

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ
SONUÇ RAPORU

PROJE ADI:

Nikel-Kobalt İçerikli Silika Mikro Kürelerin Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonundaki Aktivitelerinin Belirlenmesi

PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ: Doç. Dr. Levent DEĐİRMENCI

PROJE NOSU: 2018-02.BŞEÜ.03-02

ARAŐTIRMACI:

ÖĐr. Gör. Dr. Gamze GÜNDÜZ MERİÇ

Sonuç Rapor Dönemi Tarihi: 31.01.2020

BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLECİK, 2020

ÖZET

Bu çalışmada, metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile sentez gazı üretimi için aktif, seçici, sürdürülebilir, reaksiyon sonucunda kok oluşumuna duyarlı katalizörlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda bimetalik Ni-Co yüklü silika mikro küreler sol-jel mikroenkapsülasyon ve sol-jel mikroenkapsülasyon-empirme sentez yöntemleriyle hazırlanmışlardır. Proje öncesinde yapılmış olan çalışmalarımızın ışığında farklı Ni yüklü mono metalik silika mikro küre katalizörlerin aktivite ve kararlılık sonuçlarına bakılarak toplamda % 5 Ni-M (M:Co) olacak şekilde belirlenen katalizörler eşit Ni- M, düşük Ni- yüksek M ve yüksek Ni- düşük M olacak şekilde (1Ni-1M, 1Ni-2M, 2Ni-1M ve 4Ni-1M) sentezlenmişlerdir. Hazırlanan katalizörlerin fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla katalizörler ile ICP-OES, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için, çalışılacak uygun reaksiyon sıcaklığı 750°C ve besleme oranı CH₄/CO₂/N₂: 1/1/1 belirlenerek deneyler yapılmıştır. Toplamda kütlece % 5 metal içeren bimetalik mikro küre katalizörler varlığında gerçekleştirilen katalitik aktivite deneylerinde en yüksek (% 87- metan) aktiviteyi ve 0,84 H₂/CO oranını sol-jel mikroenkapsülasyon- empirme yöntemiyle sentezlenen 4Ni-1Co yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörü göstermiştir. Ni-Co yüklü bimetalik silika mikro kürelerin aktivite testlerinden bu reaksiyon için aktif oldukları ve stabilitelelerini 3 saat boyunca korudukları tespit edilmiştir. Katalizörlerin reaksiyon sonrası yapısal ve fiziksel değişimlerinin belirlenebilmesi amacıyla SEM, XRD, TGA ve Raman spektroskopisi analizleri gerçekleştirilmiştir. Ni-Co yüklü mikro kürelerin yapılarında kok oluşumunun belirlenen analiz yöntemleriyle tespit edilememiş olması proje kapsamında elde edilen en önemli sonuçtur. Katalizörler 3 saatin dışında aynı deneysel koşullarda 12 saat süresince uzun ömürlülük aktivite testlerine tabi tutulmuşlardır. Sonuçlar katalizörler için kok oluşumunun olmadığını ve aktivite kaybının ihmal edilebilir (%5) göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Metanın Kuru Reformlanma; Nikel- Kobalt; Mikro Küre Katalizör; Hidrojen Üretimi

ABSTRACT

The present study included synthesis of catalysts with high activity in the production of synthesis gas. It was also aimed to provide high coke resistance during dry reforming of methane reaction. Bimetallic Ni-Co catalysts synthesized in this context was obtained by consecutive sol-gel microencapsulation and sol-gel immobilization techniques. Results obtained before the project revealed the highest catalytic activity of monometallic Ni microspheres with 5% Ni loading. Hence bimetallic catalysts with a total 5% metal loading were synthesized in the form of equal Ni-M, low Ni-high M, and high Ni-low M in which M represented the second (Co) metal. The loading amounts were adjusted as 1Ni-1M, 1Ni-2M, 2Ni-1M ve 4Ni-1M, respectively. The physical and structural properties of the catalysts were determined via ICP-OES, N₂ adsorption-desorption, XRD and SEM analyses.

Dry reforming of methane reaction was conducted at 750°C and with a feed ratio of CH₄/CO₂/N₂: 1/1/1. Catalysts with a total metal content of 5% were used in experiments. Results revealed the highest methane conversion (87%) and H₂/CO ratio (0.84) in the presence of a 4Ni-1M catalyst. These catalysts were shown to be active and coke resistant for dry reforming of methane reaction. The activity of the catalysts could be preserved for 3h and SEM, XRD, TGA and Raman spectroscopy analyses revealed the absence of coke which was the highlight of the project. Long-term stability tests were also performed for 12 h, in the presence of a 4Ni-1M catalyst. Catalysts revealed no coke formation and results indicated an activity loss of 5% which were also the highlights of the project

Key Words: Dry Reforming of Methane; Nickel- Cobalt; Microsphere Catalyst; Hydrogen Production.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	2
ABSTRACT.....	3
İÇİNDEKİLER	4
ÇİZELGELER DİZİNİ	5
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	6
1. GİRİŞ.....	8
2. MATERYAL VE METOTLAR	11
2.2. Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyon Deneyleri.....	13
2.3. Karakterizasyon çalışmaları.....	15
3. BULGULAR.....	17
3.1. Ni-Co içerikli bimetalik silika mikro kürelerin karakterizasyon sonuçları.....	17
3.2. Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonu Aktivite Sonuçları.....	26
4. DEĞERLENDİRME	44
KAYNAKLAR	47
EKLER.....	50

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3. 1. Bimetalik Ni-Co silika mikro küre katalizörlerin fiziksel özellikleri.	17
Çizelge 3. 2. Ni-Co bimetalik silika mikro küre katalizörlerine ait ICP-OES sonuçları.	20
Çizelge 3. 3. Ni-M (M:Co) yüklü bimetalik silika mikro küreler ile farklı reaksiyon şartlarında katalitik aktivite testleri.....	27

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3. 1. (a) Ni,Co/SiO ₂ (b) Ni/SiO ₂ &Co katalizörlerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	19
Şekil 3. 2. (a) Ni,Co/SiO ₂ (b) Ni/SiO ₂ &Co katalizörlerin gözenek boyut dağılımları.....	20
Şekil 3. 3. (a) Ni,Co/SiO ₂ (b) Ni/SiO ₂ &Co katalizörlerinin XRD analiz sonuçları.....	22
Şekil 3. 4. (a) 1Ni-1Co (b) 1Ni-2Co (c) 2Ni-1Co (d) 4Ni-1Co yükleme oranlarında hazırlanan Ni,Co/SiO ₂ katalizörlerin SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme).....	24
Şekil 3. 5.(a) 1Ni-1Co (b) 1Ni-2Co (c) 2Ni-1Co (d) 4Ni-1Co oranlarında hazırlanan Ni/SiO ₂ &Co katalizörlerin SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme).	26
Şekil 3. 6. 750°C’ da indirgenmiş Ni,Co/SiO ₂ bimetalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CH ₄ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO ₂ /CH ₄ /N ₂ =1/1/1).....	29
Şekil 3. 7. 750°C’ da indirgenmiş Ni,Co/SiO ₂ bimetalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CO ₂ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO ₂ /CH ₄ /N ₂ =1/1/1).....	29
Şekil 3. 8. Ni-Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin H ₂ /CO oranları (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g Ni,Co/SiO ₂ katalizör; t: 3 saat, CO ₂ /CH ₄ /N ₂ =1/1/1)	30
Şekil 3. 9. Ni-Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin H ₂ ve CO verimlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g Ni,Co/SiO ₂ katalizör; CO ₂ /CH ₄ /N ₂ =1/1/1).	31
Şekil 3.10. 750°C’ da indirgenmiş Ni/SiO ₂ &Co katalizörler ile elde edilen CH ₄ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO ₂ /CH ₄ /N ₂ =1/1/1)....	32
Şekil 3. 11. 750°C’ da indirgenmiş Ni/SiO ₂ &Co ile elde edilen CO ₂ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO ₂ /CH ₄ /N ₂ =1/1/1).....	33
Şekil 3. 12. Ni-Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin H ₂ /CO oranları (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g Ni/SiO ₂ &Co katalizör; t: 3 saat, CO ₂ /CH ₄ /N ₂ =1/1/1)	34
Şekil 3. 13. Ni-Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin H ₂ ve CO verimlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g Ni/SiO ₂ &Co katalizör; CO ₂ /CH ₄ /N ₂ =1/1/1).	34
Şekil 3. 14. (a) 4Ni-1Co (b) 1Ni-1Co Ni,Co/SiO ₂ katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme).	36
Şekil 3. 15. Ni-Co sol-jel mikroenkapsülasyon (Ni,Co/SiO ₂) ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası XRD grafiği (a) 1-1 Ni-Co (b) 1-2 Ni-Co (c) 2-1 Ni-Co (d) 4-1 Ni-Co.	36
Şekil 3. 16. Ni,Co/SiO ₂ mikro kürelerin reaksiyon sonrası TGA analizi.....	37
Şekil 3. 17. Ni,Co/SiO ₂ mikro kürelerin reaksiyon sonrası Raman spektroskopisi analizi (a) 1-1 Ni-Co (b) 1-2 Ni-Co (c) 2-1 Ni-Co (d) 4-1 Ni-Co.	38
Şekil 3. 18. (a) 4Ni-1Co (b) 1Ni-1Co Ni/SiO ₂ &Co katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme).	39
Şekil 3. 19. Ni-Co sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası XRD grafiği (a) 1-1 Ni-Co (b) 1-2 Ni-Co (c) 2-1 Ni-Co (d) 4-1 Ni-Co.	40
Şekil 3. 20. Ni/SiO ₂ &Co mikro kürelerin reaksiyon sonrası TGA analizi.	41
Şekil 3. 21. Ni-Co sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası raman spektroskopisi analizi (a) 1-1 Ni-Co (b) 1-2 Ni-Co (c) 2-1 Ni-Co (d) 4-1 Ni-Co.	42

Şekil 3. 22. 4Ni-1Co Ni/SiO ₂ &Co bimetalik mikro küre katalizörün uzun ömürlülük aktivite deney sonucu (Reaksiyon koşulları: T: 750°C, 0.1 g katalizör, CH ₄ /CO ₂ /N ₂ : 1/1/1).	43
Şekil 3. 23. 4Ni-1Co yüklü bimetalik mikro küre katalizör için CO ve H ₂ verim değerleri.....	43

1. GİRİŞ

Metanın kuru reformlanma reaksiyonu ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$), reaksiyon sonucu oluşan sentez gazındaki H_2/CO oranının 1'e yakın olması (Zhang, J., vd., 2007; San-Jose-Alonso, D., vd., 2009; Rahemi, N., vd., 2013), CO_2 içeriğinin yüksek olduğu doğal gaz kaynaklarının kullanımına olanak sağlaması (Xu, J., vd., 2009), pahalı ve karmaşık gaz ayırma prosesini önlemesi nedenlerinden tercih edilmektedir. Reaksiyon biyogaz kullanımı için farklı bir yol sunmakta ayrıca biokütlenin anaerobik parçalanmasından oluşan % 40-70 metan ve % 30-60 karbon dioksit içerikli yenilenebilir kaynaklara olanak sağlamaktadır (Aldashukurova, G., vd., 2011). Bahsi geçen nedenlere ek olarak reaksiyon ile sera gazı etkisine sebep olan CO_2 ve CH_4 gazlarının tüketimine katkı sağlanması metanın kuru reformlanma reaksiyonunu son yılların popüler araştırma konularından birisi yapmıştır (Zhu, J., vd., 2011).

Reaksiyon sırasında metanın parçalanması, "Boudouard" reaksiyonu, ters su gazı reaksiyonu gibi ürün dağılımını olumsuz etkileyecek yan reaksiyonlar da oluşabilmektedir (Arbağ, H., vd., 2010; Yaşyerli, S., vd., 2011; Arbağ, H., vd., 2013). Metanın kuru reformlanma reaksiyonu sırasında metanın parçalanması ile oluşan kok, türüne bağlı olarak katalitik aktiviteyi düşürebilmekte ve reaktörün tıkanmasına yol açabilmektedir. Ters su gazı reaksiyonu ise ürün dağılımını etkileyerek H_2 miktarını düşürmektedir (Hou, Z., vd., 2006). Literatürde yapılan çalışmalar metanın kuru reformlanma reaksiyonu için 8, 9 ve 10. grupta özellikle de Rh, Ru, Pt ve Pd metallerinin çok daha aktif olduğunu göstermiştir (Djinovic, P., vd., 2012). Ancak bu metallerin oldukça pahalı ve kullanılabilirliklerinin sınırlı olması endüstriyel ölçekli proseslerde kullanımlarını sınırlandırmaktadır (Djinovic, P., vd., 2012). Diğer taraftan Ni, Co ve Fe gibi metallerin bu reaksiyon için aktivite verdikleri, ucuz ve uygun oldukları görülmüştür (Zumreoglu-Karan, B., vd., 2012). Bu da araştırmacıların metanın kuru reformlanma reaksiyonu için bu metaller üzerine yoğunlaşmalarını sağlamıştır. Ancak Co ve Ni içerikli katalizörlerin ana sorunu reaksiyon ilerledikçe kok oluşumuna bağlı olarak aktivitelerini kaybetmeleridir (He, J., vd., 2006). Kok oluşumu, Eş. 1.1 ve Eş. 1.2' de verilen reaksiyonlar sonucunda meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlar sonucu oluşan karbon katalizörün aktif bölgelerini kaplayarak aktivitesini kaybetmesine sebep olmaktadır (Nalawade, P., vd., 2009).



Karbon oluşumunu önlemek için katalizörün destek malzemesinin özellikleri (Tonelli, D., vd., 2013; Li, F., vd., 2006; Fan, G., vd., 2014) metal bileşimi (Takehira, K., vd., 2004; Bhattacharyya, A., vd., 1998) katalizör hazırlama metodu (Long, H., vd., 2013) vb. birçok değişken araştırmacılar tarafından incelenmektedir. Co ve Ni içeren katalizörlerde reaksiyon koşulları altında metalin oksidasyonundan dolayı katalizör deaktivasyonu olduğu söylenebilmektedir (Benitez-Guerrero, M., vd., 2014; Renuka, N., vd., 2012). Ruckenstein (2015) yaptığı çalışmada yüksek Co (kütlece % 12-20) yüklemelerinde kok oluşumundan kaynaklı deaktivasyon oluştuğunu, düşük Co (kütlece % 2) yüklemelerinde ise deaktivasyonun kobaltın oksidasyonundan kaynaklı olduğu belirtmiştir. Kobalt, nikel gibi metallerin oksidasyonunu engellemek üzere (i) katalizördeki Co, Ni bileşiminin optimizasyonu (Zamorategui, A., vd., 2012), (ii) az miktarlarda Ru, Pt, Pd gibi soy metallerin eklenmesi (Feng, J-T., vd., 2009), (iii) Ni- Co bimetalik katalizörlerin kullanımı gibi iki metal arasında sinerji oluşumunu sağlayan (Guil-Lopez, R., vd., 2011) farklı yaklaşımlar geliştirilmiştir.

Proje kapsamında metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılmak amacıyla mezogözenekli, Ni-Co içeren bimetalik silika mikro küre katalizörler sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemi ile hazırlanarak katalitik aktivite deneyleri yürütülmüştür. Mikroenkapsülasyon yöntemi, özellikleri bilinen bir maddenin mikro küre içine entegre edilmesine bağlı olarak yeni fonksiyonel maddelerin sentezine olanak sağlamaktadır (Ciriminna, R., vd., 2011). Son yıllarda mezogözenekli mikro kürelerin başlıca uygulama alanları arasında katalizör sentezi de olduğu görülmüştür. Katalizör uygulamalarında mikroküreler aktif madde için taşıyıcı görevi görmektedir. Aktif maddenin mikroküre içindeki pozisyonu uygulanan sentez yöntemine göre değişmektedir. Mezogözenekli silika küreler izole bir ortamda yer alan emülsiyon damlacıkları ile meydana gelmektedir. Söz konusu damlacıklar silikayı oluşturan ve ardışık olarak gerçekleşen hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonları için bir mikroreaktör görevi görmektedir. Emülsiyonlar birbiriyle karışmayan su/yağ veya yağ/su fazlarından oluşmaktadır. Mezogözenekli silika mikrokürelerin oluşumunda suda çözünen silika kaynağı su fazında yer alırken aktif faz sudaki ve yağdaki çözünürlüğüne bağlı olarak herhangi bir fazda yer

alabilmektedir (Majewski, A.J., vd., 2013; Pal, R., vd., 2009; Bean, K., vd., 2012; Mohamed, F., vd., 2008).

