



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**METANIN KİSMİ OKSİDASYON REAKSİYONU İÇİN
NİKEL ESASLI KATALİZÖRLERİN SENTEZLENMESİ**

**Kimya Müh. Hasan ÖZDEMİR
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

**Danışman
Prof.Dr. M. Ali GÜRKAYNAK**

Mayıs, 2009

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**METANIN KİSMİ OKSİDASYON REAKSİYONU İÇİN
NİKEL ESASLI KATALİZÖRLERİN SENTEZLENMESİ**

**Kimya Müh. Hasan ÖZDEMİR
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

**Danışman
Prof.Dr. M. Ali GÜRKAYNAK**

**II. Danışman
Yrd. Doç. Dr. M. A. Faruk ÖKSÜZÖMER**

Mayıs, 2009

İSTANBUL

Bu çalışma 01/06/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Prof. Dr. M. Ali GÜRKAYNAK (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Cemil İBİŞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. İsmail BOZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Hüseyin DELİGÖZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 3240 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde en büyük desteği sağlayan ve her ihtiyacımdayan yanımda olan başta çok kıymetli hocam, değerli bilim adamı Prof. Dr. M. Ali GÜRKAYNAK'a ve yine çok değerli hocam Yrd. Doç. Dr. M. A. Faruk ÖKSÜZÖMER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Eğitimimin ilk yılında bizimle beraber olan ancak ikinci senesinde askerliği sebebiyle yanımızda bulunamayan, bulunduğu süre içerisinde bilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Serkan Naci KOÇ'a da sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Yine çok kıymetli hocalarımdan Doç. Dr. Hüseyin DELİGÖZ'e tavsiyeleri ve yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim. Ayrıca bu zamana kadar üzerimde emeği olan bütün hocalarıma da teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım esnasında gerek yardımlarıyla, gerek dostluklarıyla her zaman yanımda olan canım arkadaşlarım Tuba KARACA, Serpil YILMAZTÜRK, Mesut YILMAZOĞLU, Hakan DAMYAN, Göksu SOYUBOL ve Vedat SARIBOĞA'ya çok teşekkür ederim. Ayrıca burada ismini saymadığım diğer dönem arkadaşlarıma da teşekkür ederim.

Beni bu yaşa kadar büyütüp yetiştiren, sevgilerinden hiçbir zaman şüphe etmediğim, üzerimdeki hakları ödenemeyecek canım kadar sevdiğim anneme, babama ve abime bana verdikleri maddi ve manevi her türlü destekten dolayı sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca kardeşim kadar sevdiğim canım arkadaşım Gökberk KURT'a ve diğer yakın arkadaşlarıma, biricik yeğenim Miray ÖZDEMİR'e de teşekkürlerimi sunarım.

Ek olarak yüksek lisans eğitimim boyunca burs desteği sağlayan TÜBİTAK'a da teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2009

Hasan ÖZDEMİR

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	x
1. GİRİŞ	1
1.1 HİDROJEN ENERJİSİ VE HİDROJEN ÜRETİMİ.....	1
1.2. HİDROJEN ÜRETİM KAYNAĞI OLARAK METAN.....	2
1.3. METANDAN KATALİTİK HİDROJEN ÜRETİM YÖNTEMLERİ	3
1.4. METANIN KISMİ OKSİDASYONU.....	4
1.4.1. Metanın Kısmi Oksidasyon Reaksiyonunda Kullanılan Katalizörler ve Problemleri	4
1.5. AMAÇ.....	6
2. GENEL KISIMLAR.....	7
2.1. KISMİ OKSİDASYON PROSESİ.....	7
2.2. METANIN KISMİ OKSİDASYON TERMODİNAMİĞİ.....	8
2.2.1. Isı ve Kütle Transfer Etkisi.....	11
2.3. METANIN KISMİ OKSİDASYONUNDA KULLANILAN KATALİZÖRLER	11
2.3.1. Soy Metal Esaslı Katalizörler	12
2.3.2. Geçiş Metal Esaslı Karbürler	13
2.3.3. Nikel, Kobalt ve Demir Esaslı Katalizörler	13
2.4. KATALİZÖR HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ	20

2.4.1. Emdirme Yöntemi	20
2.4.2. Birlikte Çöktürme Yöntemi	21
2.5. METANIN KISMİ OKSİDASYONU MEKANİZMASI	22
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	25
3.1. MALZEME	25
3.2. KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI	25
3.2.1. Emdirme Yöntemiyle % 10 Ni/ γ -Al ₂ O ₃ Katalizörün Hazırlanması	25
3.2.2. Emdirme Yöntemiyle % 10 Ni/MgO Katalizörün Hazırlanması	26
3.2.3. Emdirme Yöntemiyle % 10 Ni/% 5MgO/ γ -Al ₂ O ₃ Katalizörün Hazırlanması	26
3.2.4. Emdirme Yöntemiyle % 10 Ni/MgAl ₂ O ₄ Katalizörün Hazırlanması	27
3.2.5. Emdirme Yöntemiyle % 10 Ni/Mg _{2.5} AlO Katalizörün Hazırlanması	27
3.2.6. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile % 10 Ni/Al ₂ O ₃ Katalizörün Hazırlanması	28
3.2.7. Birlikte Çöktürme Yöntemiyle % 10 Ni/MgO, % 10 Ni/% 5 MgO/Al ₂ O ₃ , % 10 Ni/MgAl ₂ O ₄ Katalizörlerinin Hazırlanması	28
3.2.8. Birlikte Çöktürme Yöntemiyle % 10 Ni/Mg _{2.5} AlO Katalizörünün Hazırlanması	29
3.3. KULLANILAN YÖNTEMLER	29
3.3.1. X-Işını Kırınım (XRD) Ölçümleri	29
3.3.2. Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS) Ölçümleri	30
3.3.2. Sıcaklık Proglamlamalı İndirgeme (TPR) Ölçümleri	30
3.3.3. Sıcaklık Proglamlamalı Yükseltgenme (TPO) Ölçümleri	31
3.3.4. Sıcaklık Programlamalı Yüzey Reaksiyonu (TPSR) Ölçümleri	31
3.3.5. Aktivite, Seçimlilik ve Stabilite Ölçümleri	32
3.3.5.1. Reaksiyon Sistemi Konfigürasyonu	33
3.3.5.2. GC Sistemi Konfigürasyonu	34
3.3.5.3. Dönüşüm ve Seçimlilik Hesabı	35
4. BULGULAR	37
4.1. ATOMİK ABSORBSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS) SONUÇLARI	37
4.1. X-IŞINI KIRINIM (XRD) SONUÇLARI	37
4.1.1. imp_Ni/Al ₂ O ₃ Katalizöre Ait XRD Sonuçları	38
4.1.2. cp_Ni/Al ₂ O ₃ Katalizöre Ait XRD Sonuçları	39
4.1.3. imp_Ni/MgO/Al ₂ O ₃ Katalizöre Ait XRD Sonuçları	40
4.1.4. cp_Ni/MgO/Al ₂ O ₃ Katalizöre Ait XRD Sonuçları	40
4.1.5. imp_Ni/MgAl ₂ O ₄ Katalizöre Ait XRD Sonuçları	41

4.1.6. cp_Ni/MgAl ₂ O ₄ Katalizöre Ait XRD Sonuçları.....	43
4.1.7. imp_Ni/Mg _{2,5} AlO Katalizöre ait XRD Sonuçları.....	43
4.1.8. cp_Ni/Mg _{2,5} AlO Katalizöre Ait XRD Sonuçları	44
4.1.9. imp_Ni/MgO Katalizöre Ait XRD Sonuçları.....	44
4.1.10. cp_Ni/MgO Katalizöre Ait XRD Sonuçları	44
4.1.11. İndirgenen Katalizörlerde XRD ile Tespit Edilen Nikel Partikül Büyüklüğü ve Dispersiyon Sonuçları.....	46
4.2. SICAKLIK PROGRAMLAMALI İNDİRGEME (TPR) SONUÇLARI	48
4.3. SICAKLIK PROGRAMLAMALI YÜZEY REAKSİYONU (TPSR) SONUÇLARI	54
4.4. KATALİTİK AKTİVİTE, SEÇİMLİLİK VE STABİLİTE SONUÇLARI.....	57
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	68
5.1. Ni/Al ₂ O ₃ KATALİZÖRLERİNİN KARAKTERİZASYON VE AKTİVİTE SONUÇLARI	69
5.2. Ni/MgO/Al ₂ O ₃ KATALİZÖRLERİNİN KARAKTERİZASYON VE AKTİVİTE SONUÇLARI.....	70
5.3. Ni/MgAl ₂ O ₄ KATALİZÖRLERİNİN KARAKTERİZASYON VE AKTİVİTE SONUÇLARI.....	72
5.4. Ni/Mg _{2,5} AlO KATALİZÖRLERİNİN KARAKTERİZASYON VE AKTİVİTE SONUÇLARI.....	75
5.5. Ni/MgO KATALİZÖRLERİNİN KARAKTERİZASYON VE AKTİVİTE SONUÇLARI	76
5.6. SONUÇLAR.....	78
KAYNAKLAR.....	80
ÖZGEÇMİŞ.....	86

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Metan dönüşümünün sıcaklığa, basınca ve CH_4/O_2 oranına bağlı değişimi	9
Şekil 2.2	: Hidrojen selektivitesinin sıcaklığa, basınca ve CH_4/O_2 oranına bağlı değişimi.....	10
Şekil 2.3	: Karbonmonoksit selektivitesinin sıcaklığa, basınca ve CH_4/O_2 oranına bağlı değişimi.....	10
Şekil 2.4	: Metanın kısmi oksidasyonu mekanizmalarına ait reaksiyonlar.....	23
Şekil 3.1	: Mikroreaktör-MS Sistemi.....	31
Şekil 3.2	: Reaksiyon sistemi konfigürasyonu	33
Şekil 3.3a	: On/off valf (valf 2) off konumunda iken.....	34
Şekil 3.3b	: On/off valf (valf 2) on konumunda iken	34
Şekil 4.1	: 600 ve 800°C’de 3 saat kalsine edilmiş $\text{imp_Ni/Al}_2\text{O}_3$ katalizöre ait XRD deseni.....	38
Şekil 4.2	: 600 ve 800°C’de 3 saat kalsine edilmiş $\text{cp_Ni/Al}_2\text{O}_3$ katalizöre ait XRD deseni.....	39
Şekil 4.3	: 600 ve 800°C’de 3 saat kalsine edilmiş $\text{imp_Ni/MgO/Al}_2\text{O}_3$ katalizöre ait XRD deseni	40
Şekil 4.4	: 600 ve 800°C’de 3 saat kalsine edilmiş $\text{cp_Ni/MgO/Al}_2\text{O}_3$ katalizöre ait XRD deseni.....	41
Şekil 4.5	: 800 ve 1000°C’de 5 saat kalsine edilmiş $\text{imp_Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ katalizöre ait XRD deseni.....	42
Şekil 4.6	: 800 ve 1000°C’de 5 saat kalsine edilmiş $\text{cp_Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ katalizöre ait XRD deseni.....	42
Şekil 4.7	: 700 ve 900°C’de 5 saat kalsine edilmiş $\text{imp_Ni/Mg}_{2,5}\text{AlO}$ katalizöre ait XRD deseni.....	43
Şekil 4.8	: 700 ve 900°C’de 10 saat kalsine edilmiş $\text{cp_Ni/Mg}_{2,5}\text{AlO}$ katalizöre ait XRD deseni.....	44
Şekil 4.9	: 600 ve 800°C’e 3 saat kalsine edilmiş imp_Ni/MgO katalizöre ait XRD deseni.....	45
Şekil 4.10	: 600 ve 800°C’de 3 saat kalsine edilmiş cp_Ni/MgO katalizöre ait XRD deseni.....	45
Şekil 4.11	: Reaksiyona tabi tutulacak katalizörlerin, uygun sıcaklıklarda indirgendikten sonraki XRD sonuçları	47
Şekil 4.12	: Emdirme ve birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ katalizörlere ait TPR sonuçları.....	49
Şekil 4.13	: Emdirme ve çöktürme yöntemiyle hazırlanmış $\text{Ni/MgO/Al}_2\text{O}_3$ katalizörlere ait TPR sonuçları.....	50
Şekil 4.14	: Emdirme ve birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak hazırlanmış $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörlere ait TPR sonuçları	50
Şekil 4.15	: Emdirme ve birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak hazırlanmış $\text{Ni/Mg}_{2,5}\text{AlO}$ katalizörlere ait TPR sonuçları	52

Şekil 4.16	: Emdirme ve birlikte çöktürme yöntemleri kullanılarak hazırlanmış Ni/MgO katalizörlere ait TPR sonuçları.....	53
Şekil 4.17	: imp_Ni/Al ₂ O ₃ _800 katalizöre ait TPSR sonucu.....	54
Şekil 4.18	: imp_Ni/MgO_800 katalizöre ait TPSR sonucu.....	57
Şekil 4.19	: Test edilen katalizörlerin 800°C’de gösterdikleri CH ₄ dönüşümleri.	61
Şekil 4.20	: Test edilen katalizörlerin 800°C’de gösterdikleri H ₂ Seçimlilikleri .	62
Şekil 4.21	: imp_Ni_Al ₂ O ₃ _800 katalizöre ait stabilite sonuçları.....	62
Şekil 4.22	: imp_Ni_Mg _{2,5} AlO_900 katalizöre ait stabilite sonuçları.....	63
Şekil 4.23	: cp_Ni_Mg _{2,5} AlO_900 katalizöre ait stabilite sonuçları	63
Şekil 4.24	: imp_Ni_MgAl ₂ O ₄ _1000 katalizöre ait stabilite sonuçları.....	64
Şekil 4.25	: cp_Ni/MgAl ₂ O ₄ _1000 katalizöre ait stabilite sonuçları.....	64
Şekil 4.26	: Stabilite testleri sonrası katalizörlere ait TPO sonuçları	65

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1	: Bazı enerji kaynaklarının H/C oranları	2
Tablo 2.1	: Çeşitli soy metal esaslı katalizörlerin metanın kısmi oksidasyonu performansları.....	12
Tablo 2.2	: Çeşitli geçiş metal esaslı katalizörlerin metanın kısmi oksidasyonu performansları.....	13
Tablo 2.3	: Bazı nikel, kobalt, demir esaslı katalizörlerin metanın kısmi oksidasyonu performansları	17
Tablo 3.1	: GC analiz koşulları.....	34
Tablo 3.2	: GC’de gazların kolonda kalma süreleri ve kalibrasyon faktörleri	35
Tablo 4.1	: Hazırlanan katalizörlere ait AAS analiz sonuçları.....	37
Tablo 4.2	: Nikel partikül büyüklüğü ve dispersiyon sonuçları	46
Tablo 4.3	: TPSR sonucu gözlemlenen kısmi oksidasyon başlama sıcaklıkları .	56
Tablo 4.4	: imp_Ni/Al ₂ O ₃ _800 katalizörüne ait aktivite ve seçimlilik sonuçları	58
Tablo 4.5	: cp_Ni/Al ₂ O ₃ _800 katalizörüne ait aktivite ve seçimlilik sonuçları ..	58
Tablo 4.6	: imp_Ni/MgO/Al ₂ O ₃ _800 katalizörüne ait aktivite ve seçimlilik sonuçları.....	58
Tablo 4.7	: cp_Ni/MgO/Al ₂ O ₃ _800 katalizörüne ait aktivite ve seçimlilik sonuçları.....	59
Tablo 4.8	: imp_Ni/MgAl ₂ O ₄ _1000 katalizörüne ait aktivite ve seçimlilik sonuçları.....	59
Tablo 4.9	: cp_Ni/MgAl ₂ O ₄ _1000 katalizörüne ait aktivite ve seçimlilik sonuçları.....	59
Tablo 4.10	: imp_Ni/Mg _{2.5} AlO_900 katalizörüne ait aktivite ve seçimlilik sonuçları.....	60
Tablo 4.11	: cp_Ni/Mg _{2.5} AlO_900 katalizörüne ait aktivite ve seçimlilik sonuçları	60
Tablo 4.12	: imp_Ni/MgO_800 katalizörüne ait aktivite ve seçimlilik sonuçları.	60
Tablo 4.13	: cp_Ni/MgO_800 katalizörüne ait aktivite ve seçimlilik sonuçları ...	61
Tablo 4.14	: Stabilite testleri sonrası katalizörlerde biriken karbon miktarları.....	66

ÖZET

METANIN KISMİ OKSİDASYON REAKSİYONU İÇİN NİKEL ESASLI KATALİZÖRLERİN SENTEZLENMESİ

Çevre kirliliğine yol açmadan çeşitli alanlarda kullanılacak esnek bir yakıt olan hidrojen, 21. yüzyılın en temiz enerji kaynağı olarak düşünülmektedir. Bu amaçla hidrojenin ucuz üretimi, kolay depolanabilirliği ve taşınması konuları gerek üniversiteler gerekse ilgili sanayi kuruluşlarında önemli araştırma konularıdır.

Günümüzde hidrojen üretimi için kullanılan başlıca yöntem su buharı-hidrokarbon reformingidir. Ancak bu prosesin yüksek enerji gereksinimi, karışık ve hacimli ekipman dizaynı gibi bir çok dezavantajları vardır. Bu nedenle son yıllarda alternatif prosesler geliştirmek için bir çok araştırma yapılmış ve katalitik kısmi oksidasyon prosesi iyi bir alternatif olarak öne çıkmıştır. Bu proses kısmen ekzotermik olduğundan dışarıdan ısı gereksinimi yoktur ve buhar reforminginden 10-100 kat daha hızlı gerçekleşmektedir, böylece daha küçük hacimli reaktörler kullanılabilir. Bu sayede kurulum maliyetleri ile enerji maliyetleri azaltılarak hidrojen üretimi daha ucuz hale getirilebilecektir. Ayrıca bu prosesle taşıtlar üzerinde basit bir hidrokarbon dönüştürücüsü kullanılarak yakıt hücresi için gerekli olan hidrojen üretilen, hidrojenin depolanma ve taşınma sorunları ortadan kalkmış olacaktır.

Kısmi oksidasyon prosesi için en önemli hidrokarbon kaynağı olarak metan öngörülmüştür çünkü metan doğalgazın ana komponentidir ve doğalgaz yeryüzünde çok miktarda bulunmaktadır. Ayrıca metan, H/C (H/C=4) oranı en yüksek hidrokarbon olma özelliğini taşımaktadır.

Metanın kısmi oksidasyon reaksiyonunda araştırmacılar tarafından bir çok katalizör test edilmiş ve bu reaksiyon için soy metal bazlı katalizörler (Rh, Pt, Ru, Ir) ile nikel (Ni) bazlı katalizörlerin oldukça aktif ve selektif oldukları tespit edilmiştir. Soy metaller oldukça kararlı ve aktif olmalarına rağmen yüksek maliyetleri ve doğada az miktarda bulunmaları sebebiyle en iyi alternatifin Ni esaslı katalizörler olacağı düşünülmüştür. Ancak bu katalizörlerin de sinterleşme, kok oluşumu, faz değişimi gibi deaktivasyona neden olan sorunları bulunmaktadır. Bu sorunların iyileştirilebilmesi için günümüze kadar bir çok çalışma yapılmasına rağmen net bir sonuç alınamamıştır.

Bu sorunların iyileştirilmesi amacıyla emdirme ve birlikte çöktürme yöntemleri kullanılarak farklı destekler üzerine yüklenmiş ağırlıkça %10 Ni içeren katalizörler sentezlenmiş, karakterizasyonları yapılmış ve metanın kısmi oksidasyon reaksiyonu için performansları incelenmiştir. Elde edilen katalizörler, 157500 l/kg sa. (CH₄:O₂:N₂=2:1:4) besleme hızında, 1 atm basınç altında ve 800°C'de %80-%90 CH₄ dönüşümü gösterirken, H₂ seçiciliklerinin %99 civarında olduğu bulunmuştur. Hazırlanan katalizörler içerisinde en yüksek dönüşümü %89 ile imp_Ni/MgAl₂O₄_1000

vermiştir. Yine en yüksek H₂ seçimliliğini %99,2 ile imp_Ni/MgAl₂O₄_1000 vermiştir. 900°C’de 10 saat boyunca stabilite testlerine tabi tutulan imp_Ni/Al₂O₃_800, imp_Ni/MgAl₂O₄_1000, cp_Ni/MgAl₂O₄_1000, imp_Ni/Mg_{2,5}AlO_900, cp_Ni/Mg_{2,5}AlO_900 herhangi bir deaktivasyon belirtisi göstermemişlerdir.

Stabilite testleri sonrasında gerçekleştirilen TPO ölçümleri sonucunda en düşük karbon birikim miktarına sahip katalizörlerin imp_Ni/Mg_{2,5}AlO_900 ve cp_Ni/Mg_{2,5}AlO_900 olduğu bulunmuştur. Bütün sonuçlar ele alındığında, hazırlanan katalizörler içerisinde metanın kısmi oksidasyon reaksiyonu için en uygun katalizörün cp_Ni/Mg_{2,5}AlO_900 olacağı bulunmuştur.

SUMMARY

PREPARATION OF NICKEL BASED CATALYSTS FOR METHANE PARTIAL OXIDATION REACTION

Hydrogen, which can be used in many fields without polluting the environment, is thought to be the cleanest fuel source of 21st century. Therefore, low cost production, facile storage and transportation of hydrogen are important research subjects that are investigated by many universities and related commercial facilities.

Steam-hydrocarbon reforming is the major hydrogen production process today. However, this process has many disadvantages like high energy demand and complicated equipment design etc. For this reason, there have been many researches to develop alternative processes for several decades and catalytic partial oxidation has come forth as a good alternative. This process doesn't require external heat because of being slightly exothermic and occurs faster 10 or 100 times than the steam reforming, therefore small reactors could be used. Thus, by lowering the total investment and production costs, hydrogen production cost could be lowered. Furthermore, by the help of this process hydrogen, which is needed for the fuel cell, could be produced with a simple on-board fuel conversion device and the problems for hydrogen storage and transportation could be handled.

Methane has seemed to be the best hydrocarbon source for partial oxidation process because methane is the main component in natural gas and natural gas is abundant on earth. Additionally, methane has the property of having the highest H/C ($H/C=4$) ratio in hydrocarbons.

Researchers have tested many catalysts for partial oxidation of methane and have seen that noble based metals catalysts (Rh, Pt, Ru, Ir) and nickel (Ni) based catalysts are active and selective for this reaction. Although, noble metal based catalysts are stable and active, because of their high cost and low availability, the best alternative have thought to be nickel based catalysts. But these catalysts have disadvantages like sintering, coking and phase transformation. There have been many attempts to solve these problems so far but couldn't be solved totally.

To solve these problems, catalysts that 10% (by weight) Ni loaded to different supports were prepared by using impregnation and co-precipitation method, were characterised and their performances were investigated for methane partial oxidation reaction. While they showed 80-90% CH_4 conversions under the flow rate of 157500 l/kg hr ($CH_4:O_2:N_2=2:1:4$), 1 atm pressure and at 800 °C, H_2 selectivities were founded nearly 99%. Among the prepared catalysts imp_Ni/MgAl₂O₄_1000 gave the highest conversion value of 89%. Again, it gave the highest H_2 selectivity value of 99,2%. imp_Ni/Al₂O₃_800, imp_Ni/MgAl₂O₄_1000, cp_Ni/MgAl₂O₄_1000, imp_Ni/Mg_{2.5}

AlO₂ and cp_Ni/Mg_{2.5}AlO₂ were exposed to stability tests at 900°C along 10 hours and they didn't show any sign of deactivation.

Consequence of TPO results which were done after the stability tests, imp_Ni/Mg_{2.5}AlO₂ ve cp_Ni/Mg_{2.5} AlO₂ were founded to have the lowest carbon deposition quantity. By considering all of the results, among the prepared catalysts, cp_Ni/Mg_{2.5}AlO₂ was founded to be the most suitable catalyst for methane partial oxidation.

1. GİRİŞ

1.1 HİDROJEN ENERJİSİ VE HİDROJEN ÜRETİMİ

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 kullanımı 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 [1, 2].

Yakıt olarak hidrojen kullanımı, gerek enerji üretim etkinliğinin artırılması, gerekse NO_x ve CO_x emisyonunun 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 [3]. 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 [4]. Hidrojen üretimi günümüzde sırasıyla doğalgazdan %48, petrolden %30 ve kömürden %18 oranlarında sağlanmaktadır.

1.2. 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 2.3×10^{14} m³ olduğu öngörülmektedir. Ek olarak biyokütle ve metal hidrat kaynaklarından elde edilebilecek metan miktarı da düşünülürse çok daha fazla bir orana ulaşılacağı 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 1.1'de mevcut bazı enerji kaynaklarının H/C oranları görülmektedir [5].

Tablo 1.1: Bazı enerji kaynaklarının H/C oranları

Kaynak	Bitümlü kömür	Linyit	Ham petrol	Hafif Nafta	LPG ¹	LNG ²	Metan
H/C	0.80	0.86	1.71	2.18	2.67	3.43	4

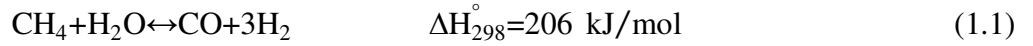
¹ Sıvılaştırılmış petrol gazı; ² Sıvılaştırılmış doğalgaz

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 sanayinin en önemli hammadde girdilerinden olan metanolün üretim tesislerinde kullanılan mevcut istim reforming prosesi, metanol üretim maliyetinin %40-60'ını oluşturmaktadır [6-8]. 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 reformingini hem endüstri hem de akademik alanda önemli bir araştırma konusudur.

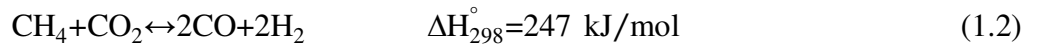
1.3. METANDAN KATALİTİK HİDROJEN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

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

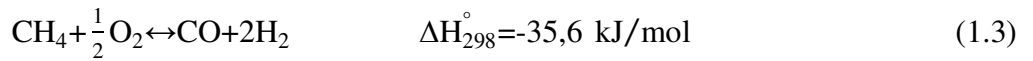
- Su buharı-metan reformingini (SMR)



- Karbondioksit-metan reformingini (DR)



- Metanın kısmi oksidasyonu (POM)



- Metanın ototermal reformingini (ATR)



Günümüzde en önemli endüstriyel hidrojen üretim prosesi olan istim reformingini, uzun yıllardır kullanılmasına ve önemli ölçüde optimize edilmiş olmasına rağmen oldukça kompleksdir 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 reforming ile birlikte yürüdüğü ototermal reforming alternatif hidrojen üretim yöntemleri olarak üzerinde en çok durulan prosesler haline gelmiştir [1, 9].

1.4. METANIN KISMİ OKSİDASYONU

Metanın kısmi oksidasyonu, metanın oksijen ile kısmen reaksiyona girmesi sonucu gerçekleşir. Kısmen ekzotermik bir reaksiyondur. Konvansiyonel istim reformingine göre avantajları;

- Üretim ve yatırım maliyetinin daha düşük olması
- Mekanik olarak daha basit olması ve dışarıdan ısı gereksinimi olmaması
- CO₂, SO_x ve NO_x gibi istenmeyen maddelerin salınımının olmaması
- Metanol ve Fischer-Tropsch sentezi için uygun H₂/CO oranı eldesi

olarak gösterilebilir [10]. 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.

1.4.1. Metanın Kısmi Oksidasyon Reaksiyonunda Kullanılan Katalizörler ve Problemleri

Doksanlı yıllara kadar metanın katalitik kısmi oksidasyonu konusunda literatürde çok az çalışma bulunmaktadır. İlk defa Ashcroft ve diğ. [11-15] çalışmaları ile bu alanda somut öneriler ortaya koymuştur. Green ve diğ. ise [16] bu alanda kullanılan katalizörleri sınıflandırmışlardır. Bunlar;

- Nikel, kobalt ve demir bazlı destekli katalizörler
- Soy metal bazlı (Rh, Pt, Pd, Ru) destekli katalizörler
- Geçiş metal bazlı karbürlerdir.

Soy metal bazlı katalizörler oldukça yüksek aktivite, selektivite ve koklaşma direnci gösterebilirler de yüksek maliyetleri en büyük dezavantajlarıdır [17].

Mo_2C ve WC gibi katalizörler de iyi aktivite göstermişler fakat atmosferik basınçta deaktivasyona uğramışlardır [18-21]. Nispeten daha yüksek basınçlarda (~8 atm) iyi performans göstermişlerdir.

Kobalt bazlı katalizörler, nikel bazlı katalizörlere yakın aktivite ve selektivite göstermişlerdir. Ancak nikel oranla kobaltın daha yüksek sıcaklıklarda yükseltgenmesinden dolayı daha yüksek sıcaklıklarda deaktivasyona uğrarlar [22].

Demir bazlı katalizörler, iyi metan dönüşümü ancak düşük selektivite göstermişlerdir [23]. Bu tip katalizörler metanın tam yanma reaksiyonunu desteklerler.

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

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 sinterleşme 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 kullanımı 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 [9].

1.5. AMAÇ

Yapılan araştırmalardan yola çıkarak, metanın kısmi oksidasyon reaksiyonu için aktivite, selektivite, stabilite ve maliyet gibi endüstriyel kullanımı etkileyen parametreler göz önüne alındığında en uygun katalizör sisteminin nikel esaslı katalizörler olacağı düşünülmüştür. Bu doğrultuda, nikel esaslı katalizörlerinin mevcut sorunlarının iyileştirilmesi amaçlanmaktadır.

Bu amaçla iki farklı yöntemle değişik destekler üzerine yüklenmiş nikel katalizörler karakterize edilecek ve performansları incelenecektir.

Bu çalışmanın amacını kısaca özetleyecek olursak;

- Metanın kısmi oksidasyon reaksiyonu için yüksek aktivite, selektivite ve stabilite gösteren nikel esaslı katalizörlerin sentezlenmesi ve özelliklerinin incelenmesi

olarak verilebilir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. KISMİ OKSİDASYON PROSESİ

Kısmi oksidasyon prosesi katalitik olan ve olmayan olmak üzere ikiye ayrılır. Katalitik olmayan kısmi oksidasyon prosesi sentez gazı üretimi için 1940'lı yıllarda Texaco ve Shell firmaları tarafından endüstriyellemiştir [10]. Genellikle düşük kalitedeki petrol kalıntıları, kömür ya da kok gibi hidrokarbonların gazlaştırılmasında kullanılmaktadır. Buhar reformingine göre bir avantajı her çeşit hidrokarbonun kullanılabilmesidir. Proses özel refraktör malzeme ile kaplanmış bir reaktörde, hidrokarbonların 1300°C'lerde 30-100 atm arasında saf oksijen kullanarak termal oksidasyona uğraması sonucu gerçekleşir. Genel reaksiyon;



olarak ifade edilebilir.

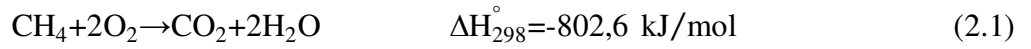
Katalitik kısmi oksidasyon üzerine ilk yayınlar 1929 yılında Liander [24], 1933 yılında Padovani ve Franchetti [25] ve 1946 yılında Prettre [26] tarafından çıkarılmıştır. Ancak yüksek verimde sentez gazı eldesi ancak 850°C üzerinde gerçekleştirilebilmiştir ve bu sıcaklık altında dengesiz ürün dağılımı görülmüştür. Ek olarak nikel esaslı katalizörlerde karbon oluşumu incelenmemiştir. Bu gibi faktörler ve buhar reforminginin başarısından dolayı katalitik kısmi oksidasyon prosesi 80'lere kadar incelenmemiştir. 1980 yılında Green ve diğ. [14], $Ln_2Ru_2O_7$ katalizör sisteminin metanın kısmi oksidasyonu için mükemmel aktivite gösterdiğini tespit etmişlerdir. Sonrasında bir çok araştırmacı kısmi oksidasyon üzerinde çalışmalarını yoğunlaşmıştır ve bir çok başarılı sonuç elde edilmiştir.

Katalizör kullanımı ile reaksiyon 1-8 atm basınç altında 700-900°C'de gerçekleştirilebilmektedir. Bu da işletim maliyetlerini oldukça düşürmektedir. Genel reaksiyon (2.1) ile ifade edilebilir. Bu proses henüz endüstriyellememiştir.

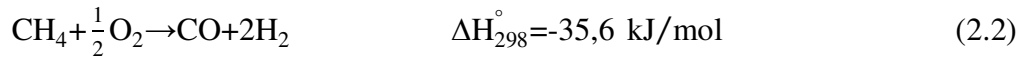
2.2. METANIN KISMİ OKSİDASYON TERMODİNAMİĞİ

Metanın oksijen ile reaksiyonu esnasında aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelebilir [27];

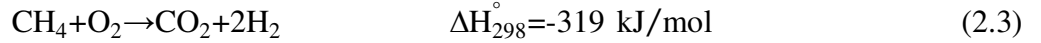
- Metan oksijen ile tam yanma reaksiyonu gerçekleştirebilir.



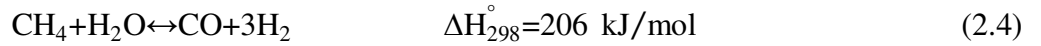
- Metanın direkt kısmi oksidasyonu gerçekleşebilir.



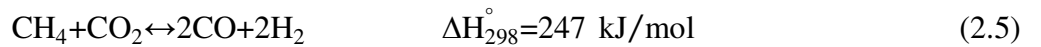
- Metan aynı oranda oksijen ile reaksiyona girebilir.



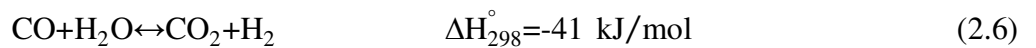
- Metan oluşan su buharı ile reaksiyona girebilir. (İstim Reformingi)



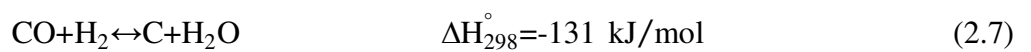
- Metan oluşan CO₂ ile reaksiyona girebilir. (CO₂ Reformingi)



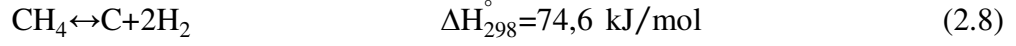
- Oluşan CO ve H₂O reaksiyona girerek CO₂ ve H₂ verebilir. (Shift Reaksiyonu)



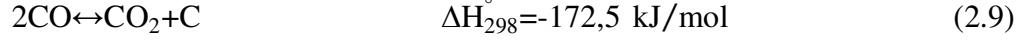
- Oluşan CO ve H₂ reaksiyona girerek C ve H₂O verebilir.



