

**Rh VE Ru KATKILI NiO/CeO₂/ZrO₂ KATALİZÖRLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve SEÇİCİ CO METANLAŞMASI
İÇİN AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

Yusuf Serkan KILINÇ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2013

ANKARA

Yusuf Serkan KILINÇ tarafından hazırlanan “Rh VE Ru KATKILI
NiO/CeO₂/ZrO₂ KATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU ve SEÇİCİ CO METANLAŞMASI İÇİN
AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak
uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Filiz DEREKAYA
Tez Danışmanı, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile İleri Teknolojiler Anabilim Dalında
Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Nuray OKTAR
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, G.Ü

Yrd. Doç. Dr. Filiz DEREKAYA
İleri Teknolojiler Ana Bilim Dalı, G.Ü

Yrd. Doç. Dr. Ceren Oktar DOĞANAY
İleri Teknolojiler Ana Bilim Dalı, G.Ü

Tarih: 27/12//2013

Bu tez ile G.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini
onamıştır.

Prof.Dr. Şeref SAĞIROĞLU
Fen Bilimleri Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Yusuf Serkan KILINÇ

**Rh VE Ru KATKILI NiO/CeO₂/ZrO₂ KATALİZÖRLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve SEÇİCİ CO METANLAŞMASI
İÇİN AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Yusuf Serkan KILINÇ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Aralık 2013

ÖZET

Bu çalışmada birlikte çöktürme yöntemi ve yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmış Rh ve Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörleri üzerinden CO ve seçici CO metanlaşması reaksiyonları gerçekleştirildi. Katalizörler 500 °C de kalsine edilmiştir. Katalizörlerin karakteristik özelliklerini belirlemek için N₂ fizisorpsiyon çalışmaları, X-ışını kırınımı desenleri analizleri ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) kullanıldı.

X-ışını kırınımı desenleri analizleri ile katalizörlerde belirgin şekilde NiO, CeO₂, ZrO₂ fazlarına ait pikler gözlenmiştir. En yüksek yüzey alanı Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan %5 Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizöründen elde edilmiştir. Katalizörlerin katalitik aktiviteleri CO metanlaşması ve seçici CO metanlaşması için yapılmıştır. CO metanlaşma deneylerinde gaz karışımı olarak 1% CO, %50 H₂ ve kalanı He olan besleme gaz karışımı kullanılmıştır. CO' in seçici oksidasyonu için katalitik aktivite çalışmalarında ise %1 CO, % 25 CO₂, % 50 H₂ ve kalanı He olan besleme gaz karışımı kullanılmıştır. CO metanlaşma reaksiyonları sonucunda en iyi aktivite sonucu yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış %4 Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizöründen elde edilmiştir. %4

Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörü 184,2 °C de %50 CO dönüşümü verirken 225 °C den sonra %100 dönüşüm vermiştir.

Seçici CO metanlaşmasında sonuçlarına genel olarak bakıldığında 300-400 °C aralığında CH₄ dönüşümünde ciddi bir artış gözlenmiştir. Buna paralel olarak H₂ dönüşümünde de artış belirlenmiştir. CO bileşiminde ise bu sıcaklık aralığında hızlı bir azalma gözlenmiştir. Bu aralıktan sonra RWSGR' nin etkisiyle CH₄ dönüşümünde hızlı bir düşüş belirlenmiştir.

Bilim kodu : 912.1.080

Anahtar kelimeler : Katalizör, metan, metanlaşma, seçici metanlaşma

Sayfa adedi : 73

Tez yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Filiz DEREKAYA

**SYNTHESIS OF Rh AND Ru MIXED NiO/CeO₂/ZrO₂ CATALYSTS,
CHARACTERIZATION AND THE INVESTIGATION OF
ACTIVITIES FOR SELECTIVE CO METHANATION**

(M. Sc. Thesis)

Yusuf Serkan KILINÇ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2013

ABSTRACT

In this study, CO and selective CO methanation reactions were made over the Rh and Ru mixed NiO/CeO₂/ZrO₂. The catalysts were both prepared by co-precipitation and surfactant assisted co-precipitation method. All catalysts were calcined at 500 °C. The characteristic properties of the catalysts were determined by using the X-ray diffraction pattern, scanning electron microscopy (SEM) and, N₂-physisorption measurements.