Önceki çalışmalarımızda belirlenen farklı Ni yüklü mono metalik mikro küre katalizörlerin aktivite ve kararlılık sonuçlarına göre metal yükleme oranında hazırlanan katalizörlerin fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla, ICP-OES, XRD(X-ışını kırınım difraktometresi), N₂ adsorpsiyon analizi (yüzey alanı, gözenekboyutu, gözenek boyut dağılımı, gözenek hacmi), SEM (taramalı elektron mikroskobu), TGA (termogravimetrik analiz) ve Raman spektroskopisi analizleri yapılmıştır. Toplamda % 5 Ni-M (M:Co) olacak şekilde belirlenen katalizörler eşit Ni-M, düşük Ni- yüksek M ve yüksek Ni- düşük M olacak şekilde (1Ni-1M, 1Ni-2M, 2Ni-1M ve 4Ni-1M) sentezlenmişlerdir. Sırasıyla Ni-M sol-jel mikroenkapsülasyon ve Ni sol-jel mikroenkapsülasyon- M emdirme yöntemleri sentez prosedürü olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada Ni-Co bimetalik mikro küre katalizörler için belirlenen optimum reaksiyon sıcaklığı ve besleme molar oranında metanın kuru reformlanma reaksiyonunda deneyler gerçekleştirilmiş ve en iyi aktivite sonucunu ve en düşük karbon oluşumunu veren metal-metal kombinasyonu belirlenerek reaksiyon sonuçları ve karakterizasyon sonuçları ayrıntıları ile sunulmuştur.

2. MATERYAL VE METOTLAR

2.1.Ni- M (M: Co) İçerikli Bimetalik Silika Mikro Kürelerin Sentezi

Çalışma kapsamında metanın kuru reformlanma reaksiyonunda denenmek üzere Ni-M (M: Co) bimetalik katalizörlerin sentezi ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ni-M (M: Co) silika mikro küre katalizörlerde toplam metal oranı ağırlıkça %5'dir. Bu oran sadece Ni içeren mikro küre katalizörler ile projede de uygulanan deneysel koşullarda gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda belirlenmiştir. Proje kapsamında bi metalik katalizörlerde metal toplam oranı %5 olarak alınmıştır. Ni-M oranları kütlece (1-1, 1-2, 2-1 ve 4-1) olacak şekilde çekirdek- çekirdek ve çekirdek-duvar yapısında hazırlanmışlardır. Silika mikro kürelerde Ni- Co bimetalik etkileşiminin metan dönüşümünü, H₂/CO oranının 1'e yakın olmasını ve kok oluşumunu ne ölçüde etkileyeceği projenin ana araştırma konusudur. Modifiye edilmiş sol-jel mikrokapsülasyon ve emdirme yöntemleri kullanılarak sentezlenmiş Ni-M içerikli bimetalik silika mikro küre katalizörlere ait sentez prosedürü basamakları aşağıda verilmiştir:

- Etanol (50 ml) içine % 25'lik amonyak (10 ml) eklenir. Elde edilen çözelti homojenizatörde 5 dk boyunca 5000 rpm'de emülsiyeye edilir. Katalizör sentezinde destek maddesi olan silikat, ham maddesi tetra etil orto silikatın ardışık hidrolizi ve kondenzasyonu reaksiyonları ile oluşmaktadır. Söz konusu reaksiyonlarda amonyak katalizör olarak kullanılmaktadır. Amonyak eklenmiş etanol yağ fazını oluşturmaktadır.
- İlk aşamada bimetaller mikro kürenin çekirdek kısmında iken, farklı bir beherde toplamda kütlece % 5 Ni-M (M:Co) olacak şekilde Ni-M (1-1, 1-2, 2-1, 4-1) oranına göre nikel kaynağı (Ni(NO₃)₂.6H₂O), kobalt kaynağı (ClCo₂.6H₂O) ve 0,5 g yüzey aktif madde CTAB (setiltrimetilamonyum bromür) deiyonize suda çözünür. Elde edilen çözelti su fazıdır. Sonrasında su fazı yağ fazına eklenir.
- Elde edilen karışım homojenizatörde 5 dk boyunca 5000 rpm' de tekrar emülsiyeye edilir.
- Çözeltiyeye silika kaynağı olan TEOS (tetraetil orto silikat) belirli aralıklarla damla damla eklenir ve ekleme sırasında çözelti karıştırılmaya devam edilir.

- Emulsiyon işleminden sonra çözelti mekanik karıştırıcıya alınarak 6 saat boyunca 300 rpm karıştırma hızında oda sıcaklığında karıştırılır.

- 6 saat sonunda alınan ürün sırasıyla deiyonize su ve etanolle yıkanır.

- Elde edilen katı numune 24 saat oda sıcaklığında kurutulur.

- Mikroenkapsülasyon-emdirme projede uygulanan ikinci sentez yöntemidir. Buna göre Ni çekirdek kısmında ve bimetallerden M: Co duvar kısmında yer almaktadır. Nikelin çekirdek kısmına eklenmesinde uygulanan prosedür basamakları yukarıdaki gibidir. Yöntemin temel farklılığı Co metalinin mikro kürenin duvar kısmına sonradan emdirme yöntemiyle eklenmesidir. Buna göre mikroenkapsülasyon ile sentezlenen Ni içerikli silika mikro küre malzemesi alınarak 25 ml deiyonize suda sürekli karıştırılır. Duvara eklenecek metal kaynağı (Co) deiyonize suda çözülür ve 40°C sıcaklıkta damla damla eklenerek karıştırılmaya devam edilir. Elde edilen karışım 24 saat 40°C sıcaklıkta sürekli karıştırılarak suyun uzaklaşması sağlanır. Su uzaklaştırıldıktan sonra numune beherden alınarak oda sıcaklığında 24 saat bekletilir (Arbag, H., vd., 2010).

- Alınan numuneler 750°C sıcaklıkta kuru hava akışında 10 °C/dk. ısıtma hızına sahip tüp fırın ile 6 saat kalsine edilir.

Modifiye edilmiş sol-jel mikroenkapsülasyon ve emdirme sentez yöntemleriyle hazırlanan bimetalik çekirdek- çekirdek Ni-M (M:Co) ve bimetalik çekirdek- duvar Ni-M (M:Co) içerikli silika mikro küre katalizörlerin yükleme oranları Çizelge 2.1' de verilmiştir. Sonuçların daha rahat takip edilmesi için katalizörlere, sentez yöntemine göre bir adlandırma yapılmıştır. Buna göre Ni,Co/SiO₂ ibaresi Ni ve Co metallerinin çekirdek yapısında bulunduğunu (sol jel mikroenkapsülasyon), Ni/SiO₂&Co ibaresi ise Ni'in çekirdekte Co'nun duvarda olduğunu belirtmektedir. Katalizör isimlendirmesi sonuçların yorumlanmasında herhangi bir zorluğun yaşanmaması amacıyla tercih edilmiştir.

Çizelge 2.1. Bimetalik silika mikro kürelerin sentez yöntemleri ve sembolleri

Yükleme oranı	Katalizör	Kütlece Metal Miktarı ve Yükleme Metodu
1Ni-1Co	Ni,Co/SiO ₂	% 2,5 Ni, % 2,5 Co çekirdek-çekirdek
1Ni-2Co		% 1,66 Ni, % 3,34 Co çekirdek-çekirdek
2Ni-1Co		% 3,34 Ni, % 1,66 Co çekirdek-çekirdek
4Ni-1Co		% 4 Ni, % 1 Co çekirdek-çekirdek
1Ni-1Co	Ni/SiO ₂ &Co	% 2,5 Ni, % 2,5 Co çekirdek-duvar
1Ni-2Co		% 1,66 Ni, % 3,34 Co çekirdek-duvar
2Ni-1Co		% 3,34 Ni, % 1,66 Co çekirdek-duvar
4Ni-1Co		% 4 Ni, % 1 Co çekirdek-duvar

2.2. Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyon Deneyleri

Çalışma kapsamında hazırlanan Ni-M (M:Co) yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörlerin aktiviteleri kurulumu doktora tezi kapsamında gerçekleştirilen Eskişehir Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Yakıt Hücreleri ve Hidrojen Teknolojileri Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan sabit yatak reaksiyon sisteminde belirlenmiştir. Bu sistem besleme gaz karışımının oluşturulduğu bölüm, diferansiyel reaktörün yerleştirildiği ve reaksiyonun sabit sıcaklıkta gerçekleşmesini sağlayan sıcaklık kontrollü tüp fırın bölümü ve çıkan ürünlerin analizlerinin gerçekleştirildiği termal iletkenlik dedektörlü, “Poropak Q” ve “HayeSep N” kolonlu gaz kromatografisi cihazından oluşmaktadır (Şekil 2.1). Çalışma kapsamında hazırlanan katalizörlerin dolgu kolon reaksiyon sisteminde üç saatlik aktivite deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Metanın kuru reform reaksiyon deneyi öncesinde ve deney sırasında uygulanan prosedür aşağıdaki gibidir:

- Katalizörler reaksiyon öncesinde 750 °C sıcaklığında 3 saat süresince 1,2 lt/sa akış hızında H₂ gazı ile indirgenir.

- 0,1g indirgenmiş katalizör alınır, cam yünü ile desteklenerek çelik reaktöre yerleştirilir.
- Çelik reaktör reaksiyon sıcaklığını sağlayacak olan tüp fırına yerleştirilir.
- Gaz kromatografı (HP marka 6890 Series) cihazı için gerekli olan referans ve taşıyıcı gazlar (N₂ ve kuru hava) açılır. Referans ve taşıyıcı gaz olarak azot gazı kullanılmıştır. Azot gazı akış hızı 1,2 lt/sa olarak ayarlanır. Gaz kromatografı cihazı açılarak fırının sıcaklığı 120 °C ve termal iletkenlik dedektörünün (TCD) sıcaklığı 250 °C' a ayarlanır.
- Reaksiyona başlamadan önce tüp fırının sıcaklığı öncelikle 200 °C' a getirilir ve besleme akış hızları ayarlanır. CH₄:CO₂:N₂ oranı 1/1/1 ' dir. Toplam besleme miktarı 3,6 lt/sa olacak şekilde ayarlanır.
- Besleme akış hızı ayarlandıktan sonra tüp fırının sıcaklığı reaksiyon sıcaklığına (750°C) getirilir.
- Tüp fırının sıcaklığı reaksiyon sıcaklığına geldiğinde gaz karışımı dolgu kolona gönderilerek zamana karşı kromatogramlar alınır.

Katalitik aktivitenin değerlendirilebilmesi için reaksiyondaki metan ve karbondioksit dönüşümleri (Eş. 2.1, Eş. 2.2), hidrojen ve karbon monoksit verim ve seçicilikleri (Eş. 2.3, 2.4, 2.5, 2.6) aşağıdaki formüllerle tanımlanmıştır.

$$\text{CH}_4 \text{ dönüşümü: } X_{\text{CH}_4} = \frac{(\text{CH}_4 \text{ giren} - \text{CH}_4 \text{ çıkan})}{\text{CH}_4 \text{ giren}} \quad (2.1)$$

$$\text{CO}_2 \text{ dönüşümü: } X_{\text{CO}_2} = \frac{(\text{CO}_2 \text{ giren} - \text{CO}_2 \text{ çıkan})}{\text{CO}_2 \text{ giren}} \quad (2.2)$$

$$\text{H}_2 \text{ verimi: } V_{\text{H}_2} = \frac{\text{H}_2}{\text{CH}_4 \text{ giren}} \quad (2.3)$$

$$\text{CO verimi: } V_{\text{CO}} = \frac{\text{CO}}{\text{CH}_4 \text{ giren}} \quad (2.4)$$

Metana göre H₂ ve CO seçicilikleri Eş. 2.5 ve Eş. 2.6' de verilmiştir.

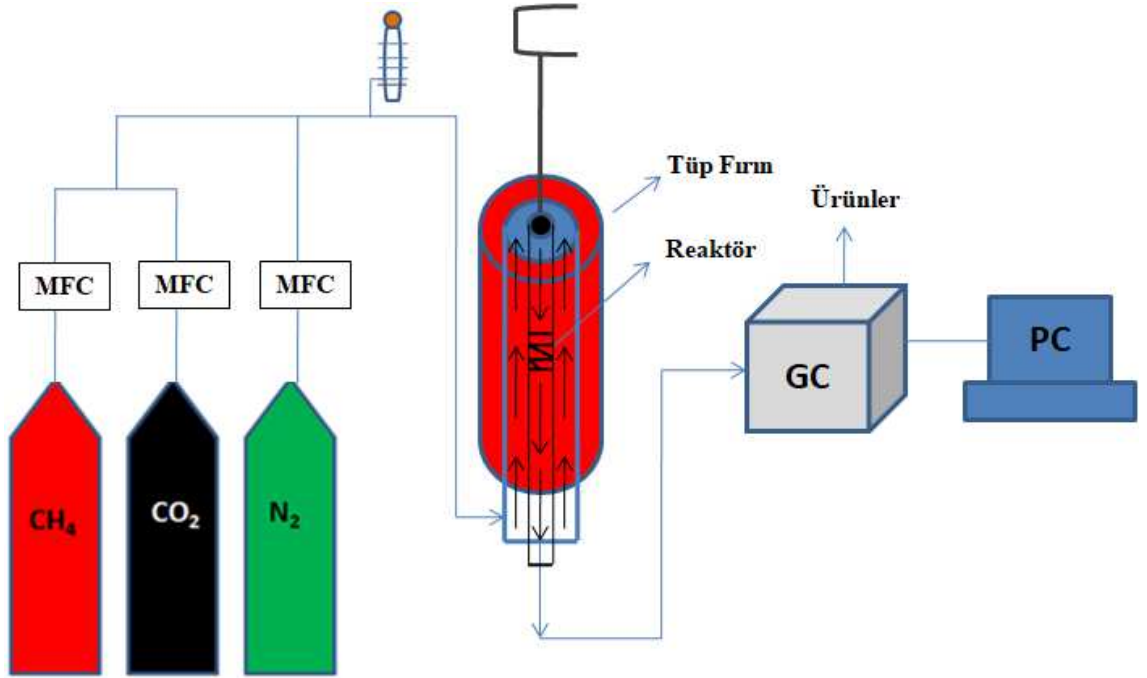
$$H_2 \text{ seçiciliği (metana göre): } S_{H_2(CH_4)} = \frac{H_2}{CH_4 \text{ giren} - CH_4 \text{ çıkan}} \quad (2.5)$$

$$CO \text{ seçiciliği (metana göre): } S_{CO(CH_4)} = \frac{CO}{CH_4 \text{ giren} - CH_4 \text{ çıkan}} \quad (2.6)$$

Karbondioksite göre H₂ ve CO seçicilikleri Eş. 2.7 ve Eş. 2.8' da verilmiştir.

$$H_2 \text{ seçiciliği (karbondioksite göre): } S_{H_2(CO_2)} = \frac{H_2}{CO_2 \text{ giren} - CO_2 \text{ çıkan}} \quad (2.7)$$

$$CO \text{ seçiciliği (metana göre): } S_{CO(CO_2)} = \frac{CO}{CO_2 \text{ giren} - CO_2 \text{ çıkan}} \quad (2.8)$$



Şekil 2.1. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu deney sistemi şematik görünümü.

2.3. Karakterizasyon çalışmaları

Karakterizasyon çalışmaları reaksiyon öncesi ve sonrası olmak üzere iki kısımda incelenmiştir. İlk olarak sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonları kalsine edilen mikro kürelere SEM, XRD, ICP-OES analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu sonrasında elde edilen katalizörlere SEM, TGA, Raman Spektroskopisi analizleri uygulanmıştır. Sözü edilen analizlerde temel hedef reaksiyon sonrasında kok oluşumunun varlığının ve miktarının tespit edilebilmesidir. Proje kapsamında reaksiyon sonrasında elde edilen katalizörler ile XRD analizleri de gerçekleştirilmiştir. Ancak XRD analizleri öncesinde reaksiyon ortamında alınan katalizörler azot ortamında 12 saat süresince ve 1200°C sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutulmuşlardır. XRD analizi kok oluşumunu belirlemekten ziyade yapıdaki SiC oluşumunu tespit etmek amacıylaadır. SiC yapısı proje kapsamında sentezlenen katalizörlere özgü bir olumdur ve literatürde yapılan araştırmalar neticesinde bir örneğine rastlanılmamıştır.

3. BULGULAR

Çalışmanın amacı metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile hidrojen eldesi için aktif, seçici ve kararlı katalizörlerin geliştirilmesidir. Bu amaçla Ni-Co içerikli bimetalik silika mikro küre katalizörler hazırlanmıştır. Katalizörlerde metanın kuru reformlanma reaksiyonuyla hidrojen üretimi için sabit yatak reaktör sistemi kurulmuş ve sistem katalitik aktivite testlerine hazır duruma getirilmiştir. Çalışmada Ni-M (M:Co) içerikli bimetalik silika mikro kürelerin sentezi gerçekleştirilerek aktivite deneyleri Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Yakıt Hücreleri ve Hidrojen Teknolojileri Araştırma Laboratuvarı'nda kurulumu sağlanan sistem ile yapılmıştır.

Bulgular kapsamında hazırlanan katalizörlerin, karakterizasyon sonuçları ve metanın kuru reformlanma reaksiyonunda katalizörlerin katalitik aktivite sonuçları alt başlıklar halinde aşağıda verilmiştir.

3.1. Ni-Co içerikli bimetalik silika mikro kürelerin karakterizasyon sonuçları

Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonlarında ICP-OES, N₂ ads.-des., SEM ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. İlk olarak bimetalik Ni-Co silika mikro küre katalizörlerin N₂ ads.-des. analizi sonuçları Çizelge 3.1 ' de verilmiştir.

Çizelge 3. 1. Bimetalik Ni-Co silika mikro küre katalizörlerin fiziksel özellikleri.