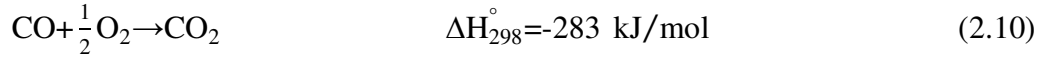
- Metan krakinge uğrayabilir.



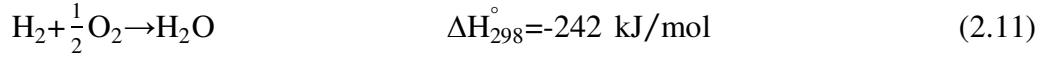
- Oluşan CO, CO₂ ve C'ye disproporsiyonlaşabilir. (Boudouard Reaksiyonu)



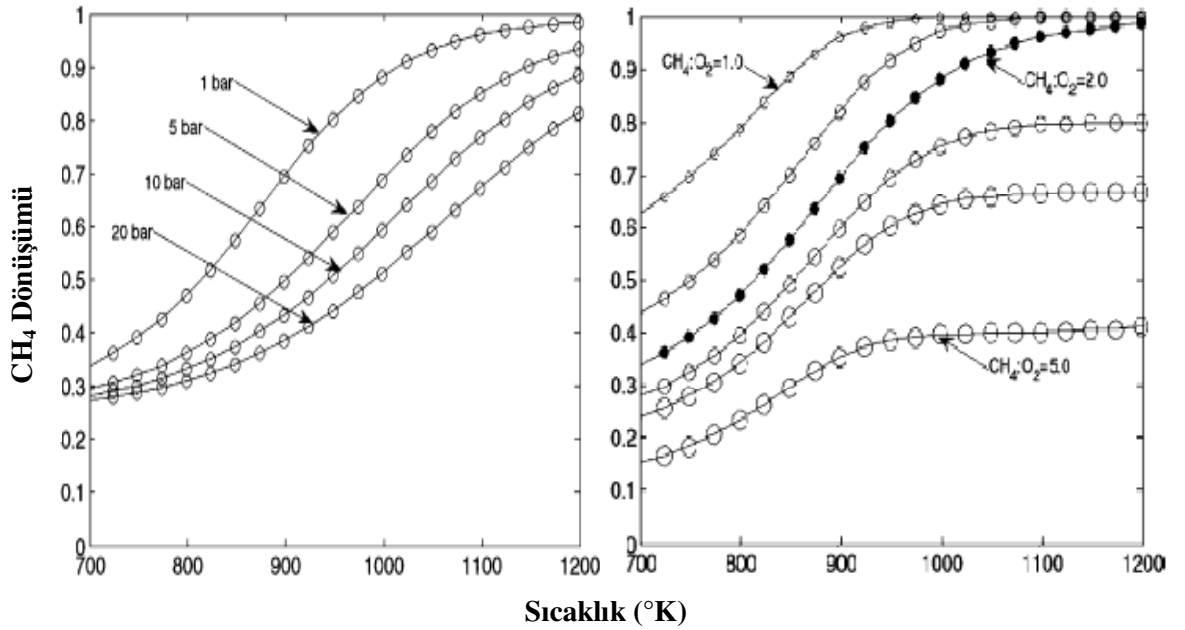
- Oluşan CO, CO₂'ye yükseltgenabilir.



- Oluşan H₂ ve O₂ birleşerek su oluşturabilir.



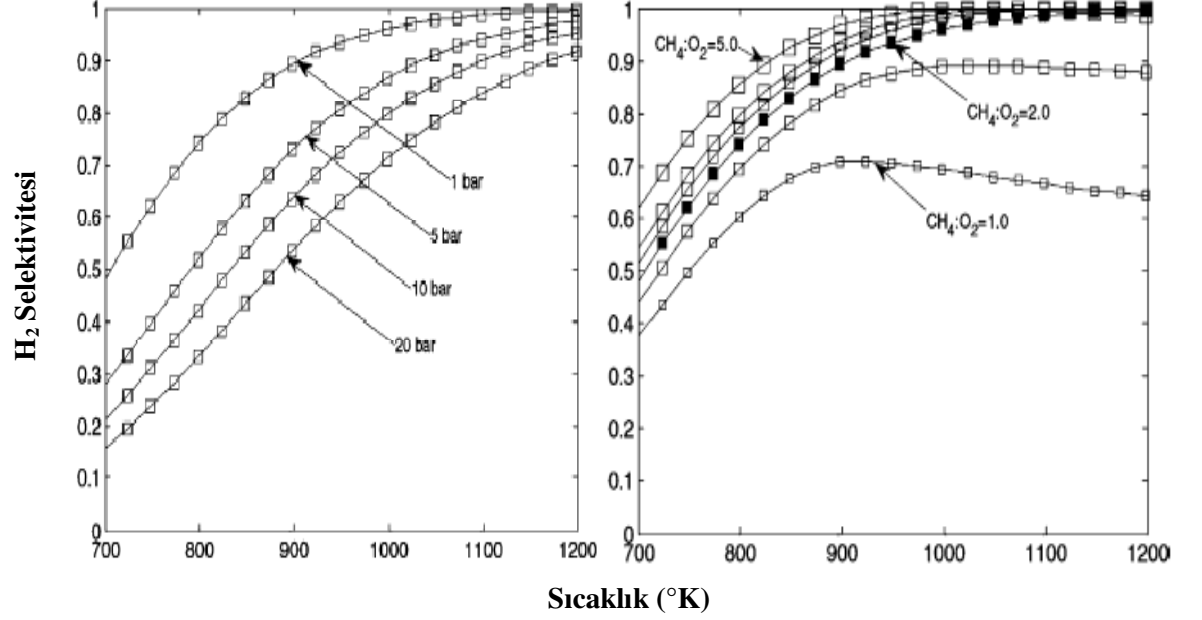
Reaksiyon (2.2), direkt yolla sentez gazı üretimini göstermektedir ve teoride mümkündür. Ancak yapılan araştırmalarda metan kısmi oksidasyonu için diğer reaksiyonların da önemli rol oynadığı görülmüştür [27].



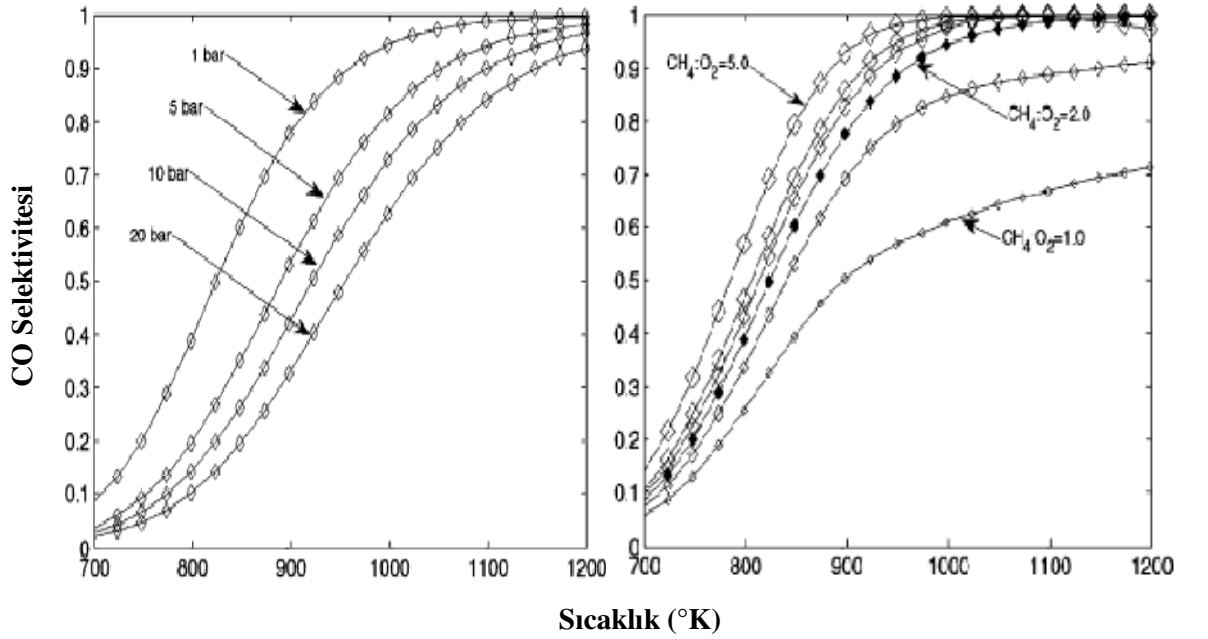
Şekil 2.1: Metan dönüşümünün sıcaklığa, basınca ve CH₄/O₂ oranına bağlı değişimi

Enger ve diğ. [27] yaptıkları çalışmada, HYSYS 3.2 programı kullanılarak metan dönüşümünün, H₂ ile CO selektivitelerinin sıcaklığa, basınca ve CH₄/O₂ molar oranına bağlı değişimini hesaplamışlardır. Şekil 2.1, 2.2 ve 2.3'te basınç arttıkça dönüşümün ve

sektivitelerin azaldığı, sıcaklık arttıkça dönüşümün ve sektivitelerin arttığı, CH_4/O_2 molar oranı arttıkça sektivitelerin arttığı ancak dönüşümün azaldığı görülmektedir.



Şekil 2.2: Hidrojen sektivitesinin sıcaklığa, basınca ve CH_4/O_2 oranına bağlı değişimi



Şekil 2.3: Karbonmonoksit sektivitesinin sıcaklığa, basınca ve CH_4/O_2 oranına bağlı değişimi

2.2.1. Isı ve Kütle Transfer Etkisi

Isı ve kütle transfer özellikleri, her hangi bir reaksiyon için elde edilen sonuçları etkileyebilmektedir. Örneğin; ekzotermik bir reaksiyon sonucu katalizör yatağı üzerinde açığa çıkan ısıyı uzaklaştırmak zordur ki bu da reaksiyon sonuçlarının doğru tahmininde ve mekanizmasının aydınlatılmasında zorluklara neden olmaktadır.

Metanın kısmi oksidasyon reaksiyonu kısmen ekzotermik olduğundan katalizör yatağında sıcak noktalar “hot spots” oluşabilir. Bu noktalarda sıcaklık gaz fazın sıcaklığını 100-200°C'ye kadar geçebilmektedir. Bu da katalizör yatağında sıcaklık derecelenmesine yol açmaktadır. Dolayısıyla elde edilen sonuçlar termodinamik dengeden yararlanarak hesap edilen verilerden sapabilmektedir. Çünkü reaksiyon esnasında kullanılan termokupl reaktör sıcaklığını ölçerken katalizör yüzeyindeki sıcaklık, sıcak noktalardan dolayı çok daha yüksek olmaktadır. Bu nedenle 600°C ölçülen reaktör sıcaklığında 700°C'lerde alınması gereken sonuçlar elde edilebilir. Bu sorunların hafifletilmesi için ortama inert gaz eklenmesi, katalizör yatağının ısıl iletkenliği yüksek maddelerle seyreltilmesi (kuvars vb.), katalizörlerin ısıl iletkenliği yüksek malzemelerden üretilmesi veya ortama endotermik reaksiyon verecek reaktanların ilavesi (H₂O, CO₂ vs.) gerekmektedir [27].

Genel olarak, kütleli akış hızının elde edilen sonuçlar üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. Reaksiyon sonuçlarında kütle transfer etkilerinin görülmemesi için akış hızının yüksek olması gerekmektedir. Bu değer bir takım denemelerle tespit edilebilir. Ancak akış hızı arttıkça reaktanların katalizör ile temas süresi kısılacığından dönüşüm ve seçimlilik azalacaktır. Ayrıca metanın kısmi oksidasyonu için artan akış hızlarında daha fazla miktarda reaktan reaksiyona gireceğinden daha fazla ısı açığa çıkacak, bu da sıcak nokta oluşumuna sebep olacaktır. Azalan değerlerde ise dönüşüm ve seçimlilik, kütle transfer etkilerinin olmadığı ve termodinamik dengenin izin verdiği derecede artacaktır.

2.3. METANIN KISMİ OKSİDASYONUNDA KULLANILAN KATALİZÖRLER

Yaklaşık 100 yıl süren gelişim süreci içerisinde metanın kısmi oksidasyonu için 3 ana tipte katalizör sistemi incelenmiştir. Bunlar;

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

olarak sınıflandırılabilirler.

2.3.1. Soy Metal Esaslı Katalizörler

Bu tip katalizörler Rh, Pt, Pd, Ir, Ru gibi soy metallerin çeşitli destek tipleri üzerine yüklenmesiyle elde edilmişlerdir. Düşük miktarlarda (~%1 ağırlıkça) oldukça yüksek aktivite ve selektivite göstermelerine rağmen en büyük dezavantajları yüksek maliyetleri ve yeryüzünde düşük miktarlarda bulunmalarıdır.

Tablo 2.1: Çeşitli soy metal esaslı katalizörlerin metanın kısmi oksidasyonu performansları

Katalizör Sistemi	Metal İçeriği	Reak. Sıcak. (°C)	Akış Hızı (l/kg _h) (h ⁻¹)*	CH ₄ /O ₂	X _{CH₄} (%)	S _{H₂} (%)	REFERANS
Rh/SiO ₂	1 (% ağırlıkça)	800	50000*	2	97,6	98	<i>Yan ve diğ. [29]</i>
Ru/SiO ₂	1 (% ağırlıkça)	800	50000*	2	97,4	97,8	<i>Yan ve diğ. [29])</i>
Rh/ZrO ₂	1 (% ağırlıkça)	750	99000*	1.94	86	78,78	<i>Eriksson ve diğ. [30]</i>
Rh/Ce-ZrO ₂	0.5 (% ağırlıkça)	750	99000*	1.94	100	86,36	<i>Eriksson ve diğ. [30]</i>
Rh/Ce _{0,9} La _{0,1} O ₂	0.5 (% ağırlıkça)	750	99000*	1.94	99	78,78	<i>Eriksson ve diğ. [30]</i>
Rh/TiO ₂	5 (% ağırlıkça)	600	30000	5	26,5	87,3	<i>Nakagawa ve diğ. [31]</i>
Ir/TiO ₂	5 (% ağırlıkça)	600	30000	5	25.7	83.1	<i>Nakagawa ve diğ. [31]</i>
Ru/TiO ₂	5 (% ağırlıkça)	600	30000	5	24	80.5	<i>Nakagawa ve diğ. [31]</i>
Pd/TiO ₂	5 (% ağırlıkça)	600	30000	5	23.9	82.8	<i>Nakagawa ve diğ. [31]</i>
Pt/TiO ₂	5 (% ağırlıkça)	600	30000	5	11.5	39.9	<i>Nakagawa ve diğ. [31]</i>

Basile ve diğerlerinin [28] yaptıkları çalışmaya göre, metanın kısmi oksidasyonu için aktivite sıralaması $Rh > Ru \sim Ir >> Pt > Pd$ olmuştur. En iyi katalitik performansı %1 Rh içerikli katalizör göstermiştir.

Tablo 2.1’de literatürdeki çeşitli soy metal esaslı katalizör sistemlerinin performansları sunulmuştur.

2.3.2. Geçiş Metal Esaslı Karbürler

Bu tip katalizörler Mo, W gibi geçiş metallerinin karbürasyonu ile elde edilmişlerdir. Claridge ve diğerlerinin [32], yaptıkları çalışmaya göre atmosferik basınçta Mo_2C ve WC deaktivasyona uğramışlardır. Ancak 8 atm basınçta, $1173^\circ K$ ve $CH_4/hava=2.5$ oranında yapılan denemelerde 72 saat boyunca deaktivasyon göstermemişlerdir. Zhu [33], Mo_2C/Al_2O_3 ’e Ni eklenerek performansın arttırılabileceğini göstermiştir. Tablo 2.2’de geçiş metal esaslı karbürlerin performansları verilmiştir.

Tablo 2.2: Çeşitli geçiş metal esaslı katalizörlerin metanın kısmi oksidasyonu performansları

Katalizör Sistemi	Metal İçeriği	Reak. Sıcak. ($^\circ C$)	Akış Hızı (l/kg h) (h^{-1})*	CH_4/O_2	X_{CH_4} (%)	S_{H_2} (%)	REFERANS
Mo_2C/Al_2O_3	35,4 (% ağırlıkça)	850	200000	2,05	45	62	Zhu ve diğ. [33]
Ni- Mo_2C/Al_2O_3	0,5 Ni, 35,4 Mo (% ağırlıkça)	850	200000	2,07	96	96	Zhu ve diğ. [33]
Cu- Mo_2C/Al_2O_3	1,4 Cu, 35,4 Mo (% ağırlıkça)	850	200000	2,08	53	48	Zhu ve diğ. [33]
K- Mo_2C/Al_2O_3	1,2 K, 35,4 Mo (% ağırlıkça)	850	200000	2,09	32	39	Zhu ve diğ. [33]
β - Mo_2C	-	897	5250*	2	88	92	Claridge ve diğ. [32]
α -WC	-	897	5250*	2	89	90	Claridge ve diğ. [32]

2.3.3. Nikel, Kobalt ve Demir Esaslı Katalizörler

Demir esaslı katalizörler total oksidasyon için oldukça yüksek aktivite gösterirken, kısmi oksidasyon reaksiyonu için düşük aktivite ve selektivite göstermişlerdir [23].

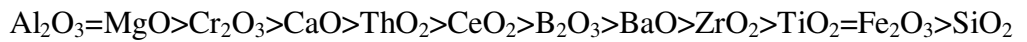
Kobalt esaslı katalizörler ise 550-900°C'de denge dönüşümü ve selektivitesine yakın sonuçlar vermesine rağmen nikel esaslı katalizörlere göre daha yüksek sıcaklıkta deaktive olmaktadır. Bu da kobaltın nikelere göre daha yüksek sıcaklıkta yükseltgenmesinden kaynaklanmaktadır [22].

Wang ve diğerlerinin [34] yaptığı çalışmaya göre %24 (ağırlıkça) Co/ γ -Al₂O₃ 850°C'de oldukça yüksek aktivite, selektivite ve stabilite göstermiştir. Co-MgO de benzer sonuçlar göstermiştir [35].

Nikel esaslı katalizörler, düşük maliyetleri, yüksek aktivite ve selektivite ile metanın kısmi oksidasyonu için en uygun katalizörler olarak gösterilebilir. Ancak karbon depozisyonu, sinterleşme ve metal uçuculuğu gibi problemler nedeniyle araştırmalar sürmektedir. Bu problemlerin giderilmesi amacıyla bir çok çalışma yapılmıştır.

Liao ve diğerlerinin [36] yaptıkları 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. Baharadwaj ve Schmidt'in [37] yaptığı denemelerde aynı şartlarda Rh ve Ni üzerinde %80 CH₄ dönüşümü, Ir üzerinde %73 CH₄ dönüşümü, Pt üzerinde %67 ve Pd üzerinde %56 CH₄ 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 [38].

Nikelin iyi dağıtılması, stabilitesinin ve performansının artırılması için bir çok katalizör desteği sınanmıştır. Metan dönüşümüne göre desteğin aktivite üzerinde etkisi [39];



şeklinde sıralandırılabilir.

Metal-destek etkileşiminin, metal dispersiyonu ve stabilitesi üzerinde büyük etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Çok kuvvetli etkileşimler yüzeyde kimyasal bağlarla sonuçlanır böylece metal iyi dağıtılmış ve stabil halde bulunmuş olur (Ör: NiAl_2O_4 , NiMgO_2). Ancak metalin indirgenmesi kuvvetli etkileşimden dolayı yüksek sıcaklık gerektirir ve bu da destek yüzey alanı ve aktif faz kayıplarına neden olur. Çok zayıf etkileşimler ise metalin kolaylıkla indirgenmesine olanak verir ancak reaksiyon esnasında sinterleşme sonucunda oluşan büyük metal parçacıkları kolaylıkla karbon depozisyonuna uğrarlar (Ör: Ni/ZrO_2 , Ni/SiO_2).

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ destekli nikel katalizörler yüksek performansları nedeniyle en çok incelenen katalizör sistemleri olmuşlardır. Örneğin, Ayabe ve diğerlerinin [40], yaptığı çalışmada %10 (ağırlıkça) nikel içeren $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, Ni/ZrO_2 ve Ni/SiO_2 katalizör sistemi metanın oto-termal reformingi için incelenmiş, Al_2O_3 ve ZrO_2 destekli olan katalizörler dengeye yakın sonuç verirken SiO_2 destekli olan çok düşük aktivite göstermiştir. Ancak yüksek sıcaklıklarda NiAl_2O_4 spinel formunun oluşması Ni'nin indirgenebilirliğini dolayısıyla kısmi oksidasyonun gerçekleşme sıcaklığını yükselttiğinden dezavantaj yaratmaktadır. Ayrıca $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ün asiditesinden dolayı katalizör yüzeyinde karbon oluşumunun arttığı da bilinmektedir [41]. Bu da yüzeyde giderilemeyen karbon nanotüp oluşumuna yol açmakta, aktiviteyi ve katalizörün mekanik dayanımını düşürmektedir [42].

J. Requier ve diğ. [43], $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ katalizör sistemine bazik özellikteki Ca veya Mg ekleyerek daha iyi Ni dispersiyonu, daha az C oluşumu ve sinterleşme eğilimi tespit etmişlerdir. Ayrıca Mg ile modifiye edilmiş katalizördeki Ni partiküllerinin daha stabil yapıda olduğu bulunmuştur. Katalizör sisteminin bazik metal oksitlerle modifiye edilmesi karbon oluşumunu azaltmaktadır [44].

%10 (molce) NiO-MgO katalizör sistemi, Hu ve Ruckenstein [45] tarafından incelenmiş, yüksek aktivite, seçicilik ve karbon oluşumuna karşı dayanım göstermiştir. NiO-MgO katı çözelti oluşturarak nikel parçacıklarını stabilize etmiş ve karbon depozisyonunu engellemiştir.

Choudhary ve diğ. [46], %11,8 SiO₂-%86,1 Al₂O₃ içeren destek üzerine ağırlıkça sırasıyla %5 MgO ve %13,6 NiO emdirerek kısmi oksidasyon performansını incelemişler ve oldukça yüksek aktivite ile selektivite gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Shishido ve diğ. [47,48], hidrotalsit yapısındaki Ni/Mg(Al)O (Mg/Al=2.5) katalizörleri incelerken, bu katalizörleri birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlamışlar, katalizörlerin buhar reformingi için aktif, kısmi oksidasyon için düşük aktiviteye sahip olduğunu bulmuşlardır.

Guo ve diğ. [49], metanın karbondioksit reformingi için MgAl₂O₄ spinel destekli Ni katalizörleri incelemişler ve katalizörün oldukça aktif olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca MgAl₂O₄ oluşumunun, nikelin NiAl₂O₄'e dönüşümünü etkin bir şekilde bastırıldığını rapor etmişlerdir.

Choudhary ve arkadaşları [50], nikel esaslı katalizörlere kobaltın 2. metal olarak etkisini incelemişler ve aktivitenin biraz düşerken karbon depozisyonunun etkin bir şekilde bastırıldığını tespit etmişlerdir.

Zhang ve diğ. [51], Ni-Co-Al-Mg-O bimetallik katalizörü metanın karbondioksit reformingi için sınınamışlar; yüksek aktivite, seçicilik ve stabilite verdiğini bulmuşlardır. Yine Zhang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya göre [52], %3 Ni ve %5 Co (ağırlıkça) içeren katalizör sistemi %15 Ni ile %13 Co içeren katalizör sisteminden daha yüksek aktivite ve stabilite göstermiştir.

Koh ve diğ. [53], %3 (ağırlıkça) Ni-Co/CaAl₂O₄/Al₂O₃ katalizör sistemini metanın kısmi oksidasyonu için incelemişler ve %2 Ni-%1 Co içeren bimetallik katalizör sisteminin oldukça yüksek aktiviteye ve seçiciliğe sahip olduğunu, sadece %3 Ni içeren katalizör sisteminden daha stabil olduğunu tespit etmişlerdir.

Tablo 2.3'de demir, kobalt ve nikel esaslı katalizörlere ait bazı literatür değerleri sunulmuştur.

Tablo 2.3: Bazı nikel, kobalt, demir esaslı katalizörlerin metanın kısmi oksidasyonu performansları

Katalizör Sistemi	Metal İçeriği	Reak. Sıcak. (°C)	Akış Hızı (l/kg _h) (h ⁻¹)*	CH ₄ /O ₂	X _{CH₄} (%)	S _{H₂} (%)	REFERANS
CeZr _{0,5} Ni ₃ O _y	0,666 (Ni/M _T molar oranı)	200	1500	3	52	64	Jalowiecki ve diğ. [54]
CeZr _{0,5} Ni ₃ O _y	0,666 (Ni/M _T molar oranı)	400	15000	3	48	97	Jalowiecki ve diğ. [54]
CeZr _{0,5} Ni ₃ O _y	0,666 (Ni/M _T molar oranı)	750	15000	3	85	80	Jalowiecki ve diğ. [54]
Ni/TiO ₂	8 (% ağırlıkça)	800	150000*	2	86,3	99,7	Yan ve diğ. [55]
Ni/Al ₂ O ₃	10 (% ağırlıkça)	800	8400	1,88	97,5	99	Xu ve diğ. [56]
Ni/Al ₂ O ₃	10 (% ağırlıkça)	750	120000	2	88		Utaka ve diğ. [17]
BaNiAl ₁₁ O _{19-α}	0,077 (Ni/M _T molar oranı)	750	12000	2	96		Utaka ve diğ. [17]
LaAl _{5/6} Ni _{1/6} O ₃	0,083 (Ni/M _T molar oranı)	750	12000	2	90		Utaka ve diğ. [17]
Ni/Al ₂ O ₃	10 (% ağırlıkça)	850	180000	2	97		Zhang ve diğ. [57]
Ni/Yb ₂ O ₃	(Ni:Yb=1:1) (molce)	700	520000	2	86,1	95,2	Choudhary ve diğ. [58]
Ni/Co/Yb ₂ O ₃	(Ni:Co:Yb=0,5:0,5:1) (molce)	700	520000	2	79,8	91,7	Choudhary ve diğ. [58]
Ni/Co/Yb ₂ O ₃	(Ni:Co:Yb=2:1:1) (molce)	700	520000	2	85	94,3	Choudhary ve diğ. [58]
Ni/ZrO ₂	(Ni:Zr=1:1) (molce)	700	520000	2	76,2	93,7	Choudhary ve diğ. [58]
Ni/Co/ZrO ₂	(Ni:Co:Zr=1:1:1) (molce)	700	520000	2	73,2	92,6	Choudhary ve diğ. [58]
Ni/ThO ₂	(Ni:Th=1:1) (molce)	500	520000	2	68,9	83,2	Choudhary ve diğ. [58]
Ni/Co/ThO ₂	(Ni:Co:Zr=0,5:0,5:1) (molce)	500	520000	2	63,7	79,8	Choudhary ve diğ. [58]
LiNiLaO _x /Al ₂ O ₃	-	850	27000	2	91,5		Miao ve diğ. [59]
LiCoLaO _x /Al ₂ O ₃	-	850	27000	2	39,2		Miao ve diğ. [59]
LiFeLaO _x /Al ₂ O ₃	-	850	27000	2	35,2		Miao ve diğ. [59]
LiNiLaO _x /Al ₂ O ₃	-	850	27000	1,8	97		Miao ve diğ. [59]
NaNiLaO _x /Al ₂ O ₃	-	850	27000	1,8	98,6		Miao ve diğ. [59]
KNiLaO _x /Al ₂ O ₃	-	850	27000	1,8	97,6		Miao ve diğ. [59]
KNiCeO _x /Al ₂ O ₃	-	850	27000	1,8	97,6		Miao ve diğ. [59]
KNiYO _x /Al ₂ O ₃	-	850	27000	1,8	97,2		Miao ve diğ. [59]
KNiSmO _x /Al ₂ O ₃	-	850	27000	1,8	97,9		Miao ve diğ. [59]
NiO-MgO	(Ni/Mg=3) (molce)	800	520000	1,8	95,9	99,6	Choudhary ve diğ. [46]

NiO-MgO/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	NiO-MgO (%13) (ağırlıkça) (%11,8 SiO ₂ -%86,1 Al ₂ O ₃)	800	520000	1,8	86,5	92,7	Choudhary ve diğ. [46]
NiO-MgO/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	NiO-MgO (%13) (ağırlıkça) (%12 SiO ₂ -%86,1 Al ₂ O ₃)	800	520000	1,8	82,8	92,1	Choudhary ve diğ. [46]
NiO-MgO/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	NiO-MgO (%13) (ağırlıkça) (%5,6 SiO ₂ -%93,1 Al ₂ O ₃)	800	520000	1,8	1,8	-	Choudhary ve diğ. [46]
NiO-MgO/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -SiC	NiO-MgO (%13) (ağırlıkça) (%28,5 SiO ₂ -%4,7 Al ₂ O ₃ -%65,8 SiC)	800	520000	1,8	-	-	Choudhary ve diğ. [46]
NiO-MgO/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -HfO ₂ -ZrO ₂	NiO-MgO (%13) (ağırlıkça) (%1,6 SiO ₂ -%0,4 Al ₂ O ₃ -%94,1 HfO ₂ +ZrO ₂)	800	520000	1,8	86,2	92,5	Choudhary ve diğ. [46]
NiO-MgO/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	NiO-MgO (%13) (ağırlıkça) (%95 SiO ₂ -%4,1 Al ₂ O ₃)	800	520000	1,8	56,7	73,6	Choudhary ve diğ. [46]
NiO/MgO	MgO (%6), NiO (%14) (ağırlıkça)	800	520000	1,8	93,5	96,9	Choudhary ve diğ. [46]
NiO/MgO/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	MgO (%6), NiO (%14) (ağırlıkça) (%11,8 SiO ₂ -%86,1 Al ₂ O ₃)	800	520000	1,8	94,7	95,6	Choudhary ve diğ. [46]
NiO/MgO/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	MgO (%6), NiO (%14) (ağırlıkça) (%12 SiO ₂ -%86,1 Al ₂ O ₃)	800	520000	1,8	92,9	97,1	Choudhary ve diğ. [46]
NiO-MgO/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	MgO (%6), NiO (%14) (ağırlıkça) (%5,6 SiO ₂ -%93,1 Al ₂ O ₃)	800	520000	1,8	81,4	97,1	Choudhary ve diğ. [46]
NiO-MgO/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -SiC	MgO (%6), NiO (%14) (ağırlıkça) (%28,5 SiO ₂ -%4,7 Al ₂ O ₃ -%65,8 SiC)	800	520000	1,8	91,5	96,1	Choudhary ve diğ. [46]
NiO-MgO/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	MgO (%6), NiO (%14) (ağırlıkça) (%95 SiO ₂ -%4,1 Al ₂ O ₃)	800	520000	1,8	91,9	95	Choudhary ve diğ. [46]
NiO-MgO/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -HfO ₂ -ZrO ₂	NMgO (%6), NiO (%14) (ağırlıkça) (%1,6 SiO ₂ -%0,4 Al ₂ O ₃ -%94,1 HfO ₂ +ZrO ₂)	800	520000	1,8	93,7	96,7	Choudhary ve diğ. [46]
Ca _{0,8} Sr _{0,2} Ti _{0,8} Ni _{0,2} O	(Ca:Sr:Ti:Ni=4:1:4:1) (molce)	800	11333	2	97	99,5	Hayakawa ve diğ. [60]

Ni/CaAl ₂ O ₄	10 (% ağırlıkça Ni) 8 (% ağırlıkça Ca destek içinde)	600	25000	2	83	90	Lu ve diğ. [61]
CoO-MgO/Al ₂ O ₃	(%50 CoO-%50 MgO) (molce)	850	162000	2 (hava)	95	99	Sokolovskii ve diğ. [62]
Ni/ZrO ₂	Ni/ZrO ₂ (1) (molce)	700	520000	1,94	76,5	92,8	Choudhary ve diğ. [50]
Ni/ThO ₂	Ni/ThO ₂ (1) (molce)	700	520000	1,94	90,3	95,6	Choudhary ve diğ. [50]
Ni/UO ₂	Ni/UO ₂ (1) (molce)	700	520000	1,94	78,7	92,4	Choudhary ve diğ. [50]
Ni/SiO ₂	Ni/SiO ₂ (1) (molce)	700	520000	1,94	53,6	73,5	Choudhary ve diğ. [50]
Ni/TiO ₂	Ni/TiO ₂ (1) (molce)	700	520000	1,94	52,5	77,3	Choudhary ve diğ. [50]
Co/ThO ₂	Ni/ThO ₂ (1) (molce)	700	520000	1,94	66,2	79,7	Choudhary ve diğ. [50]
Co/UO ₂	Ni/UO ₂ (1) (molce)	700	520000	1,94	49,8	64,2	Choudhary ve diğ. [50]
Ni-Co/ZrO ₂	Ni/ZrO ₂ (1) (molce) Ni/Co (1) (molce)	700	520000	1,94	70,1	91,6	Choudhary ve diğ. [50]
Ni-Co/ThO ₂	Ni/ThO ₂ (1) (molce) Ni/Co (1) (molce)	700	520000	1,94	80,6	90,1	Choudhary ve diğ. [50]
Ni-Co/UO ₂	Ni/UO ₂ (%1) (molce) Ni/Co (%1) (molce)	700	520000	1,94	58,6	86,6	Choudhary ve diğ. [50]
NiO/MgO	NiO (%9,7) (molce)	850	720000	2	87	100	Ruckenstein ve diğ. [45]
Ni/Ca ₁₂ Al ₁₀ Si ₄ O ₃₅	Ni (%1,2) (ağırlıkça)	800	36000	2	93	95	Sato ve diğ. [63]
Ni/SiC	Ni (%4,7) (ağırlıkça)	900	1200 (hr ⁻¹)	2,5	80		Leroi ve diğ. [64]
spc-Ni/Mg-Al	Ni:Mg:Al= 0,5:2,5:1 (molce)	850	84000	2	32,7	26,8	Morioka ve diğ. [47]
spc-Ni/Ca-Al	Ni:Ca:Al= 0,5:2,5:1 (molce)	850	84000	2	95,3	97,7	Morioka ve diğ. [47]
spc-Ni/Sr-Al	Ni:Sr:Al= 0,5:2,5:1 (molce)	850	84000	2	59,6	74,3	Morioka ve diğ. [47]
imp-Ni/CaO	-	850	84000	2	94,5	96,7	Morioka ve diğ. [47]
imp-Ni/Al ₂ O ₃	-	850	84000	2	96,2	96,8	Morioka ve diğ. [47]
imp-Ni/TiO ₂	Ni(%5)(ağırlıkça)	600	30000	5	2,4	2,9	Nakagawa ve diğ. [31]
TiO ₂	-	600	30000	5	1,2	4	Nakagawa ve diğ. [31]
Ce _{1-x} Ni _x O _y	Ce:Ni=0,6:0,4	800	3 s	2	47,5	60	Shan ve diğ. [65]
Co/Mg/Al ₂ O ₃	Mg:Co:Al=1:3:4	850	54000	2 (20 bar)	95		Makoa ve diğ. [66].