According to the XRD studies, NiO/CeO₂/ZrO₂ phases were obtained prominently from the catalysts. The highest surface area was obtained from the mixed NiO/CeO₂/ZrO catalyst %5 Ru that was prepared by surfactant assisted co-precipitation method. The CO methanation and selective CO methanation experiments were made in order to NiO/CeO₂/ZrO₂ catalytic activities. The feed gas for CO methanation experiments had a composition of %1 CO, %50H₂ and remaining He. The catalytic activities of the catalysts were determined for the selective CO oxidation reaction in H₂ rich gas stream in which the compositions are 10/90 CO/He, %100 CO₂, %100 H₂, %100 He. The best activity for the CO methanation reaction was obtained from %4 Ru mixed NiO/CeO₂/ZrO₂

prepared by surfactant assisted co-precipitation method. This catalyst gave 50% CO conversion at 184,2 °C and 100% CO conversion at 225 °C.

CH₄ and H₂ conversion increased prominently at 300-400 °C at selective of CO methanation reaction. There was a sharp decrease in CO composition at this temperatures. Later this temperature range, Depending on RWSGR, a rapid decrease in CH₄ conversion was observed after this temperature range.

Science Code : 912.1.080

Key words : Catalyst, methane, methanation, selective methanation

Page Number : 73

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Filiz DEREKAYA

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sürecinde sabırla destek olan çok değerli hocam Yrd. Doç Dr. Filiz Derekaya' ya bilgi, birikim ve ilgisini eksik etmediği için teşekkürü borç bilirim. Laboratuvar çalışmalarında teçhizatlarından faydalandığım Prof. Dr. Çiğdem GÜLDÜR' e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamın gerçekleşmesinde maddi destek sağlayan nolu Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesine çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamın her aşamasında desteklerini hep hissettiğim, aileme teşekkür ederim.

Hayatımda bambaşka bir yere sahip olan, laboratuvar çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyen veren kız arkadaşım Merve BİÇEN 'e çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca yardım ve tecrübelerini esirgemeyen arkadaşım Ömer YAVUZOĞLUNA'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	IV
ABSTRACT	V
TEŞEKKÜR.....	VIII
İÇİNDEKİLER	IX
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	XII
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	XIII
RESİMLERİN LİSTESİ	XVI
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XVII
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİLER.....	3
2.1. Metan Gazı ve Sentez Metodları	3
2.2. Katalizörlerin Sınıflandırılması	5
2.3. Katalizörlerin Sınıflandırılması	8
2.3.1. Homojen katalizörler	8
2.3.2. Heterojen katalizörler	9
2.3.3. Biyokatalizörler	9
2.3.4. Negatif katalizörler	9
2.4. Katalizör Bileşenleri	9
2.4.1. Aktif bileşen	9
2.4.2. Destek madde	10
2.4.3. Güçlendiriciler	10

Sayfa

2.5. Katalizör Hazırlama Yöntemleri.....	10
2.5.1. Emdirme Yöntemi	11
2.5.2. Sol-jel Yöntemi.....	11
2.5.3. Birlikte çöktürme Yöntemi	12
2.5.4. Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemi.....	13
2.6. Katalizör Karakterizasyonu	14
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	19
4. ÇALIŞMANIN AMACI.....	24
5. MATERYAL VE METOD	25
5.1. Katalizör Hazırlanması	25
5.2. Katalizör Karakterizasyonu	27
5.3. Metanlaşma Reaksiyonu İçin Aktivasyon Deneyleri.....	28
6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	30
6.1. Katalizör Karakterizasyonu	30
6.1.1. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizleri sonuçları	30
6.1.2. X-ışını kırınım deseni (XRD) analizleri sonuçları.....	37
6.1.3. N ₂ fizisorpsiyon analizleri sonuçları	43
6.2. Metanlaşma Reaksiyonu İçin aktivasyon deneyleri.....	50
6.2.1. CO için metanlaşma reaksiyonları aktivite sonuçları	50
6.2.2. CO ₂ için metanlaşma reaksiyonları aktivite sonuçları.....	55
7. SONUÇLAR	62
8. ÖNERİLER	65