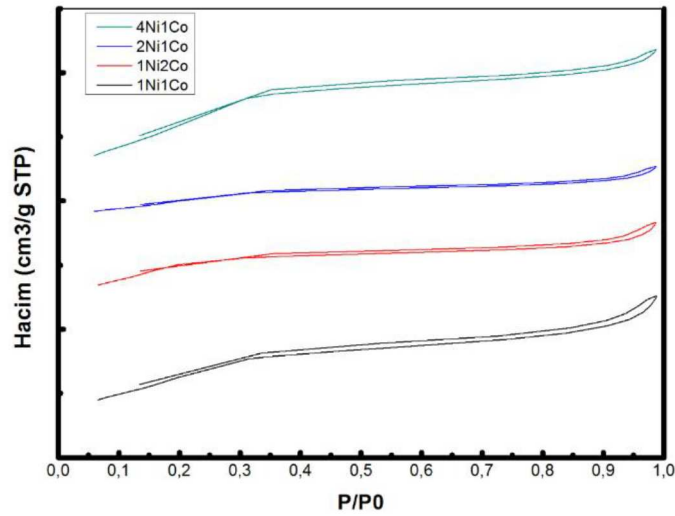
Yükleme oranı	Katalizör	Yüzey alanı, m ² /g	Gözenek çapı, nm	Gözenek hacmi, cm ³ /g
1Ni-1Co	Ni ₁ Co/SiO ₂	234	3,3	0,2
1Ni-2Co		171	3,4	0,1
2Ni-1Co		102	3,2	0,1
4Ni-1Co		316	2,7	0,2
1Ni-1Co	Ni/SiO ₂ &Co	401	2,9	0,3
1Ni-2Co		490	2,6	0,4
2Ni-1Co		458	2,6	0,3
4Ni-1Co		359	2,7	0,2

Çizelge 3.1' de verildiği üzere mikro küre katalizörlerin gözenek çaplarına (yaklaşık 2,6- 3 nm) bakıldığında hepsinin mezogözeneklilik için en düşük sınırlar

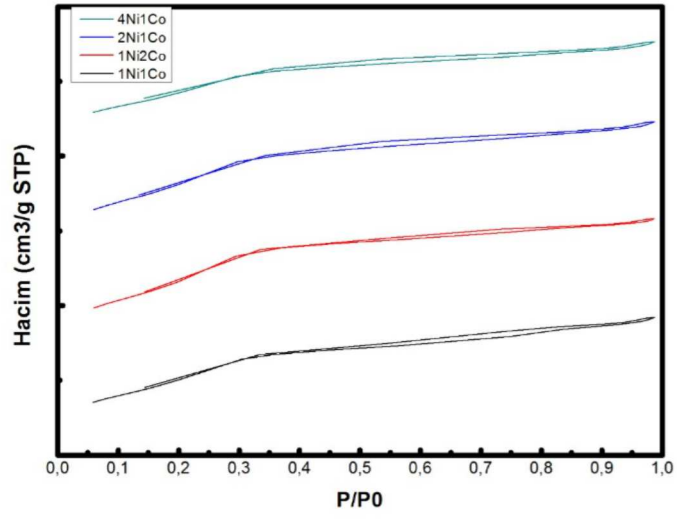
içerisinde olduğu görülmektedir. Katalizörlerin gözenek hacimlerinde önemli bir değişim olmadığı tespit edilmiştir. Mikroenkapsülasyon (Ni)- emdirme (Co) yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin BET yüzey alanlarının daha büyük olduğu tespit edilmiştir (yaklaşık 400- 490 m²/g). Sentez sırasında silika mikroküre çekirdekte yer alan metal/metallerin etrafında oluşmaktadır. İkili metal kullanımında daha metallerin etkileşimine bağlı olarak daha büyük bir partikül oluştuğu ve gözenek yapısında daralmalara neden olduğu düşünülmektedir. BET analizinden elde edilen somut bulgu, eklenen Co'nın gözenek içinde değil daha ziyade duvar yapısında birikme eğilimi olduğudur. Buna bağlı olarak da ikili metalin çekirdekte yer almasına kıyasla metallerin ayrılması daha büyük yüzey alanı ile sonuçlanmıştır.

Hazırlanan bimetalik Ni-Co silika mikro küre katalizörlerin azot ads./des. izotermeleri ve N₂ adsorpsiyon analizi ile belirlenen gözenek boyut dağılımları sırasıyla Şekil 3.1, Şekil 3.2' de verilmiştir.

Şekil 3.1' de verilen Ni-Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörler için elde edilen izotermelerin IUPAC sınıflandırmasına göre tip IV olduğu görülmektedir (Sing, K., vd., 1985). Katalizörlerin tümü IUPAC sınıflandırmasına göre H4 tip histerisise sahiptir. Bu tip histerisise sahip malzemelerin mezogözenekli olduğu ancak önemli ölçüde mikro gözenek içeriğine de sahip dar ve yarık şekilli gözeneklerden meydana geldiği belirtilmiştir. Sonuçlar BET analizinden mezogözeneklilik için elde edilen sınır değerleri de açıklamaktadır.

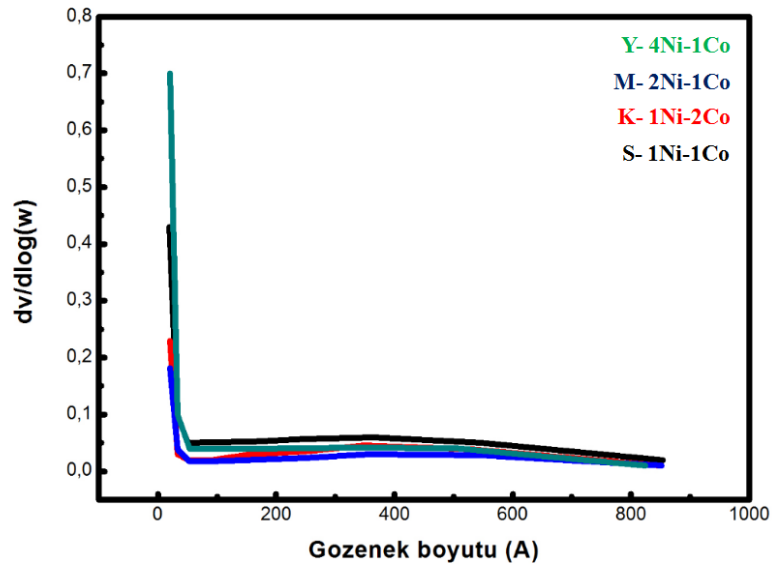


(a)

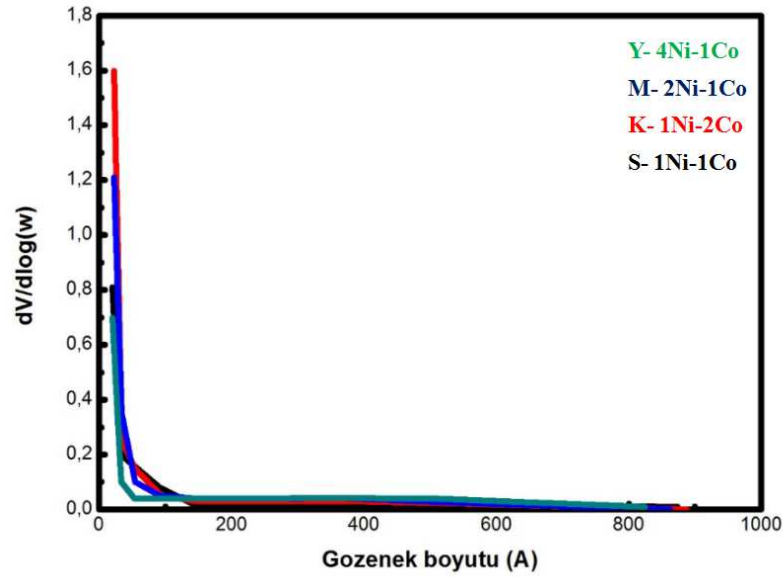


(b)

Şekil 3. 1. (a) Ni,Co/SiO₂ (b) Ni/SiO₂&Co katalizörlerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri



(a)



(b)

Şekil 3. 2. (a) Ni,Co/SiO₂ (b) Ni/SiO₂&Co katalizörlerin gözenek boyut dağılımları.

Monometalik Ni yüklü mikro kürelerin gözenek boyut dağılımlarıyla benzer şekilde tüm katalizörler SiO₂'den kaynaklı 3,6 nm (36 Å) gözenek genişliğine sahip, düzensiz ve merkezlenmiş özdeş bir gözenek boyut dağılım profili göstermiştir. Nikel ve kobalt partiküllerinin, gözenek kanallarının her tarafına homojen olarak dağılmaktan ziyade mezogözeneklerin girişinde ve tabanlarında yoğunlaştıkları düşünülmektedir. Buna bağlı olarak, gözenek boyutunun etkilenmediği ve her bir yükleme oranı ve yükleme prosedürü için özdeş olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.2).

Ni-Co bimetalik katalizörlerde sentez sırasında yapıda metal kaybının tespit edilmesi amacıyla ICP-OES analizi yapılmıştır. Çizelge 3.2' de Ni-Co bimetalik mikro küre katalizörlerin % metal kayıpları görülmektedir.

Çizelge 3. 2. Ni-Co bimetalik silika mikro küre katalizörlerine ait ICP-OES sonuçları.

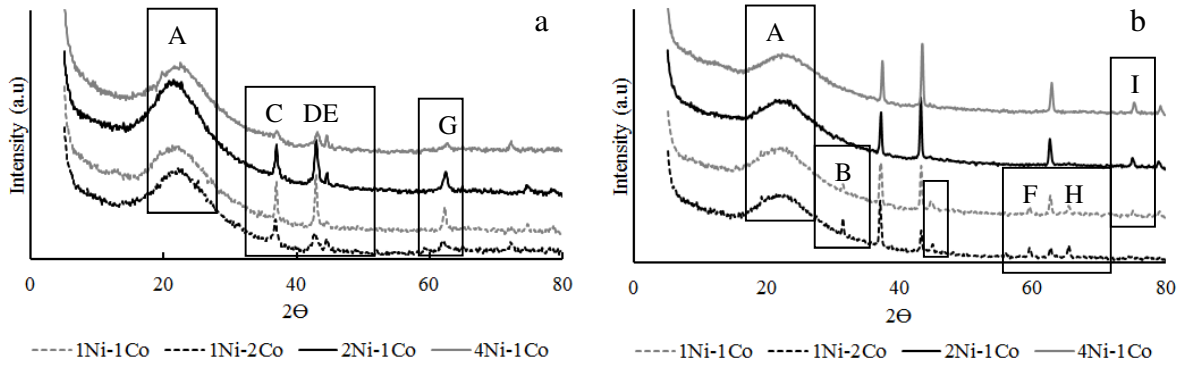
Yükleme oranı	Katalizör	%Ni- %Co (Teorik)	%Ni-%Co (Deneysel)	% Kayıp
1Ni-1Co	Ni,Co/SiO ₂	2,5-2,5	1,46-1,75	%41,6Ni-%30 Co
1Ni-2Co		1,66-3,34	0,78-2,21	%53 Ni- %34 Co

2Ni-1Co		3,34-1,66	1,84-1,15	%45 Ni- %30 Co
4Ni-1Co		4-1	2,24-0,79	%44 Ni- %21 Co
1Ni-1Co	Ni/SiO ₂ &Co	2,5-2,5	1,44-2,01	%42 Ni- %20 Co
1Ni-2Co		1,66-3,34	1,00-2,57	%40 Ni- %23 Co
2Ni-1Co		3,34-1,66	2,01-1,28	%40 Ni- %23 Co
4Ni-1Co		4-1	2,34-0,88	%41,5Ni-%12 Co

Çizelgeye bakıldığında en fazla kaybın sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen 1Ni-2Co bimetallik mikro küre katalizörde olduğu görülmüştür. En az kaybın ise sol-jel mikroenkapsülasyon ve emdirme yöntemiyle sentezlenen 4Ni-1Co bimetallik mikro küre katalizörde olduğu ve sol-jel mikroenkapsülasyon ve emdirme ile sentezlenen katalizörde kaybın sol jel mikroenkapsülasyon yöntemine göre daha az olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebinin sol-jel mikroenkapsülasyon sentezi sırasında çekirdeğe yüklenen toplamda kütlece % 5 Ni-Co içeren metallerin bir kısmının çekirdek dışına taşmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

Farklı Ni-Co oranlarında sol-jel mikroenkapsülasyon ve sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme yöntemleri kullanılarak sentezlenen bimetallik mikro küre katalizörlerin XRD desenleri sırasıyla Şekil 3.3 a ve b'de verilmiştir. XRD analizleri reaksiyon öncesi kalsine edilen ancak H₂ ile indirgenmeyen katalizörlere uygulanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde tüm katalizörler için 2 θ : 20-30° (A) aralığında silikanın amorf yapısından kaynaklanan pikler görülmektedir. 2 θ değerleri 37.1°, 43.1° 62.6° (C,D,G) ve 75° (I) olarak belirlenen pikler kristal NiO fazına aittir (Ref. Kodu: 96-210-0647). 75°'de elde edilen pik değeri katalizördeki NiO'e özgüdür. Bir başka deyişle bu pik değerinde NiO ile örtüşen herhangi bir yapı bulunmamaktadır. 44.6° değerinde elde edilen pikler sadece 1Ni-1Co ve 1Ni-2Co içeriğiyle hazırlanan Ni/SiO₂&Co katalizörlerde belirlenebilmiştir (E). NiCo₂O₄ ve CoCo₂O₄ yapıları yakın pik değerlerine sahiptir. Dolayısıyla bu piklerin üst üste binmesi beklenen bir sonuçtur. Pik değerlerinin yorumlanması sonucunda Ni,Co/SiO₂ katalizörlerde NiCo₂O₄ alaşımının oluştuğu,

CoCo₂O₄ yapısının ise Ni/SiO₂&Co katalizörde daha yüksek ihtimalle gözlenebileceği görüşü ağırlık kazanmıştır. CoCo₂O₄ oluşumu katalizör yapısındaki Co miktarının artmasına bağlı olarak 31.8°, 59.7°, 65.5° değerlerinde ve sadece Ni/SiO₂&Co katalizörlerde elde edilmiştir (B,F,H) ((Ref. Kodu: 96-154-1643) (Şekil 3.3)

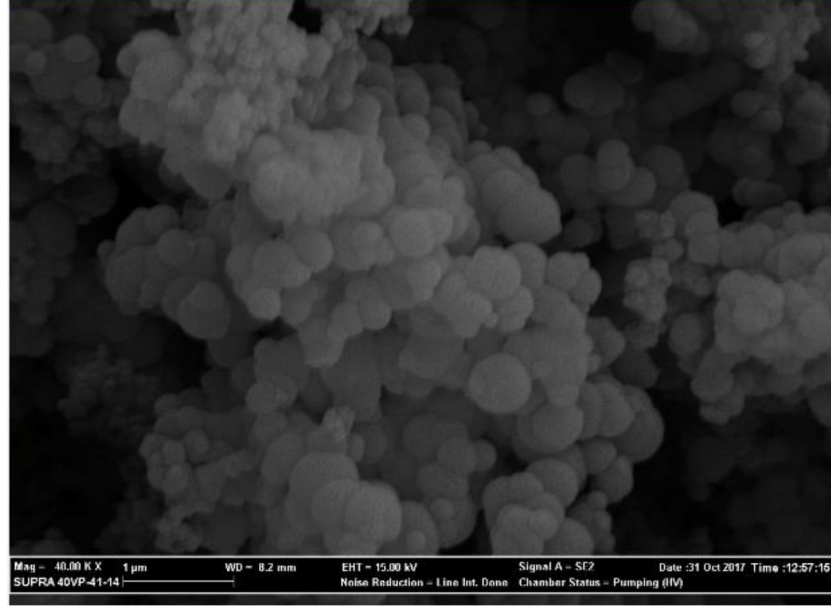


Şekil 3. 3. (a) Ni,Co/SiO₂ (b) Ni/SiO₂&Co katalizörlerinin XRD analiz sonuçları

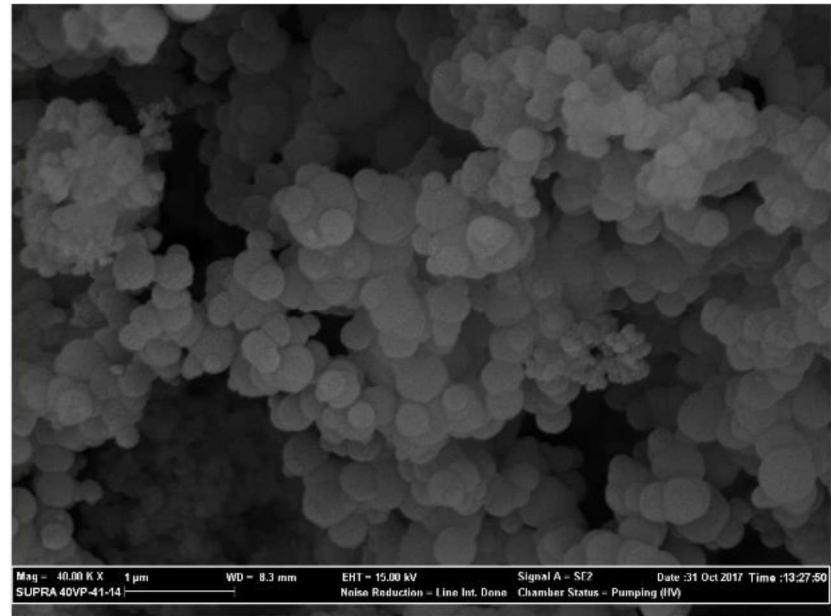
XRD desenlerinden elde edilen sonuçlar Co'nun emdirme yöntemiyle eklenmesi durumunda (Ni/SiO₂&Co) NiO kristallerinin daha yüksek pik şiddetine sahip olduğunu ortaya koymuştur. Pik şiddetinde gözlenen bu artış her iki katalizörde elde edilen kristal boyutları dikkate alındığında beklenen bir sonuçtur. Ni,Co/SiO₂ ve Ni/SiO₂&Co katalizörler için NiO Kristal boyutlarının büyüklüğü Scherrer eşitliği kullanılarak belirlenmiştir. Katalizör yapısındaki Ni metalinin artışının kristal boyutlarına önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. NiO kristal boyutu Ni,Co/SiO₂ katalizörü için ortalama 5.2 nm, Ni/SiO₂&Co katalizörü için 7.9nm olarak elde edilmiştir. Kristal boyutunda Ni ve Co'nun birarada eklenmesine bağlı olarak meydana gelen azalma bu iki metalin etkileşime girerek alaşım oluşturduğunu doğrulamaktadır (Gunduz Meric vd., 2019).