Co-Ni/CaAl ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃	% 3 toplam metal (ağırlıkça) Ni:Co=2:1	800	144000	2	95	98	<i>Koh ve diğ. [57]</i>
Co/Ca/Al ₂ O ₃	% 6 Co, % 6 Ca (ağırlıkça)	750	12000	2	90	93	<i>Gao ve diğ. [67]</i>
Co/Al ₂ O ₃	% 24 Co (ağırlıkça)	850	360000	2	95	9,3	<i>Wang ve diğ. [34]</i>
Ni/La/Al ₂ O ₃	% 5 Ni, % 1,7 La (ağırlıkça)	800	60000	2	97	99 (CO)	<i>Slagtern ve diğ. [22]</i>
Co/La/Al ₂ O ₃	% 5 Co, % 1,7 La (ağırlıkça)	800	60000	2	93	98 (CO)	<i>Slagtern ve diğ. [22]</i>
Fe/La/Al ₂ O ₃	% 5 Fe, % 1,7 La (ağırlıkça)	800	60000	2	25	10 (CO)	<i>Slagtern ve diğ. [22]</i>
NiCoMgCeO _x	(Ni/Co/Mg/Ce:1:0,2:1,2:1,2) (molce)	800	62000	2	95	96	<i>Choudhary ve diğ. [68]</i>

2.4. KATALİZÖR HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ

Katalizörlerin performansları üzerinde hazırlama yöntemlerinin büyük etkisi olduğu bilinmektedir. En çok kullanılan hazırlama yöntemleri;

- Emdirme
- Birlikte çöktürme
- Sol-gel

olarak gösterilebilir. Bunların yanında mikroemülsiyon, poliol, hidrotermal sentez gibi bir çok hazırlama yöntemi literatürde mevcuttur.

2.4.1. Emdirme Yöntemi

En basit hazırlama yöntemlerinden biridir. 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. Yükleme yavaş olduğu için uzun süreler gerektirir. Fazla miktardaki çözücü buharlaştırma ile uzaklaştırılır. Homojen dağılım elde edebilmek mümkündür. Katalizör özelliklerini etkileyen parametreler şunlardır;

- pH (İyonizasyonu etkiler)
- Çözücünün yapısı (Çözünürlüğü etkiler)

- Çözünen maddelerin yapısı ve konsantrasyonu (Çözünürlüğü etkiler)

Bu yöntem kullanılarak hazırlanan Ni/ γ -Al₂O₃ katalizörlerin yüzeyinde hazırlama parametrelerine bağlı olarak nikel, 3 farklı şekilde bulunabilmektedir. Bunlar;

- Etkileşimde bulunmayan NiO fazı
- Kısmen etkileşimde olan NiO fazı
- Al₂O₃ ile kimyasal bağ yapmış olan NiO fazı

olarak nitelendirilmektedir. Etkileşimde olmayan NiO fazı kolaylıkla indirgenebilirken kolay sinterlenmektedir.

2.4.2. Birlikte Çöktürme Yöntemi

Birlikte çöktürme yöntemi, yine metal tuzlarının uygun çözücüde çözündürülüp hidroksit formlarını oluşturması ve ortamın pH'ının çöktürücü ajanlarla değiştirilmesi ile aynı anda çökmesi esasına dayanır. Basit bir yöntemdir. Metal-destek etkileşiminin artırılması sağlanabilir. Ancak homojen bir çökelti elde etmek metallerin farklı çökme eğilimlerine bağlı olarak zor olabilmektedir. Katalizör özelliklerini etkileyen parametreler şunlardır;

- pH ve proses esnasındaki pH değişimi (Çökeltme prosesini etkiler)
- Karıştırma hızı (Homojen dağılımı ve çökeltme hızını etkiler)
- Sıcaklık (Çökeltme hızını etkiler)

Bu yöntemle hazırlanan Ni/ γ -Al₂O₃ katalizörlerde hazırlama parametrelerine göre sadece NiAl₂O₄ veya NiO ile NiAl₂O₄ fazları tespit edilmiştir. Yüzeyde oluşan NiO'nun kokuşmaya karşı daha dayanıklı olduğu bildirilmiştir [69].

Cesteros ve arkadaşları [69], birlikte çöktürme yöntemiyle Ni/ γ -Al₂O₃ katalizörü 25°C'de ve 75°C'de hazırlamışlar ve kalsinasyon sonucunda 25°C'de çöktürülen katalizörün XRD analizi ile NiAl₂O₄ fazında olduğu, 75°C'de çöktürülen katalizörün ise NiO ve NiAl₂O₄ fazında olduğu bildirilmiştir. Bu nedenle kısmi oksidasyon reaksiyonu

için hazırlanacak katalizörlerin yüksek sıcaklıkta çöktürülmesi (50-70°C) gerekmektedir.

Salmones ve diğ. [70], birlikte çöktürme yöntemiyle $MgAl_2O_4$ hazırlamışlar ve çöktürme ajanı ile pH etkisini incelemişlerdir. Teorikte olması gereken Al/Mg oranı 2 iken, pH=7'de elde edilen malzemedeki oran 9, pH=10'da elde edilen malzemedeki oran 2,4 olmuştur. Al'nin 25°C'deki çökme pH'ı 4,1 ve Mg'nin 10,5'tir. Dolayısıyla pH=7'de az miktarda Mg çökerken Al'nin neredeyse tamamı çökmüştür. Arzu edilen kompozisyona sahip malzemelerin hazırlanmasında pH'ın önemi büyüktür ve zor çöken maddenin çökme pH'ının üzerinde çalışılması ve hazırlama esnasında ani pH değişimlerinin önüne geçilmesi gerekmektedir.

Literatürde bu yöntemle hazırlanan katalizörler, özellikle hidrotalsit yapısında olanlar oldukça iyi performans göstermişlerdir.

2.5. METANIN KISMİ OKSİDASYONU MEKANİZMASI

Metanın kısmi oksidasyonu için öngörülen 2 farklı mekanizma vardır. Bunlar;

- Yüzey karbon ve oksijen türlerinin birleşerek ana ürünleri verdiği direkt kısmi oksidasyon
- Öncelikle total oksidasyonun ardından da buhar ve CO_2 refominginin gerçekleştiği indirekt kısmi oksidasyon

olarak nitelendirilmektedir.

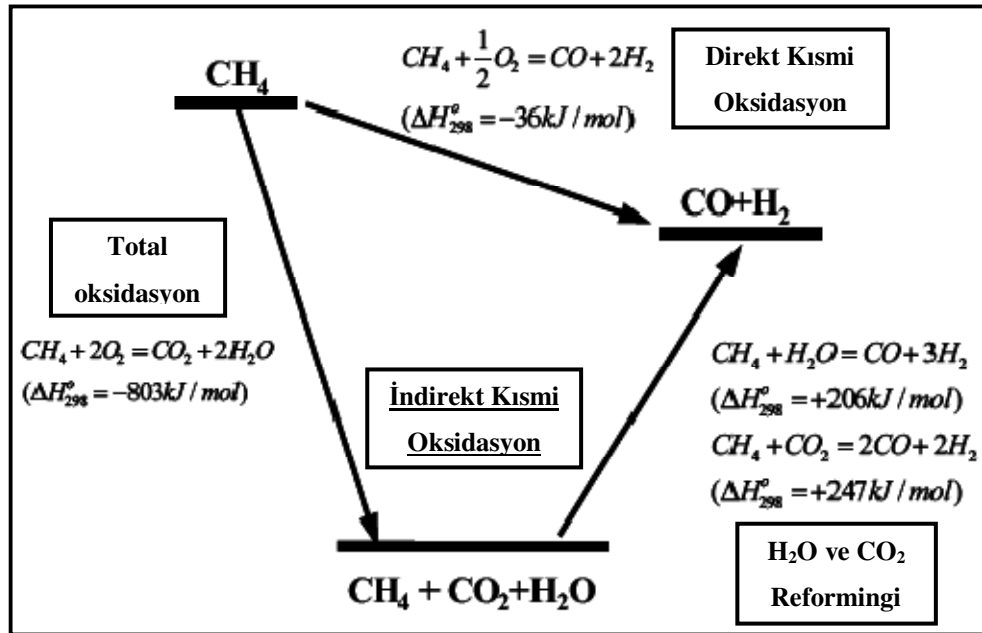
İlk direkt kısmi oksidasyon fikri Pretre ve arkadaşları [26], tarafından ortaya atılmıştır. Daha sonraları Vermeiren ve arkadaşları [71], aynı deneyleri tekrarlamışlar ve katalizör yatağında dikey düzlemdeki sıcaklık dağılımının homojen olmadığını görmüşlerdir. Ayrıca katalizör yatağı girişindeki sıcaklığın kalan kısımlardan ve fırın sıcaklığından daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Ek olarak York ve arkadaşları [72], Ni/MgO üzerinden yüksek hızlarla reaktan besleyerek homojen olmayan ürün dağılımı elde etmek istemişler ve sonucunda katalizör yatağı girişinde sıcak bölge oluşumunu tespit

etmişlerdir. Bu çalışmalar başlangıçta ekzotermik bir reaksiyonun gerçekleştiğini takibinde ise endotermik reaksiyonların gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Bu mekanizmaya göre metan öncelikle oksijen ile tam yanma reaksiyonu verirken oluşan su ile karbon dioksit, kalan metanla reforming reaksiyonuna girerek hidrojen ile karbon monoksiti oluşturur. Şekil 2.4'te bu mekanizmayı gösteren reaksiyonlar görülmektedir.

Hickman ve Schmidt Rh ve Pt kaplı monolit katalizörlerin sonuçlarını açıklamak için direkt kısmi oksidasyon mekanizmasını öne sürmüşlerdir. Bu mekanizmaya göre sentez gazı birincil üründür:

1. $CH_4 = C_{(ads)} + 4H_{(ads)}$
2. $C_{(ads)} + [O]_s = CO_{(ads)} = CO_{(g)}$
3. $2H_{(ads)} = H_2$

Oluşturdukları model reaksiyon sonuçları ile çok uyumlu olmuştur. Artan besleme hızlarında sentez gazı seçimliliğinin artışı bu modelle açıklanabilmişken, indirekt mekanizma ile açıklanamamaktadır. Bu mekanizma kısaca Şekil 2.4'teki gibi gösterilebilir.



Şekil 2.4: Metanın kısmi oksidasyonu mekanizmalarına ait reaksiyonlar

Sonrasında yapılan çalışmalarda Ni içeren katalizörlerin reaksiyon mekanizmasının da benzer olduğu öne sürülmüştür [45,73]. Desteğin ve temperaturün mekanizma üzerinde etkili olduğu belirtilmiştir. Ancak hala kesin bir mekanizma ortaya konamamıştır.

Sonuç olarak soy metaller ve geçiş metalleri üzerinde açıklanan mekanizmalardan herhangi biri gerçekleşebilir. Reaksiyon şartları mekanizma üzerinde etkili olmaktadır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEME

Alüminyum nitrat nonahidrat	(Merck)
Alüminyum oksit anhidrit	(Merck)
Magnezyum nitrat heksahidrat	(Riedel-de Haen)
Nikel nitrat heksahidrat	(Merck)
Amonyum hidroksit çözeltisi (%26 Amonyak)	(Riedel-de Haen)
Sodyum hidroksit	(Merck)
Sorbacid-911	(Süd-Chemie)
Metan (%99,50)	(Linde)
Oksijen (%99,99)	(Linde)
Azot (%99,99)	(Linde)
Argon (%99,99)	(Linde)
%5 Hidrojen-Azot (%5-%94,50)	(Linde)

3.2. KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI

Katalizörler ıslak emdirme (wet impregnation) ve birlikte çöktürme (co-precipitation) yöntemi kullanılarak hazırlanmışlardır. Literatürde yapılan araştırmalar sonucunda katalizörlere yüklenmesi gereken ideal nikel miktarının ağırlıkça %10 olduğu tespit edilmiştir. Bu yüzden hazırlanan bütün katalizörlerde başlangıç maddeleri son üründe ağırlıkça %10 nikel içerecek şekilde hesaplanmıştır. Aşağıda “%” ile belirtilen miktarlar ağırlıkçadır. Kalsinasyon işlemleri statik hava altında gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. Emdirme Yöntemiyle %10 Ni/ γ -Al₂O₃ Katalizörün Hazırlanması

Merck firmasından hazır olarak temin edilmiş olan γ -Al₂O₃ (alumina) (120-190 m²/g yüzey alanına sahip) nihai üründe %90 olacak şekilde tartılarak 20 ml’lik behere alınmıştır. %10 Ni içerecek şekilde yapılan hesaplama sonucunda tartılan

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5 ml ultra saf su ile çözülerek 20 ml'lik behere dökülmüştür. Hızlı karıştırma altında sıcaklık 60°C 'ye çıkarılmış ve karışım çamur kıvamına gelinceye kadar sürdürülmüştür. Daha sonra, elde edilen örnek bir fırın içerisinde gece boyunca 120°C 'de kurutulmuştur. Kurutulmuş örnek, $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ hızla 600°C 'ye ve 800°C 'ye çıkılarak 3 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizörler preslenerek 0,25-0,355 mm boyutlarında pelet haline getirilmişlerdir. Bu katalizörler kalsine edildikleri sıcaklıklara göre $\text{imp_Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3_{600}$ ve $\text{imp_Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3_{800}$ olarak adlandırılmışlardır ve bundan sonraki bölümlerde bu isimlendirmeler kullanılacaktır.

3.2.2. Emdirme Yöntemiyle %10 Ni/MgO Katalizörün Hazırlanması

MgO (magnezyum oksit) destek, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun 600°C 'de 3 saat kalsine edilmesi ile hazırlanmıştır. Elde edilen destek üzerine yukarıda belirtildiği gibi %10 nikel yüklenmiştir. $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ hızla 600°C 'ye ve 800°C 'ye çıkılarak 3 saat kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizörler preslenerek 0,25-0,355 mm boyutlarında pelet haline getirilmişlerdir. Bu katalizörler kalsine edildikleri sıcaklıklara göre $\text{imp_Ni}/\text{MgO}_{600}$ ve $\text{imp_Ni}/\text{MgO}_{800}$ olarak adlandırılmışlardır ve bundan sonraki bölümlerde bu isimlendirmeler kullanılacaktır.

3.2.3. Emdirme Yöntemiyle %10 Ni/%5MgO/ γ - Al_2O_3 Katalizörün Hazırlanması

%85 içerikli olacak şekilde tartılan γ - Al_2O_3 20 ml'lik behere alınmış ve %5 MgO içerecek şekilde hesaplanan $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5 ml ultra saf su ile çözülerek bu behere aktarılmıştır. Yine hızlıca karıştırma altında sıcaklık 60°C 'ye getirilmiş ve çamur kıvamına kadar beklenmiştir. Ürün 120°C 'de bir gece kurutulup $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ hızla 600°C 'ye ve 800°C 'ye çıkılarak 3 saat kalsine edilmiştir. Elde edilen %5MgO/ γ - Al_2O_3 ürünler üzerine yine benzer işlemler uygulanıp $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanarak nikel yüklenmiş ve aynı sıcaklıklarda 3 saat kalsine edilmişlerdir. Son olarak toz halindeki katalizörler preslenerek 0,25-0,355 mm boyutlarında pelet haline getirilmişlerdir. Bu katalizörler kalsine edildikleri sıcaklıklara göre $\text{imp_Ni}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3_{600}$ ve $\text{imp_Ni}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3_{800}$ olarak adlandırılmışlardır ve bundan sonraki bölümlerde bu isimlendirmeler kullanılacaktır.

3.2.4. Emdirme Yöntemiyle %10 Ni/MgAl₂O₄ Katalizörün Hazırlanması

MgAl₂O₄ (magnezyum aluminat) destek, laboratuvar ortamında birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Bunun için stokiometrik oranda Mg(NO₃)₂.6H₂O ve Al(NO₃)₃.9H₂O (Mg/Al=1/2 molar oranında olacak şekilde) tartılarak 1 M çözelti oluşturacak şekilde ultra saf su içerisinde çözülmüştür. 500 ml'lik bir beher içerisine 100 ml ultra saf su doldurularak sıcaklık 60°C'ye getirilmiştir. Ortamın pH'ı pH metre kontrolünde %26'lık NH₄OH çözeltisi kullanılarak 10'a getirilmiştir. Takiben büret yardımıyla hazırlanan Al-Mg nitrat çözeltisi damla damla ortama ilave edilmeye başlanmıştır. Bu işlem şiddetli karıştırma altında gerçekleştirilmiştir. Karıştırma esnasında pH=10 civarında olması için ortama büretle sürekli olarak %26'lık NH₄OH çözeltisi ilave edilmiştir. Al-Mg nitrat çözeltisinin bitirilmesi ile sıcaklık 90°C'ye çıkarılmış ve 1 saat bekletilmiştir (aging). Ardından oda sıcaklığına soğutulmuş ve dekantasyon işlemi uygulanarak saf su ile yıkanmıştır. 1 gece boyunca 120°C'de kurutulmuştur ve ardından 5°C/dk hızla 800°C'ye ve 1000°C'ye çıkılarak 5 saat kalsine edilmiştir. Hazırlanan destekler üzerine daha önce uygulandığı gibi nikel yüklenmiş ve yine aynı sıcaklıklarda 3 saat kalsine edilmişlerdir. Son olarak toz halindeki katalizörler preslenerek 0,25-0,355 mm boyutlarında pelet haline getirilmişlerdir. Elde edilen katalizörler imp_Ni/MgAl₂O₄_800 ve imp_Ni/MgAl₂O₄_1000 olarak adlandırılmışlardır ve bundan sonraki bölümlerde bu isimlendirmeler kullanılacaktır.

3.2.5. Emdirme Yöntemiyle %10 Ni/Mg_{2.5}AlO Katalizörün Hazırlanması

Süd-chemie firmasından temin edilmiş olan hidrotalsit ([Mg_{1-x}Al_x(OH)₂](CO₃)_{x/2}.nH₂O, x≈0.25) (<15 m²/g yüzey alanına sahip) suda kısmen çözüldüğünden direkt emdirme işlemi uygulanamamıştır. Bu nedenle öncelikle 5°C/dk hızla 700°C'ye ve 900°C'ye çıkılarak 5 saat kalsine edilmiştir. Kalsine edilen örnekler su, karbonat ve hidroksit uzaklaştığı için basitçe Mg_{2.5}AlO yapısını almış ve üzerine yukarıda bahsedildiği gibi nikel yüklenmiştir. Hidrotalsitlerin kalsine edildikleri sıcaklıklarda tekrar 3 saat kalsine edilmişlerdir. Son olarak toz halindeki katalizörler preslenerek 0,25-0,355 mm boyutlarında pelet haline getirilmişlerdir. Bu katalizörler kalsine edildikleri sıcaklıklara göre imp_Ni/Mg_{2.5}AlO_700 ve imp_Ni/Mg_{2.5}AlO_900 olarak adlandırılmışlardır ve bundan sonraki bölümlerde bu isimlendirmeler kullanılacaktır.

3.2.6. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile %10 Ni/Al₂O₃ Katalizörün Hazırlanması

Hesaplanan miktarlarda Ni(NO₃)₂.6H₂O ve Al(NO₃)₃.9H₂O ultra saf suda çözündürülerek 1 M'lık çözelti hazırlanmıştır. 500 ml'lik beher içerisine 100 ml ultra saf su doldurularak sıcaklık 60°C'ye getirilmiştir. Ortamın pH'ı, pH metre kontrolünde %26'lık NH₄OH çözeltisi kullanılarak pH=9'a getirilmiştir. Takiben büret yardımıyla Al-Ni nitrat çözeltisi damla damla ortama ilave edilmeye başlanmıştır. Bu işlem şiddetli karıştırma altında gerçekleştirilmiştir. Karıştırma esnasında ortamın pH=9 civarında tutulabilmesi için ortama büretle sürekli olarak %26'lık NH₄OH çözeltisi ilave edilmiştir. Al-Ni nitrat çözeltisinin bitirilmesi ile sıcaklık 90°C'ye çıkarılmış ve 1 saat bekletilmiştir (aging). Ardından oda sıcaklığına soğutulmuş ve dekantasyon işlemi uygulanarak saf su ile yıkanmıştır. Bir gece boyunca 120°C'de kurutulmuştur ve ardından 5°C/dk hızla 600°C'ye ve 800°C'ye çıkılarak 3 saat kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizörler preslenerek 0,25-0,355 mm boyutlarında pelet haline getirilmişlerdir. Elde edilen katalizörler cp_Ni/Al₂O₃_600 ve cp_Ni/Al₂O₃_800 olarak adlandırılmışlardır ve bundan sonraki bölümlerde bu isimlendirmeler kullanılacaktır.

3.2.7. Birlikte Çöktürme Yöntemiyle %10 Ni/MgO, %10 Ni/%5 MgO/Al₂O₃, %10 Ni/MgAl₂O₄ Katalizörlerinin Hazırlanması

Bu katalizörler Mg içerikli ortamda NH₄OH kullanıldığında nikelin amonyak ile kompleks verip çökmemesi neticesiyle NaOH kullanılarak hazırlanmışlardır. Hazırlanacak içeriğe göre başlangıç maddeleri tartılıp 1 M'lık çözelti oluşturulmuş ve pH=10'da 1 M'lık NaOH çözeltisi kullanılarak şiddetli karıştırma altında 60°C'de çökme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen çökeltiler 90°C'de bir saat dinlendirildikten sonra bir gece boyunca 120°C'de kurutulmuşlardır. %10 Ni/MgAl₂O₄ katalizör 5°C/dk hızla 800°C'ye ve 1000°C'ye çıkılarak 5 saat kalsine edilmiştir. %10 Ni/MgO, %10 Ni/%5 MgO/Al₂O₃ ise yine 5°C/dk hızla 600°C'ye ve 800°C'ye çıkarak 3 saat kalsine edilmişlerdir. Son olarak toz halindeki katalizörler preslenerek 0,25-0,355 mm boyutlarında pelet haline getirilmişlerdir. Elde edilen katalizörler cp_Ni/MgO_600, cp_Ni/MgO_800, cp_Ni/MgO/Al₂O₃_600, cp_Ni/MgO/Al₂O₃_800 cp_Ni/MgAl₂O₄_800, cp_Ni/MgAl₂O₄_1000 olarak adlandırılmışlardır ve bundan sonraki bölümlerde bu isimlendirmeler kullanılacaktır.

3.2.8. Birlikte Çöktürme Yöntemiyle %10 Ni/Mg_{2,5}AlO Katalizörünün Hazırlanması

Hesaplanan miktarlarda Ni(NO₃)₂.6H₂O, Al(NO₃)₃.9H₂O ve Mg(NO₃)₂.6H₂O (Mg/Al=2,5 molar oranda olacak şekilde) 1 M'lık çözelti oluşturacak şekilde ultra saf su ile çözündürülmüştür. 500 ml'lik beher içerisine 100 ml ultra saf su doldurularak uygun miktar Na₂CO₃ eklenmiştir. Takiben büret yardımıyla Ni-Al-Mg nitrat çözeltisi damla damla ortama ilave edilmeye başlanmıştır. Bu işlem şiddetli karıştırma altında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Karıştırma esnasında ortamın pH=10 civarında tutulabilmesi için büretle sürekli olarak 1 M'lık NaOH çözeltisi ilave edilmiştir. Nitrat çözeltisinin bitirilmesi ile sıcaklık 90°C'ye çıkarılmış ve 1 saat dinlendirilmiştir. Ardından oda sıcaklığına soğutulmuş ve dekantasyon işlemi uygulanarak saf su ile yıkanmıştır. Bir gece boyunca 120°C'de kurutulmuştur ve ardından 5°C/dk hızla 700°C'ye ve 900°C'ye çıkılarak 10 saat kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizörler preslenerek 0,25-0,355 mm boyutlarında pelet haline getirilmişlerdir. Elde edilen katalizörler cp_Ni/Mg_{2,5}AlO_700 ve cp_Ni/Mg_{2,5}AlO_900 olarak adlandırılmışlardır ve bundan sonraki bölümlerde bu isimlendirmeler kullanılacaktır.

3.3. KULLANILAN YÖNTEMLER

3.3.1. X-Işını Kırınım (XRD) Ölçümleri

Hazırlanan katalizörlerin kristalinitesinin araştırılması için İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku D/Max-2200 marka XRD cihazı kullanılmıştır. 1,54 Å dalga boyuna sahip Cu/K_α ışını altında, 2θ 10-90° arasında çekim yapılmıştır.

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

$$d = \frac{0,9 \times \lambda_{K\alpha Cu}}{B_{2\theta} \times \cos \theta_{max}} \quad (3.1)$$

Burada;

d : Kristalit boyutu (Å)

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

θ_{\max} : Ni (200) pikine ait maksimum açı değeri

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

Ni % dispersiyonunun bulunması için [74];

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

formülü kullanılmıştır. Burada;

D : % Ni dispersiyonu

d_{Ni} : XRD analizi ile tespit edilen Ni (200) partikül boyutu (Å)

3.3.2. Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS) Ölçümleri

Hazırlanan katalizörlerdeki nikel ve magnezyum içeriğinin tespiti için gerçekleştirilmiştir. Analizler İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı'nda bulunan marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Bunun için, 50 mg katalizör örneği 5 ml derişik asit karışımı ile çözündürülmüş (2 ml HNO₃+1 ml HCl+2 ml HF) ve ultra saf su ile 50 ml'ye tamamlanarak analize hazır hale getirilmiştir. Konsantrasyon (mg/L) cinsinden elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak gerçek değerler tespit edilip teorik değerlerle karşılaştırılmıştır.

3.3.2. Sıcaklık Proglamlamalı İndirgeme (TPR) Ölçümleri

TPR yöntemi ile katalizörlerdeki metal oksitlerin metalik forma hangi sıcaklıklarda dönüştüğü bulunmaktadır. TPR denemeleri şu şekilde yapılmıştır; 100±5 mg kadar katalizör, laboratuvarımızda bulunan sabit yataklı Hiden marka "CATLAB" mikroreaktör sistemine yerleştirilerek önce 300°C'de 30 dk. adsorblanmış gazların giderilmesi azot ile süpürülmüştür (flushing). Örnek oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, bu sıcaklıktan başlayarak 20 ml/dk hızla, %5 H₂/N₂ (20 ml/dk) karışımı ile 20°C/dk hızla 1000°C'ye kadar ısıtılmıştır. Tüketilen H₂ miktarı mikroreaktör sistemine bağlı Hiden marka QIC-20 MS (Kütle spektrometresi) cihazı ile analiz edilmiştir. Oluşan su, 150°C'de tutulan kuvars kapiler örnekleme girişi sayesinde yoğunlaşmadan MS cihazına gönderilmiştir. Analiz esnasında suyun fraksiyonlaşması sebebiyle oluşan H₂'nin yapılan ölçümlerde ihmal edilebilir seviyede olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.1: Mikroreaktör-MS Sistemi

3.3.3. Sıcaklık Programlamalı Yükseltgenme (TPO) Ölçümleri

TPO yöntemi kullanılarak, stabilite testleri sonucunda katalizör yüzeyinde biriken karbon niteliğinin ve miktarının tayini sağlanmıştır. TPO ölçümleri şu şekilde uygulanmıştır; 900°C’de 10 saat boyunca kısmi oksidasyon reaksiyonuna tabi tutulan katalizörden 10 mg alınarak mikroreaktör sistemine yüklenmiştir. 300°C’de 30 dk. Ar ile süpürülmüş (flushing) ve ardından %10 O₂/Ar (50 ml/dk) akışı altında 20°C/dk. hızla 900°C’ye kadar ısıtılarak CO₂ oluşumu takip edilmiştir. Açığa çıkan CO₂ miktarı mikroreaktör sistemine bağlı MS cihazı kullanılarak tayin edilmiştir.

3.3.4. Sıcaklık Programlamalı Yüzey Reaksiyonu (TPSR) Ölçümleri

TPSR yöntemi kullanılarak kısmi oksidasyon reaksiyonun başladığı sıcaklık, ürün kompozisyonu ve katalizör davranışı incelenmiştir. TPSR ölçümleri şu şekilde uygulanmıştır; 40 mg katalizör (0.25-0.35 mm boyutları arasında) 120 mg kuvars parçacık ile seyreltilerek mikroreaktör sistemine yüklenmiştir. 300°C’de 30 dk. Ar ile süpürülmüş (flushing) ve ardından TPR ölçümleri sonucunda bulunan indirgenme sıcaklığında 1 saat boyunca %20 H₂/Ar (50 ml/dk) karışımı ile indirgenmiştir. Takiben 100°C’den 1000°C’ye kadar 10°C/dk hızla MS cihazı ile sürekli şekilde analiz edilmiştir. Reaktanlar 6 ml/dk CH₄, 3 ml/dk O₂ ve 91 ml/dk Ar (CH₄/O₂=2) olacak

şekilde beslenmiştir. Yani birim katalizör miktarı başına birim zamanda geçen gaz miktarı (GHSV) 150000 lt/kg sa olacak şekilde besleme yapılmıştır.

Reaksiyonlarda inert gaz olarak N₂ kullanılamamıştır. Çünkü N₂ ürün olarak açığa çıkan CO ile benzer kütle/yük (m/e=28) oranına sahip olduğundan sonuçları çakışmaktadır. Bu da ölçümlerde hataya sebep olmaktadır. Bu nedenle inert gaz olarak Ar kullanılmıştır.

MS cihazı ile analiz edilen komponentler CH₄ (m/e=15), O₂ (m/e=32), Ar (m/e=40), H₂ (m/e=2), CO (m/e=28), CO₂ (m/e=44) ve H₂O (m/e=18)'dur. Her bir komponent Ar'a göre kalibre edilmiştir. Elde edilen sonuçlarda, C ve H balansı ±%20 sapma içinde olmuştur.

3.3.5. Aktivite, Seçimlilik ve Stabilite Ölçümleri

Katalizörlerin aktivite ve seçimlilik 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 seçimlilik ölçümleri şu şekilde gerçekleştirilmiştir; 40 mg katalizör (0.25-0.35 mm boyutları arasında) 120 mg kuvars parçacık ile seyreltilerek mikroreaktör sistemine yüklenmiştir. 300°C'de 30 dk. Ar ile süpürülmüş ve ardından TPR ölçümleri sonucunda bulunan indirgenme sıcaklığında 1 saat boyunca %20 H₂/N₂ karışımı ile indirgenmiştir. 30 ml/dk hızla CH₄, 15 ml/dk hızla O₂ ve 60 ml/dk hızla N₂ (CH₄/O₂/N₂=2/1/4) (GHSV=157500 lt/kg sa) mikroreaktöre gönderilerek; 500°C'den itibaren 900°C'ye kadar her 100°C'lik artışta iki defa ölçüm alınarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Çıkış gazlarının analizi GC ile sağlanmıştır.

Stabilite ölçümleri yukarıda bahsedilen katalizör miktarı, besleme hızı ve basıncında, 900°C'de 10 saat boyunca gerçekleştirilmiştir.

3.3.5.1. Reaksiyon Sistemi Konfigürasyonu

Sistem 3 ana komponentten oluşmaktadır. Bunlar; gaz besleme sistemi, CATLAB mikroreaktör sistemi ve GC sistemidir.

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 3.2'de gösterilmiştir.



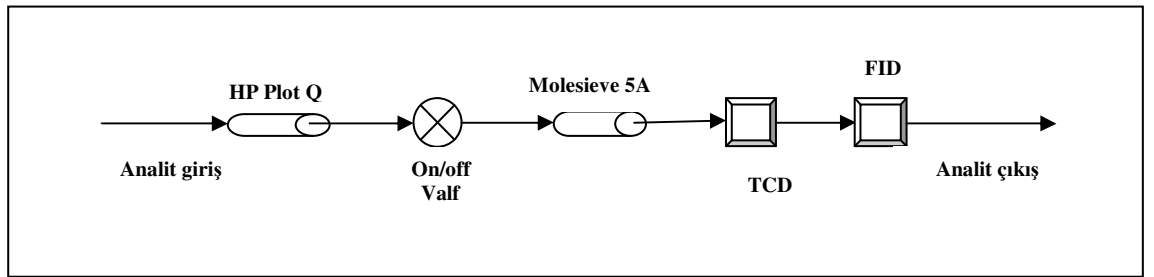
Şekil 3.2: Reaksiyon sistemi konfigürasyonu

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°C 'de tutulan etilen glikol banyosu içerisine daldırılmış cam kondenserden geçirilerek açığa çıkan suyun GC kolonlarına zarar vermesini engellemek için

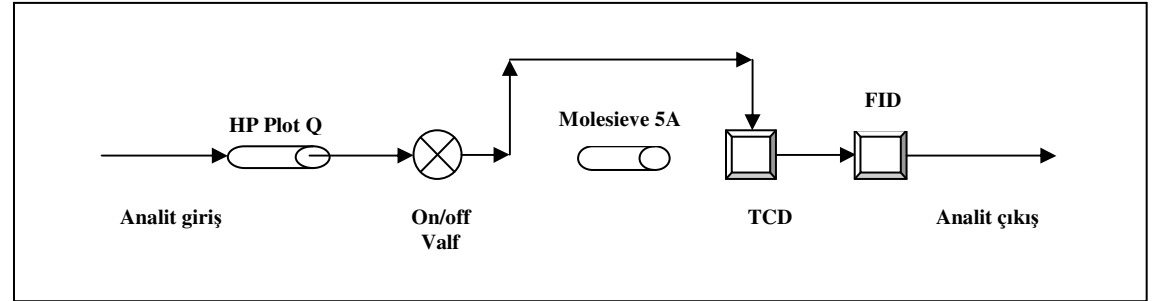
karışımdan ayrılması sağlanmıştır. Gaz karışımı gaz enjeksiyon sistemi bulunan GC ile analiz edilmiştir.