	Sayfa
KAYNAKLAR	66
EKLER	70
EK-1	71
EK-2	72
ÖZEÇMİŞ	73

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması.....	14
Çizelge 5.1. Hazırlanan katalizörler.....	25
Çizelge 6.1. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile sentezlenmiş değişen oranlarda Ru ve Rh içeren NiO/CeO ₂ /ZrO ₂ katalizörüne ait % kütlesele konsantrasyon üzerinden EDX analiz sonuçları	36
Çizelge 6.2. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile sentezlenmiş değişen oranlarda Ru ve Rh içeren NiO/CeO ₂ /ZrO ₂ katalizörüne ait % atomik konsantrasyon üzerinden EDX analiz sonuçları	36
Çizelge 6.3. Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme Yöntemi ile sentezlenmiş değişen oranlarda Ru ve Rh içeren NiO/CeO ₂ /ZrO ₂ katalizörüne ait % atomik konsantrasyon üzerinden EDX analiz sonuçları.....	37
Çizelge 6.4. Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme Yöntemi ile sentezlenmiş değişen oranlarda Ru ve Rh içeren NiO/CeO ₂ /ZrO ₂ katalizörüne ait % kütlesele konsantrasyon üzerinden EDX analiz sonuçları.....	37
Çizelge 6.5. Katalizörlerin ortalama kristal boyutları.....	41
Çizelge 6.6. Katalizörlerin N ₂ fizisorpsiyon analizinden elde edilen sonuçları.	43
Çizelge 6.7. Katalizörlerin mezo+mikro gözenek hacimleri ve toplam gözenek hacimleri.	44
Çizelge 6.8. Katalizörlerin % 50 CO dönüşümü verme sıcaklıkları.....	53

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Metan gazının yapısı.	3
Şekil 2.2. Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş reaksiyonların enerji-reaksiyon grafiği	5
Şekil.2.3. Birlikte çöktürme yöntemi ve hazırlama basamakları	12
Şekil 2.4. Bir yüzey aktif madde yapısı	13
Şekil 2.5. Adsorpsiyon izotermi	16
Şekil 5.1. Katalitik aktivite sisteminin şematik görünümü.	28
Şekil 6.1. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış Rh katkılı NiO/CeO/ZrO ₂ katalizörünün X-ışını kırınım diyagramı	38
Şekil 6.2. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış Ru katkılı NiO/CeO/ZrO ₂ katalizörünün X-ışını kırınım diyagramı	38
Şekil 6.3. Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış Rh katkılı NiO/CeO/ZrO ₂ katalizörünün X-ışını kırınım diyagramı	39
Şekil 6.4. Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış Ru katkılı NiO/CeO/ZrO ₂ katalizörünün X-ışını kırınım diyagramı	39
Şekil 6.5. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış Rh katkılı NiO/CeO/ZrO ₂ katalizörünün ortalama gözenek çapı eğrileri	45
Şekil 6.6. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış Ru katkılı NiO/CeO/ZrO ₂ katalizörünün ortalama gözenek çapı eğrileri	45
Şekil 6.7. Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış Ru katkılı NiO/CeO/ZrO ₂ katalizörünün ortalama gözenek çapı eğrileri	46
Şekil 6.8. Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış Rh katkılı NiO/CeO/ZrO ₂ katalizörünün ortalama gözenek çapı eğrileri	46
Şekil 6.9. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış olan %3, %4, ve %5 Ru katkılı NiO/CeO ₂ /ZrO ₂ katalizörünün fizisorpsiyon izotermi	48

