
- Zhu N., 2001, *Phd Thesis*, Curtin University of Technology.

## ÖZGEÇMİŞ



### Kişisel Bilgiler

|                    |                             |
|--------------------|-----------------------------|
| Adı Soyadı         | Tuğçe Çınar                 |
| Uyruğu             | T.C.                        |
| Doğum tarihi, Yeri | 23.06.1988 / Fatih          |
| Telefon            | 05065212226                 |
| E-mail             | tugce.cinar@istanbul.edu.tr |

### Eğitim

| Derece        | Kurum/Anabilim Dalı/Programı   | Yılı |
|---------------|--|------|
| Yüksek Lisans | İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/Kimya Mühendisliği ABD/Proses ve Reaktör Tasarım Programı | 2015 |
| Lisans        | İ.Ü. Mühendislik Fakültesi/Kimya Mühendisliği Bölümü                                   | 2014 |
| Lise          | Süleyman Nazif Lisesi  | 2005 |

### Makaleler / Bildiriler

|  |
|--|
| <p>Cınar T.,Gurkaynak Altincekic T., “Synthesis and Investigation of Bimetallic Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocatalysts Using the Polyol Process”, <i>Particulate Science and Technology</i>, 2015, DOI:10.1080/02726351.2015.1115452.</p> <p>Preparation Of Nickel Catalysts Supported On CeO<sub>2</sub>,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> And ZrO<sub>2</sub> For Partial Oxidation Of Methane,National Catalysis Congress NCC5 22-25 Nisan 2014,, Adana, Nisan 2014.</p> <p>IEEEES-6/Preparation And Characterization Of Nanosized NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Prepared By Polyol Method For Partial Oxidation Of Methane, Rize, Temmuz 2013.</p> |
|--|

- VIII. Türkiye Nanobilim - Nanoteknoloji Kongresi, (NanoTR8)/Synthesis And Characterization Of Alumina Supported Nickel Nanoparticle Catalyst By Polyol Method, Ankara-Hacettepe Ünv., Haziran 2012.
- UKMK 2012 Koç Ünv./Nikel Esaslı Katalizörlerin Poliöl Yöntemiyle Hazırlanması Ve Karakterizasyonu, İstanbul, Eylül 2012.
- IX International Conference “Mechanisms Of Catalytic Reactions/Preparation And Characterization Of Nanosized Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Prepared By Polyol Method For Partial Oxidation Of Methane, St.Petersburg, Ekim 2012.
- NCC4, 4. Ulusal Kataliz Konferansı/Synthesis Of Nano Nickel Particles On Alumina By Surfactant-Assisted Modified Polyol Method, Kocaeli, Mart 2012.