3.3.5.2. GC Sistemi Konfigürasyonu

Analiz edilecek gazların ayrımı HP Plot Q ve Molecular Sieve 5A kolonları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu iki kolon arasında bulunan 6-yollu valf kullanılarak Molecular Sieve 5A kolonuna zarar verecek CO₂'nin Plot Q kolonundan çıktığı gibi TCD dedektöre gönderilmesi sağlanmıştır. Bu konfigürasyon Şekil 3.3a ve 3.3b'de, kullanılan proglamlama ile analiz şartları ise Tablo 3.1'de sunulmuştur.



Şekil 3.3a: On/off valf (valf 2) off konumunda iken



Şekil 3.3b: On/off valf (valf 2) on konumunda iken

Tablo 3.1: GC analiz koşulları

Dedektör	TCD
T _{dedektör} (°C)	200
Ayrışma (split) oranı	50/1
Ayırma kolonu	HP Plot Q ve Molesieve 5A
Taşıyıcı gaz	Argon
Taşıyıcı gaz hızı	2 ml/dk
Numune miktarı	1 ml

Numune vanası sıcaklığı (°C)	100
Fırın sıcaklığı (°C)	40
Analiz süresi (dk)	15

3.3.5.3. 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. Bu faktörler Tablo 3.2’de mevcuttur.

Tablo 3.2: GC’de gazların kolonda kalma süreleri ve kalibrasyon faktörleri

GAZ	DEDEKTÖR	KOLON	KALMA SÜRESİ (dk)	KALİBRASYON FAKTÖRÜ
CO ₂	TCD	HP Plot Q	2,57-2,75	1,03
H ₂	TCD	Molesieve 5A	5,74-6,15	9,26
O ₂	TCD	Molesieve 5A	6,2-6,45	1,34
N ₂	TCD	Molesieve 5A	6,94-7,25	1
CH ₄	TCD	Molesieve 5A	8-8,4	4,32
CO	TCD	Molesieve 5A	11,25-11,55	0,98

Kütle akış kontrol edicileri standart temperatur 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_2 'ye ait GC ile ölçülen pik alanı

R_{f_i} : i komponentinin N_2 'ye göre faktörü

$n_{N_2(STP)}$: N_2 '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_2 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_2 'nin STP'deki mol sayısı

$n_{CH_4(STP)}$: Reaksiyona girmeden çıkan CH_4 'ün STP'deki mol sayısı

$n_{H_2(STP)}$: Reaksiyon sonucu oluşan H_2 'nin STP'deki mol sayısı

$n_{H_2O(STP)}$: Reaksiyon sonucu oluşan H_2O 'nun STP'deki mol sayısı

Oluşan suyun mol sayısı oksijen balansından yola çıkılarak teorik olarak hesaplanmıştır.

Reaksiyonda oksijen mol balansı sağlanması gerektiğinden;

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

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

4. BULGULAR

4.1. ATOMİK ABSORBSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS) SONUÇLARI

Analiz sonuçları ve teorik değerler aşağıdaki tabloda verilmiştir. Katalizörlere yüklenmek istenilen Ni oranının yaklaşık olarak gerçekleştiği bulunmuştur.

Tablo 4.1: Hazırlanan katalizörlere ait AAS analiz sonuçları

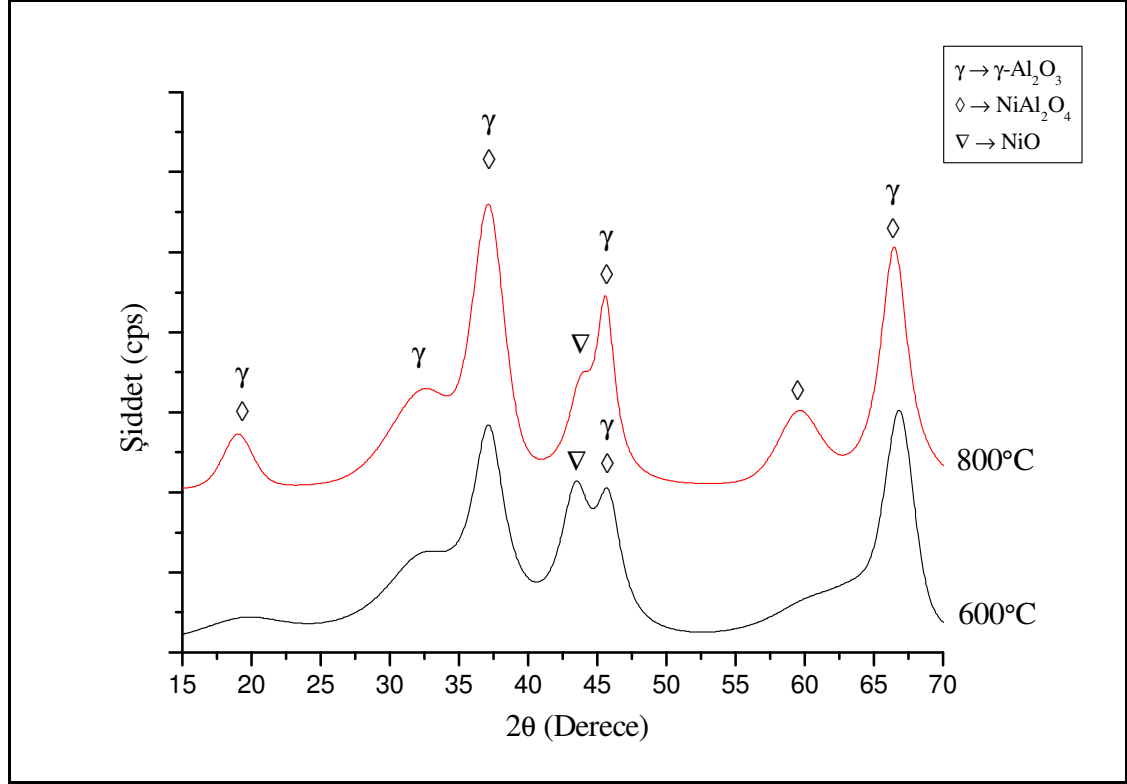
Katalizör	% Ni (Gerçek)	% Ni (Teorik)
imp_Ni/Al ₂ O ₃ _800	9,2	10
cp_Ni/Al ₂ O ₃ _800	9,45	10
imp_Ni/MgO/Al ₂ O ₃ _800	9,1	10
cp_Ni/MgO/Al ₂ O ₃ _800	9,9	10
imp_Ni/MgAl ₂ O ₄ _1000	10,09	10
cp_Ni/MgAl ₂ O ₄ _1000	10,6	10
imp_Ni/Mg _{2,5} AlO_900	9,44	10
cp_Ni/Mg _{2,5} AlO_900	9,4	10
imp_Ni/MgO_800	9,3	10
cp_Ni/MgO_800	9,2	10

4.1. X-IŞINI KIRINIM (XRD) SONUÇLARI

Bu yöntemle katalizörlerde bulunan fazların tespit edilmesi amaçlanmıştır. Hazırlanan katalizörlere ait X-ışını kırınım deseni sonuçları Peak Fit programı kullanılarak gürültülerden arındırılmış ve fazlara ait piklerin netleştirilmesi sağlanmıştır.

4.1.1. imp_Ni/Al₂O₃ Katalizöre Ait XRD Sonuçları

Şekil 4.1’de emdirme yöntemiyle 600 ve 800°C’de 3 saat kalsine edilerek hazırlanmış Ni/Al₂O₃ katalizöre ait X-ışını kırınım deseni görülmektedir.



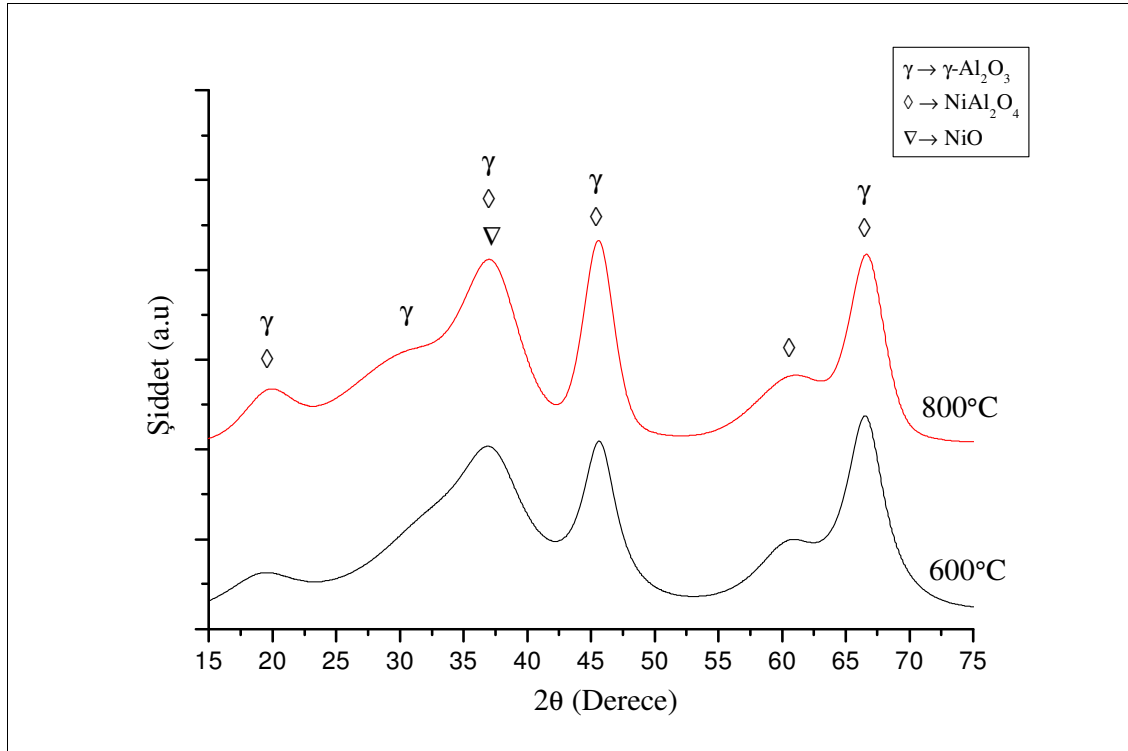
Şekil 4.1: 600 ve 800°C’de 3 saat kalsine edilmiş imp_Ni/Al₂O₃ katalizöre ait XRD deseni

19,5, 32,3, 37,15, 45,4 ve 66,5°’de γ -Al₂O₃ (PDF 04-0880: 19,1, 32, 37, 39,7, 45,8, 67,3) ile 19,5, 37,15, 45,4, 60,1 ve 66,5°’de NiAl₂O₄’a ait (PDF 10-0339: 19,1, 31,4, 37, 45, 59,7, 65,5) fazların varlığı görülmektedir. Katalizörler ağırlıkça %10 Ni içerdiklerinden stokiyometrik NiAl₂O₄ yapısı oluşması mümkün değildir, bu nedenle 19,5, 37,1, 45,4, 66,5°’de her iki faz da bulunabilir. 37,15°’de NiO fazı da bulunabilir ancak çakışmalardan dolayı ayırt edebilmek mümkün değildir. 600°C’de kalsine edilen katalizörde 43,4°’de NiO (PDF 47-1049: 37,3, 43,3, 63,9, 75,4, 79,4) fazına ait pik görülürken, 800°C’de kalsine edilen katalizörde bu pikin şiddeti azalmış ve γ -Al₂O₃’ya ait pik ile omuz vermiştir. Bu da kalsinasyon sıcaklığının artırılmasıyla NiAl₂O₄ spinel oluşumuna yönelimin arttığını, yani daha fazla NiO’nun γ -Al₂O₃ içerisine difüze olduğunu göstermektedir. 60°’deki pikin şiddetinin artışı NiAl₂O₄ varlığını kanıtlarken

oluşan bu yapı kusurlu (defect) NiAl_2O_4 olarak adlandırılır ve saf NiAl_2O_4 'e ait referans değerlerinden sapmalar bu sebeple meydana gelmişlerdir [75]. Örneğin; $66,5^\circ$ 'de bulunan pik $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($67,3^\circ$) ve stokiyometrik NiAl_2O_4 'e ($65,5^\circ$) ait değerlerin arasında bulunduğundan bu yapının oluştuğunu işaret etmektedir. 800°C 'de kalsine edilen katalizöre ait piklerin şiddetleri 600°C 'de kalsine edilenden daha yüksektir dolayısıyla daha iyi kristalize olduğu söylenebilir.

4.1.2. cp_ $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalizöre Ait XRD Sonuçları

Şekil 4.2'de birlikte çöktürme yöntemiyle 600°C ve 800°C 'de 3 saat kalsine edilerek hazırlanmış $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizöre ait X-ışını kırınım deseni görülmektedir.



Şekil 4.2: 600°C ve 800°C 'de 3 saat kalsine edilmiş cp_ $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizöre ait XRD deseni

Birlikte çöktürme yöntemiyle elde edilen katalizörlerde bulunan fazlar emdirme yöntemiyle hazırlanan $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlere benzerdir. Birlikte çöktürme yöntemiyle 600°C 'de kalsine edilerek hazırlanan katalizörde, emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörde $43,4^\circ$ 'de tespit edilen NiO fazı gözükmemektedir. Bu da bu yöntemle hazırlanan katalizörlerde NiAl_2O_4 oluşumunun desteklendiğini ve düşük sıcaklıklarda

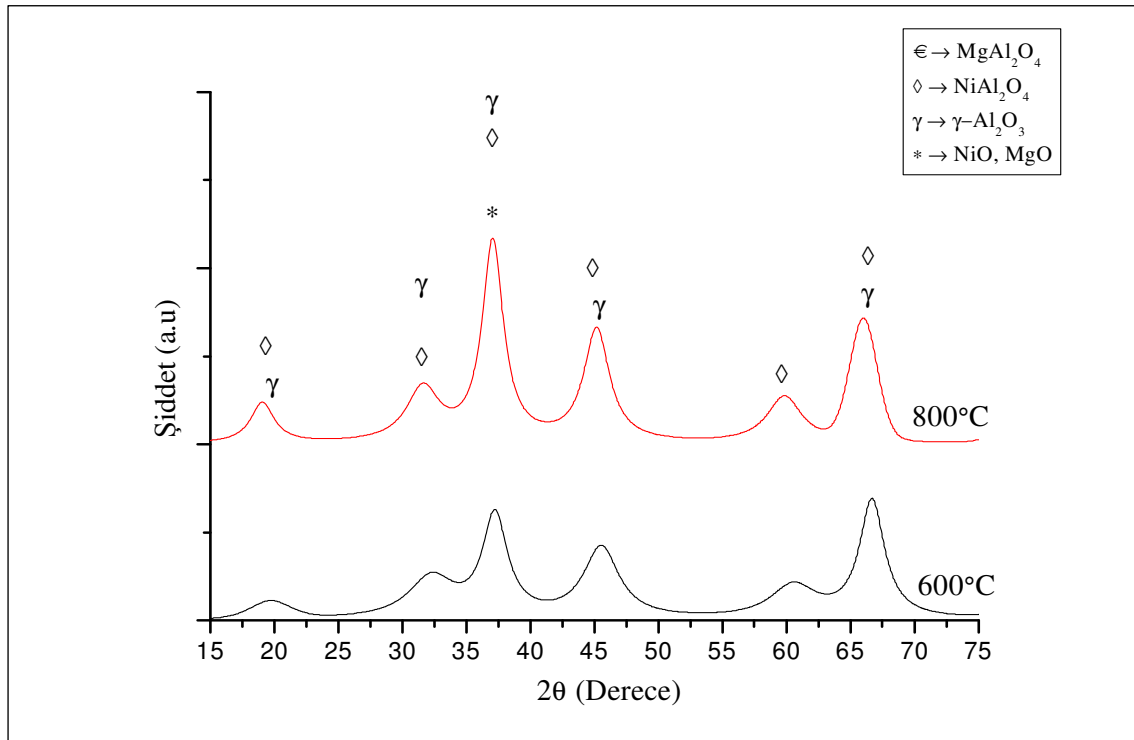
bile gerçekleşebileceğini göstermektedir. Katalizörlerde NiO, γ -Al₂O₃ ve NiAl₂O₄ fazları bulunabilir. 800°C’de hazırlanan katalizör daha iyi kristallenmiştir.

4.1.3. imp_Ni/MgO/Al₂O₃ Katalizöre Ait XRD Sonuçları

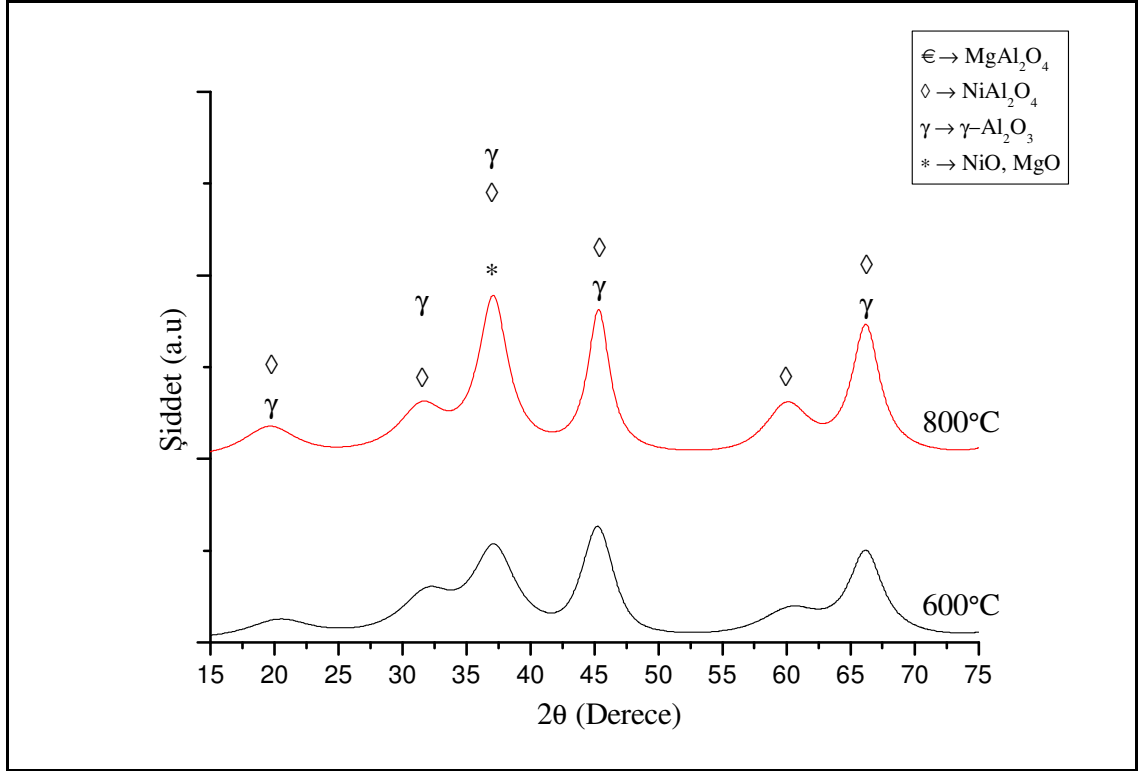
Elde edilen kırınım desenleri incelendiğinde Ni/Al₂O₃ katalizörlere benzer sonuçlar açığa çıktığı görülmektedir. %5 ağırlıkça MgO yüklemesi dolayısıyla oluşabilecek fazlar MgAl₂O₄ (ICDD 21-1152: 19, 31,8, 37, 38, 45, 56,5 60, 65,6) ve NiMgO₂ (PDF 24-0712: 37,1 43,1 62,6 75,1, 79,1) katı çözelti fazıdır. Görüldüğü gibi NiAl₂O₄ ve MgAl₂O₄’a ait 2 θ pikleri birbirlerine çok yakın olduğundan birbirlerinden ayırt edebilmek oldukça güçtür. Katalizörde NiO, γ -Al₂O₃, NiAl₂O₄, MgAl₂O₄ ve NiMgO₂ fazları bulunabilir. 800°C’de kalsine edilen katalizör 600°C’de kalsine edilenden daha iyi kristallenmiştir. Dolayısıyla kristal boyutları daha büyük olmuştur.

4.1.4. cp_Ni/MgO/Al₂O₃ Katalizöre Ait XRD Sonuçları

imp_Ni/MgO/Al₂O₃ katalizöre benzer sonuçlar elde edilmiştir. NiO, γ -Al₂O₃, NiAl₂O₄, NiMgO₂ ve MgAl₂O₄ fazlarının bulunduğu söylenebilir. 800°C’de kalsine edilen katalizörün kristalit boyutları daha büyük olmuştur.



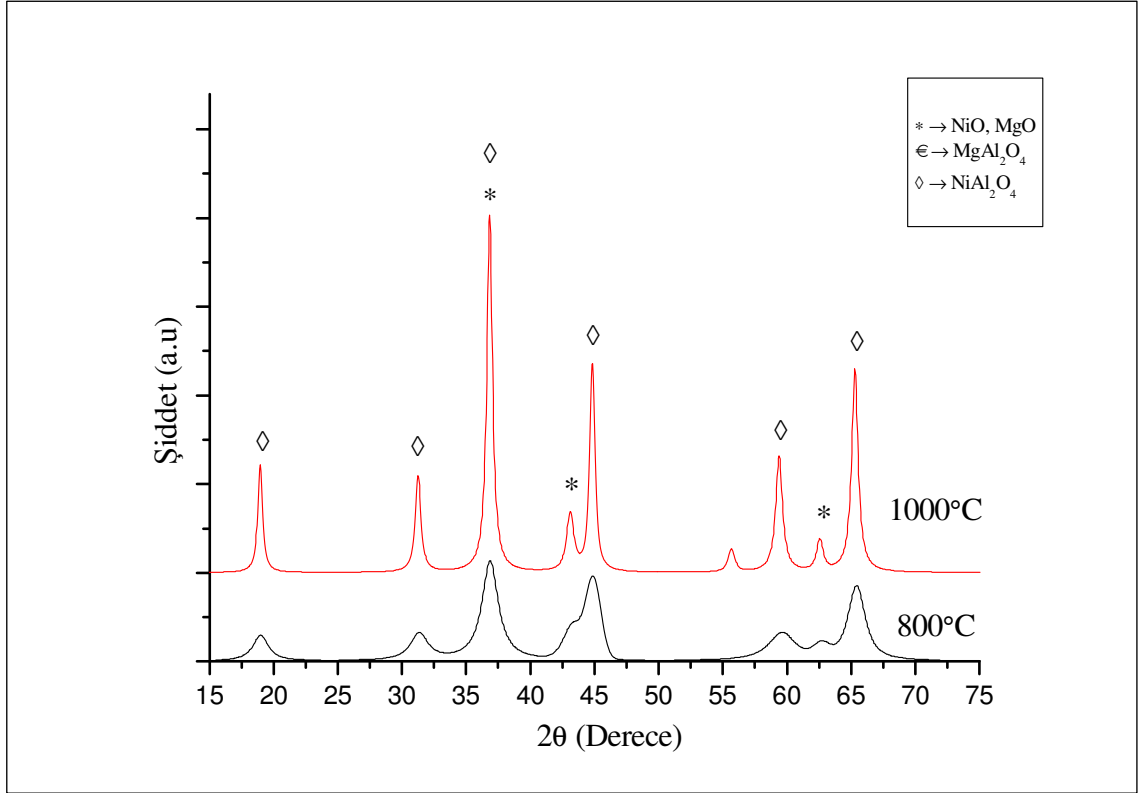
Şekil 4.3: 600 ve 800°C’de 3 saat kalsine edilmiş imp_Ni/MgO/Al₂O₃ katalizöre ait XRD deseni



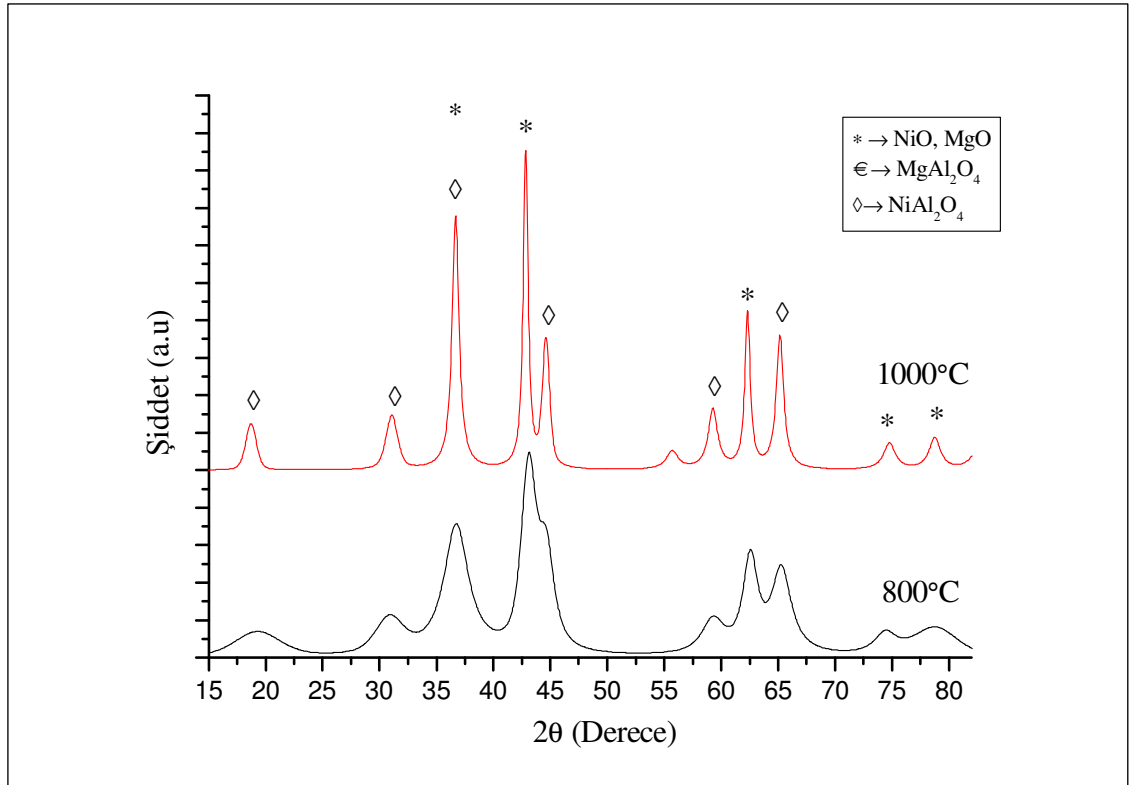
Şekil 4.4: 600 ve 800°C'de 3 saat kalsine edilmiş cp_Ni/MgO/Al₂O₃ katalizöre ait XRD deseni

4.1.5. imp_Ni/MgAl₂O₄ Katalizöre Ait XRD Sonuçları

Şekil 4.5'te imp_Ni/MgAl₂O₄ katalizöre ait XRD sonuçları görülmektedir. Her ne kadar MgAl₂O₄ desteği hazırlanıp yükleme yapıldıysa da yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon sonucu (>800°C) bir miktar nikel alümina ile etkileşime girip NiAl₂O₄ oluşturabilir. Benzer şekilde nikel, magnezyum oksit ile NiMgO₂ oluşturabilecektir. Bu yüzden bulunabilecek fazlar NiO, MgAl₂O₄, NiAl₂O₄ ve NiMgO₂'dir. 800°C'de kalsine edilen katalizörde NiMgO₂ fazına ait 43.1°'deki pik net olarak ayırt edilemezken 1000°C'de kalsinasyon sonucunda bu fazın oluştuğu açıkça görülmektedir. 1000°C'de kalsine edilen katalizörlere ait kristalitler 800°C'de kalsine edilenden çok daha büyük olmuştur.



Şekil 4.5: 800 ve 1000°C'de 5 saat kalsine edilmiş imp_Ni/MgAl₂O₄ katalizöre ait XRD deseni



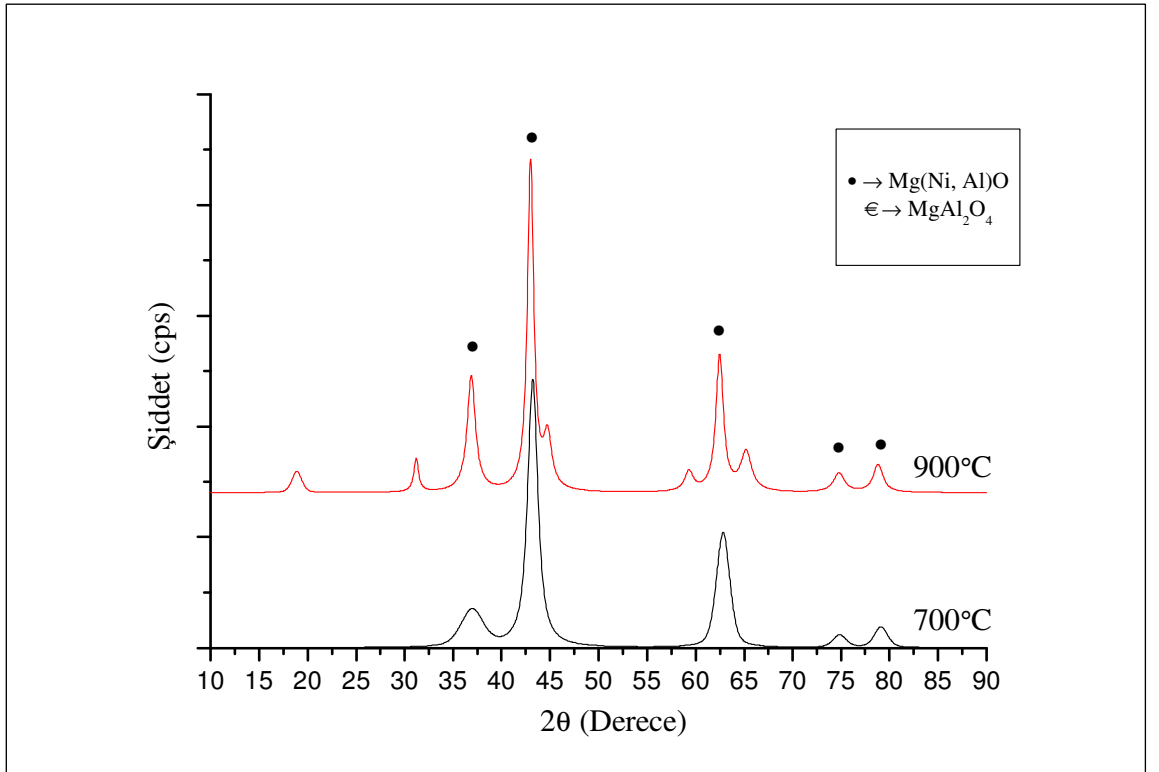
Şekil 4.6: 800 ve 1000°C'de 5 saat kalsine edilmiş cp_Ni/MgAl₂O₄ katalizöre ait XRD deseni

4.1.6. cp_Ni/MgAl₂O₄ Katalizöre Ait XRD Sonuçları

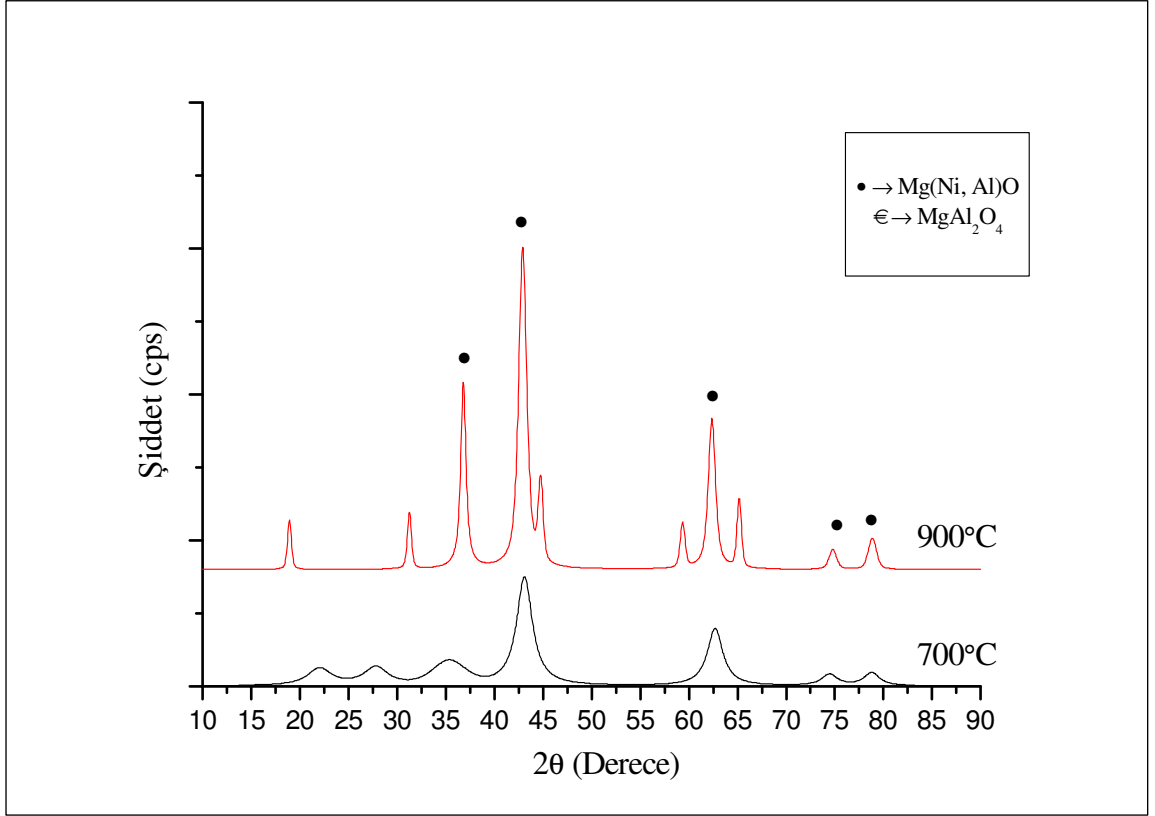
imp_Ni/MgAl₂O₄ katalizöre benzer sonuçlar elde edilmiştir ancak NiMgO₂ fazına ait piklerin NiAl₂O₄ ve MgAl₂O₄ fazına ait piklere oranla çok daha belirgin ve şiddetlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Var olabilecek fazlar NiO, NiMgO₂, NiAl₂O₄ ve MgAl₂O₄'tür. Daha yüksek sıcaklıkta kalsine edilen katalizörün kristalitleri daha büyük olmuştur.

4.1.7. imp_Ni/Mg_{2,5}AlO Katalizöre ait XRD Sonuçları

700°C'de kalsine edilen katalizörde MgAl₂O₄ fazına ait pikler görülmezken 900°C'de kalsine edilen katalizörde bu piklerin ortaya çıktığı görülmektedir. 700°C'de kalsine edilen örnekte karışık oksit fazların birlikte bulunduğu "periclase" olarak nitelendirilen Mg(Ni,Al)O fazları gözlemlenirken 900°C'de kalsine edilen örnekte karışık oksitler ve MgAl₂O₄ fazları tespit edilmiştir [48]. Kalsinasyon sıcaklığı ile kristalit büyüklükleri artmıştır.