Şekil	Sayfa
Şekil 6.10. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış olan %3, %4, ve %5 Rh katkılı NiO/CeO ₂ /ZrO ₂ katalizörünün fizisorpsiyon izotermi 49	49
Şekil 6.11. Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış olan %3, %4, ve %5 Ru katkılı NiO/CeO ₂ /ZrO ₂ katalizörünün fizisorpsiyon izotermi 49	49
Şekil 6.12. Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış olan %3, %4, ve %5 Rh katkılı NiO/CeO ₂ /ZrO ₂ katalizörünün fizisorpsiyon izotermi 50	50
Şekil 6.13. Farklı hazırlama yöntemleri ile sentezlenmiş değişen oranlarda Ru içeren NiO/CeO ₂ /ZrO ₂ katalizörleri üzerinden gerçekleştirilmiş olan CO metanlaşması için katalitik aktivite sonuçları 54	54
Şekil 6.14. Farklı hazırlama yöntemleri ile sentezlenmiş değişen oranlarda Rh içeren NiO/CeO ₂ /ZrO ₂ katalizörleri üzerinden gerçekleştirilmiş olan CO metanlaşması için katalitik aktivite sonuçları 54	54
Şekil 6.15. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş %3 Rh-NiO/CeO ₂ /ZrO ₂ katalizörü üzerinden gerçekleştirilen seçici CO metanlaşması katalitik aktivite sonuçları 58	58
Şekil 6.16. Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş %4 Rh-NiO/CeO ₂ /ZrO ₂ katalizörü üzerinden gerçekleştirilen seçici CO metanlaşması katalitik aktivite sonuçları..... 59	59
Şekil 6.17. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş %3 Ru-NiO/CeO ₂ /ZrO ₂ katalizörü üzerinden gerçekleştirilen seçici CO metanlaşması katalitik aktivite sonuçları 60	60
Şekil 6.18. Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş %3 Ru-NiO/CeO ₂ /ZrO ₂ katalizörü üzerinden gerçekleştirilen seçici CO metanlaşması katalitik aktivite sonuçları..... 61	61

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 6.1. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile sentezlenmiş %4 Rh katkılı NiO/CeO ₂ /ZrO ₂ katalizörüne ait SEM görüntüleri	32
Resim 6.2. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile sentezlenmiş %3 Ru katkılı NiO/CeO ₂ /ZrO ₂ katalizörüne ait SEM görüntüleri	33
Resim 6.3. Yüzey Aktif Madde Destekli Birlikte Çöktürme Yöntemi ile sentezlenmiş %4 Rh katkılı NiO/CeO ₂ /ZrO ₂ katalizörüne ait SEM görüntüleri	34
Resim 6.4. Yüzey Aktif Madde Destekli Birlikte Çöktürme Yöntemi ile sentezlenmiş %3 Ru katkılı NiO/CeO ₂ /ZrO ₂ katalizörüne ait SEM görüntüleri	35

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
BET	Çok katmanlı adsorpsiyon
GC	Gaz kromatografisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
XRD	X-Işını Kırınım Deseni Analizi
RWSGR	Ters su gazı reaksiyonu
TPR	Sıcaklık Programlı İndirgeme
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
TPR	Sıcaklık programlı indirgeme
XPS	X-Işını fotoelektron spektroskopisi

1. GİRİŞ

Günümüzde artan nüfus ve gelişen teknolojiye paralel olarak enerji ve yakıt ihtiyacı artmıştır. Mevcut enerji kaynakları ise enerji ihtiyacını karşılayamaz noktaya gelmiştir. Bu durum da alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarına eğilim hızla artırmıştır. Ayrıca fosil yakıtların kullanımı sonu açığa çıkan CO, NO_x, SO_x gazlarının oluşturduğu etkilerin kaygı verici düzeye gelmesi daha az kirletici yayan alternatiflere yönelimi kaçınılmaz kılmıştır.