Ni-Co bimetalik mikro küre katalizörlerin SEM görüntüleri Ni,Co/SiO₂ ve Ni/SiO₂&Co katalizörler için sırasıyla Şekil 3.4, Şekil 3.5'te görülmektedir. Katalizörlerin SEM görüntülerinden mikro küre yapısının oluştuğu ve mikro kürelerin partikül boyutlarının 170- 750 nm arasında değiştiği görülmüştür. Sentezlenen Ni mono metalik mikro küre katalizörlerinden farklı olarak Ni-M (M:Co) bimetalik mikro küre katalizörlerde çift metal yüklenmesine bağlı olarak daha büyük ve daha küçük boyutta mikro kürelerin oluştuğu tespit edilmiştir. Bunun sebebinin yüklenen metallerin ayrılarak ayrı çekirdeklerde mikro küre oluşturmalarından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

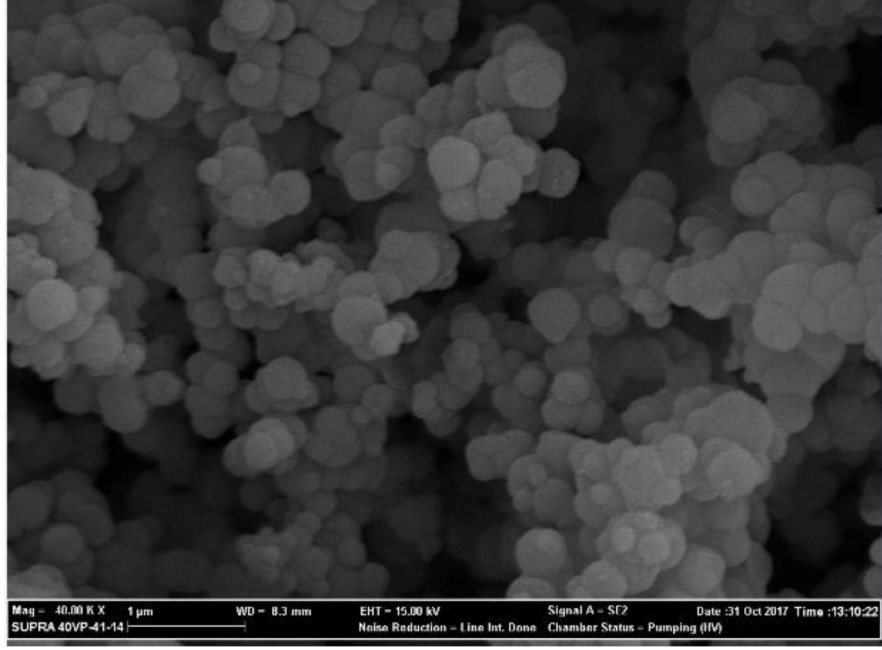
Farklı oranlarda (eşit Ni-M, fazla Ni- düşük M ve düşük Ni- fazla M) sentezlenen Ni-M yüklü mikro kürelerde sentez prosedürlerine bağlı olarak farklı boyutlarda mikro küreler oluştuğu görülmüştür.



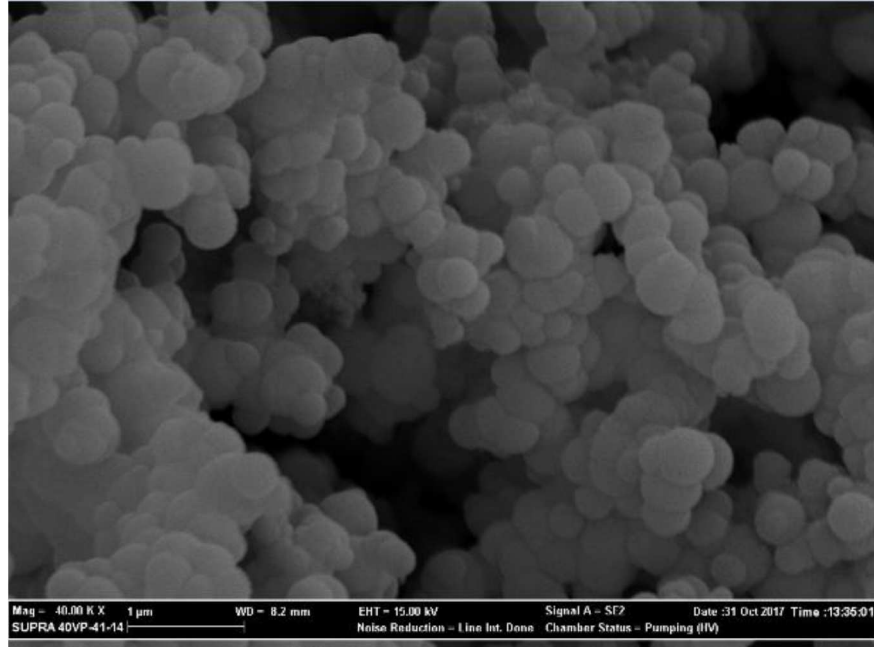
(a)



(b)

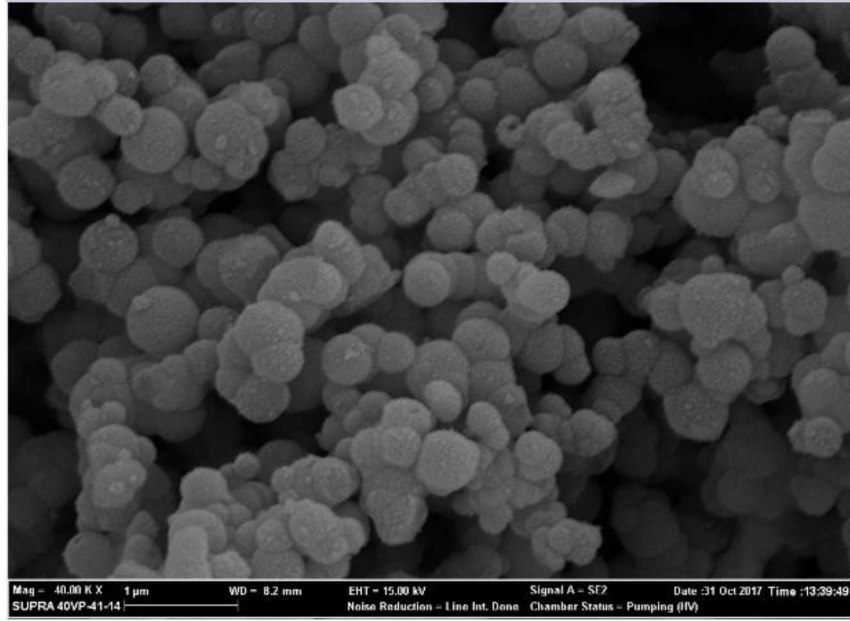


(c)

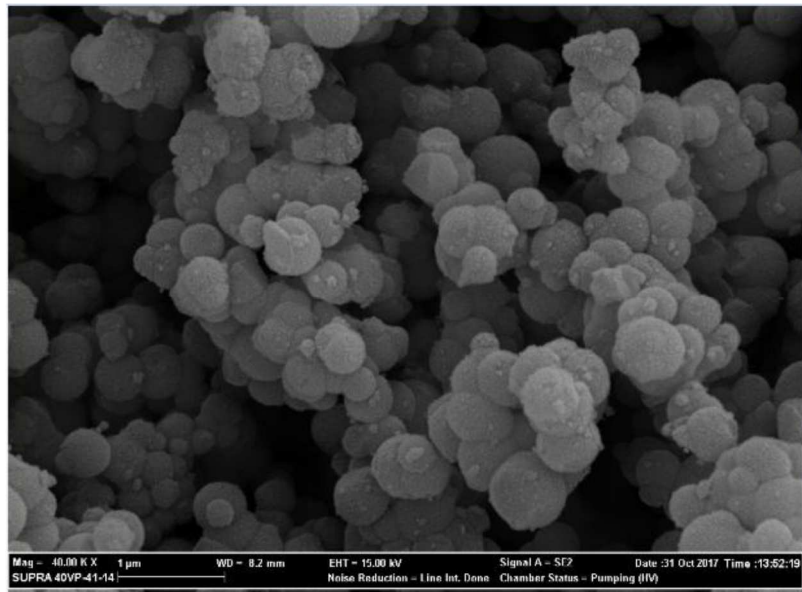


(d)

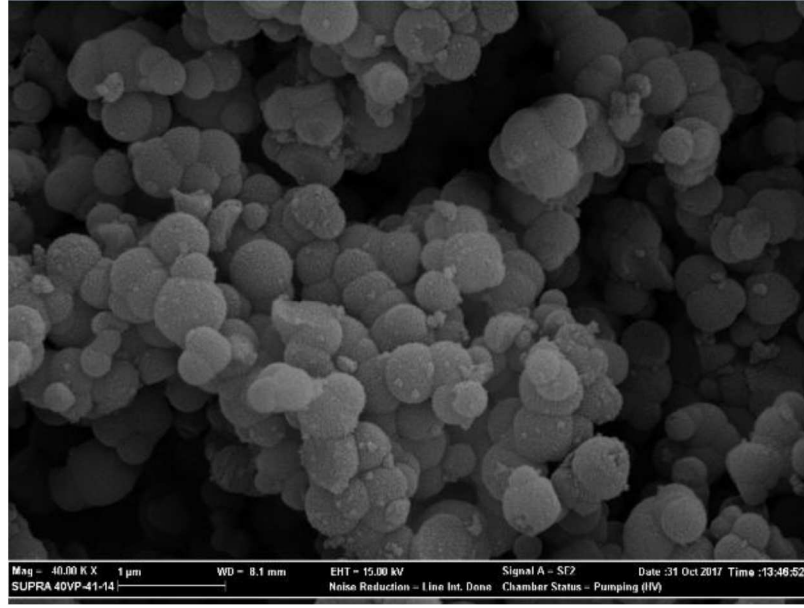
Şekil 3. 4. (a) 1Ni-1Co (b) 1Ni-2Co (c) 2Ni-1Co (d) 4Ni-1Co yükleme oranlarında hazırlanan Ni,Co/SiO₂ katalizörlerin SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme).



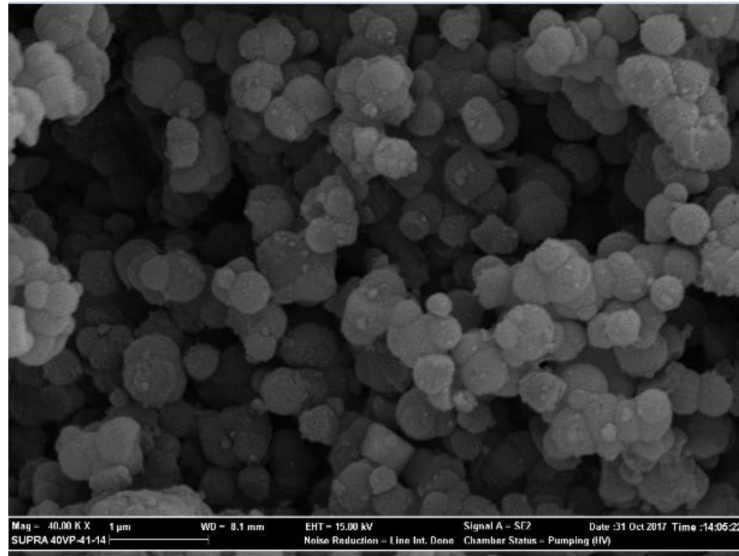
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 3. 5.(a) 1Ni-1Co (b) 1Ni-2Co (c) 2Ni-1Co (d) 4Ni-1Co oranlarında hazırlanan Ni/SiO₂&Co katalizörlerin SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme).

3.2. Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonu Aktivite Sonuçları

Proje kapsamında hazırlanan katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktiviteleri araştırılmıştır. Metanın kuru reform reaksiyonu deneyleri 3 saatlik reaksiyon süresince dolgulu kolon reaktör sisteminde 750°C reaksiyon sıcaklığında yürütülmüştür. Kalsinasyon sonrası elde edilen NiO fazından Ni fazına geçmek için katalizörler reaksiyondan önce 3 saat 750°C' da H₂ gazı ortamında indirgenmişlerdir (Arbag, H., vd., 2015).

Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Yakıt Hücreleri ve Hidrojen Teknolojileri Araştırma Laboratuvarı'nda metanın kuru reformlanma reaksiyonunu gerçekleştirmek üzere bir deney sistemi kurularak Ni-M (M:Co) içerikli bimetalik mikro küre katalizörlerin aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Ni-Co içerikli bimetalik mikro küre katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki aktiviteleri ve reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçları verilmektedir. Belirlenen parametrelere göre gerçekleştirilen reaksiyonlar Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3. 3. Ni-M (M:Co) yüklü bimetalik silika mikro küreler ile farklı reaksiyon şartlarında katalitik aktivite testleri.

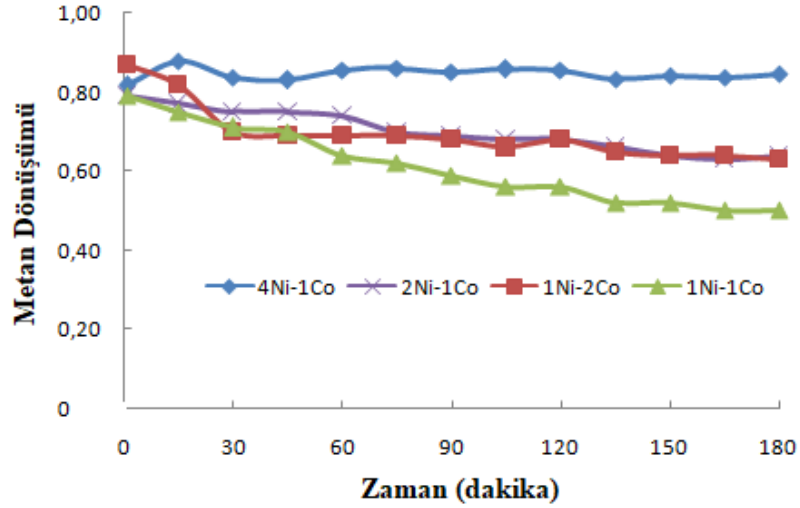
Katalizör	Reaksiyon Şartları	Parametre
1Ni-1Co sol-jel Ni,Co/SiO ₂	3,6 l/sa, 0,1 g katalizör	CH ₄ /CO ₂ /N ₂ : 1/1/1, 750°C
1Ni-2Co sol-jel Ni,Co/SiO ₂		
2Ni-1Co sol-jel Ni,Co/SiO ₂		
4Ni-1Co sol-jel Ni,Co/SiO ₂		
1Ni-1Co sol-jel Ni/SiO ₂ &Co		
1Ni-2Co sol-jel Ni/SiO ₂ &Co		
2Ni-1Co sol-jel Ni/SiO ₂ &Co		
4Ni-1Co sol-jel Ni/SiO ₂ &Co		

Ni-Co bimetalik silika mikro küre katalizörlerin reaksiyon sonrası karakterizasyon ve metanın kuru reformlanma reaksiyonu katalitik aktivite sonuçları bu bölümde açıklanmıştır. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için Ni bazlı katalizörlere Co eklenmesiyle performansın geliştirildiği ve kok birikiminin düşürüldüğü literatürde belirtilmiştir (Li, L., vd., 2012). Bimetalik partiküllerin (Ni-Co) silika duvar tarafından enkapsüle edilmesiyle oluşturulan çekirdek-duvar formundaki mikro küre katalizörlerle