Şekil 4.7: 700 ve 900°C'de 5 saat kalsine edilmiş imp_Ni/Mg_{2,5}AlO katalizöre ait XRD deseni



Şekil 4.8: 700 ve 900°C'de 10 saat kalsine edilmiş cp_Ni/Mg_{2,5}AlO katalizöre ait XRD deseni

4.1.8. cp_Ni/Mg_{2,5}AlO Katalizöre Ait XRD Sonuçları

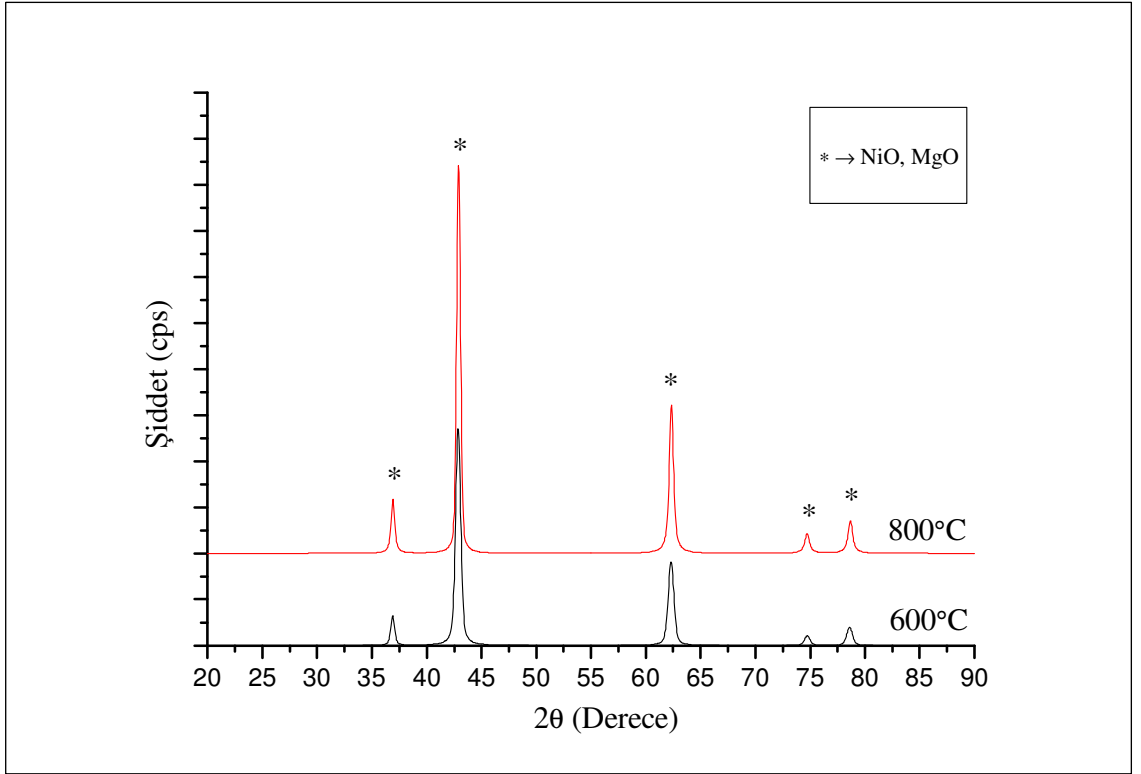
imp_Ni/Mg_{2,5}AlO katalizörlerde tespit edilen fazlar cp_Ni/Mg_{2,5}AlO katalizörlerde de bulunmaktadır. Kalsinasyon sıcaklığı ile kristalit büyüklükleri artmıştır.

4.1.9. imp_Ni/MgO Katalizöre Ait XRD Sonuçları

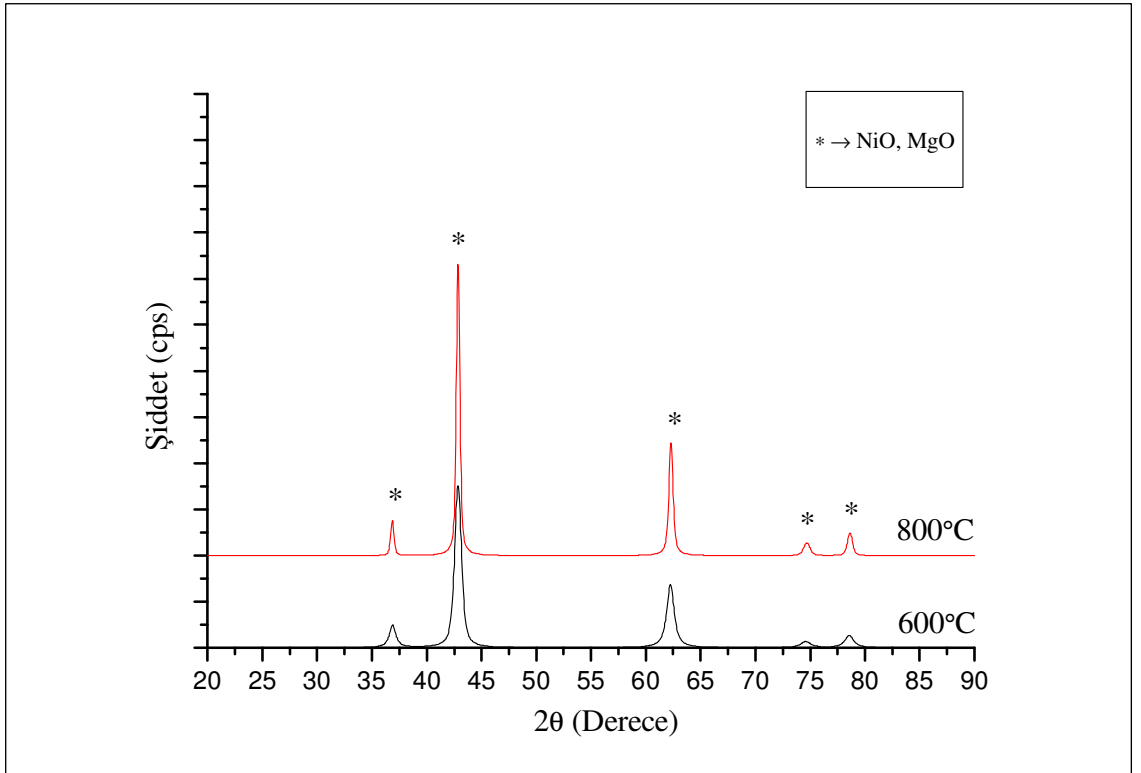
Şekil 4.9'da görüldüğü gibi her iki kalsinasyon sıcaklığında da NiO ve NiMgO₂ fazına ait pikler bulunmaktadır. Kalsinasyon sıcaklığı artışı ile kristalit büyüklükleri artmıştır.

4.1.10. cp_Ni/MgO Katalizöre Ait XRD Sonuçları

Şekil 4.10'da verilen sonuçlara göre emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizöre benzer şekilde NiO ve NiMgO₂ fazına ait pikler tespit edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı artışı ile kristal büyüklükleri artmıştır.



Şekil 4.9: 600 ve 800°C'e 3 saat kalsine edilmiş imp_Ni/MgO katalizöre ait XRD deseni



Şekil 4.10: 600 ve 800°C'de 3 saat kalsine edilmiş cp_Ni/MgO katalizöre ait XRD deseni

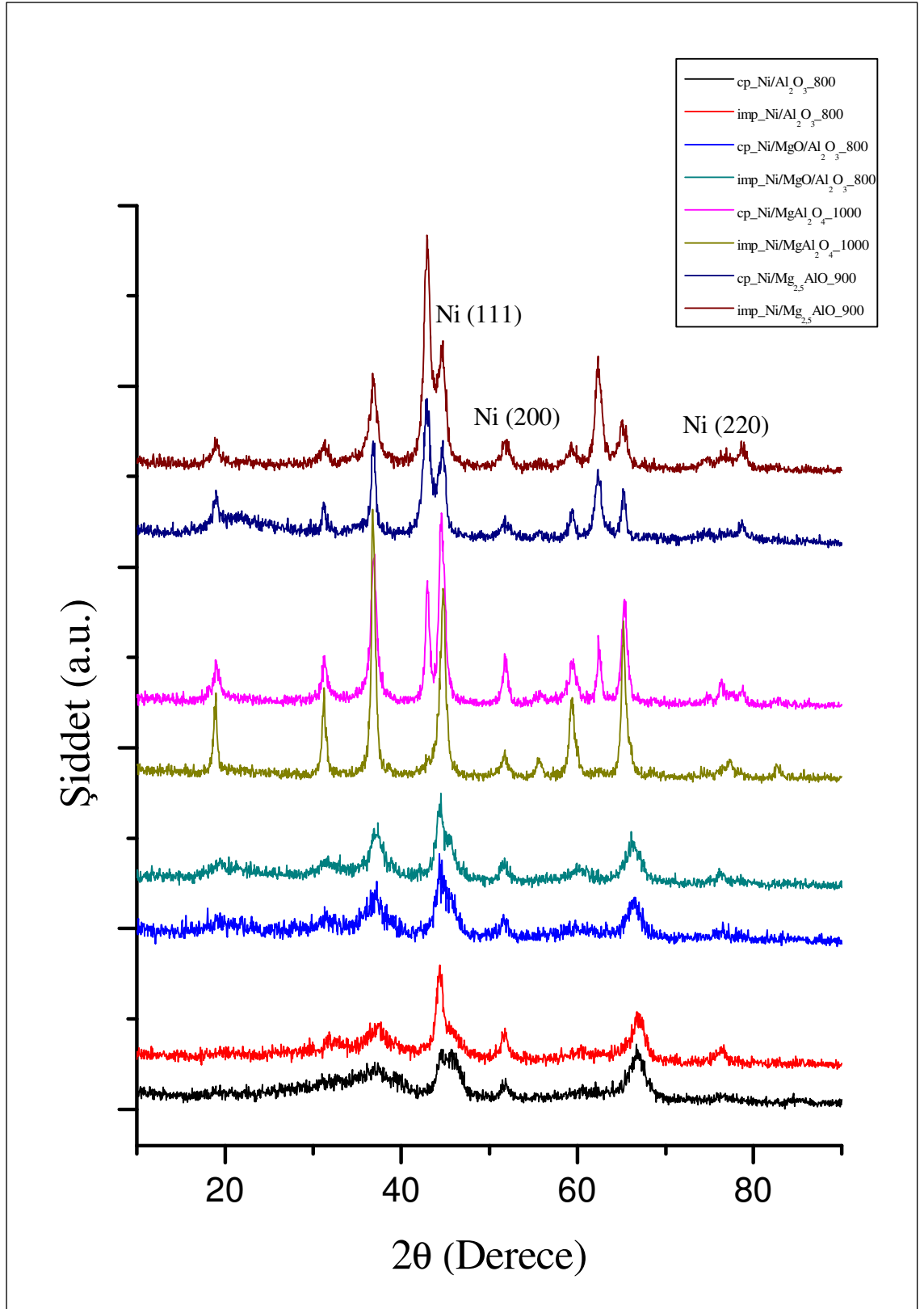
4.1.11. İndirgenen Katalizörlerde XRD ile Tespit Edilen Nikel Partikül Büyüklüğü ve Dispersiyon Sonuçları

Tablo 4.2’de kısmi oksidasyon reaksiyonlarında kullanılacak olan katalizörlerin, uygun sıcaklıkta indirgendikten sonraki Ni partikül büyüklükleri ve dispersiyonları verilmiştir. Denklem 3.1 kullanılarak Ni partikül boyutu, Denklem 3.2 ile de Ni dispersiyonu sonuçları tayin edilmiştir.

Genel olarak sonuçlar incelendiğinde, birlikte çöktürme ile hazırlanan katalizörlerde emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlere göre daha ufak nikel partikül boyutu ve dolayısıyla daha yüksek nikel dispersiyonları elde edildiği görülmüştür. Katalizörde nikel ait partikül boyutları 14 nm’nin altında olmuştur. NiO/MgO katalizörler 900°C’de 1 saat indirgenmelerine rağmen XRD sonuçlarında Ni’ye ait piklere rastlanmamıştır. Bu da XRD ile tespit edilemeyecek boyutta olabileceklerini veya indirgenmelerinin çok az seviyede olabileceğini göstermektedir. Bu nedenle Şekil 4.11’de gösterilmemişlerdir. Katalizörde nikel ait partikül boyutları 14 nm’nin altında olmuştur.

Tablo 4.2: Nikel partikül büyüklüğü ve dispersiyon sonuçları

Katalizör	İndirgeme Sıcaklığı (1 saat) (°C)	Ni Kristalit Büyüklüğü (nm)	Ni Dispersiyonu (%)
imp_Ni/Al ₂ O ₃ _800	850	10,8	9
cp_Ni/Al ₂ O ₃ _800	850	8,3	11,7
imp_Ni/MgO/Al ₂ O ₃ _800	850	8,8	11
cp_Ni/MgO/Al ₂ O ₃ _800	800	7,8	12,5
imp_Ni/MgAl ₂ O ₄ _1000	900	12,2	7,96
cp_Ni/MgAl ₂ O ₄ _1000	800	13,7	7,1
imp_Ni/Mg _{2,5} AlO_900	900	9,4	10,3
cp_Ni/Mg _{2,5} AlO_900	900	7,8	12,5
imp_Ni/MgO_800	900	-	-
cp_Ni/MgO_800	900	-	-



Şekil 4.11: Reaksiyona tabi tutulacak katalizörlerin, uygun sıcaklıklarda indirgendikten sonraki XRD sonuçları

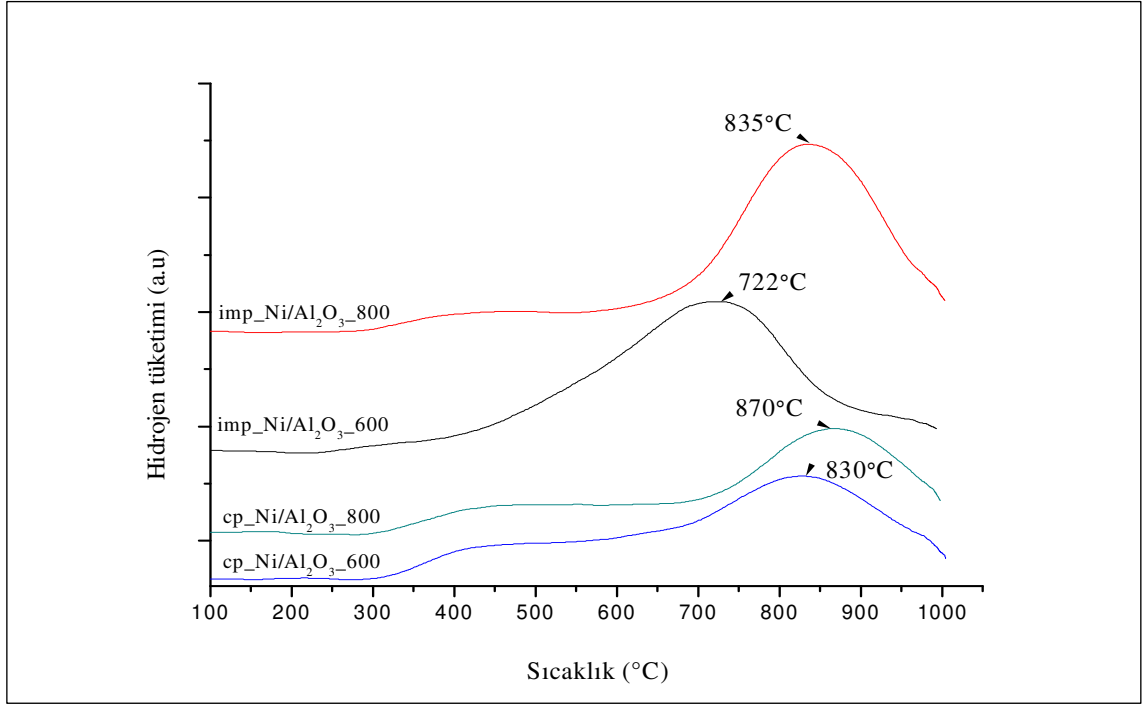
4.2. SICAKLIK PROGRAMLAMALI İNDİRGEME (TPR) SONUÇLARI

Hazırlanan katalizörler $>600^{\circ}\text{C}$ üzerinde kalsine edildiklerinden yapıda Ni_2O_3 bulunmamaktadır. Dolayısıyla indirgeme reaksiyonu;



şeklinde gerçekleşecektir. Literatürde saf NiO'nun indirgenme piki maksimumu 385°C 'lerde bulunmuştur [75]. Bu sıcaklık üzerindeki indirgeme maksimumları NiO ile destek arasındaki etkileşimden kaynaklandığı bilinmektedir.

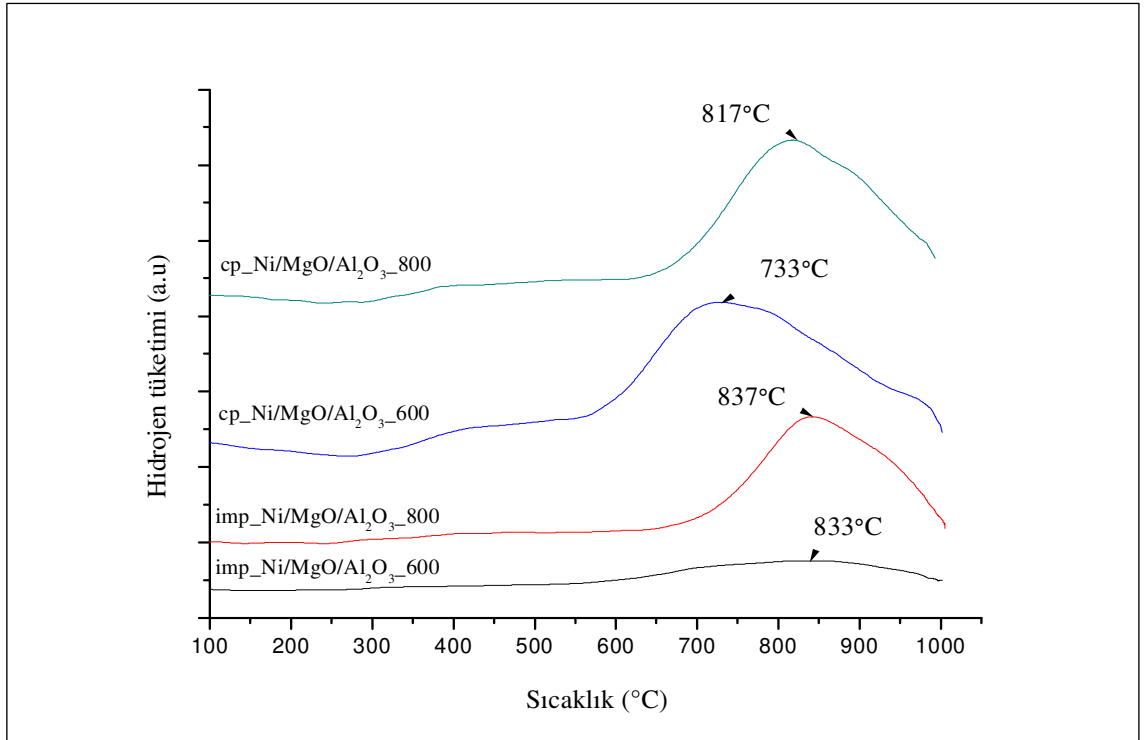
Emdirme ve birlikte çöktürme metoduyla hazırlanan Ni/Al₂O₃ katalizörüne ait TPR sonuçları Şekil 4.12'de verilmiştir. Emdirme metoduyla hazırlanan Ni/Al₂O₃ katalizörlerden 600°C 'de kalsine edilen katalizörün indirgenmesi $250-900^{\circ}\text{C}$ arasında gerçekleşirken tepe maksimumunun 722°C 'de olduğu bulunmuştur. Serbest NiO varlığına dair net bir pik olmasa da 722°C 'de tepe maksimumu vermesi NiO'nun destekle etkileşimde bulunduğunu göstermektedir. XRD sonuçlarında $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'e ait pik ile girinti yapmış olan $43,4^{\circ}$ 'deki NiO piki bu etkileşimi kanıtlar niteliktedir. 800°C 'de kalsine edilen katalizör $300-1000^{\circ}\text{C}$ arasında indirgenirken 835°C 'de tepe maksimumu vermiştir. $300-500^{\circ}\text{C}$ 'de düşük seviyeli bir pik gözlemlenirken bir miktar NiO'in serbest halde yapıda bulunduğunu göstermektedir. Yüksek sıcaklık indirgenme maksimumu NiAl₂O₄ oluşumuna işaretler, XRD sonuçları ve literatür ile uyumludur [75]. Benzer şekilde birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerde 600°C 'de kalsine edilen 830°C 'de, 800°C 'de kalsine edilen 870°C 'de tepe maksimumu vermiştir. 300°C 'den başlayıp 600°C 'lere kadar süren ancak tepe maksimumu belli olmayan pikler emdirme ile hazırlanan katalizörlerden daha yüksek seviyededir ve daha fazla serbest NiO'in bulunduğunu gösterir. Ancak XRD sonuçlarında bu oluşuma dair net bir kanıt yoktur. Yüksek sıcaklıktaki indirgenme maksimumları açıkça NiAl₂O₄ oluşumunu ortaya koymaktadır ve emdirme yöntemiyle elde edilen maksimumlardan daha yüksektir. Bu sonuçlar XRD sonuçları ile uyumludur ve birlikte çöktürme ile hazırlanan katalizörlerin NiAl₂O₄ oluşumunu daha çok desteklediğini gösterir.



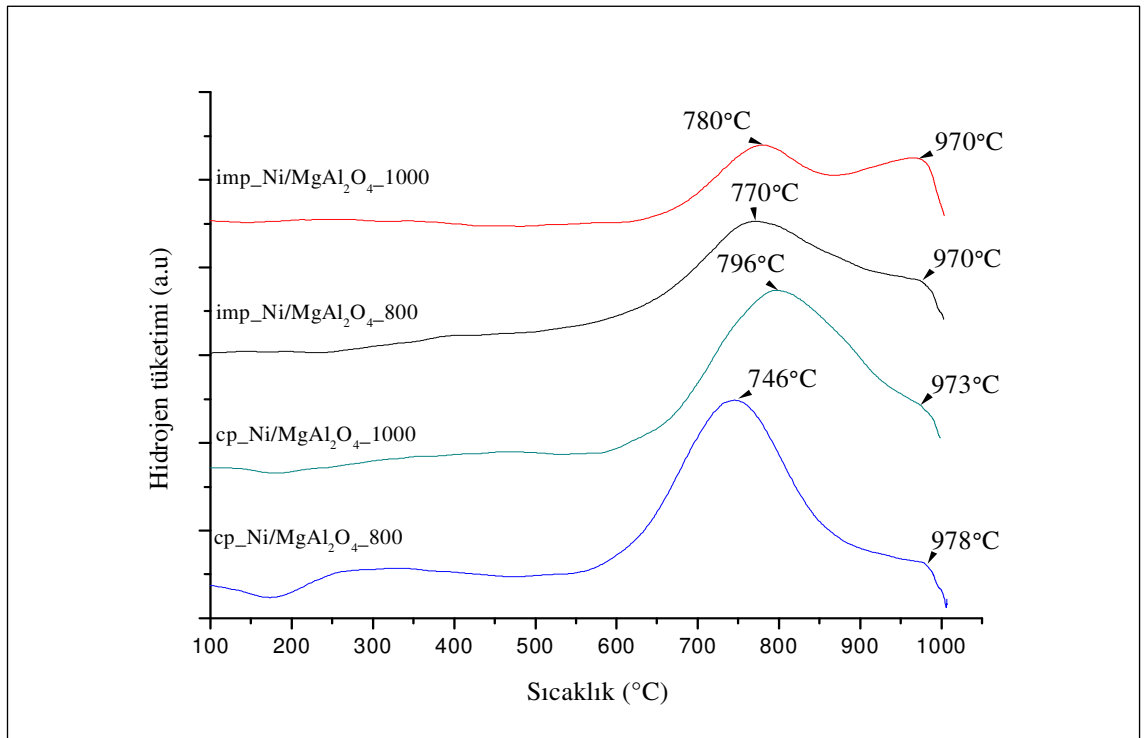
Şekil 4.12: Emdirme ve birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış Ni/Al₂O₃ katalizörlere ait TPR sonuçları

Ni/MgO/Al₂O₃ katalizöre ait TPR sonuçları incelendiğinde, emdirme yöntemiyle hazırlanıp 600°C'de kalsine edilen katalizörün maksimumu verdiği pik alanı diğer katalizörlere göre oldukça küçüktür. Bu da nikel yüklemesinin beklenenin altında gerçekleştiğini göstermektedir. 833°C'de tepe maksimumu vermiştir. Bu sonuç NiAl₂O₄ veya NiMgO₂ oluşumuna işaretir. 800°C'de kalsine edilen katalizör 250-1000°C arasında indirgenirken tepe maksimumu 837°C'de olmuştur. 250-600°C arasında belirli olmayan düşük seviyeli pik, az miktarda serbest NiO'in var olduğunu ortaya koyar. TPR pik alanı birlikte çöktürme ile hazırlananlarla karşılaştırıldığında, Ni yüklemesinin teorik değere yakın olduğunu ve katalitik sonuçların karşılaştırılabilir olduğunu ortaya koyar.

837°C'deki maksimum NiAl₂O₄ veya NiMgO₂ varlığına işaret etmektedir. Birlikte çöktürme ile hazırlanan katalizörlerde kalsinasyon sıcaklığı 600 ve 800°C olan katalizörlerin tepe maksimumlarının sırası ile 733 ve 817°C olduğu görülmektedir. 300-600°C arasında düşük seviyeli indirgenme pikleri serbest halde bir miktar NiO'nun bulunduğunu işaret etmektedir. 733°C'deki indirgenme maksimumu γ -Al₂O₃ ve MgO ile etkileşimde bulunan NiO varlığını göstermektedir. 817°C'deki indirgenme piki



Şekil 4.13: Emdirme ve çöktürme yöntemiyle hazırlanmış Ni/MgO/Al₂O₃ katalizörlere ait TPR sonuçları



Şekil 4.14: Emdirme ve birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak hazırlanmış Ni/MgAl₂O₄ katalizörlere ait TPR sonuçları

maksimumu ise NiAl_2O_4 ve NiMgO_2 oluşumunu göstermektedir. %5 ağırlıkça MgO ilavesi ile birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerde indirgenme sıcaklığının MgO ilavesiz katalizörlere göre bir miktar düştüğü görülmektedir. Bu da aslında NiO'in daha çok MgO ile etkileşimde bulunduğunu ve NiAl_2O_4 oluşumunun azaldığını ortaya koymaktadır.

Şekil 4.14'de verilen Ni/MgAl₂O₄ katalizörlere ait TPR sonuçları incelendiğinde katalizörlerin iki farklı tepe maksimumu verdiği görülmektedir. Birincil tepe maksimumları 750-800°C arasında değişirken ikincil tepe maksimumları 970-980°C civarlarındadır. Emdirme ile hazırlanıp 800°C'de kalsine edilen katalizörün 250-500°C arasında düşük seviyeli pik verdiği görülmektedir ve bu da bir miktar serbest NiO'in var olduğunu göstermektedir. İlk tepe maksimumu 770°C'de, ikinci tepe maksimumu ise 970°C'ler civarındadır ve ilkinin göre daha düşük alana sahiptir. İlk tepe maksimumunun, NiO'nun MgAl₂O₄ ile etkileşiminden kaynaklandığı, ikincisinin ise MgAl₂O₄ içerisine difüze olmuş NiO'nun indirgenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer bir çalışmada Villa ve arkadaşları [76], NiMgAl₂O₄ katalizörü (Ni:Mg:Al=0,5:0,5:0,1) birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlamışlardır. Bu katalizörü 1000°C'de 10 saat kalsine etmişler, XRD ve TPR sonuçlarını birlikte yorumlayarak 720°C'deki ilk pik maksimumunun MgO ile etkileşimde bulunan NiO'nun, ikinci pik maksimumunun MgAl₂O₄ spinelinin içerisine difüze olmuş NiO'nun indirgenmesi sonucu oluştuğunu ifade etmişlerdir. MgAl₂O₄ içerisine difüze olmuş NiO'nun indirgenmesi için gerekli olan sıcaklığın NiAl₂O₄ içerisine difüze olandan daha yüksek olacağını ileri sürmüşlerdir.

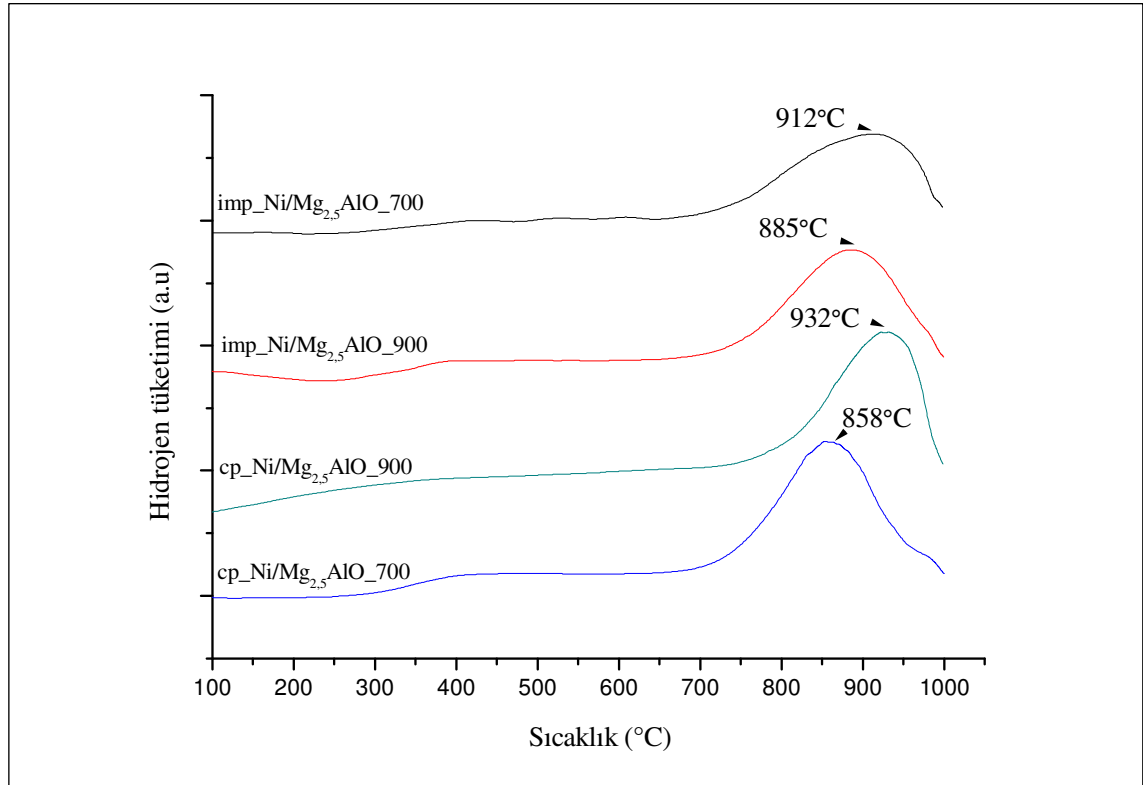
1000°C'de kalsine edilen katalizör ise ilk pik maksimumunu 780°C'de, ikincisini yine 970°C'lerde vermiştir. Ancak bu sefer ikinci pikin alanı büyümüş ve ilki ile neredeyse eşit hale gelmiştir. Yine aynı oluşumların gerçekleştiği söylenebilir ve bu sefer MgAl₂O₄ içerisine difüzlenen NiO miktarının arttığı görülmektedir. XRD sonuçları da bu öngörülerini destekler niteliktedir. Serbest NiO oluşumu görülmemektedir.

Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerde yine iki pik maksimumu görülmektedir. 800°C'de kalsine edilen katalizör için bu pik maksimumları sırası ile 746°C ve 978°C iken 1000°C'de kalsine edilen katalizör için 796°C ve 973°C olduğu

tespit edilmiştir. İlk piklerin alanları ikincilere göre oldukça fazladır. Bu da NiO'in $MgAl_2O_4$ ile etkileşiminin MgO veya $\gamma-Al_2O_3$ ile etkileşiminden daha düşük olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.15'de Ni/ $Mg_{2.5}AlO$ katalizörlere ait TPR sonuçları görülmektedir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerden $700^\circ C$ 'de kalsine edilen katalizör $912^\circ C$ 'de tepe maksimumu verirken, $900^\circ C$ 'de kalsine edilen katalizör $885^\circ C$ 'de tepe maksimumu vermiştir. Bu sonuçlar NiO'nun "periclase" yapısı ile etkileşimde olduğunu göstermektedir. İki katalizörde de $300-700^\circ C$ arasında bir miktar indirgenme gerçekleştiği görülmektedir. Bu da az miktarda serbest NiO varlığına işaretir.