CO ve CO₂ gazının hidrojen ile birlikte tepkimeye girmesi sonucu üretilen metanın yakıt olarak kullanımı bu gazların kirletici etkilerinin de azaltılması açısından önemlidir. Metanın yenilenebilir enerji kaynakları sınıfında değerlendirilmesi de enerji kaynağı olarak metanın önemini artıran faktörlerdendir.

Hidrojen ya da amonyak tesislerinde gaz karışımlarından karbonoksitlerin uzaklaştırılması, rafinerilerde hidrojenin arıtılması, yakıt hücre uygulamalarında, çevre kirliliğın önlenmesi amaçlı CO₂ giderimi metanlaşma reaksiyonlarının farklı kullanım alanları olarak sıralanabilir. Bu reaksiyonların daha yüksek verimlerde gerçekleşmesi ve çıkan ürün kalitesinin daha yüksek olması isteğı metanlaşma tepkimelerinde kullanılmak üzere katalizörlerin araştırma ve geliştirme çalışmalarını artırmıştır.

Katalizör kimyasal reaksiyonun hızlandırırken reaksiyon sürecinde aktif olarak yer alan fakat yapısında bir değışim gözlenmeyen madde olarak tanımlanabilir. Katalizör üretimi, metanlaşma reaksiyonlarının ve metanın günümüz endüstrisindeki kullanım alanları genişledikçe daha büyük önem taşır hale gelmiştir.

Katalizör üretiminde farklı maddeler ve farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin hepsinin ortak ve en genel amaçlarından biri ise yüksek katalitik aktivite ve yüksek seçiciliğe sahip katalizörler üretmektir.

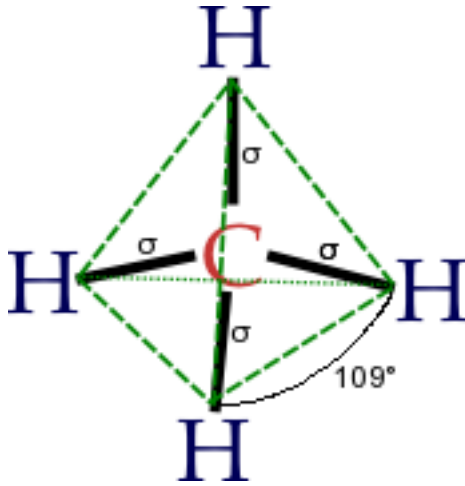
Bu çalışmada birlikte çöktürme yöntemi ve yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmış Rh ve Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörleri

sentezlenmiş, karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve CO metanlaşması ile seçici CO metanlaşması reaksiyonlarında katalitik aktiviteleri belirlenmiştir.

2. TEORİK BİLGİLER

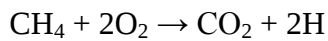
2.1. Metan Gazı ve Sentez Metotları:

Metan, kimyasal formülü CH_4 olan bir bileşiktir. Hidrokarbonların alkanlar grubunda yer alan ve normal sıcaklık ve basınçta gaz halde bulunan patlayıcı özellikteki gaz kokusuzdur. Havadan daha hafif olan saf metan $-164,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de kaynar, $182,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de erir. Doğal gazın başlıca bileşenlerinden olan ve günümüzde önemli bir yakıt olarak kabul edilen metan gazının yapısı Şekil.1'de gösterilmiştir.



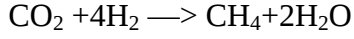
Şekil 2.1. Metan gazının yapısı

CO ve CO_2 gazlarının atmosfer için kirletici etkileri bilinmektedir. Bu gazların H_2 gazı ile tepkimeye sokulmasıyla hem alternatif bir yakıt üretimini hem de bu gazların var olan zararlı etkilerini ortadan kaldırmak mümkün hale gelmiştir. Metan gazının yakıt olarak kullanması ile gerçekleşen yanma tepkimesi:

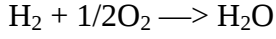


Şeklinde gerçekleşerek 1mol CO_2 ve 2mol H_2 gazı açığa çıkar.