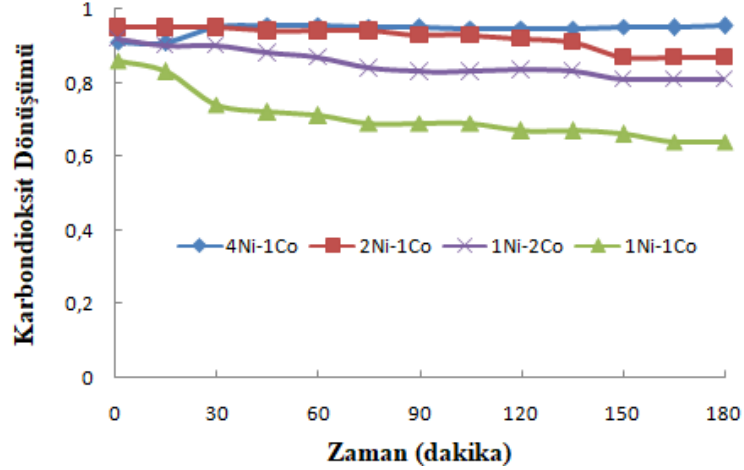
metanın kuru reformlanması ile ilgili çalışmaların literatürde az sayıda olduğu tespit edilmiştir. Mikro küre yapısının çekirdek içerisine yüklenen metal miktarını ayarlamaya olanak sağlaması yanında yüksek sıcaklıklarda kok oluşumu ve sinterleşmeye karşı dayanıklılığı önemli ölçüde arttırdığı görülmüştür. Bu çok küçük Ni metal partikülleri, özellikle çok yüksek reaksiyon sıcaklıklarında (> 550), yüksek yüzey enerjileri sayesinde kolaylıkla bir araya toplanmaktadırlar. Bu durumun ancak Sn, Cr, Mn, Co vb. metal modifikasyonları ile önlenmesi ve bu yolla da aktivitenin artırılabilmesi ve yüzey karbon birikiminde etkili bir şekilde azaltılabilmemesinin sağlandığı literatürde görülmüştür (Zhao, Y., vd., 2018). Co'ın aynı zamanda metanın kuru reformlama reaksiyonu için iyi bir anti-kok özelliği olan etkili bir metal olduğu doğrulanmıştır. Ancak reaksiyon esnasında Co metalinin aktif bölgelerinin oksidasyonu katalizörün deaktivasyonunu hızlandırmaktadır (Xu, L., vd., 2017). Bu nedenle soy olmayan metallerin reaksiyon süresince uzun süreli stabiliteyi korumaları bu alanda önemli bir husustur. Ni ve Co gibi soy olmayan metallerin reaksiyon boyunca aktivitelerini korumaları için çeşitli stratejiler geliştirilmektedir. Bunlar metalik aktif bölgeleri: (i) katı çözeltiler veya perovskitler gibi iyi tanımlanmış kristal yapılarla; (ii) MCM-41 gibi katı mezogözenekli çerçevelerle veya (iii) çekirdek-duvar formundaki yapılarla hapsederek stabiliteyi korumak olarak belirlenmiştir. Ni-Co bimetalik katalizörlerin diğer bimetalik yapılarla kıyaslandığında daha iyi aktivite verdikleri ve stabiliteyi daha fazla korudukları tespit edilmiştir. Yapılan araştırmalar neticesinde, özellikle Ni-Co bimetalik katalizörlerin metalik aktif bölgelerin dağılımını arttırdıkları ve kok oluşumu veya metallerin kısmi oksidasyonuna bağlı deaktivasyonun önüne geçtikleri gözlenmiştir. Ni-Co bimetalik katalizörlerin Ni veya Co monometalik katalizörlere kıyasla daha iyi katalitik performans ve kok oluşumuna karşı daha iyi direnç gösterdikleri görülmüştür. Co gibi bazik ve oksijen depolama kapasitesi yüksek bir ikinci metalin Ni ile birlikte katalizöre yüklenmesi reaksiyonda CO₂'nin kemisorpsiyonunu ve aktivasyonunu güçlendirerek kokun eliminasyon reaksiyonunu hızlandırmaktadır.

Tüm bu araştırmaların sonunda Ni-Co yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörlerin katalitik testleri optimum koşullara göre önceden belirlenen CH₄/CO₂/N₂: 1/1/1 besleme bileşiminde, 3,6 lt/sa toplam besleme akış hızında ve 750 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle hazırlanan mikro küre

katalizörlerin metan ve karbondioksit dönüşümü, hidrojen ve karbonmonoksit seçicilik ve verim değerleri sırayla Şekil 3.6, 3.7, 3.8 ve 3.9’da verilmiştir.



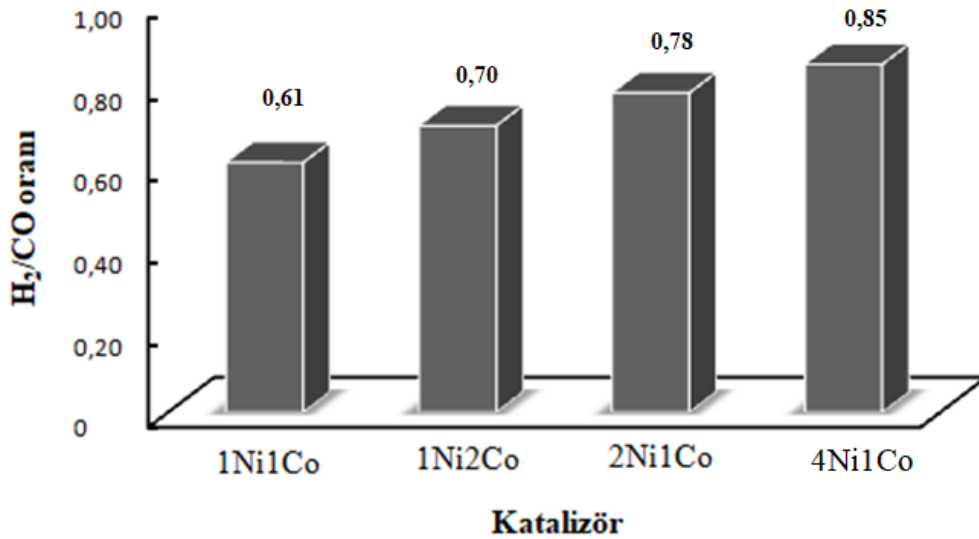
Şekil 3. 6. 750°C’ da indirgenmiş Ni,Co/SiO₂ bimetalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CH₄ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1).



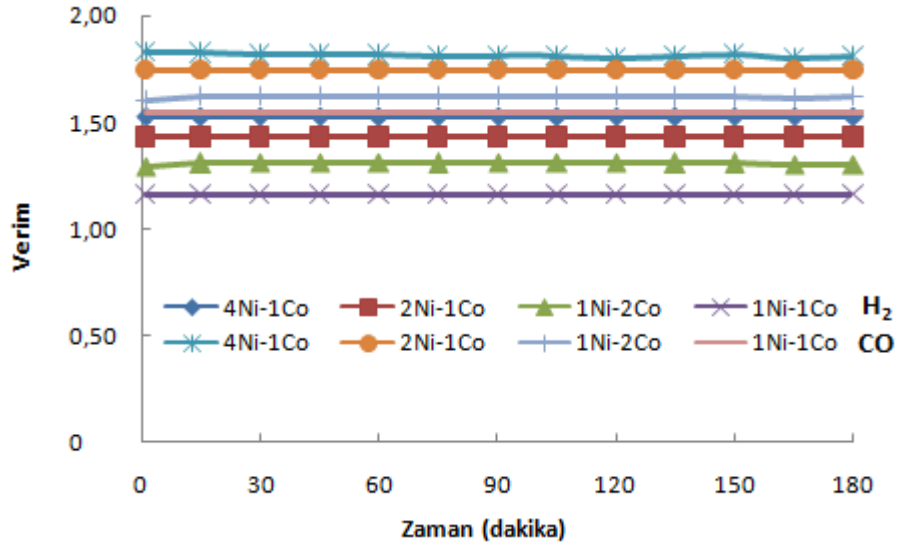
Şekil 3. 7. 750°C’ da indirgenmiş Ni,Co/SiO₂ bimetalik mikro küre katalizörler ile elde edilen CO₂ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1).

Şekil 3.6 ve Şekil 3.7’de sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen Ni-Co bimetalik silika mikro küre katalizörlerin metan ve karbondioksit dönüşümleri görülmektedir. Bu yöntemle sentezlenen mikro küre katalizörler için en yüksek metan (0,85) ve en yüksek karbondioksit (0,95) dönüşümü 4Ni-1Co yüklemesiyle hazırlanan

katalizörde belirlenmiştir. Dönüşümler 3 saat reaksiyon sonucunda sırasıyla metan ve karbondioksit için Ni/Co: 4/1 (0,85- 0,95)> mono Ni (0,78- 0,89) (Gunduz Meric vd., 2017)>2/1 (0,64- 0,87) >1/2 (0,63- 0,81) >1/1 (0,50- 0,64) şeklinde bulunmuştur. Ni bazlı katalizörlere belirli miktarda Co eklenmesinin katalizörün performansını ve kok oluşumuna karşı direnci önemli ölçüde arttırdığı görülmüştür. Karbondioksit dönüşümünün metan dönüşümünden yüksek olmasının sebebinin yan reaksiyonlardan ters su gazı reaksiyonu sırasında karbondioksit kullanılmasından kaynaklı olduğu görülmektedir. Çekirdek-duvar formundaki katalizörlerde iki metal bileşiminin duvar içerisine hapsedilmesinin mümkün olduğu görülmüştür. Bu durum çekirdeğe yüklenen metal bileşiminin ayarlanabilmesi yanında aynı zamanda yüksek reaksiyon sıcaklıklarında mikro kürelerin sinterleşmesini ve kok oluşumuna karşı dirençlerini de önemli ölçüde arttırmıştır. Monometalik Ni yüklü silika mikro kürelere (Gunduz Meric vd., 2017) belirli oranda Co eklenmesiyle aktivitenin önemli ölçüde arttığı ancak Co yükleme oranı arttıkça dönüşümün düştüğü gözlenmiştir. Reaksiyon sonucunda H₂/CO oranları ve verim değerleri Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da verilmiştir. CO seçiciliklerinin H₂ seçiciliklerinden daha yüksek olması ters su gazı reaksiyonunun gerçekleştiğini desteklemektedir.



Şekil 3. 8. Ni-Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin H₂/CO oranları (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g Ni,Co/SiO₂ katalizör; t: 3 saat, CO₂/CH₄/N₂=1/1/1)



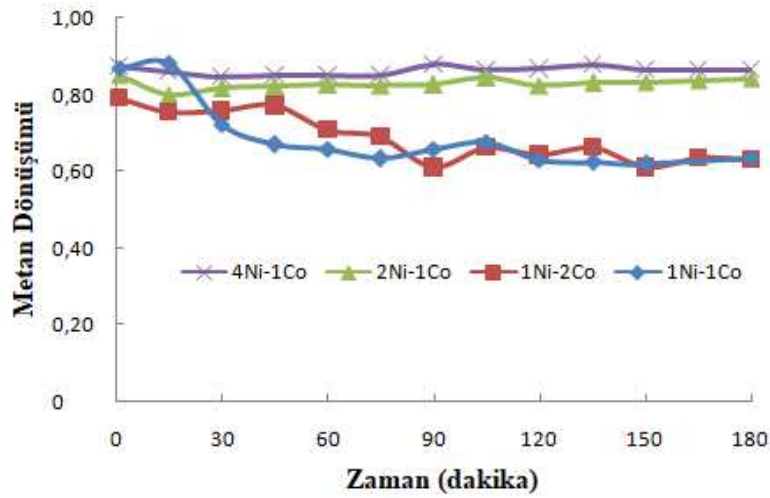
Şekil 3. 9. Ni-Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin H₂ ve CO verimlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g Ni,Co/SiO₂ katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1).

Şekiller incelendiğinde, CH₄ ve CO₂ dönüşümlerine benzer şekilde Co yükleme oranı arttıkça verim ve H₂/CO oranlarında düşüş olduğu tespit edilmiştir.

Metan, karbondioksit dönüşümleri ve hidrojen, karbonmonoksit seçicilik ve verim değerlerinin Ni-Co çekirdek bileşimine önemli ölçüde bağlı olduğu görülmüştür. Yine en yüksek H₂/CO oranının (0,85) Ni/Co: 4/1 yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörde olduğu tespit edilmiştir. Sırasıyla H₂/CO oranları Ni/Co: 2/1 (0,78) > 1/2 (0,70) > 1/1 (0,61) olarak bulunmuştur. Sonuçlar ikinci metal olarak mikro küreye yüklenen Co miktarının Ni oranından düşük olması gerektiğini göstermektedir. Sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen her bir mikro küre katalizörün metanın kuru reformlanma reaksiyonu için yüksek aktivite ve yüksek H₂/CO oranı verdikleri belirlenmiştir. Literatür araştırmalarından da görüldüğü üzere Ni/Co oranındaki artışın metanın dekompozisyon reaksiyonunun aktivitesini belirlediği ve bununla birlikte kok oluşumu ve kok eliminasyonunu dengelediği düşünülmektedir (Li, L., vd., 2012). Tüm bu reaksiyonlar ışığında Ni/Co oranı ayarlanarak optimum metan dönüşümü ve H₂ seçiciliği elde edilebilmektedir. Co'nın anti-kok özelliğine bağlı olarak oksidasyonu sonucunda, oluşan yüzey karbonunun CO ve/ veya CO₂'e oluşumuna sebep olarak koku belli bir orana kadar engellediği görülmüştür. Çekirdek-duvar formundaki mikro küre katalizörlerde çekirdekte olan metal bileşiminin belirlenmesi ve ayrıca duvarda bulunan

SiO₂'nin gözenekli yapısı mikro küre katalizörleri bu reaksiyonlar için farklı ve aktif kılmaktadır.

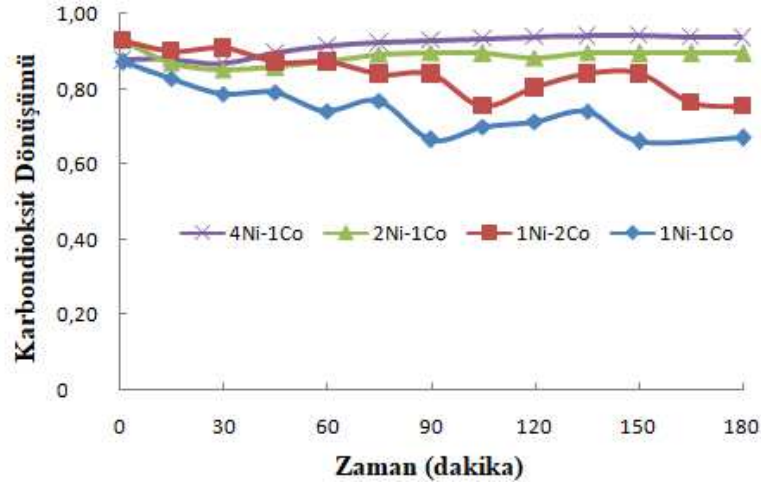
Ni/SiO₂&Co katalizörler ile aynı koşullarda reaksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin metan ve karbondioksit dönüşümü, hidrojen ve karbonmonoksit seçicilik ve verim değerleri sırayla Şekil 3.10, 3.11, 3.12 ve 3.13'te verilmiştir.



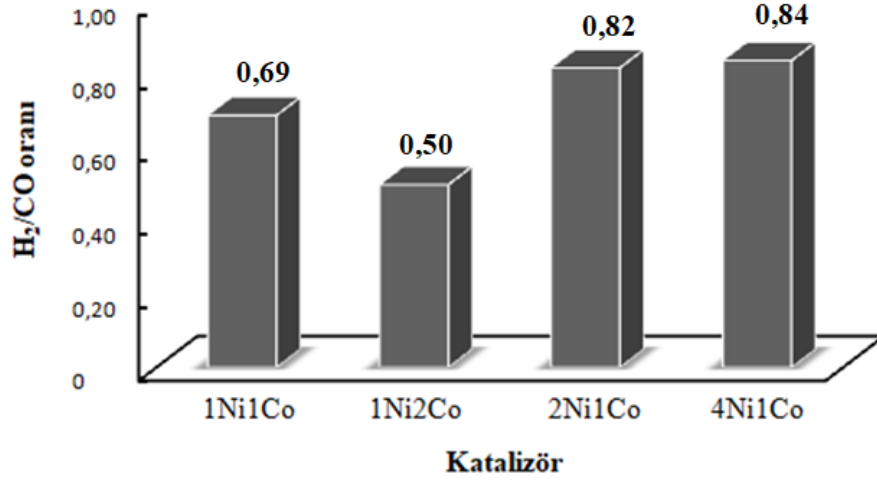
Şekil 3.10. 750°C' da indirgenmiş Ni/SiO₂&Co katalizörler ile elde edilen CH₄ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1).