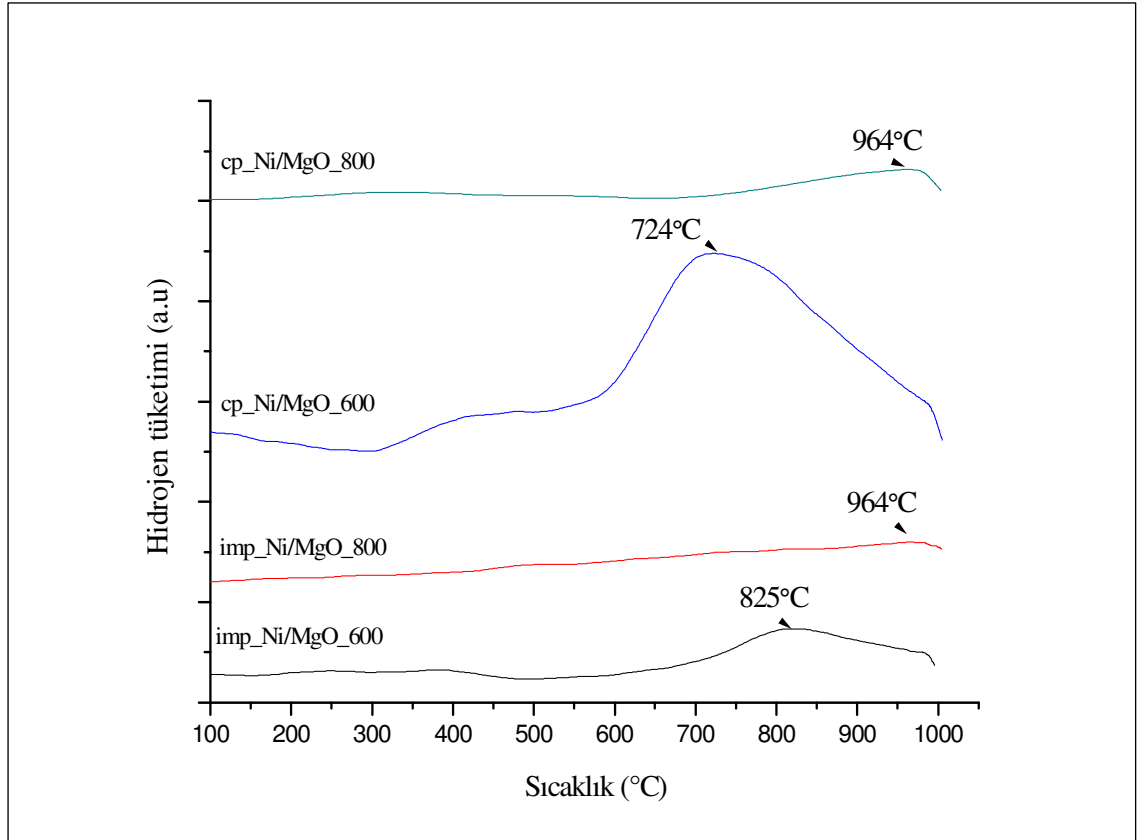
Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörler incelendiğinde $700^\circ C$ 'de kalsine edilen katalizör $858^\circ C$ 'de tepe maksimumu verirken, $900^\circ C$ 'de kalsine edilen katalizör $932^\circ C$ 'de tepe maksimumu vermiştir. Bu sonuçlar açıkça NiO'nun "periclase" yapısı ile etkileşiminin arttığını göstermektedir.



Şekil 4.15: Emdirme ve birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak hazırlanmış Ni/ $Mg_{2.5}AlO$ katalizörlere ait TPR sonuçları

Emdirme metodu ile hazırlanan Ni/MgO katalizörler incelendiğinde 600°C'de kalsine edilen katalizörün 150-500°C arasında düşük seviyeli pik verdiği ve 825°C'de maksimum pik verdiği görülmektedir. İlk pik MgO üzerinde az miktarda bulunan etkileşimsiz NiO partiküllerinin varlığını gösterirken, ikinci pik MgO ile etkileşimde bulunan NiO'nun varlığını göstermektedir. Kalsinasyon sıcaklığının 800°C'ye çıkmasıyla pik maksimumunun olmadığı açıkça görülmektedir. Hidrojen tüketimi sıcaklık arttıkça artarken ilk azalma 964°C civarlarında yaşandığından pik maksimumunun bu sıcaklıkta olduğu söylenebilir. Bu sonuç açıkça NiMgO₂ katı çözelti oluşumunu göstermektedir, XRD sonuçları ve literatür ile uyumludur [77].

Birlikte çöktürme ile hazırlanan 600°C'de kalsine edilen katalizörde 300-600°C arasında tespit edilen düşük seviyeli pik serbest halde bulunan NiO'nun indirgenmediğini göstermektedir. 724°C'deki pik maksimumunu ise NiO'nun MgO ile kısmen etkileşimde olduğunu göstermektedir. 800°C'de kalsine edilen katalizör ise 200-600°C arasında çok

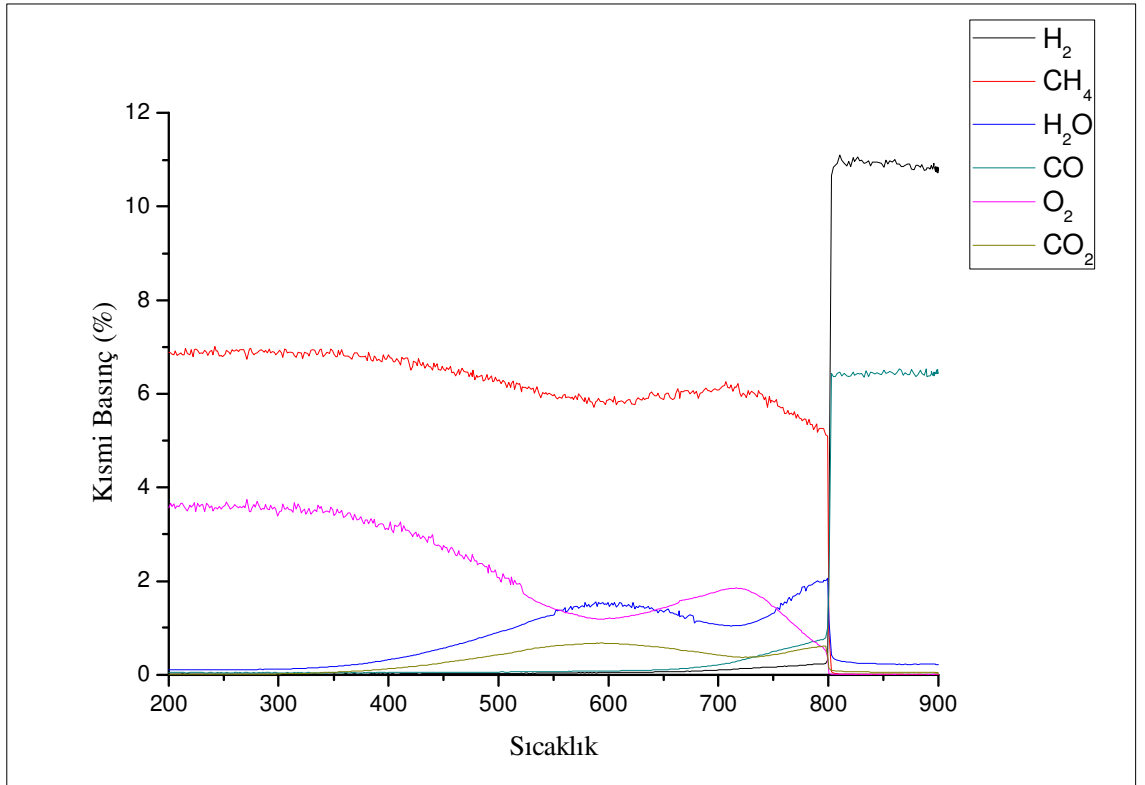


Şekil 4.16: Emdirme ve birlikte çöktürme yöntemleri kullanılarak hazırlanmış Ni/MgO katalizörlere ait TPR sonuçları

düşük seviyede pik oluşumu gösterirken yüzeyde az miktarda NiO bulunabileceğini ve 964°C'deki pik maksimumunu ise yüksek oranda NiMgO₂ katı çözelti oluşumunun gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. XRD sonuçları ile uyumludur.

4.3. SICAKLIK PROGRAMLAMALI YÜZEY REAKSİYONU (TPSR) SONUÇLARI

TPSR sonuçları, hazırlanan bütün katalizörlerde imp_Ni/Al₂O₃_800 katalizörün gösterdiği sonuçlara benzemektedir. Sadece kısmi oksidasyona başlama sıcaklıkları ve bazı katalizörlerde metan ve oksijen dönüşümlerinin sıcaklıkla değişimi farklılık göstermektedir. Bu nedenle imp_Ni/Al₂O₃_800 ve imp_Ni/MgO_800 katalizöre ait TPSR sonuçları verilip açıklanmıştır. Ayrıca reaksiyona başlama sıcaklıkları Tablo 4.3'de verilmiştir.

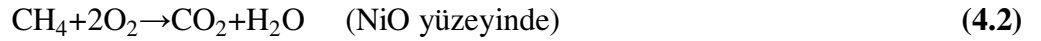


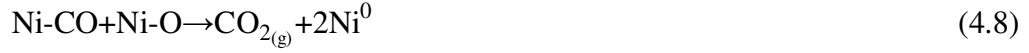
Şekil 4.17: imp_Ni/Al₂O₃_800 katalizöre ait TPSR sonucu

Şekil 4.17'da imp_Ni/Al₂O₃_800 katalizöre ait TPSR sonucu verilmiştir. Reaksiyon esnasında kullanılan argonun herhangi bir etkisi olmadığından kısmi basıncı şekilde

gösterilmemiştir. Bütün komponentler argona göre kalibre edilmişlerdir ancak düşük değerlerde besleme yapıldığından oranlarda bir miktar sapma meydana gelmiştir. Bu testte amaç kantitatif analiz olmayıp reaksiyon mekanizmasının ve ürün dağılımının aydınlatılması olduğundan sapmalar göz ardı edilebilir niteliktedir.

Denemeye başlamadan önce katalizör indirgendiğinden, yüzeydeki nikel metalik haldedir. Ama düşük sıcaklıklarda nikelin oksidasyon hızı indirgenme hızından yüksek olacağı için 100-300°C arasında O₂ ile reaksiyona girerek tekrar Ni⁺² değerliliğe yükseltgenmiştir. 300°C'den itibaren 600°C'ye kadar CH₄ ve O₂ dönüşümü giderek artarken reaksiyon ürünleri sadece CO₂ ve H₂O olmuştur. Bu davranış NiO üzerinde metanın tam yanma reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. 600°C'den itibaren CH₄, O₂ dönüşümü ve CO₂ ile H₂O oluşumu giderek azalmaya başlamıştır. Ancak bu sıcaklıktan itibaren CO oluşumu ve çok az miktar H₂ oluşumu gerçekleşmeye başlamıştır. Bu oluşum Ni⁺², Ni⁰'a indirgenmeden gerçekleşmeyeceğinden bu sıcaklıktan itibaren NiO'nun CH₄ ile indirgenmeye başladığı söylenebilir. CH₄ ve O₂ dönüşümü 714°C'ye kadar azalırken bu sıcaklıktan itibaren hızla artmaya başlamıştır. 800°C itibariyle ani bir değişimle CH₄ ve O₂ tamamen tükenirken ana ürünler H₂ ve CO olmuştur. Bu oluşum da NiO'in 800°C itibariyle tamamen Ni'ye indirgendiğini göstermektedir. Gerçekleşen reaksiyonlar sırasıyla aşağıdaki şekilde ifade edilebilir [78, 79, 80];



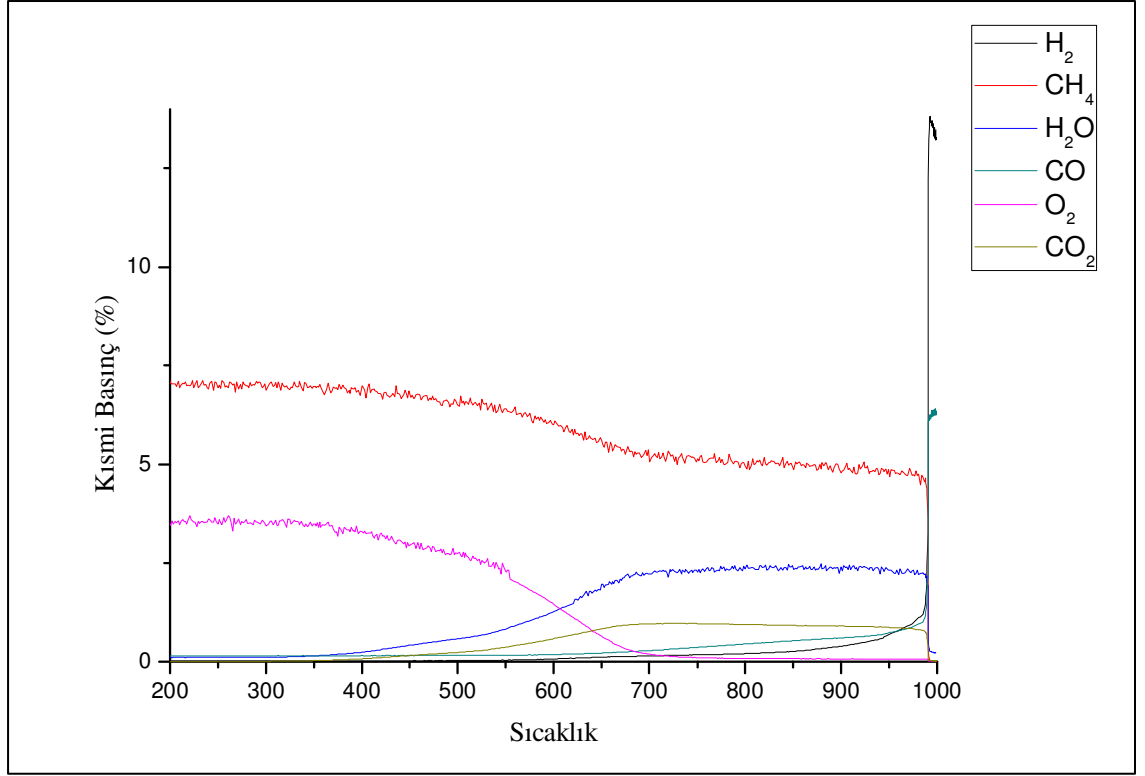


imp_Ni/MgO_800 katalizörde TPSR sonucu biraz farklı olmuştur. Yine total oksidasyon 350°C'den itibaren başlamıştır fakat 600°C'den itibaren dönüşümün azalması yerine sürekli artmış ve 700°C'de O₂ tamamen tükenmiştir. CO ve H₂ oluşumu yine 600°C başlamış ve sıcaklık arttıkça artmıştır. Kısmi oksidasyon reaksiyonu 900°C'de başlamıştır. Reaksiyon mekanizması yukarıdaki gibidir. Benzer davranış gösteren katalizörler cp_Ni/MgAl₂O₄_1000 ve cp_Ni/MgO_800 olmuştur.

Katalizörler üzerinde kısmi oksidasyona başlama sıcaklıkları Tablo 4.1 'de verilmiştir. Görüldüğü gibi reaksiyona başlama sıcaklıkları katalizörün indirgenabilirliği ile bağlantılıdır. İndirgenme sıcaklığının artması ile reaksiyona başlama sıcaklıkları da artış göstermiştir. Tek farklılığı imp_Ni/MgAl₂O₄_1000 katalizör göstermiştir. Bunun da katalizör önceden indirgenmediği için düşük sıcaklıklarda tekrar okside olmasına rağmen başlangıçtaki metal-destek etkileşiminin olmadığı yani NiO'nun yüzeyde daha serbest halde bulunduğundan dolayı gerçekleştiği düşünülmektedir.

Tablo 4.3 : TPSR sonucu gözlemlenen kısmi oksidasyon başlama sıcaklıkları

Katalizör	Tepe Maksimumu (°C)	Kısmi Oksidasyona Başlama Sıcaklığı (°C)
imp_Ni/Al ₂ O ₃ _800	835	800
cp_Ni/Al ₂ O ₃ _800	870	915
imp_Ni/MgO/Al ₂ O ₃ _800	837	890
cp_Ni/MgO/Al ₂ O ₃ _800	817	810
imp_Ni/MgAl ₂ O ₄ _1000	780, 970	620
cp_Ni/MgAl ₂ O ₄ _1000	796, 973	820
imp_Ni/Mg _{2,5} AlO_900	885	935
cp_Ni/Mg _{2,5} AlO_900	932	970
imp_Ni/MgO_800	964	990
cp_Ni/MgO_800	964	990



Şekil 4.18: imp_Ni/MgO_800 katalizöre ait TPSR sonucu

Çünkü $MgAl_2O_4$ oluşumunun varlığı $NiAl_2O_4$ oluşumunu bastırıldığından ve NiO'nun $MgAl_2O_4$ içerisine difüzyonu da yüksek sıcaklıklar gerektirdiğinden, NiO'nun yüzeyde başlangıca göre daha serbest halde bulunacağı düşünülmektedir.

4.4. KATALİTİK AKTİVİTE, SEÇİMLİLİK VE STABİLİTE SONUÇLARI

Katalizörlerin aktivite ve seçimlilik sonuçları tablolar halinde sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar $600^{\circ}C$ 'den itibaren termodinamik dengeye yakın sonuçlar gösterirken $500^{\circ}C$ 'de elde edilen sonuçlar termodinamik dengenin biraz üzerinde olmuştur. Bunun nedeni katalizör yatağı kuvars parçacıklarla seyreltilmesine ve oksidant olarak hava kullanılmasına rağmen katalizör yüzeyindeki sıcaklığın ölçülenden daha yüksek olması olabilir. Hazırlanan katalizörlerin tamamı $800^{\circ}C$ 'de %80-90 dönüşüm gösterirken H_2 seçimliliklerinin %95-99 arasında değiştiği görülmektedir. $800^{\circ}C$ 'de termodinamik olarak elde edilebilecek maksimum dönüşüm %96 civarındayken H_2 seçimliliği %99 civarındadır. Dönüşümler yüksek olmasına rağmen maksimum dönüşüme yakın sonuçların elde edilememesinin nedeni yüksek besleme hızında (157500 l/kg sa) çalışılmasıdır.

Tablo 4.4: imp_Ni/Al₂O₃_800 katalizörüne ait aktivite ve seçimlilik sonuçları

Katalizör	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	CH ₄ Dönüşümü (% X _{CH4})	H ₂ Seçimliliği (% S _{H2})	CO Seçimliliği (% S _{CO})	H ₂ /CO
imp_Ni/Al ₂ O ₃ _800	500	54	82	60	2,75
	600	71,2	91,4	87,6	2,13
	700	84	97	97,6	2
	800	88,7	98,9	99,9	1,99
	900	89,3	99,7	100	1,99
Reaksiyon koşulları: CH ₄ /O ₂ /N ₂ =2:1:4 (105 ml/dk) GHSV (l/kg sa)=157500 Basınç: 1 atm Not: Katalizör indirgendikten sonra 500°C'den başlayarak 900°C'ye her 100°C' de bir ölçüm alınarak çıkmıştır.					

Tablo 4.5: cp_Ni/Al₂O₃_800 katalizörüne ait aktivite ve seçimlilik sonuçları

Katalizör	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	CH ₄ Dönüşümü (% X _{CH4})	H ₂ Seçimliliği (% S _{H2})	CO Seçimliliği (% S _{CO})	H ₂ /CO
cp_Ni/Al ₂ O ₃ _800	500	50,5	73,9	65,9	2,2
	600	64,3	87,5	81,3	2,1
	700	76,9	94,6	93	2
	800	85,1	97,9	98,5	2
	900	87,7	99,2	100	1,99
Reaksiyon koşulları: CH ₄ /O ₂ /N ₂ =2:1:4 (105 ml/dk) GHSV (l/kg sa)=157500 Basınç: 1 atm Not: Katalizör indirgendikten sonra 900°C'den başlayarak 500°C'ye her 100°C' de bir ölçüm alınarak inilmiştir.					

Tablo 4.6: imp_Ni/MgO/Al₂O₃_800 katalizörüne ait aktivite ve seçimlilik sonuçları

Katalizör	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	CH ₄ Dönüşümü (% X _{CH4})	H ₂ Seçimliliği (% S _{H2})	CO Seçimliliği (% S _{CO})	H ₂ /CO
imp_Ni/MgO/Al ₂ O ₃ _800	500	53,7	81,8	59,1	2,76
	600	70,8	91,2	86	2,14
	700	83,9	96,8	97,5	2
	800	88,6	98,8	100	1,98
	900	89,4	99,9	100	1,98
Reaksiyon koşulları: CH ₄ /O ₂ /N ₂ =2:1:4 (105 ml/dk) GHSV (l/kg sa)=157500 Basınç: 1 atm Not: Katalizör indirgendikten sonra 500°C'den başlayarak 900°C'ye her 100°C' de bir ölçüm alınarak çıkmıştır.					

Tablo 4.7: cp_Ni/MgO/Al₂O₃_800 katalizörüne ait aktivite ve seçimlilik sonuçları

Katalizör	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	CH ₄ Dönüşümü (% X _{CH4})	H ₂ Seçimliliği (% S _{H2})	CO Seçimliliği (% S _{CO})	H ₂ /CO
cp_Ni/MgO/Al ₂ O ₃ _800	500	52	81	56,7	2,86
	600	69	91,1	84,2	2,17
	700	82,3	96,8	96,7	2
	800	87,9	98,6	100	1,99
	900	88,8	99,2	100	1,99
Reaksiyon koşulları: CH ₄ /O ₂ /N ₂ =2:1:4 (105 ml/dk) GHSV (l/kg sa)=157500 Basınç: 1 atm Not: Katalizör indirgendikten sonra 500°C'den başlayarak 900°C'ye her 100°C'de bir ölçüm alınarak çıkmıştır.					

Genel olarak sonuçlar incelendiğinde emdirme ile hazırlanan katalizörlerin birlikte çöktürme ile hazırlananlardan kısmen daha yüksek dönüşüm ve seçimlilik verdiği görülmektedir.

Tablo 4.8: imp_Ni/MgAl₂O₄_1000 katalizörüne ait aktivite ve seçimlilik sonuçları

Katalizör	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	CH ₄ Dönüşümü (% X _{CH4})	H ₂ Seçimliliği (% S _{H2})	CO Seçimliliği (% S _{CO})	H ₂ /CO
imp_Ni/MgAl ₂ O ₄ _1000	500	53,9	80,7	61,5	2,73
	600	71,4	91,5	86,5	2,14
	700	84,2	97	97,4	1,99
	800	89	99,1	100	1,98
	900	89,7	99,7	100	1,98
Reaksiyon koşulları: CH ₄ /O ₂ /N ₂ =2:1:4 (105 ml/dk) GHSV (l/kg sa)=157500 Basınç: 1 atm Not: Katalizör indirgendikten sonra 500°C'den başlayarak 900°C'ye her 100°C'de bir ölçüm alınarak çıkmıştır.					

Tablo 4.9: cp_Ni/MgAl₂O₄_1000 katalizörüne ait aktivite ve seçimlilik sonuçları

Katalizör	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	CH ₄ Dönüşümü (% X _{CH4})	H ₂ Seçimliliği (% S _{H2})	CO Seçimliliği (% S _{CO})	H ₂ /CO
cp_Ni/MgAl ₂ O ₄ _1000	500	52,3	80,7	58,4	2,74
	600	66,9	89,4	82,5	2,18
	700	79,2	95	94,6	2,02
	800	86,8	97,8	100	1,99
	900	89	99,8	100	1,98
Reaksiyon koşulları: CH ₄ /O ₂ /N ₂ =2:1:4 (105 ml/dk) GHSV (l/kg sa)=157500 Basınç: 1 atm Not: Katalizör indirgendikten sonra 500°C'den başlayarak 900°C'ye her 100°C'de bir ölçüm alınarak çıkmıştır.					

Tablo 4.10: imp_Ni/Mg_{2.5}AlO₉₀₀ katalizörüne ait aktivite ve seçimlilik sonuçları

Katalizör	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	CH ₄ Dönüşümü (% X _{CH4})	H ₂ Seçimliliği (% S _{H2})	CO Seçimliliği (% S _{CO})	H ₂ /CO
imp_Ni/Mg _{2.5} AlO ₉₀₀	500	55,6	84,2	63,9	2,60
	600	70,4	92	85,9	2,14
	700	82,1	96,7	96,7	2
	800	87,6	99	100	1,98
	900	88,7	99,9	100	1,98
Reaksiyon koşulları: CH ₄ /O ₂ /N ₂ =2:1:4 (105 ml/dk) GHSV (l/kg sa)=157500 Basınç: 1 atm Not: Katalizör indirgendikten sonra 500°C'den başlayarak 900°C'ye her 100°C' de bir ölçüm alınarak çıkmıştır.					

Tablo 4.11: cp_Ni/Mg_{2.5}AlO₉₀₀ katalizörüne ait aktivite ve seçimlilik sonuçları

Katalizör	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	CH ₄ Dönüşümü (% X _{CH4})	H ₂ Seçimliliği (% S _{H2})	CO Seçimliliği (% S _{CO})	H ₂ /CO
cp_Ni/Mg _{2.5} AlO ₉₀₀	500	52,3	81,4	56,9	2,86
	600	69	91,2	84,4	2,17
	700	82,4	96,9	96,9	2
	800	87,5	99	100	1,98
	900	88,1	99,5	100	1,98
Reaksiyon koşulları: CH ₄ /O ₂ /N ₂ =2:1:4 (105 ml/dk) GHSV (l/kg sa)=157500 Basınç: 1 atm Not: Katalizör indirgendikten sonra 500°C'den başlayarak 900°C'ye her 100°C' de bir ölçüm alınarak çıkmıştır.					

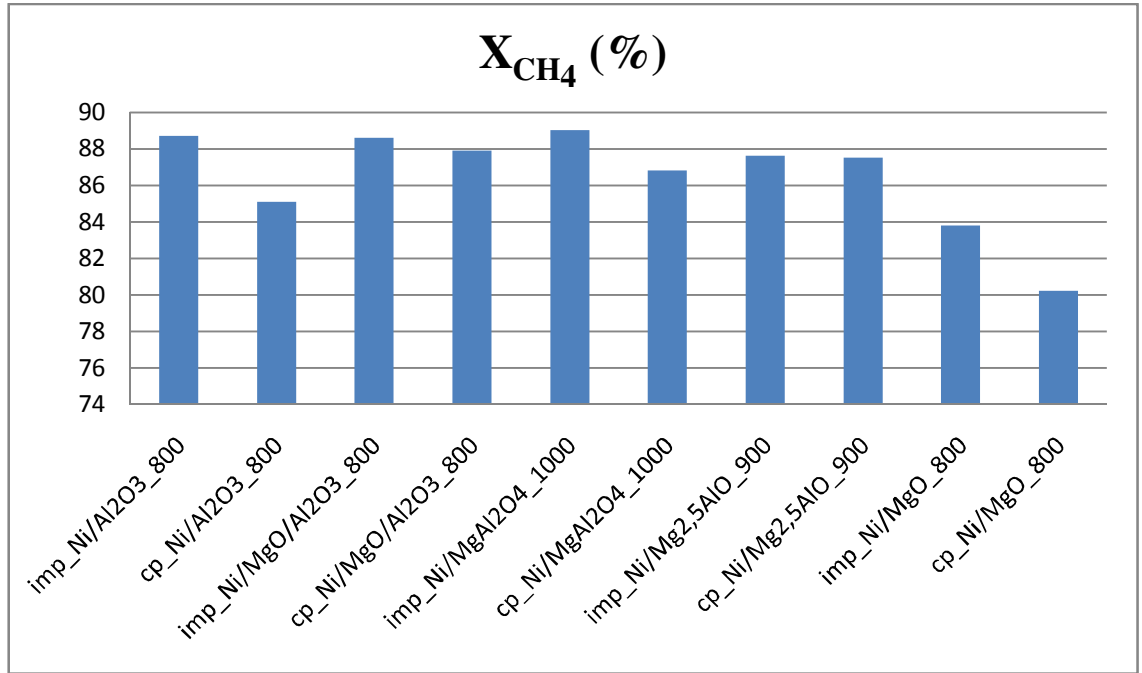
Tablo 4.12: imp_Ni/MgO₈₀₀ katalizörüne ait aktivite ve seçimlilik sonuçları

Katalizör	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	CH ₄ Dönüşümü (% X _{CH4})	H ₂ Seçimliliği (% S _{H2})	CO Seçimliliği (% S _{CO})	H ₂ /CO
imp_Ni/MgO ₈₀₀	500	0,8	8,3	0	-
	600	49,2	74,6	58,4	2,51
	700	71,1	91,4	88,1	2,1
	800	83,8	96,8	98,3	2
	900	88,3	99,4	100	1,99
Reaksiyon koşulları: CH ₄ /O ₂ /N ₂ =2:1:4 (105 ml/dk) GHSV (l/kg sa)=157500 Basınç: 1atm Not: Katalizör indirgendikten sonra 900°C'den başlayarak 500°C'ye her 100°C' de bir ölçüm alınarak inilmiştir.					

Tablo 4.13: cp_Ni/MgO₈₀₀ katalizörüne ait aktivite ve seçimlilik sonuçları

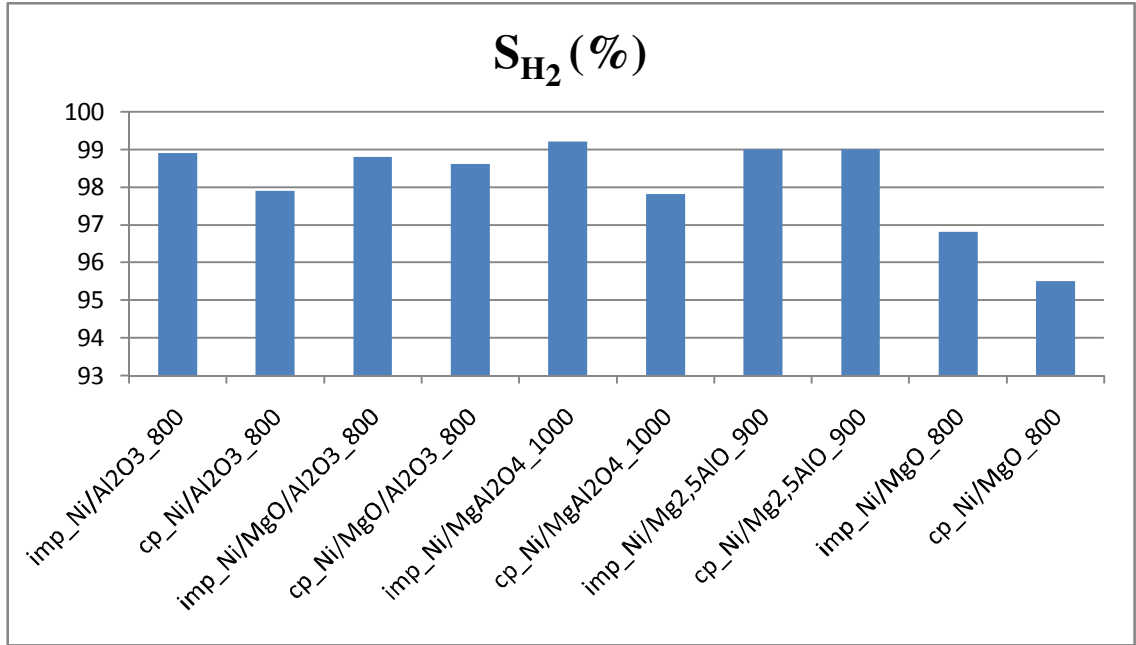
Katalizör	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	CH ₄ Dönüşümü (% X _{CH₄})	H ₂ Seçimliliği (% S _{H₂})	CO Seçimliliği (% S _{CO})	H ₂ /CO
cp_Ni/MgO_800	500	0	0	0	0
	600	2,2	0,4	0	0
	700	53,6	75,1	74,3	2,04
	800	80,2	95,5	96,2	1,98
	900	86,9	98,3	100	1,98

Reaksiyon koşulları: CH₄/O₂/N₂=2:1:4 (105 ml/dk) GHSV (l/kg sa)=157500 Basınç: 1 atm
Not: Katalizör indirgendikten sonra 900°C'den başlayarak 500°C'ye her 100°C'de bir ölçüm alınarak inilmiştir.

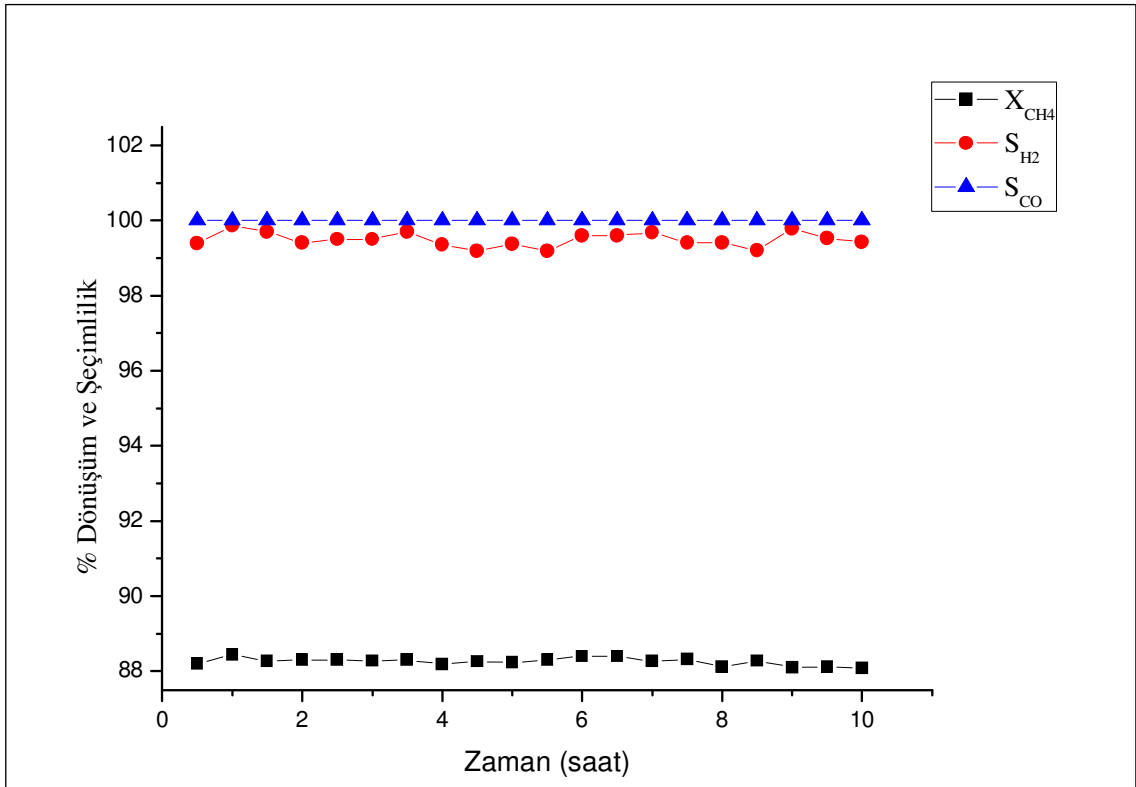


Şekil 4.19: Test edilen katalizörlerin 800°C'de gösterdikleri CH₄ dönüşümleri

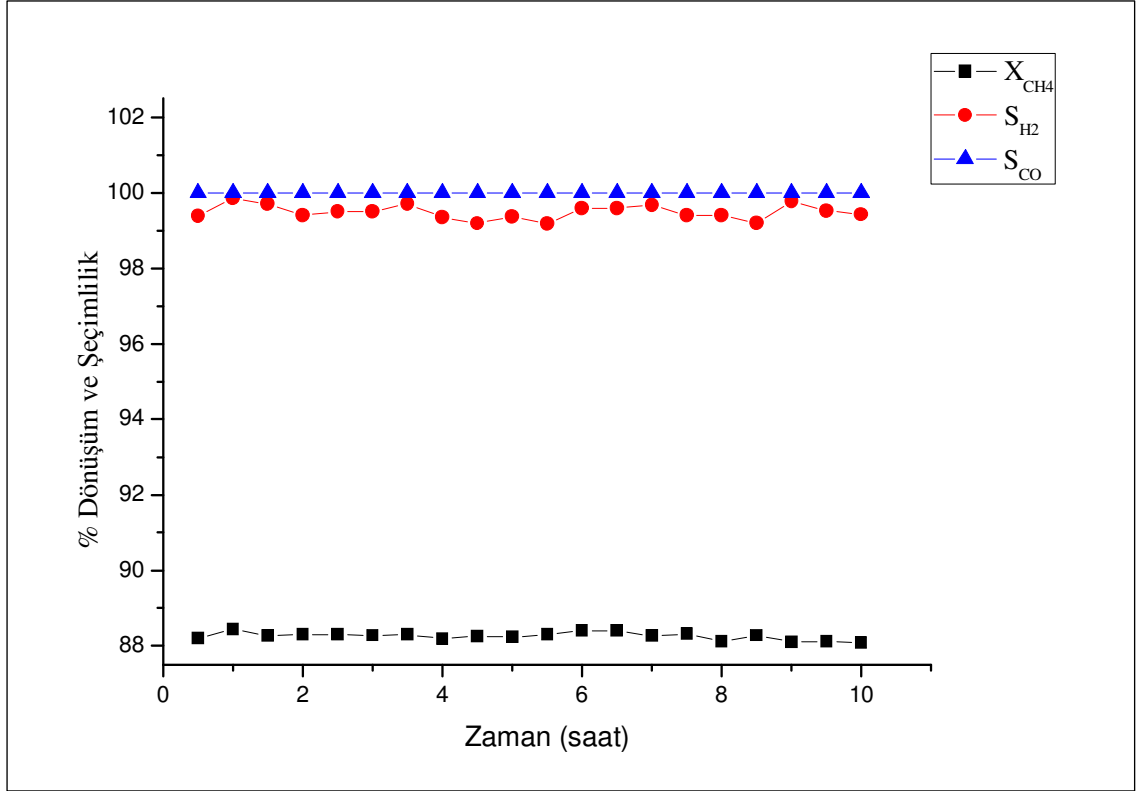
Katalizörler 800°C'de birbirlerine yakın CH₄ dönüşümü gösterirken imp_Ni/MgAl₂O₄_1000 %89 dönüşümle en iyi değeri vermiştir. cp_Ni/MgO_800 ise %80,2 dönüşümle aralarında en kötü performansı göstermiştir. Benzer şekilde 800°C'de en iyi H₂ seçimliliğini %99,2 ile imp_Ni/MgAl₂O₄_1000 gösterirken en düşük seçimliliği %95,5 ile cp_Ni/MgO_800 vermiştir.