Metan gazının üretimi günümüz de çok farklı sentez metotları kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir. En yaygın olarak karbondioksit ve karbonmonoksitin hidrojen reaksiyon yöntemleri kullanılmaktadır.



Metanlaşma reaksiyonu sırasında yan reaksiyonlar oluşabilmektedir. Bu yan reaksiyonlarda karbonmonoksit ve su oluşur. Yan reaksiyonlar aşağıda gibidir.



Metanlaşma reaksiyonlarının kullanım alanları:

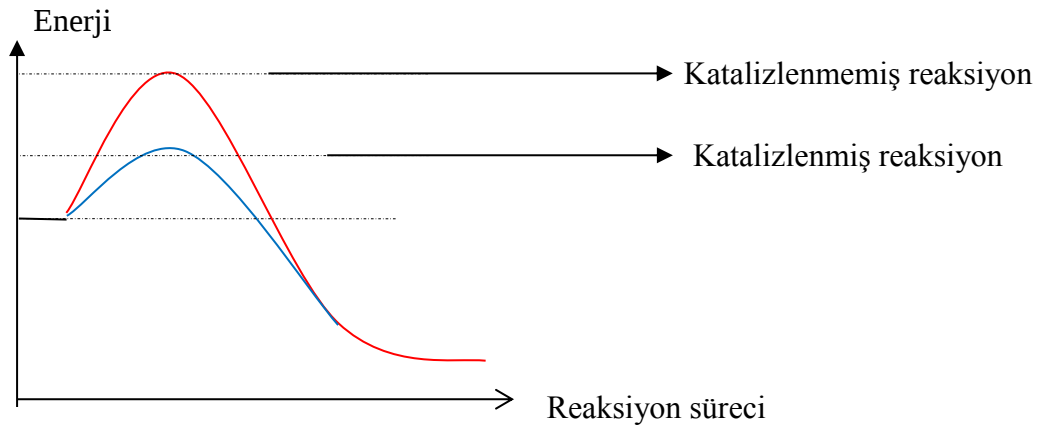
Metanlaşma reaksiyonları rafinelerde hidrojenin arıtılması ve hidrojen ya da amonyak tesislerinde gaz karışımlarından karbonoksitlerin uzaklaştırılmasında sıklıkla kullanılan bir reaksiyon tipidir [1]. Yakıt hücreleri uygulamalarında da sıklıkla kullanılan bu reaksiyon CO zehirlenmesine maruz kalan PEM yakıt hücre elektrotlarında CO in uzaklaştırılmasında kullanılır. Ayrıca yakıt hücrelerinde bulunan Pt elektrotlarının CO zehirlenmesini önlemek amacıyla da kullanılır. CO₂ gazının çevre ve atmosfere vermiş olduğu zararlar bilinmektedir. Bu bağlamda çevre kirliliği önlenmesi amaçlı CO₂ giderimi metanlaşma reaksiyonunun uygulama alanları arasında gösterilebilir [1].

2.2. Katalizörler

Kataliz kimyasal bir süreci hızlandırılması anlamı taşır. Katalizör bu süreçte kullanılan malzemelere verilen isimdir [1]. Katalizör çok az miktarda kullanılsa dahi büyük değişmelere sebep olan, kimyasal reaksiyonların hızını artıran, reaksiyon boyunca reaksiyona aktif olarak katılmayan ve reaksiyon sonunda değişmeyen madde olarak tanımlanabilir. Katalizörün tepkime üzerinde yaptığı değişikliğe ise kataliz denir [2].

Katalizör yürümeyen bir reaksiyonu yürütmez, reaksiyonu daha düşük aktivasyon enerjisinin bulunduğu yoldan yürütür.

Aktivasyon enerjisi reaksiyonun başlaması için gerekli olan enerjidir ve katalizörlerin aktivasyon enerjisini düşürdükleri söylenebilir [3].



Şekil 2.2. Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş reaksiyonların enerji-reaksiyon grafiği

Katalizörler ileri ve geri reaksiyonlar eşit miktarda etkilediği için denge şartlarını etkilemez. Örneğin iyi bir hidrojenasyon katalizörü aynı zamanda iyi bir dehidrojenasyon katalizörüdür.