Şekil 3.10 ve Şekil 3.11'de görüldüğü üzere bütün mikro küre katalizörler için karbondioksit dönüşümü metan dönüşümünden daha yüksektir. Bu durum yan reaksiyonlardan ters su gazı reaksiyonu sırasında karbondioksit kullanımından kaynaklanmaktadır. Ni metalinin sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle çekirdek, Co metalinin ise emdirme yöntemiyle duvar kısmına eklendiği bimetalik mikro küre katalizörlerde en yüksek metan (0,87) ve en yüksek karbondioksit (0,94) dönüşümüne yine Ni/Co: 4/1 olduğu mikro küre katalizörde ulaşılmıştır. Çok fazla olmamakla birlikte Ni/Co oranı düşükçe sol-jel mikrenkapsülasyonla sentezlenen mikro kürelere benzer şekilde aktivitelerin de düştüğü tespit edilmiştir. Sırasıyla metan ve karbondioksit için dönüşümler Ni/Co: 2/1 (0,84- 0,90) > mono Ni (0,78- 0,89) (Gunduz Meric vd., 2017) > 1/2 (0,63- 0,75) > 1/1 (0,63- 0,67) olarak bulunmuştur. Tüm Ni/Co bileşimleri için sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemi ile sentezlenen mikro küre katalizörlerin de metanın kuru reformlanma reaksiyonu için oldukça aktif oldukları tespit edilmiştir. Belli

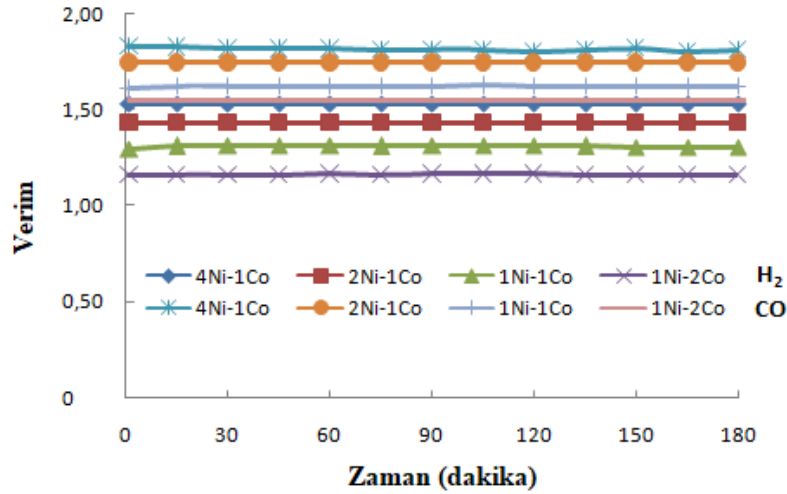
bir Ni/Co metal yükleme oranına kadar (özellikle Ni/Co: 4/1 ve 2/1 için) sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemi kullanılarak sentezlenen Ni-Co yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörlere kıyasla aktivitelerinin daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bunun sebebinin duvar kısmında bulunan Co metalinin direkt olarak reaksiyon sırasında anti-kok özelliğinden dolayı aktif Ni bölgelerinde oluşması muhtemel yüzey karbon birikimini engellediği ve yüksek sıcaklıktan kaynaklı termal sinterleşmeyi yavaşlattığından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Ni metalinden daha düşük oranda katalizöre eklenen Co, Nikelin kok oluşması ve sinterleşmeye bağlı olarak aktivite kaybını önleyerek 3 saat reaksiyon süresi boyunca aktivitesini korumasına olanak sağlamıştır.



Şekil 3. 11. 750°C’ da indirgenmiş Ni/SiO₂&Co ile elde edilen CO₂ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1).



Şekil 3. 12. Ni-Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin H₂/CO oranları (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g Ni/SiO₂&Co katalizör; t: 3 saat, CO₂/CH₄/N₂=1/1/1)

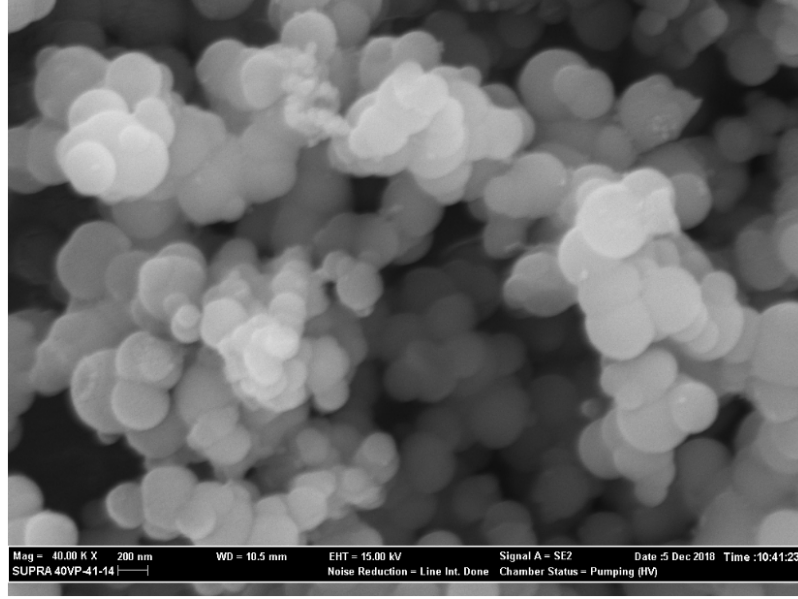


Şekil 3. 13. Ni-Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörlerin H₂ ve CO verimlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: T: 750°C; 0,1 g Ni/SiO₂&Co katalizör; CO₂/CH₄/N₂=1/1/1).

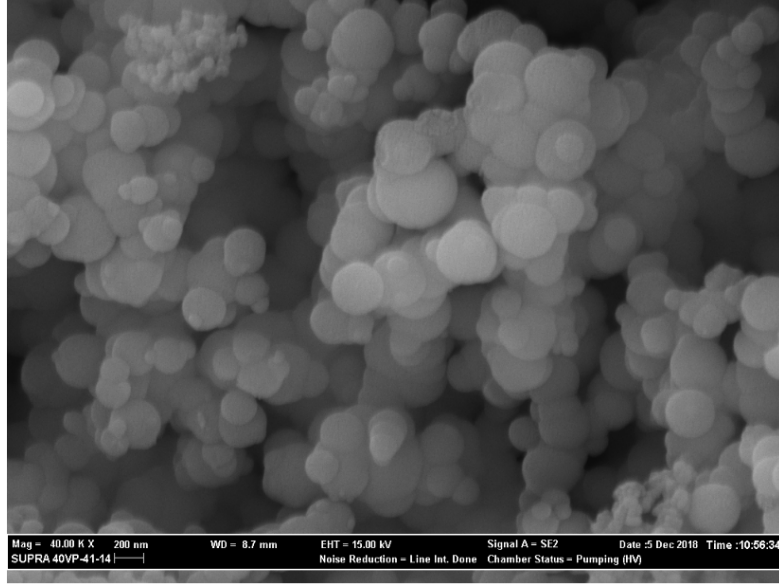
Şekil 3.12 ve Şekil 3.13' te Ni/SiO₂&Co mikro küre katalizörlerin metana göre H₂/CO oranları ve verim değerleri verilmektedir. En yüksek H₂/CO oranı (0,84) yine Ni/Co: 4/1 olan mikro küre katalizöre aittir. Sırasıyla H₂/CO oranları Ni/Co: 2/1 (0,82) > 1/1 (0,69) > 1/2 (0,50) olarak bulunmuştur. Sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen mikro küre katalizörlere benzer şekilde Ni/Co oranı düştükçe H₂ ve CO seçiciliklerinin ve verimlerinin düştüğü tespit edilmiştir. Co eklenmesinin belli bir orana kadar aktiviteyi ve H₂ seçiciliğini arttırdığı görülmüştür. Her iki sentez prosedüründe de Co eklenmesiyle metan ve karbondioksit dönüşümleri ile H₂ ve CO seçiciliklerinin arttığı tespit edilmiştir. Ancak belli bir değerden sonra Co eklenmesinin aktiviteyi ve buna bağlı

olarak H₂/CO oranını düşürdüğü görülmüştür. İki yöntem (sol-jel mikroenkapsülasyon, sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme) kıyaslandığında en yüksek metan (0,87) ve karbondioksit (0,94) dönüşümü ile en yüksek H₂/CO oranının (0,84) sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile sentezlenen 4/1 Ni/Co yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörde olduğu tespit edilmiştir.

Sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemi kullanılarak hazırlanan Ni-Co yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörlerin 3 saat metanın kuru reformlanma reaksiyonu sonrası karakterizasyon sonuçları sırasıyla aşağıda verilmiştir. Sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin reaksiyon süresince aktivitelerine bakılarak en iyi ve en kötü aktiviteyi veren 4Ni-1Co ve 1Ni-1Co yüklü bimetalik silika mikro kürelerin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 3.14a ve Şekil 3.14b’de görülmektedir. Resimlerde görüldüğü üzere reaksiyon sonrası katalizörlerin her ikisinde de herhangi bir yapı değişimi ve karbon türü oluşumu gözlenmemiştir. Katalizörlerin reaksiyon sonrasında yapılarını korumaları önemli bir sonuçtur.



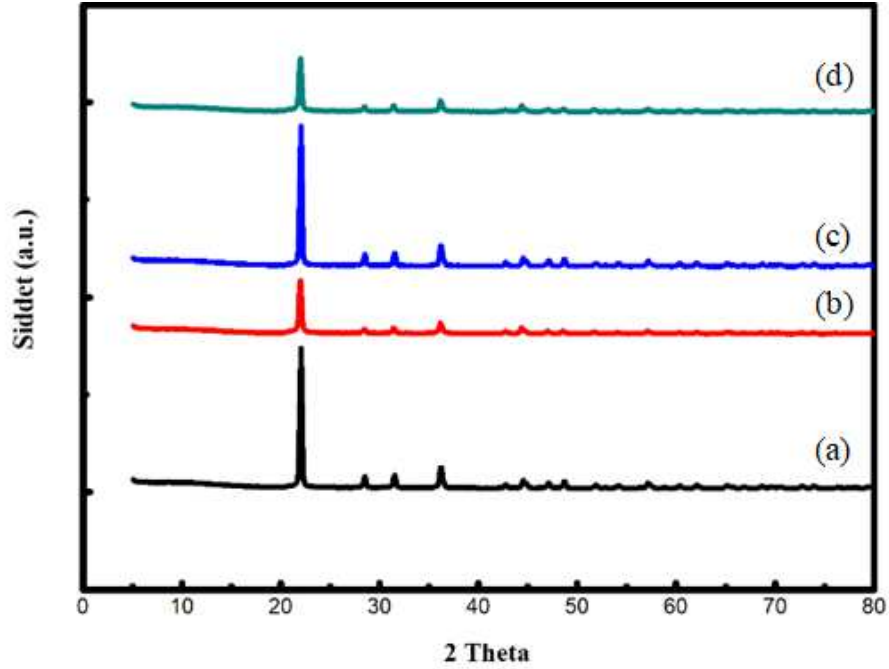
(a)



(b)

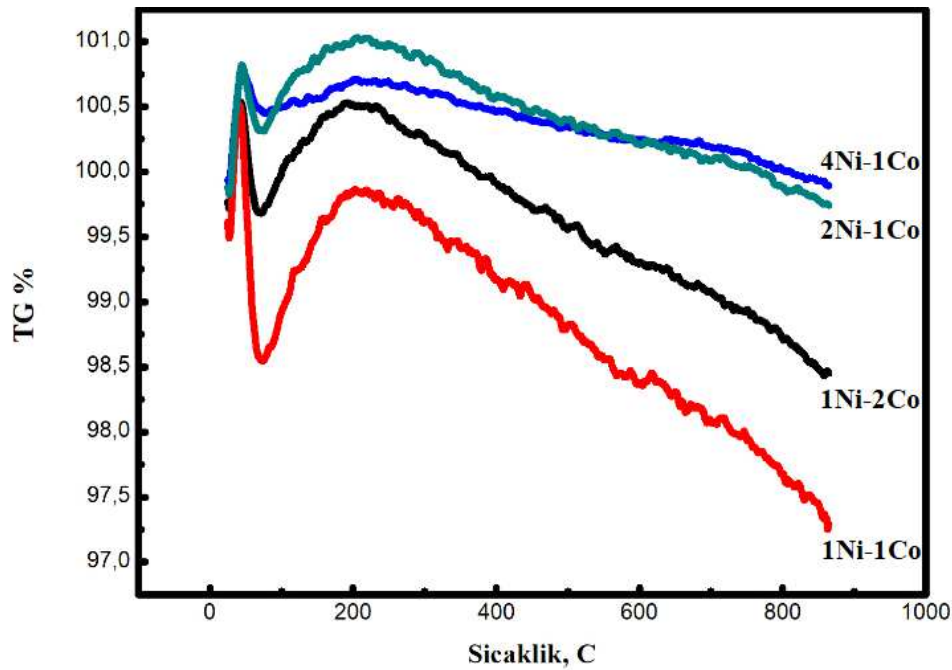
Şekil 3. 14. (a) 4Ni-1Co (b) 1Ni-1Co Ni,Co/SiO₂ katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme).

Reaksiyon sonrası elde edilen Ni,Co/SiO₂ katalizörlerin XRD sonuçları Şekil 3.15'te verilmektedir.



Şekil 3. 15. Ni-Co sol-jel mikroenkapsülasyon (Ni,Co/SiO₂) ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası XRD grafiği (a) 1-1 Ni-Co (b) 1-2 Ni-Co (c) 2-1 Ni-Co (d) 4-1 Ni-Co.

XRD sonuçlarını yorumlamadan ince bir hususa dikkat çekmekte fayda görülmüştür. XRD analizleri reaksiyon sonrası reaktörden alınan ve azot ortamında 1200°C'de 16 saat süresince işlem gören katalizörlere uygulanmıştır. XRD analizi proje kapsamında kok oluşumundan ziyade SiC oluşumunun belirlenmesi amacıyla uygulanmıştır. SiC oluşumu çalışma grubumuz tarafından sentezlenen mikro küre katalizör için belirlenmiş ve literatürde örneği bulunmayan bir durumdur (Gunduz Meric vd., 2017; Gunduz Meric vd., 2018). Azot ile işlemde temel amaç yapıda reaksiyon sırasında amorf olarak oluşan SiC yapılarını β formuna dönüştürmek ve XRD analiziyle görülebilmesini sağlamaktır. Analizler incelendiğinde 2Θ : 22.4, 28.9, 31.8, 36.8, 42.8, 44.6, 48.8, 51.9, 57.2, 60.3, 65.4, 72.7 ve 76.4°'de elde edilen pikler ile kübik SiC yapısı belirlenmiştir (Ref. Kodu: 98-002-4217).

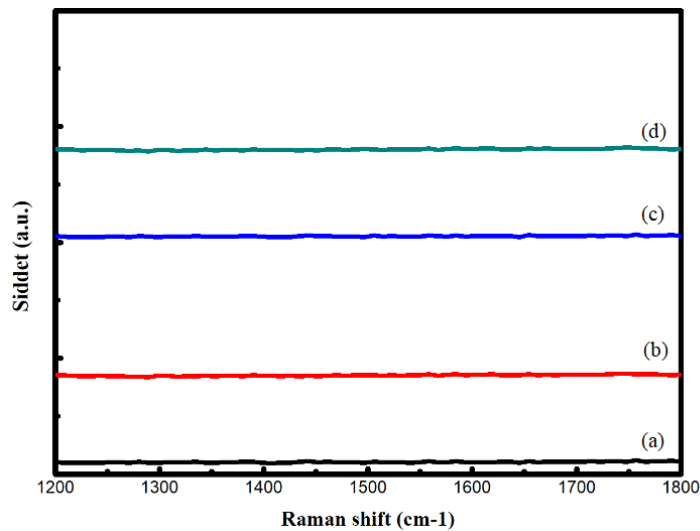


Şekil 3. 16. Ni,Co/SiO₂ mikro kürelerin reaksiyon sonrası TGA analizi.

Reaksiyon sonrasında katalizör yüzeyinde oluşan karbon birikimini belirlemek amacıyla reaksiyonda 3 saat süresince denenen katalizörlerin termogravimetrik analiz (TGA) çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil incelendiğinde katalizörlerin ağırlığında 25-100 °C arasında yalnızca su kaybından kaynaklı bir azalma olduğu görülmektedir. TGA analizlerinde 550-600°C değerlerinde başlayan ve 900°C' a kadar devam eden kütle kayıplarının katalizörde biriken kokun yanması sonucu meydana gelen kütle kayıpları olduğu belirlenmiştir. Tüm yükleme oranları için sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle

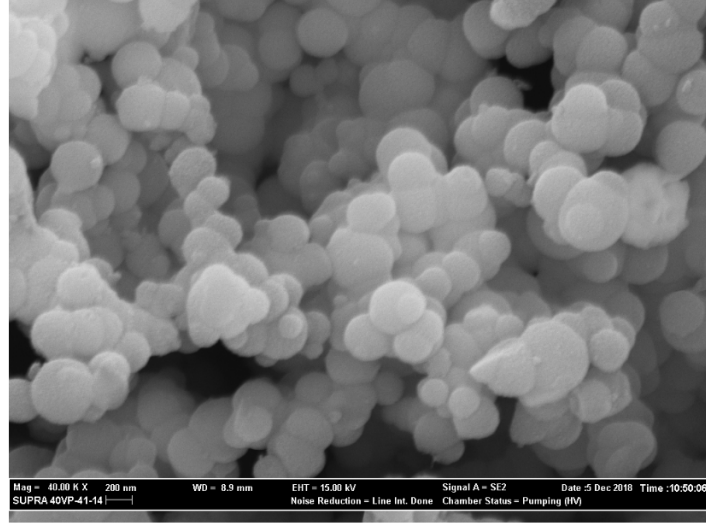
Ni-Co yüklü silika mikro küre katalizörlerin yapısında çok düşük karbon birikimi tespit edilmiştir. 1Ni-1Co yüklü mikro küre katalizörde yaklaşık % 1,5 karbon birikimi, 1Ni-2Co yüklü mikro küre için % 0,7, 2Ni-1Co yüklü mikro küre için % 0,45 ve en iyi aktiviteyi veren 4Ni-1Co yüklü mikro küre için ise yalnızca % 0,2 gibi çok düşük karbon birikimleri gözlenmiştir.