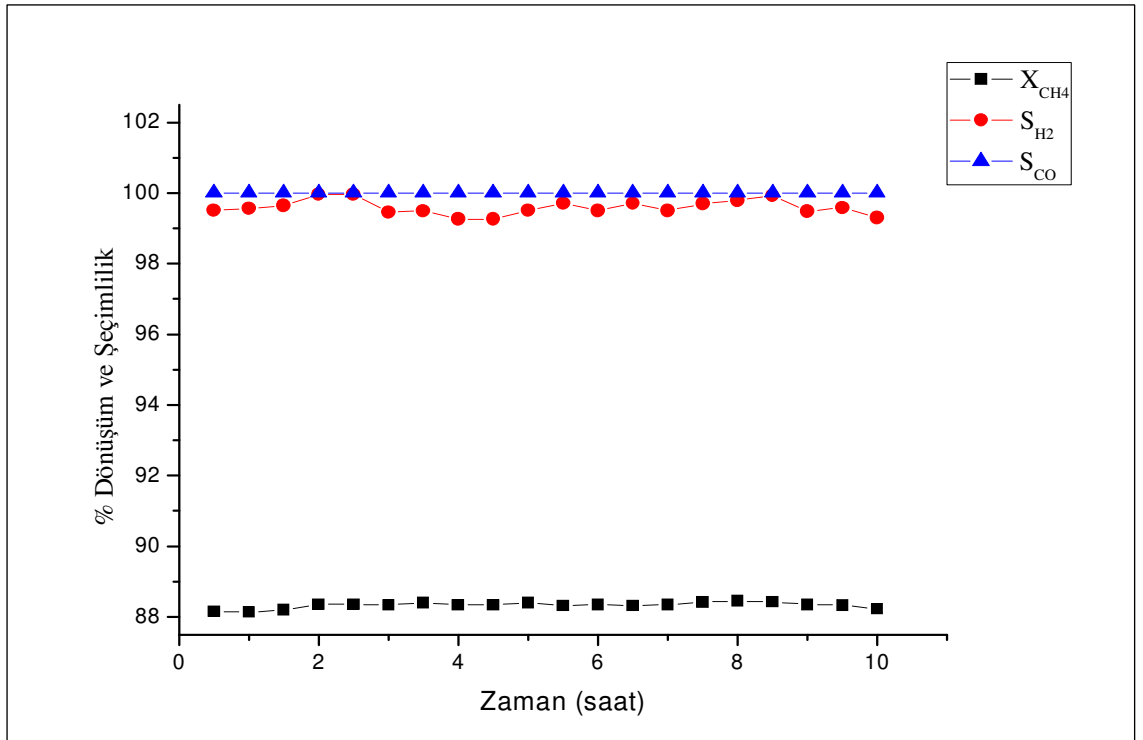
Şekil 4.20: Test edilen katalizörlerin 800°C'de gösterdikleri H₂ Seçimlilikleri



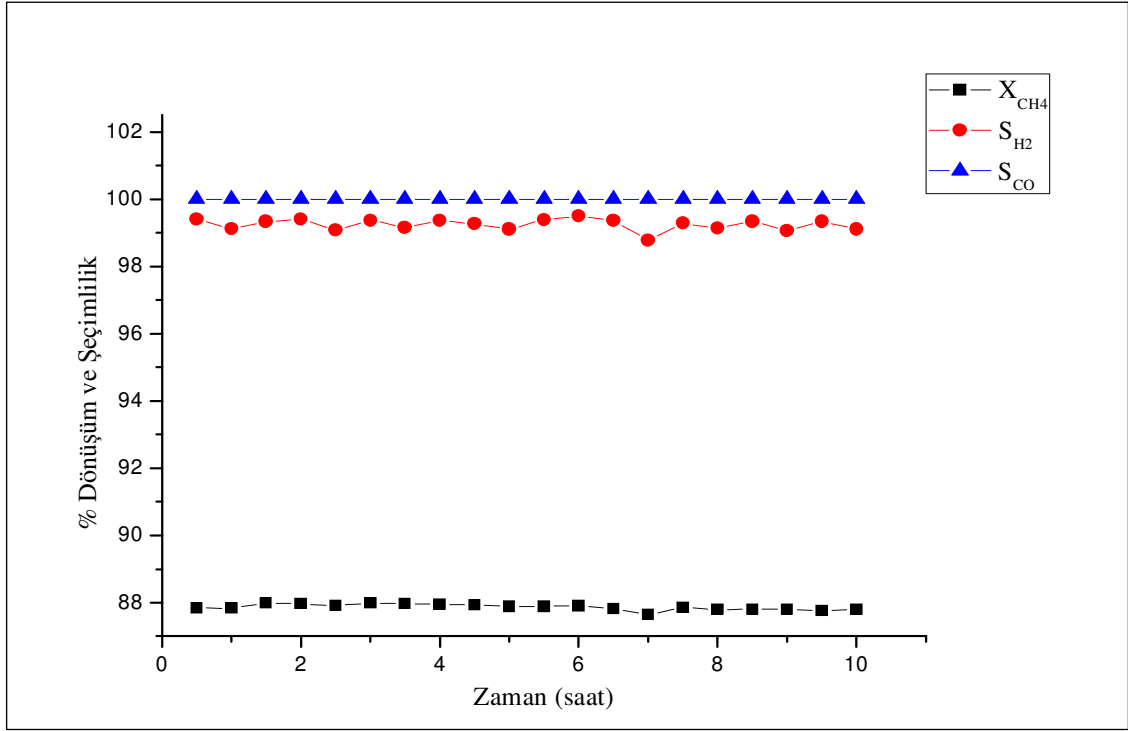
Şekil 4.21: imp_Ni/Al₂O₃_800 katalizöre ait stabilite sonuçları



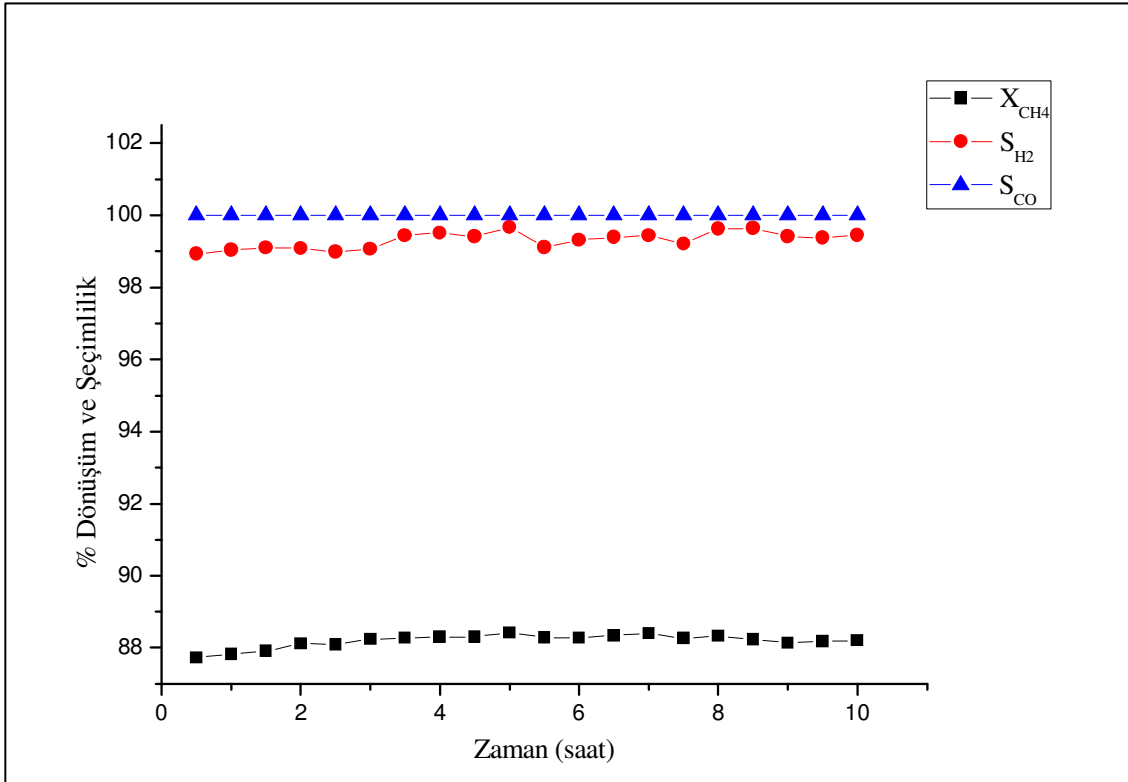
Şekil 4.22: imp_Ni_Mg_{2,5}AlO₉₀₀ katalizöre ait stabilite sonuçları



Şekil 4.23: cp_Ni_Mg_{2,5}AlO₉₀₀ katalizöre ait stabilite sonuçları



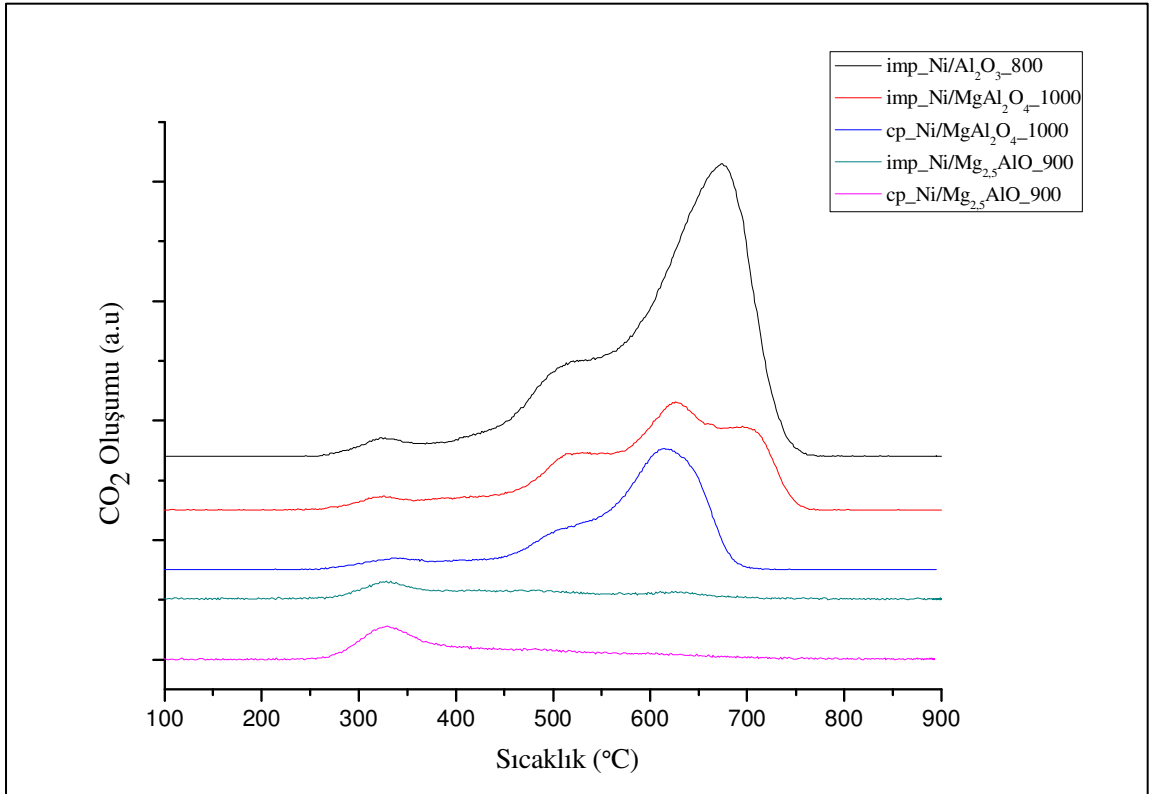
Şekil 4.24: imp_Ni_MgAl₂O₄_1000 katalizöre ait stabilite sonuçları



Şekil 4.25: cp_Ni/MgAl₂O₄_1000 katalizöre ait stabilite sonuçları

Kısıtlı zaman sebebiyle hazırlanan katalizörlerden sadece imp_Ni/Al₂O₃_800, imp_Ni/MgAl₂O₄_1000, cp_Ni/MgAl₂O₄_1000, imp_Ni_Mg_{2,5}AlO_900 ve cp_Ni_Mg_{2,5}AlO_900 stabilite testlerine tabi tutulmuştur. 900°C'de gerçekleştirilen kısmi oksidasyon reaksiyonunda imp_Ni/MgAl₂O₄_1000, cp_Ni/MgAl₂O₄_1000, imp_Ni_Mg_{2,5}AlO_900 ve cp_Ni_Mg_{2,5}AlO_900 deaktivasyona uğramazken aktivite ve seçimliliklerinde düşüş yaşanmamıştır. Dönüşümler yaklaşık %88 olurken, H₂ seçimliliği %99-100 arasında değişmiş ve CO seçimliliği ise yaklaşık %100 olduğu bulunmuştur.

Stabilite testleri sonrasında yapılan TPO ölçümlerinde katalizörlerde biriken karbon miktarı tespit edilmiştir. Tablo 4.14'de verilen sonuçlara göre en az karbon depozisyonuna uğrayan katalizörler yüksek magnezyum içerikli imp_Ni_Mg_{2,5}AlO_900 ve cp_Ni_Mg_{2,5}AlO_900 olmuştur. Magnezyum içeriğinin artması ile karbon depozisyonunun azaldığı açıkça görülmektedir.



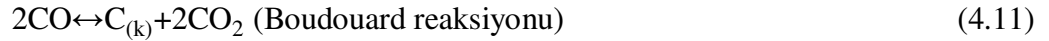
Şekil 4.26: Stabilite testleri sonrası katalizörlere ait TPO sonuçları

Tablo 4.14: Stabilite testleri sonrası katalizörlerde biriken karbon miktarları

Katalizör	Karbon miktarı (g C/g katalizör)
imp_Ni/Al ₂ O ₃ _800	0,316
imp_Ni/MgAl ₂ O ₄ _1000	0,151
cp_Ni/MgAl ₂ O ₄ _1000	0,119
imp_Ni_Mg _{2,5} AlO_900	0,027
cp_Ni_Mg _{2,5} AlO_900	0,034

Şekil 4.26'daki TPO sonuçları incelendiğinde genellikle 3 farklı sıcaklık aralığında tepelerin oluştuğu görülmektedir. İlk tepe oluşumu 250-350°C, ikinci tepe oluşumu 450-550°C ve son tepe oluşumu ise 550-750°C arasında gerçekleşmiştir.

Literatürde karbon depozisyonunun iki farklı reaksiyon sonucu gerçekleşebileceği bildirilmiştir [16, 81]. Bunlar;



olarak verilebilir. İlk reaksiyon endotermik, ikinci reaksiyon ise kısmen ekzotermiktir. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda (>800°C) ikinci reaksiyonun gerçekleşme ihtimali çok düşüktür [81]. Stabilite testleri 900°C'de gerçekleştiğinden katalizör yüzeyinde C depozisyonunun başlıca sebebi metanın kraking reaksiyonu olacaktır. Yapılan araştırmalarda da katalizör yüzeyinde biriken karbonun çoğunlukla metanın dekompozisyonu sonucu oluştuğu düşünülmektedir [82].

Koerts ve diğ. [83], metanın dekompozisyonu sonucu üç farklı karbon türünün oluştuğunu açığa çıkarmışlardır. Bunlar;

- C_α: 100°C'nin altında hidrojene olabilen karbon türü
- C_β: 100°C ile 300°C arasında hidrojene olabilen amorf karbon türü
- C_γ: 400°C'nin üzerinde hidrojene olabilen grafit karbon türü

olarak verilmiştir. Chen ve arkadaşları [84] ise karbonun yanma sıcaklığının kristalinite derecesine bağlı olarak arttığını ifade etmişlerdir. Amorf karbonun (C_{β}) aktif olması ve stabil olmaması sebebiyle 300°C’lerde yakılabildiğini, kristalin karbonun ise ancak 700°C’lerde yakılabildiğini öne sürmüşlerdir.

Bu bilgiler göz önünde bulundurulduğunda, 250-350°C arasında oluşan tepe amorf karbonun (C_{β}) varlığını, 450-550°C arasında oluşan tepe düşük kristaliniteye sahip grafit karbonun (C_{γ}) varlığını, 550-750°C arasında oluşan tepe daha yüksek kristaliniteye sahip grafit karbonun (C_{γ}) varlığını göstermektedir.

Stabilite testine tabi tutulan katalizörlerin hepsinde bir miktar C_{β} oluşumu mevcuttur. imp_Ni/Al₂O₃_800, imp_Ni/MgAl₂O₄_1000, cp_Ni/MgAl₂O₄_1000 katalizörlerde düşük ve daha yüksek kristaliniteye sahip grafit karbon oluşumu gözlemlenirken, daha yüksek kristaliniteye sahip grafit karbon oluşumu diğer oluşumlara göre oldukça yüksektir. imp_Ni_Mg_{2,5}AlO_900 ve cp_Ni_Mg_{2,5}AlO_900 katalizörlerde de bu oluşumlar gözlemlenirken diğer katalizörlere oranla oldukça düşüktür. Ayrıca cp_Ni_Mg_{2,5}AlO_900 katalizörde bu oluşumlar ihmal edilebilecek düzeydedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Düşük maliyette ve etkin hidrojen üretimi; hidrojen enerjisi uygulamalarının yaygınlaşması için en önemli adımı teşkil etmektedir. Bu nedenle hidrojen üretiminin önemli bir kaynağı olan doğalgazın reforming reaksiyonlarının iyileştirilmesi, hem elde edilen hidrojenin yakıt hücrelerinde kullanılabilirliğini ve yaygınlaşmasını mümkün kılacak, hem de önemli endüstriyel kimyasalların üretim maliyetlerinin düşmesine neden olacaktır. Son yıllarda yatırım maliyeti düşük ve gerek büyük (elektrik üretim santralleri vb.) gerekse küçük uygulamalarda (taşıtlar vb.) kullanılabilir esneklikte proseslerin geliştirilmesi gündeme gelmiştir. Bu nedenle kısmi oksidasyon, alternatif hidrojen üretim yöntemleri olarak üzerinde en çok durulan proses haline gelmiştir. Bu prosese ait reaksiyon mekanizması, operasyon şartlarının optimizasyonunun ve deaktivasyona dirençli katalizörlerin hala geliştirilememiş olması bu proseslerin ticarileşip yaygınlaşması önündeki en büyük engeli teşkil etmektedir. İşte bu amaçla deaktivasyona dayanıklı nikel esaslı katalizörlerin empregnasyon ve birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanıp karakterizasyonu yapılmıştır.

Hazırlanan katalizörlerde ağırlıkça nikel miktarı %10 olarak sabit tutulurken, değişik destekler kullanılarak metanın kısmi oksidasyon reaksiyonunda performansları test edilmiştir. Katalizörlerin karakterizasyonunda: fazların ve Ni partikül boyutu ile dispersiyonunun belirlenmesi için XRD, nikel miktarının tayini için AAS, indirgenme davranışlarının incelenmesi için TPR, karbon depozisyon miktarlarının tayini için TPO, reaksiyon davranışının incelenmesi için TPSR analizleri yapılmıştır. Hazırlanan katalizörlerin, metanın kısmi oksidasyon reaksiyonu için 157500 l/kg sa. akış hızı altında ($CH_4/O_2/N_2=2:1:4$) 500-900°C arasında aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca yüksek aktivite gösteren katalizörlere, 157500 l/kg sa. akış hızı altında 900°C'de 10 saat süreyle stabilite testleri uygulanmıştır.

5.1. Ni/Al₂O₃ KATALİZÖRLERİNİN KARAKTERİZASYON VE AKTİVİTE SONUÇLARI

Empregnasyon ve birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin AAS sonuçları incelendiğinde Ni miktarı %10±1 olarak bulunmuştur. XRD sonuçlarına bakıldığında emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerde 43,4°deki NiO fazı (PDF 47-1049) gözlemlenirken, birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerde bu faz gözlemlenmemiştir. Li ve diğ. [75], yapmış oldukları çalışmada birlikte çöktürme ile hazırlanan 600°C'de kalsine edilmiş Ni/Al₂O₃ katalizörün XRD sonucunda benzer şekilde NiO fazı gözlemlenmemişler fakat emdirme yöntemiyle hazırlanan 600°C'de kalsine edilmiş Ni/Al₂O₃ katalizöründe ise NiO fazı gözlemlenmiştir. Bu da birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerde NiAl₂O₄ oluşumunun desteklendiğini göstermektedir.

Emdirme yöntemiyle hazırlanan 800°C'de kalsine edilmiş Ni/Al₂O₃ katalizörün Ni partikül boyutu 10,8 nm iken dispersiyonu %9 olarak bulunmuştur. Birlikte çöktürme ile hazırlanan katalizörde ise Ni partikül boyutu 8,3 nm iken dispersiyonu %11,7 olarak bulunmuştur. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörün partikül boyutu emdirme yöntemine göre daha düşük, dispersiyonu da daha yüksek olmuştur. Literatürde yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar bulunmuştur [75, 77].

TPR sonuçlarına bakıldığında emdirme ve birlikte çöktürme yöntemleri ile hazırlanan 600°C'de kalsine edilmiş katalizörlerin tepe maksimumları sırasıyla 722°C ve 830°C olmuştur. 800°C'de kalsine edilmiş katalizörlerde sırasıyla 835°C ve 870°C olduğu bulunmuştur. Birlikte çöktürme ile hazırlanan katalizör daha yüksek sıcaklıklarda indirgenme pikleri vermektedir. Zhang ve diğ. [85], serbest halde bulunan NiO'in 300°C ile 550°C arasında indirgendiğini, kısmen etkileşimde bulunan iyi dağılmış NiO'in 550°C ile 750°C arasında indirgendiğini, destek yüzeyinde bulunan NiAl₂O₄, kristalin NiAl₂O₄ ve spinel NiAl₂O₄ gibi yapıların sırası ile 750-800°C, 800-870°C arasında ve >870°C'de indirgendiğini tespit etmişlerdir. Bu sebeple kalsinasyon sıcaklığının artışı ile NiAl₂O₄'e gidişin arttığı ve birlikte çöktürme yöntemiyle

hazırlanan katalizörün NiAl_2O_4 oluşumunu 600°C 'de bile desteklediği tespit edilmiştir. Bu sonuçlar XRD sonuçlarıyla uyumludur (Şekil 4.1).

Hazırlanan katalizörlerin TPSR sonuçları incelendiğinde daha önce bulgular kısmında verilmiş olan Denklem 4.1-4.9'daki reaksiyon mekanizması üzerinden yürüdüğü öngörülmüştür [78, 79, 80]. Reaksiyona başlama sıcaklıkları 800°C 'de kalsine edilen katalizörlerde emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizör için 800°C , birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizör için 915°C olmuştur. Reaksiyona başlama sıcaklıkları tamamen indirgenabilirliğe bağlı olduğu için birlikte çöktürme ile hazırlanan katalizörde emdirme yöntemiyle hazırlanana göre daha yüksek olmuştur.

Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'teki katalizörlerin aktivite sonuçları incelendiğinde; düşük sıcaklıklarda $\text{imp_Ni/Al}_2\text{O}_3_{800}$ 'ün, $\text{cp_Ni/Al}_2\text{O}_3_{800}$ 'den daha yüksek aktivite ve H_2 seçimliliği gösterdiği, sıcaklığın artmasıyla bu farkın beklendiği gibi azaldığı görülmüştür. Çünkü sıcaklığın artmasıyla $\text{cp_Ni/Al}_2\text{O}_3_{800}$ katalizörünün yapısında bulunan NiAl_2O_4 'ün yüksek sıcaklıklarda indirgenbilmesinden dolayı daha fazla metalik nikelin oluşması ile reaksiyon performansı artmıştır. Kısmi oksidasyon reaksiyonu yüzey duyarlı (structure sensitive) olduğundan, reaksiyonun gerçekleşmesi için metalik nikel ihtiyacı duyar. Bu nedenle yüzeyde metalik nikel konsantrasyonunun ve dispersiyonunun artmasıyla reaksiyon performansı da artmış olacaktır.

$\text{imp_Ni/Al}_2\text{O}_3_{800}$ katalizörünün TPO sonuçları incelendiğinde, katalizör üzerinde biriken karbon miktarı $0,316$ (g C/g katalizör) olmuştur. Bu sonuç stabilite testlerine tabi tutulan katalizörler içerisinde en yüksek karbon depozisyon miktarı olarak göze çarpmaktadır. Biriken karbonun büyük bir çoğunluğu zor giderilen ve deaktivasyona sebebiyet verebilen C_γ tipi karbondur.

5.2. Ni/MgO/Al₂O₃ KATALİZÖRLERİNİN KARAKTERİZASYON VE AKTİVİTE SONUÇLARI

AAS analizi ile elde edilen sonuçlara göre katalizörlerdeki Ni yükleme oranı 10 ± 1 olduğu bulunmuştur. XRD sonuçları incelendiğinde %5 MgO yüklemesinden dolayı yapıda NiO (PDF 47-1049), NiMgO_2 (PDF 24-0712) , NiAl_2O_4 (PDF 10-0339),

$MgAl_2O_4$ (ICDD 21-1152) ve $\gamma-Al_2O_3$ (PDF 04-0880) fazlarının bulunabileceği öngörülmüştür. Ancak $43,4^\circ$ 'deki NiO fazına rastlanmamıştır ki bu da spinel oluşumunun gerçekleşmiş olabileceğini göstermektedir. Kübik fazların (NiO, MgO, $NiMgO_2$) ve spinel fazların ($MgAl_2O_4$, $NiAl_2O_4$) referans pikleri çakıştığından net ayırmalar yapılamamıştır. Ancak her iki yöntemle de hazırlanan katalizörlerde, $43,1^\circ$ 'deki $NiMgO_2$ 'ye ait pikin mevcut olmayışı ve indirgendikten sonra spinel faza ait piklerin genişlemesi ortamda NiO, $NiAl_2O_4$ ve $MgAl_2O_4$ oluşumunun var olabileceğini göstermektedir. Kalsinasyon sıcaklığının yükseltilmesi ile katalizörlerin kristalit boyutları artmıştır.

imp_Ni/MgO/ Al_2O_3 _800 katalizörünün indirgendikten sonraki Ni partikül boyutu 8,8 nm olarak hesaplanırken, cp_Ni/MgO/ Al_2O_3 _800 katalizörün 7,8 nm olduğu bulunmuştur. Dolayısıyla Ni dispersiyonları sırasıyla %11 ve %12,5 olarak tespit edilmiştir.

TPR sonuçları incelendiğinde, imp_Ni/MgO/ Al_2O_3 _600'ün maksimum pik alanı diğer katalizörlere oranla oldukça küçüktür. Bu durum istenilen oranda Ni yüklemesinin gerçekleşmediğini göstermiştir. Ancak Ni yüklemesi imp_Ni/MgO/ Al_2O_3 _600 ve imp_Ni/MgO/ Al_2O_3 _800 ayrı ayrı gerçekleştirildiğinden, bu durum $800^\circ C$ 'de kalsine edilmiş olan katalizörü etkilememiştir. AAS sonuçları da bu görüşü desteklemektedir. imp_Ni/MgO/ Al_2O_3 _800 TPR maksimum pikini $837^\circ C$ de vermiştir. Wang ve diğ. [86] Ni/MgO katalizörü incelemişler ve $<500^\circ C$ 'den gerçekleşen indirgemelerin serbest NiO'den, $500-750^\circ C$ arasında gerçekleşen indirgemelerin MgO yüzeyinde bulunan NiO'den, $>800^\circ C$ 'den gerçekleşen indirgemelerin de MgO içerisine difüze olmuş NiO'dan kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Bu nedenle; $\gamma-Al_2O_3$ üzerine MgO'nun yüklenip $800^\circ C$ 'de kalsine edilmesiyle yapıda $MgAl_2O_4$ oluşumu gerçekleşmiş olabilirken, ardından yüklenen NiO'nun MgO veya yüksek miktarlarda bulunan $\gamma-Al_2O_3$ ile etkileşime girmesi ile de $NiAl_2O_4$ veya $NiMgO_2$ oluşumunun gerçekleşmiş olabileceği söylenebilir. Ancak XRD sonuçlarında $43,1^\circ$ 'deki $NiMgO_2$ fazına ait pikin gözlemlenmemesi bu fazın bulunmadığını göstermektedir. Dolayısıyla $837^\circ C$ 'deki maksimum piki kristalin $NiAl_2O_4$ oluşumundan kaynaklanmaktadır. cp_Ni/MgO/ Al_2O_3 _600 ve cp_Ni/MgO/ Al_2O_3 _800 için tepe maksimumları sırasıyla $733^\circ C$ ve $817^\circ C$ olmuştur. $600^\circ C$ 'de NiO'nun destek ile kısmen etkileşimde olduğu ve

800°C’de etkileşimin arttığı ve yüzeyde NiAl₂O₄ oluşumunun gerçekleştiği söylenebilir. Bu değerler emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlere göre daha düşük seviyededir. Dolayısıyla destek ile etkileşimin birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerde emdirme ile hazırlananlara göre daha düşük seviyede olduğu söylenebilir.

Katalizörlerin TPSR sonuçları incelendiğinde, yine Denklem 4.1-4.9’daki reaksiyon mekanizmasının geçerli olduğu öngörülmüştür [78, 79, 80]. Reaksiyona başlama sıcaklıkları imp_Ni/MgO/Al₂O₃_800 için 890°C, cp_Ni/MgO/Al₂O₃_800 için 810°C olmuştur. Bu sonuç da birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörün destek etkileşiminin emdirme yöntemi ile hazırlanana göre daha az olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.6 ve Tablo 4.7’de verilmiş olan aktivite ve seçimlilik değerleri incelendiğinde sonuçların her iki yöntemle hazırlanan katalizör için de oldukça yakın olduğu görülmektedir. İki katalizör de yüksek performans göstermiştir.

5.3. Ni/MgAl₂O₄ KATALİZÖRLERİNİN KARAKTERİZASYON VE AKTİVİTE SONUÇLARI

AAS sonuçları Ni yüklemelerinin %10±1 olduğunu göstermektedir. Ni/MgAl₂O₄ katalizörlerin XRD analiz sonuçları incelendiğinde var olabilecek fazlar NiO, NiMgO₂, MgAl₂O₄ veya NiAl₂O₄’tır. Yine çakışmalardan dolayı kesin fazlar hakkında bilgi vermek mümkün olmamıştır. Ancak indirgeme işlemlerinden sonra elde edilen XRD sonuçları incelendiğinde imp_Ni_MgAl₂O₄_1000 katalizörde, 43,1° ve 63,2°’de NiMgO₂ fazına ait olduğu düşünülen piklerin kaybolduğu ve metalik Ni varlığının açığa çıktığı görülmüştür. Bu sonuç 43,1°’deki pikin aslında NiO’ya ait olduğunu göstermiştir. İndirgeme sonrasında spinel faza ait piklerin genişlemesi spinel fazda Ni içeriğini göstermektedir. Dolayısıyla katalizörde bulunan fazların aslında NiO ve Ni_{1-x}Mg_xAl₂O₄ olduğu söylenebilir. Ayrıca bu sonuçlar MgAl₂O₄ desteğin başarıyla sentezlendiğini göstermiştir. cp_Ni/MgAl₂O₄_1000 katalizör incelendiğinde, indirgenme işlemi sonrasında 43,1°’de NiMgO₂ fazına ait olduğu düşünülen pikin şiddetinin bir miktar azaldığı ancak spinel faza ait piklerin şiddetinin bir miktar arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca 55,8°’de, MgAl₂O₄’e ait olabilecek ufak bir pik gözlemlenmiştir. Bu nedenle indirgenme esnasında NiAl₂O₄’ten ayrılan Ni’nin yerine

MgO'nun difüzenmesi ile $MgAl_2O_4$ oluşumunun gerçekleştiği söylenebilir. Bu sonuçlar ise NiO'nun MgO ile etkileşimde olduğunu ve bir miktar $NiAl_2O_4$ varlığını göstermektedir. Dolayısıyla var olabilecek fazlar aslında $NiMgO_2$, $NiAl_2O_4$ ve $MgAl_2O_4$ 'tür. Sonuç olarak emdirme yöntemiyle hazırlanmış katalizörlerde var olabilecek fazların NiO ve $Ni_{1-x}Mg_xAl_2O_4$, birlikte çöktürme ile hazırlanmış olan katalizörlerde var olabilecek fazların ise $NiMgO_2$, $NiAl_2O_4$ ve $MgAl_2O_4$ olduğu düşünülmektedir. Villa ve diğ. [76], birlikte çöktürme yöntemi ile $(Ni+Mg)/Al=1$ ve Ni/Mg olacak şekilde katalizör hazırlayıp 10 saat boyunca $1000^\circ C$ kalsine etmişler ve katalizörlerde $NiMgO_2$ ve $Ni_{1-y}Mg_yAl_2O_4$ fazlarının açığa çıktığını ileri sürmüşlerdir. TPR sonuçlarında iki farklı maksimumun açığa çıktığını, bunların yaklaşık $720^\circ C$ ve $1000^\circ C$ olduğunu ifade etmişlerdir. İlk pikin MgO ile etkileşimde bulunan NiO'dan, ikinci pikin ise $Ni_{1-x}Mg_xAl_2O_4$ oluşumunda kaynaklanabileceğini öne sürmüşlerdir. Ancak hazırlanan katalizörde bu davranışa sadece emdirme yöntemi ile hazırlananda rastlanmıştır. Ayrıca NiO'nun $MgAl_2O_4$ ile kısmen etkileşimde olduğu düşünülmüştür.

İndirgenme sonrasında $imp_Ni_MgAl_2O_4_1000$ katalizörün Ni partikül boyutu ve dispersiyonu sırasıyla 12,2 nm, %7,96 olduğu, $cp_Ni_MgAl_2O_4_1000$ katalizörün ise sırasıyla 13,7 nm, %7,1 olduğu bulunmuştur.

TPR sonuçları incelendiğinde ise, $imp_Ni_MgAl_2O_4_800$ ve $imp_Ni_MgAl_2O_4_1000$ katalizörlerde iki farklı maksimum pikinin var olduğu görülmektedir. Bunlar sırasıyla $770-970^\circ C$ ve $780^\circ C-970^\circ C$ 'dir. Kalsinasyon sıcaklığındaki artış ile ikinci maksimumun alanı artmıştır. Bu nedenle ilk maksimum sıcaklıkları NiO'nun $MgAl_2O_4$ ile etkileşimde bulunması sebebiyle, ikinci maksimum sıcaklıkları ise $Ni_{1-x}Mg_xAl_2O_4$ oluşumu sebebiyle gerçekleşmiştir. $cp_Ni_MgAl_2O_4_800$ ve $cp_Ni_MgAl_2O_4_1000$ 'in TPR sonuçları incelendiğinde ikinci piklerin oldukça az alana sahip oldukları görülmektedir. Maksimumların sırasıyla $746-978^\circ C$ ve $796-973^\circ C$ olduğu tespit edilmiştir. İlk maksimumlar NiO'nun MgO ile etkileşiminden kaynaklanırken ikinci piklerin az miktarda $NiAl_2O_4$ oluşumundan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

TPSR sonuçları incelendiğinde $imp_Ni_MgAl_2O_4_1000$ 'ün sıra dışı bir şekilde reaksiyona $620^\circ C$ 'de başladığı tespit edilmiştir. Bu davranış NiO'nun $MgAl_2O_4$ ile kısmen etkileşimde olduğunu, indirgendikten sonra yükseltgenmesine rağmen $NiAl_2O_4$

veya $MgAl_2O_4$ spineli içerisinde difüze edilmediğini göstermektedir. Çünkü $NiAl_2O_4$ oluşumu düşük sıcaklıklarda bile gerçekleşebilirken, $Ni_{1-x}Mg_xAl_2O_4$ oluşumunun yüksek sıcaklık gerektirdiği XRD ve TPR sonuçları ile görülmüştür. $cp_Ni_MgAl_2O_4_1000$ katalizörün ise $820^\circ C$ 'de başlaması NiO-MgO etkileşiminin doğal bir sonucu olarak indirgenabilirliğinin daha düşük seviyede olmasına bağlıdır. Katalizörlerde Denklem 4.1-4.9'daki reaksiyon mekanizmasının geçerli olduğu öngörülmüştür [77, 79, 80].

Tablo 4.8 ve 4.9'daki aktivite sonuçları incelendiğinde, $imp_Ni_MgAl_2O_4_1000$ 'ün düşük sıcaklıklarda $cp_Ni_MgAl_2O_4_1000$ 'ten daha iyi performans sergilediği, sıcaklık arttıkça aradaki farkın azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum yine indirgenabilirliğin bir sonucudur.

TPO sonuçları incelendiğinde, $imp_Ni_MgAl_2O_4_1000$ katalizörün üzerinde biriken karbon miktarı 0,151 (g C/g katalizör) olurken, $cp_Ni_MgAl_2O_4_1000$ üzerinde biriken karbon miktarı 0,119 (g C/g katalizör) olmuştur. C_γ tipi karbon birikimi $imp_Ni_MgAl_2O_4_1000$ üzerinde, $cp_Ni_MgAl_2O_4_1000$ 'e kıyasla daha yüksek olmuştur. Rostrup-Nielsen'e göre [7], MgO destek üzerinde istem dissosiyasyon hızı Al_2O_3 ve $MgAl_2O_4$ desteğe göre daha hızlıdır. İstem dissosiyasyon hızının artması sonucu "spill-over" etkisi ile nikel üzerinde bulunan OH_y türleri arttığından, CH_x türlerinin yüzeyden giderilmesi desteklenecek ve CH_x 'in C'ye tam dehidrojenasyonu bastırılmış olacaktır. Ek olarak katalizöre alkali eklenmesi ile CH_4 'ün Ni yüzeyine adsorbsiyon entalpisinin arttığı ifade edilmiştir. Bu nedenle CH_4 'ün dissosiyasyon derecesinin azalması ile karbon oluşumunun da azaldığı düşünülmüştür. $imp_Ni_MgAl_2O_4_1000$ katalizörün XRD ve TPR sonuçlarına göre $MgAl_2O_4$ ile etkileşimde bulunduğu tespit edilen Ni üzerinde, Al_2O_3 destekli katalizör üzerinde biriken karbon miktarının neredeyse yarısı kadar karbon birikimi gözlemlenmiştir. Ayrıca $cp_Ni_MgAl_2O_4_1000$ katalizörün XRD ve TPR sonuçlarına göre daha çok MgO ile etkileşimde bulunan Ni üzerinde, $imp_Ni_MgAl_2O_4_1000$ üzerinde biriken karbon miktarından daha az karbon birikimi tespit edilmiştir. Bu sonuçlar literatürde belirtilen durumu desteklemektedir. Ni'nin daha bazik destekle etkileşimde olması karbon oluşumunun azalmasına yol açmıştır.

5.4. Ni/Mg_{2,5}AlO KATALİZÖRLERİNİN KARAKTERİZASYON VE AKTİVİTE SONUÇLARI

AAS sonuçları incelendiğinde Ni içeriğinin %10±1 olduğu bulunmuştur. XRD sonuçları incelendiğinde, imp_Ni/Mg_{2,5}AlO_700 katalizörde sadece karışık oksitlerden oluşan Mg(Ni,Al)O “periclase” yapısına ait pikler görülürken, imp_Ni/Mg_{2,5}AlO_900 katalizörde Mg(Ni,Al)O ve MgAl₂O₄ yapısına ait pikler görülmektedir. Literatürde de benzer sonuçlar gözlemlenmiştir [48]. cp_Ni/Mg_{2,5}AlO_700 katalizörün yapısında da sadece Mg(Ni,Al)O, cp_Ni/Mg_{2,5}AlO_900 katalizörde de Mg(Ni,Al)O ve MgAl₂O₄ yapısına rastlanmıştır. 900°C’de 1 saat indirgenen imp_Ni/Mg_{2,5}AlO_900 katalizöre Ni büyüklüğü ve dispersiyonu sırasıyla 9,4 nm ve %10,3 iken cp_Ni/Mg_{2,5}AlO_900 katalizöre ait Ni büyüklüğünün ve dispersiyonunun 7,8 nm ve %12,5 olduğu bulunmuştur.

TPR sonuçları incelendiğinde emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerden 700°C’de kalsine edilen katalizör 912°C’de tepe maksimumu verirken, 900°C’de kalsine edilen katalizör 885°C’de tepe maksimumu vermiştir. Normalde kalsinasyon sıcaklığının yükselmesi ile indirgeme sıcaklığının artması beklenir ancak burada tam tersi söz konusudur. Bu durum XRD sonuçları ile izah edilebilir. Şekil 4.7’de 700°C’de kalsine edilen katalizöre ait XRD sonuçları incelendiğinde sadece Mg(Ni,Al)O oluşumunu gösteren pikler görülürken, 900°C’de kalsine edilen katalizöre ait piklerde Mg(Ni,Al)O ve MgAl₂O₄ oluşumuna ait pikler görülmektedir. Literatürde, hazırlanan hidrotalsit yapısındaki katalizörlerde düşük kalsinasyon sıcaklıklarında Ni⁺² ve Al⁺³’ün MgO ile homojen katı çözeltili oluşturduğu ve kalsinasyon sıcaklığının 800°C üzerine çıkarılmasıyla “periclase” yapısında gerçekleşen yeniden düzenlenme sonucu oktahedral pozisyonundaki Al⁺³’ün tetrahedral koordinasyona geçip MgAl₂O₄ oluşumunun gerçekleştiği ifade edilmiştir [48]. Bu sonuca dayanarak, Mg(Ni,Al)O (“periclase”) içerisinde gerçekleşen yeniden düzenlenme esnasında, NiO’nun destek ile etkileşiminin kısmen azaldığı düşünülmektedir. cp_Ni/Mg_{2,5}AlO_700 katalizörde elde edilen maksimum tepe noktası 858°C iken cp_Ni/Mg_{2,5}AlO_900 katalizörün maksimum tepe noktasının 932°C olduğu bulunmuştur. Bu nedenle kalsinasyon sıcaklığının artışı ile NiO’nun destek ile etkileşiminin arttığı söylenebilir.

TPSR sonuçları incelendiğinde katalizörlerde Denklem 4.1-4.9'daki reaksiyon mekanizmasının geçerli olduğu öngörülmüştür [78, 79, 80]. Reaksiyona başlama sıcaklıkları imp_Ni/Mg_{2,5}AlO₉₀₀ katalizör için 935°C, cp_Ni/Mg_{2,5}AlO₉₀₀ katalizör için 970°C olmuştur. Bu durum yine reaksiyon başlama sıcaklığının indirgeme sıcaklığı ile değiştiğini ortaya koymaktadır.

Tablo 4.10 ve 4.11'deki katalizörlerin aktivite sonuçları incelendiğinde performanslarının karşılaştırılabilir olduğu görülmektedir.

TPO sonuçları incelendiğinde, 900°C 10 saat stabilite testine tabi tutulan imp_Ni/Mg_{2,5}AlO₉₀₀ katalizörü üzerindeki karbon birikim miktarının 0,027 (g C/g katalizör), cp_Ni/Mg_{2,5}AlO₉₀₀ katalizörü üzerindeki birikim miktarının ise 0,034 (g C/g katalizör) olduğu bulunmuştur. Ancak cp_Ni/Mg_{2,5}AlO₉₀₀ üzerinde bulunan grafit karbonu (C_γ), imp_Ni/Mg_{2,5}AlO₉₀₀ katalizörü üzerinde bulunana oranla çok daha az olmuştur. Yani üzerinde biriken karbonun büyük bir kısmı kolay giderilebilen C_β olmuştur. Bu katalizörler üzerinde, imp_Ni/Al₂O₃_800 üzerinde biriken karbon miktarının neredeyse 1/10'u kadar karbon birikimi gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar, artan Mg oranı ile karbon depozisyonunun azaldığını ve cp_Ni/Mg_{2,5}AlO₉₀₀ katalizörün deaktivasyona yol açan karbon oluşumuna karşı en dirençli katalizör olduğunu göstermektedir.

5.5. Ni/MgO KATALİZÖRLERİNİN KARAKTERİZASYON VE AKTİVİTE SONUÇLARI

AAS ile elde edilen sonuçlarda Ni içeriği %10±1 olarak bulunmuştur. XRD sonuçları incelendiğinde hazırlanan katalizörlerin hepsinde NiO-MgO katı çözelti fazı oluşumuna ait pikler mevcuttur. Etkileşimsiz NiO fazına ait piklere rastlanmamıştır. Literatürde NiO ve MgO'nun farklı molar derişimlerde bile ideal katı çözelti oluşturabileceği bildirilmektedir ve bu oluşuma dair bir çok kaynak mevcuttur [77, 87].

imp_Ni/MgO₈₀₀ ve cp_Ni/MgO'nun 900°C'de 1 saat indirgenmesi sonrasında XRD sonuçlarında metalik Ni'ye ait herhangi bir pike rastlanmamıştır. Bu nedenle Ni partikül

boyutu hesabı ve dispersiyon hesabı yapılamamıştır. Ancak 900°C’de indirgenme sonrasında yapılan reaksiyonlarda katalizörlerin oldukça aktif oldukları göze alındığında, az miktarda indirgemenin **az** olduğu veya Ni partiküllerinin XRD ile tespit edilemeyecek kadar ufak boyutta olduğu söylenebilir. Bir diğer olasılık da yüksek pik şiddetlerinden dolayı cihazın çözünürlüğünün metalik Ni piklerini tespit edememesi olabilir. Literatürde de bu durumun bir çok örneği mevcuttur [86, 87].

TPR sonuçları incelendiğinde imp_Ni/MgO_600 katalizör 825°C’de düşük seviyeli pik maksimumu gösterirken, imp_Ni/MgO_800’de net olarak pik maksimumu gözlemlenmemiştir. Bu sonuçlar imp_Ni/MgO_600’de destek ile etkileşimli NiO fazının bulunduğunu, ancak kalsinasyon sıcaklığının 800°C’ye çıkarılması ile ideal katı çözelti oluşumunun gerçekleştiğini ortaya koyar. cp_Ni/MgO_600 katalizörde ise 720°C’de imp_Ni/MgO_600’e oranla daha yüksek seviyeli pik maksimumu görülmüştür. Ancak cp_Ni/MgO_800’de yine net olarak pik maksimumu görülmemiştir. Benzer şekilde kalsinasyon sıcaklığının 800°C’ye çıkarılması ile ideal katı çözelti oluşumu gerçekleşmiştir. Yalnız, birlikte çöktürme yöntemi ile 600°C’de kalsine edilen katalizörün emdirme yöntemi ile hazırlanandan daha yüksek miktarda katı çözelti oluşturmamış NiO fazı bulunduğu söylenebilir.

TPSR sonuçlarına bakıldığında, imp_Ni/MgO_800 ve cp_Ni/MgO_800 katalizörün reaksiyona başlama sıcaklıklarının yaklaşık 990°C olduğu görülmüştür. Bu da indirgenebilirliklerinin düşük olması neticesiyle normal bir sonuçtur. Katalizörlerde Denklem 4.1-4.9’deki reaksiyon mekanizmasının geçerli olduğu öngörülmüştür [78, 79, 80].

Tablo 4.10 ve 4.11’deki aktivite sonuçları incelendiğinde imp_Ni/MgO_800 katalizörün cp_Ni/MgO_800’den çok daha iyi performans gösterdiği ve sıcaklık azaldıkça aradaki farkın gittikçe arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum cp_Ni/MgO_800’deki katı çözelti oluşumunun daha yüksek olduğunu ve düşük sıcaklıklarda daha az miktarda metalik Ni içeriğine sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca her iki katalizörün de performansı düşük sıcaklıklarda diğer katalizörlere nazaran çok düşük olmuştur. 900°C gibi yüksek sıcaklıklarda ise karşılaştırılabilir performans göstermişlerdir.

5.6. SONUÇLAR

Ağırlıkça %10 Ni ve farklı destekler içeren katalizörler emdirme ve birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanarak metanın kısmi oksidasyon reaksiyonu için test edilmişlerdir. Elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

- Emdirme ve birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak Ni/Al₂O₃, Ni/MgO/Al₂O₃, Ni/MgAl₂O₄, Ni/Mg_{2,5}AlO ve Ni/MgO katalizörleri başarıyla sentezlenmiştir.
- AAS sonuçları incelendiğinde Ni içeriği %10±1 olduğu bulunmuştur.
- XRD sonuçları irdelendiğinde; genellikle birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde emdirme yöntemi ile hazırlananlara göre daha düşük Ni partikül boyutu ve buna bağlı olarak daha yüksek Ni dispersiyonu gözlemlenmiştir. MgAl₂O₄ desteği ile hazırlanan katalizörlerde ise emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörden daha düşük Ni partikül boyutu elde edilmiştir.
- TPR sonuçları incelendiğinde kalsinasyon sıcaklığının artışı ile metal-destek etkileşimi artacağından indirgenme sıcaklıkları da artmıştır. Yüksek Mg içeriğine sahip katalizörlerin TPR profilleri irdelendiğinde birlikte çöktürme ile hazırlanan katalizörlerin emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlere göre indirgenme sıcaklıkları daha yüksek olmuştur. Bunun da NiO-MgO etkileşiminin emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlere göre daha yüksek olmasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür.
- Bütün katalizörlerin TPSR sonuçlarına bakıldığında Denklem 4,1-4,9'da verilen reaksiyon mekanizmasına göre yürüdüğü öngörülmüştür. Reaksiyona başlama sıcaklıkları indirgenabilirliğin azalması ile artış göstermiştir.
- Hazırlanan katalizörlerin tamamı 800°C'de %80-90 dönüşüm gösterirken H₂ seçimliliklerinin %95-99 arasında değiştiği görülmektedir. 800°C'de termodinamik olarak elde edilebilecek maksimum dönüşüm %96 civarındayken H₂ seçimliliği %99 civarındadır. En iyi dönüşümü %89 ile imp_Ni/MgAl₂O₄_1000 vermiştir. Yine en iyi H₂ seçimliliğini %99,2 ile imp_Ni/MgAl₂O₄_1000 vermiştir. Dönüşümler yüksek olmasına rağmen maksimum dönüşüme yakın sonuçların elde edilememesinin nedeni yüksek besleme hızında (157500 l/kg sa) çalışılmasıdır.

- imp_Ni/Al₂O₃_800, imp_Ni/MgAl₂O₄_1000, cp_Ni/MgAl₂O₄_1000, imp_Ni/Mg_{2,5}AlO_900, cp_Ni/Mg_{2,5}AlO_900 katalizörleri için yapılan stabilite testlerinde 900°C'de 10 saat boyunca herhangi bir aktivite veya seçimlilik kaybı gözlemlenmemiştir.
- Stabilite testleri sonrasında gerçekleştirilen TPO testleri sonucunda, artan Mg içeriği ile karbon depozisyonunun azaldığı ve en düşük karbon birikimi miktarına sahip olan katalizörlerin imp_Ni/Mg_{2,5}AlO_900 ile cp_Ni/Mg_{2,5}AlO_900'ün olduğu bulunmuştur. cp_Ni/Mg_{2,5}AlO_900'ün üzerinde biriken C_γ miktarı, imp_Ni/Mg_{2,5}AlO_900 üzerinde birikenden çok daha az olduğundan deaktivasyona daha dirençli olacağı düşünülmektedir.
- Elde edilen bütün sonuçlar değerlendirildiğinde, hazırlanan katalizörler arasında cp_Ni/Mg_{2,5}AlO_900 katalizörün, metanın kısmi oksidasyon reaksiyonu için en uygun katalizör olacağı bulunmuştur.

KAYNAKLAR

1. STAMBUOLI, A.B., TRAVERSA, E., 2002, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 6, 433.
2. http://www.tubitak.gov.tr/btpd/btspd/enerji/21yy_enj_bl3.html
3. ARMOR, J.N., 1999, *Applied Catalysis A: General*, 176, 159.
4. http://www.eie.gov.tr/hidrojen/index_hidrojen.html
5. ZHU, N., 2001, Thesis(PhD), Curtin University of Technology.
6. BHARADWAJ, S.S., SCHMIDT, L.D., 1995, *Fuel Processing Technology*, 42, 109.
7. NIELSEN, R., 2000, *Catalysis Today*, 63, 159-164.
8. MORTON, L., HUNTER, N., GESSER, H., 1990, *Chemistry & Industry*, 16, 457.
9. PUSCAS, I., 1995, *Chemtech*, 43,
10. REYES, S.C., SINFELT, J.H., FEELEY, J.S., 2003, Evolution of Processes for Synthesis Gas Production, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 1588-1597.
11. ASHCROFT, A.T., 1990, *Nature*, 344, 319.
12. JONES, R.H., ASHCROFT, A.T., WALLER, D., 1991, *Catalysis Letters*, 8, 169.
13. VERNON, P.D.F., GREEN, M., CHEETHAM, A., ASHCROFT, A.T., 1992, *Catalysis Today*, 13, 417.
14. VERNON, P.D.F., GREEN, M., CHEETHAM, A., ASHCROFT, A.T., 1990, *Catalysis Letters*, 6, 181.
15. ASHCROFT, A.T., CHEETHAM, A., GREEN, M., VERNON, P.D.F., 1991, *Nature*, 352, 225.
16. YORK, A.P.E., XIOA, T., GREEN, M., 2003, *Topics in Catalysis*, 22, 345-358.
17. UTAKA, T., AL-DREES, S.A., UEDA, J., IWASA, Y., TAKEGUCHI, T., KIKUCHI, R., EGUCHI, K., 2003, Partial oxidation of methane over Ni catalysts

based on hexaaluminate- or perovskite-type oxides, *Applied Catalysis A: General*, 247, 125.

18. YORK, A.P.E., CLARIDGE, J.B, BRUNGS, A.J., TSANG, S.C., GREEN, M.L.H., 1997, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 39.
19. YORK, A.P.E., CLARIDGE, J.B, BRUNGS, A.J., ALVAREZ, C.M., TSANG, S.C., GREEN, M.L.H., 1997, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 110, 711.
20. CLARIDGE, J.B, YORK, A.P.E., ALVAREZ, C.M., BRUNGS, A.J., SLOAN, J., TSANG, S.C., GREEN, M.L.H., 1998, *Journal of Catalysis*, 180, 85.
21. XIAO, T.C., WANG, H.T., YORK, A.P.E., GREEN, M.L.H., 2002, *Catal. Lett.*, 83, 241.
22. SLAGTERN, A., SWAAN, H.M., OLSBYE, U., DAHL, I.M., MIRODATOS, 1998, C., Catalytic partial oxidation of methane over Ni-, Co- and Fe-based catalysts, *Catalysis Today*, 46, 107.
23. TORNIAINEN, P.M., CHU, X., SCHMIDT, L.D., 1994, *Journal of Catalysis*, 146, 1.
24. LIANDER, H., 1929, *Trans. Faraday Soc.*, 25, 462.
25. PADOVANI, C., FRANCHETTI, P., 1933, *Giorn. Chem. Ind. Appl. Catal.*, 15, 429.
26. PRETTRE, M., EICHNER, Ch., PERRIN, M., 1946, *Trans. Faraday Soc.*, 42, 335.
27. 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
28. BASILE, F., BASINI, L., FORNASARI, G., GAZZANO, M., TRIFIRO, F., VACCARI, A., 1998, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 118, 31.
29. YAN, Q.G., WU, T.H., WENG, W.H., TOGHIANI, H., TOGHIANI, R.K., WAN, H.L., PITTMAN, C.U., 2004, *Journal of Catalysis*, 226, 250.
30. ERIKSSON, S., NILSSON, M., BOUTONNET, M., JARAS, S., 2005, *Catalysis Today*, 100, 447-451.
31. NAKAGAWA, K., IKENAGA, N., KOBAYASHI, T., SUZUKI, T., 2001, *Catalysis Today*, 64, 33.
32. CLARIDGE, J.B., YORK, A.P.E., BRUNGS, A.J., ALVAREZ, C.M., SLOAN, J., TSANG, S.C., GREEN, M.L.H., 1998, *Journal of Catalysis*, 180, 85-100.

33. ZHU, Q., ZHANG, B., ZHAO, J., JI, S., YANG, J., WANG, J., WANG, H., 2004, *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 213, 199-205.
34. WANG, H.Y., RUCKENSTEIN, E., 2001, Conversion of methane to synthesis gas over Co/ γ -Al₂O₃, *Catalysis Letters*, 75, 1-2.
35. WANG, H.Y., RUCKENSTEIN, E., 2001, Partial Oxidation of Methane Synthesis Gas over Alkaline Earth Metal Oxide Supported Cobalt Catalysts, *Journal of Catalysis*, 199, 309-317.
36. LIAO, M.S., ZHANG, Q.E., 1998, *Journal of Molecular Catalysis*, 136, 193.
37. BHARADWAJ, S.S., SCHMIDT, L.D., 1994, *J. Catal.*, 146, 11.
38. LERCHER, J.A., BITTER, J.H., HALLY, W., NIESSEN, W., SESHAN, K., 1996, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 101, 463.
39. ZHAO, X., 2000, *Chinese Material Press:Beijing*, 644.
40. AYABE, S., OMOTO, H., UTAKA, T., KIKUCHI, R., SASAKI, K., TERAOKA, Y., EGUCHI, K., 2003, Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts, *Applied Catalysis A:General*, 241, 261-269.
41. TWIGG, M.V., 1997, *Catalyst Handbook*, 2nd ed., Manson Publishing, London.
42. TRIMM, D.L., 1987, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 21, 155.
43. REQUIES, J., CABRERO, M.A., BARRIO, V.L., CAMBRA, J.F., GUEMEZ, M.B., ARIAS, P.L., PAROLA, V.L., PENA, M.A., FIERRO, J.L.G., 2006, *Catalysis Today*, 116, 304-312.
44. ROSTRUP-NIELSEN, R.J, 1984, *Catalysis*, 5, Springer, Berlin.
45. RUCKENSTEIN, E., HU, Y.H., 1999, Methane partial oxidation over NiO/MgO solid solution catalysts, *Applied Catalysis A:General*, 183, 85-92.
46. CHOUDHARY, V.R., UPHADE, B.S., MAMMAN, S., 1997, *Journal of Catalysis*, 172, 281-293.
47. MORIOKA, H., SHIMIZU, Y., MASANORI, S., ITO, K., TANABE, E., SHISHIDO, T., TAKEHIRA, K., 2001 *Applied Catalysis A: General*, 215, 11-19
48. OHI, T., MIYATA, T., LI, D., SHISHIDO, T., KAWABATA, T., SANO, T., TAKEHIRA, K., 2006, *Applied Catalysis A: General*, 308, 194-203.
49. GUO, J., LOU, H., ZHAO, H., CHAI, D., ZHENG, X., 2004, *Applied Catalysis A: General*, 273, 82.

50. CHOUDHARY, V.R., RANE, V.H., RAJPUT, A.M., 1997, *Applied Catalysis A: General*, 162, 236.
51. ZHANG, J., WANG, H., DALAI, A.K., 2007, *Journal of Catalysis*, 249, 304.
52. ZHANG, J., WANG, H., DALAI, A.K., 2008, *Applied Catalysis A: General*, 339, 121.
53. KOH, A.C.W., CHEN, L., LEONG, W.K., JOHNSON, B.F.G., KHIMYAK, T., LIN, J., 2007, *Int. Journal of Hyd. Energy*, 32, 72.
54. JALOWIECKI-DUHAMEL, L., ZARROU, H., D'HUYSSER, A., 2008, *Catalysis Today*, 138, 124-129.
55. YAN, Q.G., WENG, W.Z., WAN, H.L., TOGHIANI, H., TOGHIANI, R.K., PITTMAN, C.U., 2003, *Applied Catalysis A: General*, 239, 43-58.
56. XU, S., ZHAO, R., WANG, X., 2004, *Fuel Processing Technology*, 86, 130.
57. ZHANG, Y., XIONG, G., SHENG, S., YANG, W., 2000, *Catalysis Today*, 63, 518.
58. CHOUDHARY, V.R., RANE, V.H., RAJPUT, A.M., 1997, Beneficial effects of cobalt addition to Ni-catalysts for oxidative conversion of methane to syngas, *Applied Catalysis A: General*, 162, 235-238.
59. MIAO, Q., XIONG, G., SHENG, S., CUI, W., XU, L., GUO, X., 1997, *Applied Catalysis A: General*, 154, 17-27.
60. HAYAKAWA, T., HARIHARA, H., ANDERSEN, A.G., SUZUKI, K., YASUDA, H., TSUNODA, T., HAMAKAWA, S., YORK, A.P.E., YOON, Y.S., SHIMIZU, M., TAKEHIRA, K., 1997, *Applied Catalysis A: General*, 149, 396.
61. LU, Y., LIU, Y., SHEN, S., 1998, Design of Stable Ni Catalysts for Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas, *Journal of Catalysis*, 177, 388.
62. SOKOLOVSKII, V.D., COVILLE, N.J., PARMALIANA, A., ESKENDIROV, I., MAKOA, M., 1998, Methane partial oxidation. Challenge and perspective, *Catalysis Today*, 42, 192.
63. SATO, K., FUJITA, S., SUZUKI, K., MORI, T., 2007, *Catalysis Communications*, 8, 1737.
64. LEROI, P., MADANI, B., HUU, C.P., LEDOUX, M.J., PONCET, S.S., BOSQUET, J.L., 2004, *Catalysis Today*, 91-92, 55.
65. SHAN, W., FLEYS, M., LAPICQUE, F., SWIERCZYNSKI, D., KIENNEMANN, A., SIMON, Y., MARQUAIRE, P.M., 2006, *Applied Catalysis A: General*, 311, 26.

66. MAKOA, M.P., COVILLE, N.J., SOKOLOVSKII, V.D., 1999, Characterisation of Co/Mg/Al₂O₃ high pressure partial oxidation catalysts, *Catalysis Today*, 49, 13.
67. GAO, X.X., HUANG, C.J., ZHANG, N.W., LI, J.H., WENG, W.Z., WAN, H.L., 2008, Partial oxidation of methane to synthesis gas over Co/Ca/Al₂O₃ catalysts, *Catalysis Today*, 131, 211-218.
68. CHOUDHARY, V.R., MONDAL, K.C., CHOUDHARY, T.V., 2006, *Applied Catalysis A:General*, 306, 46
69. CESTEROS, Y., SALAGRE, P., MEDINA, F., SUEIRAS, J.E., 2000, *Chem. Mater.*, 12, 331.
70. SALMONES, J., GALICIA, J.A., WANG, J.A., VALENZUELA, A., RIOS, G.A., 2000, *Journal of Materials Science Letters*, 19, 1033-1037.
71. VERMEIREN, W.J.M., BLOMSMA, E., JACOBS, P.A., 1992, *Catalysis Today*, 13, 427.
72. YORK, A.P.E., 1993, *Thesis (PhD)*, University of Oxford.
73. LU, Y., XUE, J., YU, C., LIU, Y., SHEN, S., 1998, *Applied Catalysis A:General*, 174, 121-128.
74. BARTOLOMEW, J., 1980, *Journal of Catalysis*, 65, 73.
75. 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 A: General*, 301, 19.
76. VILLA, R., CRISTIANI, C., GROPPI, G., LIETTI, L., FORZATTI, P., CORNARO, U., ROSSINI, S., 2003, Ni based mixed oxide materials for CH₄ oxidation under redox conditions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 204-205, 640.
77. TAKEHIRA, K., SHISHIDO, T., WANG, P., KOSAKA, T., TAKAKI, T., 2004, Autothermal reforming of CH₄ over supported Ni catalysts prepared from Mg–Al hydrotalcite-like anionic clay, *Journal of Catalysis*, 221, 48.
78. JI, Y., LI, W., XU, H., CHEN, Y., 2000, A study on the ignition process for the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas by MS-TPSR technique, *Catalysis Letters*, 71, (1-2), 47
79. YAN, Q.G., WENG, W.Z., WAN, H.L., TOGHIANI, H., TOGHIANI, R.K., PITTMAN, C.U., 2003, Activation of methane to syngas over Ni/TiO₂ catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 239, 43-58.

80. ROGATIS, L.D., MONTINI, T., COGNIGNI, A., OLIVI, L., FORNASIERO, P., 2008, Methane partial oxidation on NiCu-based catalysts, *Journal of Catalysis*.
81. WANG, S., LU, G.Q.M., MILLAR, G.J., 1996, Carbon Dioxide of Methane To Produce Synthesis Gas over Metal-Supported Catalysts: State of the Art, *Energy&Fuels*, 10, 896-904.
82. CLARIDGE, J.B., GREEN, M.L.H., TSANG, S.C., YORK, A.P.E., ASHCROFT, A.T, BATTLE, P.D., 1993, *Catal. Lett.*, 22, 299.
83. KOERTS, T., SANTEN, R.A.V., 1991, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1281.
84. CHEN, L., LU, Y., HONG, Q., LIN, J., DAUTZENBERG, F.M., 2005, *Applied Catalysis A: General*, 292, 295-304.
85. ZHANG, Y.H., XIONG, G.X., SHENG, S.S., LIU, S.L., YANG, W.S., 1999, Interaction of NiO with γ -Al₂O₃ supporter of NiO/ γ -Al₂O₃ catalysts, *Acta Phys-Chim Sin*, 15(8), 735-741.
86. WANG, Y.H., LIU, H.M., XU, B.O., 2009, Durable Ni/MgO catalysts for CO₂ reforming of methane: Activity and metal support interaction, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 299, 44-52.
87. RUCKENSTEIN, E., HU, Y.H., 1999, Methane partial oxidation over NiO/MgO soldi solution catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 183, 85-92.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Tekirdağ'da doğdum. İlk öğrenimimi Tekirdağ Cumhuriyet İlkokulu'nda, orta ve lise öğrenimimi Tekirdağ Anadolu Lisesi'nde tamamladıktan sonra 2003 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nü kazandım. 2007 yılında Bölüm 1.'si olarak mezun olduktan sonra aynı sene İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü Proses ve Reaktör A.B.D.'de yüksek lisans eğitimime başladım ve halen öğrenimime devam etmekteyim.

Hasan ÖZDEMİR