Katalizörlerde reaksiyon sonrası ne tür karbon yapılarının oluşabileceğini görmeye yönelik sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle hazırlanan bimetalik Ni-Co silika mikro kürelerin reaksiyon sonrası raman spektroskopisi analizleri yapılmıştır (Şekil 3.17). Monometalik Ni yüklü mikro kürelere benzer şekilde (Gunduz Meric vd., 2017) 1200-1800 cm^{-1} dalga boylarında karbon oluşumunu gösteren piklere rastlanmamıştır. Raman spektroskopisi sonuçlarına göre de reaksiyon sonrası SEM, XRD ve TGA sonuçlarını destekleyici şekilde tüm yüklemeler için sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemiyle sentezlenen bimetalik Ni-Co yüklü silika mikro kürelerde karbon oluşumu tespit edilmemiştir. Uygun alaşım oluşturan Co ve Ni metalleri sadece katalizör aktivitesini attırmamış aynı zamanda reaksiyon sırasında karbon birikimini de engellemiştir. Ni-Co alaşımının (uygun Ni/Co oranıyla) metalik Co ve Ni bileşenleri arasında katalizör aktivitesinin yanı sıra dayanıklılığı artıran bir sinerjik etkileşim yarattığı görülmüştür.

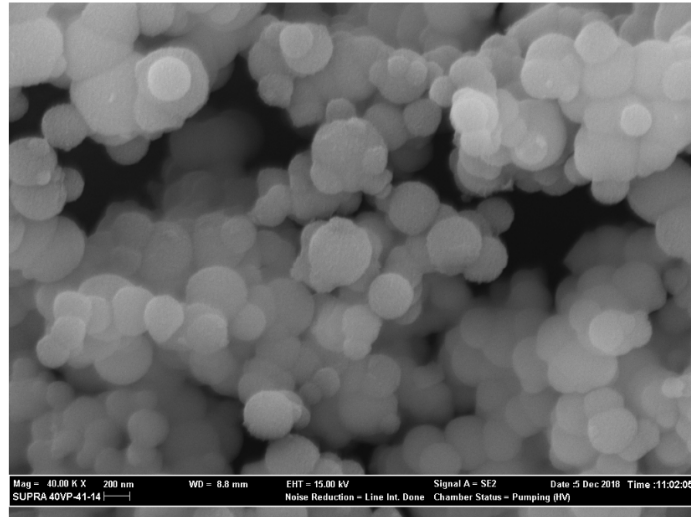


Şekil 3. 17. Ni,Co/SiO₂ mikro kürelerin reaksiyon sonrası Raman spektroskopisi analizi (a) 1-1 Ni-Co (b) 1-2 Ni-Co (c) 2-1 Ni-Co (d) 4-1 Ni-Co.

Sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemiyle hazırlanan Ni-Co yüklü bimetalik silika mikro küre katalizörlerin 3 saat reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçları aşağıda verilmektedir. Sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemine benzer şekilde reaksiyon süresince en iyi ve en kötü aktiviteyi veren 4Ni-1Co ve 1Ni-1Co yüklü bimetalik silika mikro kürelerin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 3.18a ve Şekil 3.18b’de görülmektedir.



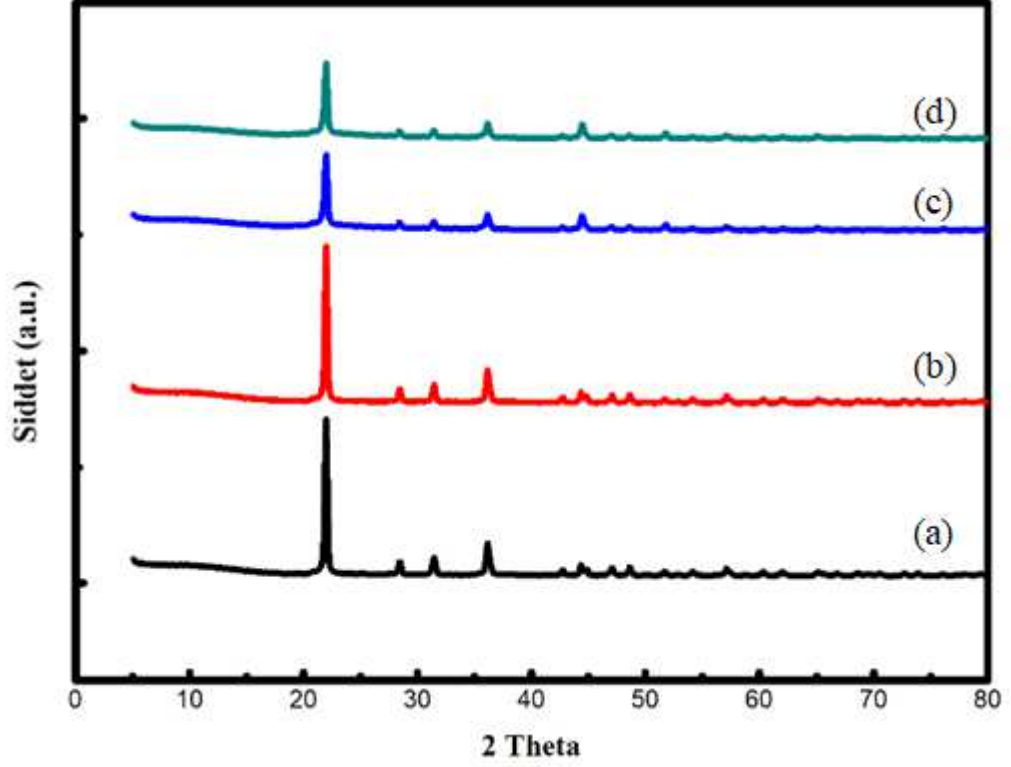
(a)



(b)

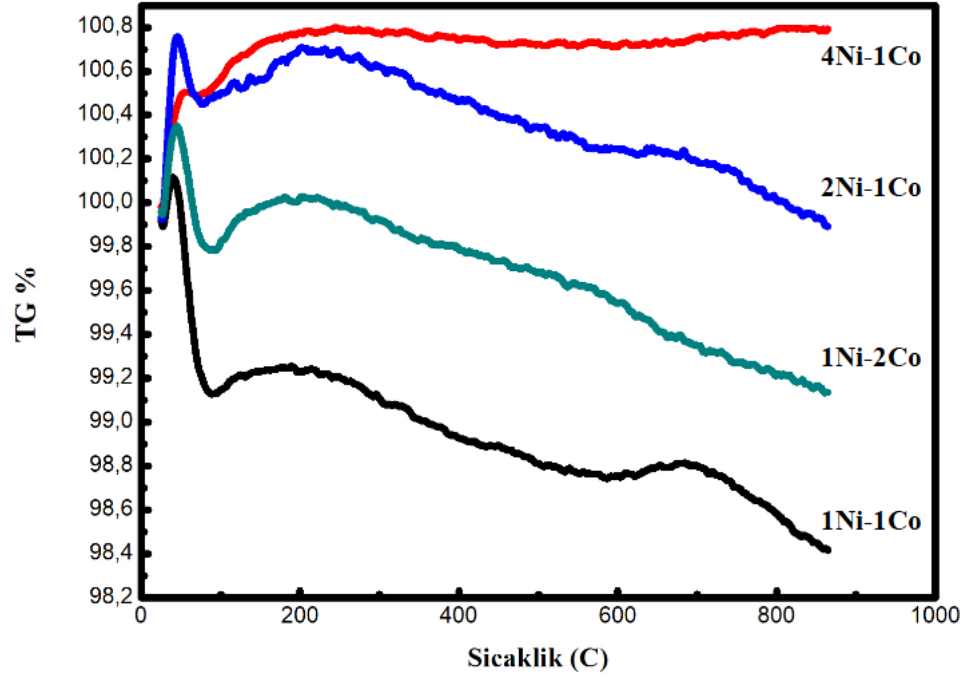
Şekil 3. 18. (a) 4Ni-1Co (b) 1Ni-1Co Ni/SiO₂&Co katalizörlerin reaksiyon sonrası SEM görüntüsü (40.00 KX büyütme).

Sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Co yüklü bimetalik silika mikro kürelerin reaksiyon sonrası XRD sonuçları Şekil 3.19'da verilmektedir.



Şekil 3. 19. Ni-Co sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası XRD grafiği (a) 1-1 Ni-Co (b) 1-2 Ni-Co (c) 2-1 Ni-Co (d) 4-1 Ni-Co.

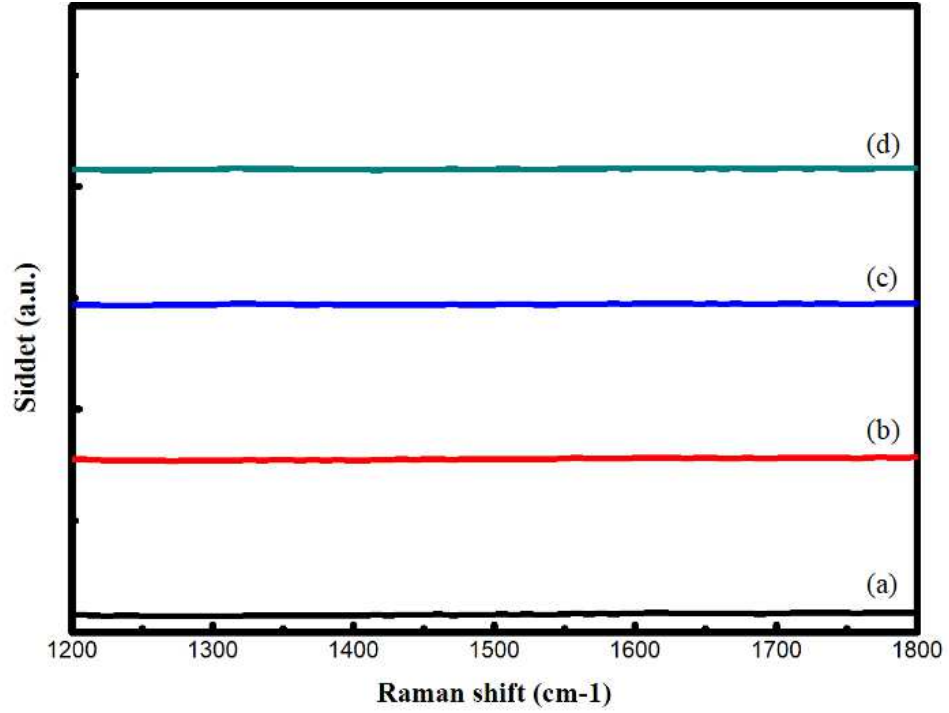
XRD sonuçları SiC oluşumunu göstermektedir. Burada en nemli husus SiC oluşumunun sentez yönteminden ziyade mikro küre oluşumuna bağlı olmasıdır. Şekil 3.20'de sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Co yüklü bimetalik silika mikro kürelerin 3 saat reaksiyon sonrası TGA analiz sonuçları verilmiştir.



Şekil 3. 20. Ni/SiO₂&Co mikro kürelerin reaksiyon sonrası TGA analizi.

Sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Co yüklü mikro küre katalizörlerin TGA analizlerinde önceki katalizörlere benzer şekilde katalizörlerin ağırlığında 25-100 °C arasında su kaybından kaynaklı bir azalma olduğu görülmektedir. 500-650 °C sıcaklıkta başlayan ve katalizörlerde biriken kokun yanması sonucu meydana gelen kütle kayıpları sırasıyla 1Ni-1Co yüklü mikro küre için % 0,4, 1Ni-2Co yüklü mikro küre için % 0,55, 2Ni-1Co yüklü mikro küre için yaklaşık % 0,4'tür. En iyi aktivite sonucunu veren 4Ni-1Co yüklü mikro küre için ise TGA analizi sonucunda kütle kaybı görülmemiştir.

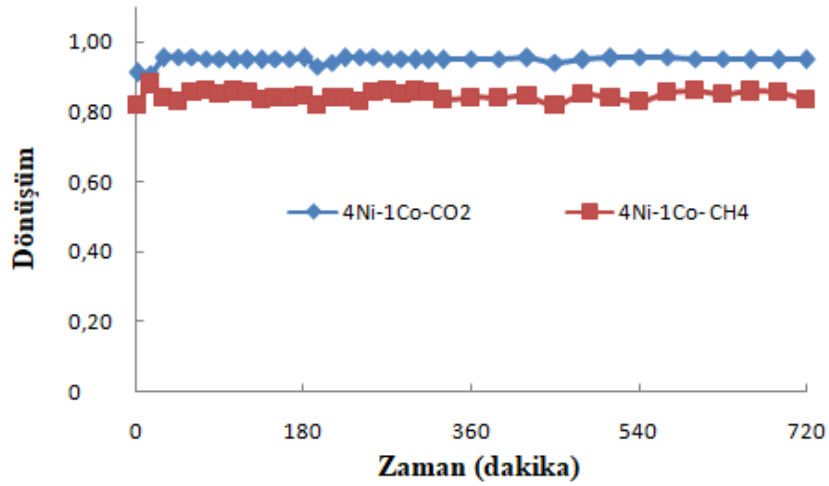
Ni-Co yüklü bimetalik silika mikro kürelerin reaksiyon sonrası Raman spektroskopisi analizleri Şekil 3.21'de görülmektedir.



Şekil 3. 21. Ni-Co sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme ile hazırlanan mikro kürelerin reaksiyon sonrası raman spektroskopisi analizi (a) 1-1 Ni-Co (b) 1-2 Ni-Co (c) 2-1 Ni-Co (d) 4-1 Ni-Co.

Şekilde görüldüğü üzere sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Co yüklü bimetalik silika mikro küreler için reaksiyon sonrası karbon oluşumunu gösteren 1200-1800 cm^{-1} dalga boylarında herhangi bir pike rastlanmamıştır. Hem sol-jel mikroenkapsülasyon hem de sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme yöntemleriyle sentezlenen tüm mikro küreler için SEM, XRD, TGA ve Raman spektroskopisi analizlerinde reaksiyon sonrasında karbon oluşumunu gösteren bulgulara rastlanmamıştır. Bu analizlerin birbirlerini destekleyici nitelikte oldukları görülmüştür.

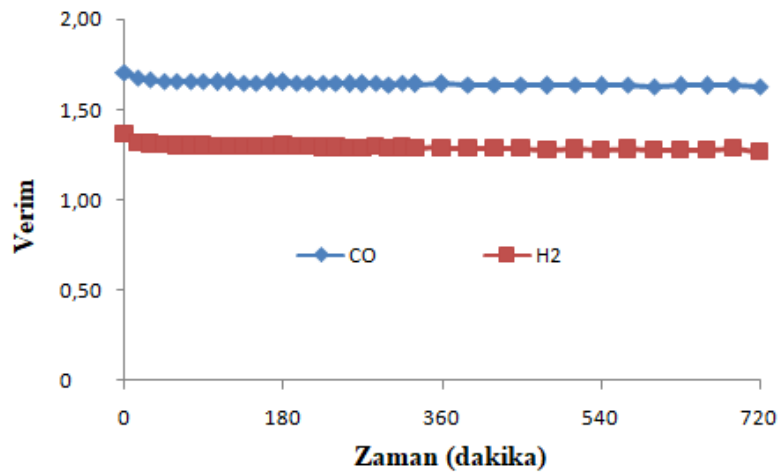
Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda yüksek aktivite ve karbon oluşumuna karşı iyi direnç gösteren Ni-Co yüklü bimetalik silika mikro kürelerden en iyi aktivite ve stabiliteyi veren sol-gel mikroenkapsülasyon- emdirme ile sentezlenen 4Ni-1Co yüklü mikro küre katalizörün uzun ömürlülük aktivite deneyi 12 saat (720 dk.) süreyle gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.22’de 12 saat sonunda CH_4 ve CO_2 dönüşümleri görülmektedir.



Şekil 3. 22. 4Ni-1Co Ni/SiO₂&Co bimetallik mikro küre katalizörün uzun ömürlülük aktivite deney sonucu (Reaksiyon koşulları: T: 750°C, 0.1 g katalizör, CH₄/CO₂/N₂: 1/1/1).

Şekilde görüldüğü üzere 12 saat sonunda CH₄ ve CO₂ dönüşümlerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. 12 saat sonunda katalizör aktivitesinde önemli bir düşüş olmadığı ve aktivitenin korunduğu (0,87 CH₄- 0,93 CO₂) görülmüştür. Bu da Ni-Co yüklü bimetallik silika mikro kürelerin belli bir oranda metal yükleme doğrultusunda bu reaksiyon için oldukça aktif ve stabil olduklarını kanıtlamaktadır.

Şekil 3.23'te ise CO ve H₂' nin 12 saat sonundaki verim değerleri görülmektedir. Şekilde de görüldüğü üzere 750°C reaksiyon sıcaklığında 12 saat boyunca sabit H₂ verimi elde edilmiştir. H₂/CO oranı 12 saatin sonunda 0,84 olarak bulunmuştur.



Şekil 3. 23. 4Ni-1Co yüklü bimetallik mikro küre katalizör için CO ve H₂ verim değerleri.

4. DEĞERLENDİRME

Proje kapsamında katalizör sentez yöntemlerinin, metal yükleme oranlarının, metal-metal alaşımlarının ve mikro küre yapısının katalizörlerin aktivitesine ve reaksiyon sonrası karbon birikimine etkileri incelenmiştir. Reaksiyon sonrası alınan katalizörlerin SEM, XRD, TGA ve Raman spektroskopisi analizleri gerçekleştirilerek reaksiyon sonrası muhtemel karbon olumu tespit edilmeye çalışılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar Ni-Co yüklü bimetalik mikro küre katalizörleri için sırayla aşağıda özetlenmiştir.

Çekirdek- duvar yapısındaki mikro küre katalizörlerin Ni/Co oranları ve metallerin yüklenme prosedürleri (sol-jel mikroenkapsülasyon ve sol-jel mikroenkapsülasyon- emdirme) ayarlanarak, katalitik aktivitenin etkin bir şekilde modifiye edilebileceği görülmüştür: $4\text{Ni}-1\text{Co} > 2\text{Ni}-1\text{Co} > 1\text{Ni}-1\text{Co} > 1\text{Ni}-2\text{Co}$. Uygun alaşım oluşturan Co ve Ni metalleri sadece katalizör aktivitesini arttırmamış, aynı zamanda reaksiyon sırasında karbon birikimini de engellemiştir. CH_4 dönüşümünün ve H_2/CO oranının Ni/Co oranlarındaki değişime göre değiştiği ve en yüksek dönüşümün (% 87) ve H_2/CO oranının (0,84) sol-jel mikroenkapsülasyon-emdirme ile sentezlenen $4\text{Ni}-1\text{Co}$ yüklü bimetalik mikro küre katalizörde olduğu tespit edilmiştir. Çekirdek- duvar yapıları Ni-Co mikro küre katalizörlerin DRM için oldukça aktif ve seçici oldukları bulunmuştur. Ni-Co uygun alaşımlarının karbon birikiminde ciddi bir azalmaya sebep olduğu ve Ni-Co alaşımının (uygun Ni/Co oranıyla), metalik Co ve Ni bileşenleri arasında, katalizör aktivitesinin yanı sıra dayanıklılığı artıran bir sinerjik etkileşim yarattığı görülmüştür. Kobalt içeren katalizörler, hem destek hem metal içeriği hem de sentez koşullarına duyarlıdır. Tek Ni metaline kıyasla katalizör ana bileşeninde Ni/Co alaşımının geliştirilmiş H_2/CO oranı ve engellenmiş kok oluşumu ile avantajlı olduğu görülmüştür. Kok oluşumunun engellenmesinde destek yapısının da önemi büyüktür. Aktif metallerin silika içinde tutulması özellikle Ni metalinin yüksek sıcaklıklarda sinterleşmesini engellemektedir. Co metalinin sentez metoduna göre loaskyonun ayarlanması her iki sentez yöntemi içinde kobaltın farklı rolleri olduğunu ortaya koymuştur. Kobaltın çekirdek yapısında olması durumunda Ni ile alaşım oluşturarak kristal boyutunu düşürdüğü belirlenmiştir. 5.2 nm olarak belirlenen ortalama kristal boyutu kok oluşumunda direnç sağlanması için kabul edilen 8nm sınır değerinin altındadır. Dolayısıyla kok oluşumunun Ni,Co/SiO₂ katalizörlerinde gözlenmemesi

beklenen bir sonuçtur (Hin vd., 2018). Ni/SiO₂&Co katalizörlerde belli oranda kristal büyümesi gözlenirse de elde edilen ortalama 7.9 nm kristal boyutu bu sentez yönteminin de kok oluşumunun engellenmesinde yararlı olduğunu göstermiştir.

Katalizör sentezlerinde günümüzde yapılan çalışmalar incelendiğinde temel olarak iki hedefe ulaşılmaya çalışıldığı anlaşılmaktadır. Sentez yöntemlerinin modifikasyonu sonucunda elde edilen katalizörlerden türdeşlerine kıyasla yüksek ve/veya sürdürülebilir aktivite elde edilmesi en temel beklentiler arasındadır. reaksiyon sonuçlarına bakıldığında elde edilen dönüşüm değerlerinin denge limitasyonuna yakın olduğu anlaşılmaktadır. Bir başka deyişle sentezlenen katalizörler yüksek aktivite hedefine ulaşmıştır. Katalizörlerden ikinci beklenti kok oluşumuna karşı direnç göstermeleridir. Proje kapsamında reaksiyon sonrası elde edilen katalizörler ile yapılan analizlerde kok oluşumu sadece TGA analizi ile ve %2'nin altında belirlenmiştir. Kok oluşumuna karşı direnç 12 saat süresince gerçekleştirilen uzun ömürlülük deneylerinde de devam etmiştir.

Co metalinin kok oluşumunun engellenmesindeki rolü yapılan reaksiyon ve karakterizasyon çalışmaları ile net bir şekilde ortaya konmuştur. Ancak kok oluşumunun engellenmesinde bir başka etken, araştırmalarımız dahilinde, ilk kez ortaya konmuştur. SiC gözlenebilmesi için ortamda bir karbon kaynağının bulunması gerektiği aşikardır. Bu durumda kok oluşumunun engellendiği söylenmekle birlikte aslında doğru ifade oluşan karbonun aktif yüzeylerden ziyade destek maddesini tercih etmesidir. Bir başka deyişle katalizör reaksiyon sırasında açığa çıkan karbonu kullanarak kendini temizlemektedir. Sentez yöntemleri arasında yapılan bir karşılaştırma metalin eklenmesinde izlenen yolun önemli bir fark oluşturmadığını ortaya koymuştur. Bu durumda SiC oluşumunun mikro küre yapısına özgü olduğu veya sentez sırasında mikro küre oluşumu için uygulanan prosedüre bağlı olduğu düşünülmektedir. Reaksiyonda uygulanan sıcaklık değerinin de etkisi göz ardı edilmemelidir. 750°C sıcaklıkta metanın dekompozisyonu diğer kok kaynağı olan Boudard reaksiyonuna kıyasla çok daha hızlı ilerlemektedir. Dolayısıyla metan hem kuru reformlanma hem de SiC oluşumu için reaktan görevi görmüştür.

Sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde projenin istenilen hedeflere ulaştığı görülmüştür. Proje sonrasında özellikle uzun ömürlülük deney süresinin uzatılması için gerekli çalışmaların yapılması gerektiği ortaya çıkmıştır. 12 saat deney süresi sistemin sürekli kontrolünün manuel olarak sağlanması için uzun olmakla birlikte kabul edilebilir

bir süredir. Ancak bu sürenin üzerinde deney sisteminde etkin bir kontrole, bu kontrolün sağlanması içinde sistem genelinde otomasyonu sağlayacak modifikasyonlara ihtiyaç bulunmaktadır.

KAYNAKLAR

- Aldashukurova G, Mironenko A, Mansurov Z, Shikina N, Yashnik S, Ismagilov Z. Carbon dioxide reforming of methane over Co-Ni catalysts. Pres. In: Klemes JJ, Varbanov PS, Lam HL, editors. 14th International conference on process integration, modelling and optimisation for energy saving and pollution reduction; 2011. p. 63-8. Pts 1 and 2 2011.
- Ahmed Sadeq Al-Fatesha, Yasir Arafata, Hanan Atiab, Ahmed Aidid Ibrahima, Quan Luu Manh Hab, M. Schneiderb, M. M-Pohl, Anis. Hamza Fakeehaa. CO₂-reforming of methane to produce syngas over Co-Ni/SBA-15 catalyst: Effect of support modifiers (Mg, La and Sc) on catalytic stability. *Journal of CO₂ Utilization* 21 2017; 395–404.
- Arbağ, H. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara (2014).
- Athanasia Tsoukalou, Qasim Imtiaz, Sung M. Kim, Paula M. Abdala, Songhak Yoon, Christoph R. Müller. Dry-reforming of methane over bimetallic Ni–M/La₂O₃ (M = Co, Fe): The effect of the rate of La₂O₂CO₃ formation and phase stability on the catalytic activity and stability. *Journal of Catalysis* 343 2016;208–214.
- Ay H., Üner D. Dry reforming of methane over CeO₂ supported Ni, Co and Ni–Co catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 179 2015;128–138.
- Bhattacharyya A, Chang VW, Schumacher DJ. CO₂ reforming of methane to syngas I: evaluation of hydrotalcite clay-derived catalysts. *Appl Clay Sci* 1998;13:317-28.
- Benítez-Guerrero M, Perez-Maqueda LA, Sanchez Jimenez PE, Pascual-Cosp J. Characterization of thermally stable gamma alumina fibres biomimicking sisal. *Microporous Mesoporous Mater* 2014;185:167-78.
- Djinovic P, Crnivec IGO, Erjavec B, Pintar A. Influence of active metal loading and oxygen mobility on coke-free dry reforming of Ni-Co bimetallic catalysts. *Appl Catal B Environ* 2012;125:259-70.
- Fan G, Li F, Evans DG, Duan X. Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives. *Chem Soc Rev* 2014;43:7040-66.
- Feng J-T, Lin Y-J, Evans DG, Duan X, Li D-Q. Enhanced metal dispersion and hydrodechlorination properties of a Ni/Al₂O₃ catalyst derived from layered double hydroxides. *J Catal* 2009;266:351-8.
- Guil-Lopez R, Navarro RM, Pena MA, Fierro JLG. Hydrogen production by oxidative ethanol reforming on Co, Ni and Cu ex-hydrotalcite catalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:1512-23.

Gündüz Meriç G, Kaytakoglu S, Degirmenci L. Ni,Co/SiO₂ and Ni/SiO₂,Co Bimetallic Microsphere Catalysts Indicating High Activity And Stability in the Dry Reforming Of Methane. *Reaction Kinetics, Mechanisms And Catalysis*, 2019; Doi: 10.1007/S11144-019- 01708-4.

Gündüz Meriç G, Degirmenci L. Validation of Consecutive Coke and SiC Formation on Ni Core–Shell Microspheres During Methane Decomposition. *Catalysis Letters*, 148(7), 2018; 2127-2132

Gündüz Meriç G, Arbag H,, Degirmenci L. Coke minimization via SiC formation in dry reforming of methane conducted in the presence of Ni-based core–shell microsphere catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(26) 2017; 16579-16588.

He J, Wei M, Li B, Kang Y, Evans DG, Duan X. Preparation of layered double hydroxides. *Layered double hydroxides*. Springer; 2006. p. 89-119.

Igor L, Simonetta T, Elisabetta D. B, Co and Ni supported on CeO₂ as selective bimetallic catalyst for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 2012; 15992-15999.

Koustuv Raya, Siddhartha Sengupta, Goutam Deo. Reforming and cracking of CH₄ over Al₂O₃ supported Ni, Ni-Fe and Ni-Co catalysts. *Fuel Processing Technology* 156 2017; 195–203.

Li F, Duan X. Applications of layered double hydroxides. *Layered double hydroxides*. Springer; 2006. p. 193-223.

Long H, Xu Y, Zhang X, Hu S, Shang S, Yin Y, et al. Ni-Co/ Mg-Al catalyst derived from hydrotalcite-like compound prepared by plasma for dry reforming of methane. *J Energy Chem* 2013;22:733-9.

Nalawade P, Aware B, Kadam V, Hirlekar R. Layered double hydroxides: a review. *J Sci Ind Res* 2009;68:2674272.

Pintona, N., Vidalbic, MV., Signorettoa, M., Martínez-Ariasb, A., Cortés Corberán, V.. Ethanol steam reforming on nanostructured catalysts of Ni, Co and CeO₂: Influence of synthesis method on activity, deactivation and regenerability. *Catalysis Today* 296 2017; 135–143.

Rahemi N, Haghghi M, Babaluo AA, Jafari MF, Estifae P. Plasma assisted synthesis and physicochemical characterizations of NiCo/Al₂O₃ nanocatalyst used in dry reforming of methane. *Plasma Chem Plasma Process* 2013;33:663-80.

Renuka N, Shijina A, Praveen A. Mesoporous g-alumina nanoparticles: synthesis, characterization and dye removal efficiency. *Mater Lett* 2012;82:42-4.

San-Jose-Alonso D, Juan-Juan J, Illan-Gomez M, Roman Marti´nez M. Ni, Co and bimetallic Ni-Co catalysts for the dry reforming of methane. *Appl Catal A Gen* 2009;371:54-9.

Silva-Rodrigo R, Jimenez HC, Guevara-Lara A, Melo-Banda J, Sarabia AO, de la Torre AR, et al. Synthesis, characterization and catalytic properties of NiMoP/MCM41-Al₂O₃ catalysts for DBT hydrodesulfurization. *Catal Today* 2015;250:2-11.

Takehira K, Shishido T, Wang P, Kosaka T, Takaki K. Autothermal reforming of CH₄ over supported Ni catalysts prepared from Mg-Al hydrotalcite-like anionic clay. *J Catal* 2004;221:43-54.

Tonelli D, Scavetta E, Giorgetti M. Layered-double-hydroxidemodified electrodes: electroanalytical applications. *Anal Bioanal Chem* 2013;405:603-14.

Xingyuan Gao, Zhenwei Tan, Kus Hidajat, Sibudjing Kawi. Highly reactive Ni-Co/SiO₂ bimetallic catalyst via complexation with oleylamine/oleic acid organic pair for dry reforming of methane. *Catalysis Today* 281 2017;250–258.

Xu L, Wang F, Chen M, Fan X, Yang H, Nie D, Qi L. Alkaline-promoted Co-Ni bimetal ordered mesoporous catalysts with enhanced coke-resistant performance toward CO₂ reforming of CH₄. *Journal of CO₂ Utilization* 18 2017;1–14.

Xu J, Zhou W, Li Z, Wang J, Ma J. Biogas reforming for hydrogen production over nickel and cobalt bimetallic catalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:6646-54.

Zamorategui A, Sugita S, Zarraga R, Tanaka S, Uematsu K. Evaluation of dispersibility of gamma alumina prepared by homogeneous precipitation. *J Ceram Soc Jpn* 2012;120:290-4.

Zhang J, Wang H, Dalai AK. Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *J Catal* 2007;249:300-10.

Zhu J, Peng X, Yao L, Shen J, Tong D, Hu C. The promoting effect of La, Mg, Co and Zn on the activity and stability of Ni/ SiO₂ catalyst for CO₂ reforming of methane. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:7094-104.

Zumreoglu-Karan B, Ay AN. Layered double hydroxides e multifunctional nanomaterials. *Chem Pap* 2012;66:1-10.

EKLER

BAP rapor dönemi mali etkinlikler kapsamında projeden tek bir talebimiz olmuştur. Metanın kuru reformlanma reaksiyonlarının gerçekleştirildiği deneysel sistemde bulunan gaz kromotografi cihazının devreye alınması kapsamında tek kalem hizmet alımı yapılmıştır. Hizmet alımına ait proforma fatura aşağıda verilmiştir.



Firma : BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
REKTÖRLÜĞÜ İDARİ MALİ İŞLER DAİRESİ
BAŞKANLIĞI
İlgili Kişi : GAMZE GÜNDÜZ MERİÇ
Konu : BİLECİK ŞEYH EDİBALI ÜNİ.-SERVİS&ONARIM
HİZMET BEDELİ

Proforma Fatura	
Proforma No	: GB-1903-0114-R0
Tarih	: 25.03.2019 CK

Sayın GAMZE GÜNDÜZ MERİÇ

Tarafımızdan istemiş olduğunuz fiyat teklifi aşağıda bilgilerinize sunulmuştur.

Saygılarımızla,

GULSEN BAYRAK

FATURA ADRESİ:

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi
Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü
Vergi No: 1700484581
Vergi Dairesi: BİLECİK
Proje No: 2018-02.BŞEÜ.03-02

FATURA KESİMİ:

<u>TUTAR</u>		<u>Birim Fiyatı</u>
Hzm-Genel-004 Uygulama Destek bedeli	2 Adet	5.084,75.-10.169,50.-TL
Hzm-Genel-001 servis/onarım bedeli	1 Adet	2.033,19.-2.033,19.-TL
	TOPLAM	12.202,69.-TL
	KDV %18	<u>2.196,48.-TL</u>
	GENEL TOPLAM	14.399,17.-TL
	KDV Tevkifatı 5/10	<u>1.098,24.-TL</u>
	ÖDENECEK TUTAR:	13.300,93.-TL