Katalizörde bulunması gereken bazı özellikler, tane büyüklüğü, yüzey alanı, gözenek çapı, gözenek dağılımı, kararlılığı, seçiciliği ve aktivitesidir.

Tane büyüklüğü

Katalizörler için önemli bir özelliktir. Katalizörler küresel, silindirik veya şekilsiz olabilir. Kullanıldıkları prosese göre farklı şekillerdeki katalizörler basınç düşüşünü azaltmak için kullanılabilirler.

Yüzey alanı

Yüksek verimde prosesler için genelde büyük yüzey alanı gereklidir çünkü tepkime hızı yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Yüzey alanını katalizörün gözenek büyüklüğü ve çapı doğrudan etkileyebilmektedir [4].

Gözenek çapı ve dağılımı

Gözenek çapı proseslerde önemli parametrelere aittir. Gözenek çaplarının çok küçük olması genelde istenen bir durum değildir çünkü küçük çap reaktanın gözenek içine difüze olmasını engeller bu durumda ürünlerin bozulmasına neden olabilir.

Yukarıda verilen parametrelerle birlikte katalizörün aktivitesi, seçiciliği ve kararlılığı kimyasal reaksiyonlar için katalizörlerde aranan başlıca özelliklerindendir.

Katalizör aktivitesi

Aktivite, istenen ürüne ne kadar kısa sürede ulaşılacağına bir ölçüsü olarak tanımlanabilir. Bir tepkimenin dengeye ulaşma hızı olarak da tanımlanan aktivite genel olarak sıcaklık arttıkça artış gösterir.

Bir katalizörün yüzeyindeki atomların düzenlenmesi ve elektron yapıları katalizörlerin aktivitesini belirleyen parametrelerdendir. Katalitik zehirler ise katalizörün aktivitesini düşüren maddelerdendir. Örneğin kükürdioksit eldesinde kullanılan platin katalizörünün katalizleme gücü az miktarda arsenik tarafından yok edilebilir.

Katalizörlerin genelde katalitik aktiviteleri kendilerine özgüdür. Kimyasal reaksiyonların gerçekleşebilmesi için reaktan moleküllerinin aktivasyon enerjilerinin geçilmesi gerekir.

Katalizör seçiciliği

Her katalizör her tepkimeyi katalizleyemez. Hangi katalizörün hangi tepkimeyi katalizleyeceği deneysel yolla bulunabilir [1]. Seçicilik, katalizörün yalnızca bir reaksiyonu katalizlemesi anlamı taşır. Bir başka deyişle birden fazla reaksiyonu gerçekleştirdiği sistemlerde katalizörün istenen reaksiyonu diğer reaksiyona göre daha fazla gerçekleşmesini sağlamasıdır. Seçiciliğin fazla olması saflaştırılmasını kolaylaştırır ve verimi düşük proseslerde istenen ürünün oluşumunu hızlandırır.

Katalizörün kararlılığı

Katalizörün ne kadar süre aktivitesine devam edeceği katalizörün kararlılığı anlamına gelir. Katalizör, en genel anlamıyla, kimyasal tepkime içinde tepkiyen maddelerden farklı olarak kendi yapısı değişmeden tepkimenin ilerlemesine ya da dengeye ulaşmasında hızlandırıcı etki yapan madde olarak isimlendirilir.

Katalizör, kimyasal tepkime içinde tepkiyen maddelerden farklı olarak kendi yapısı değişmeden tepkimenin ilerlemesine ya da dengeye ulaşmasında hızlandırıcı etki yapan madde olarak tanımlansa da tepkime sonrası katalizörün kullanılma dercesine bağlı olarak yapısında bir takım bozulmalar gözlenebilir [4]. Bu bağlamda kullanımdan sonra yapısal özelliğın korunabilmesi anlamı taşıyan kararlılık, iyi bir katalizörün özellikleri arasındadır.

Katalizörün deaktivasyonu

Katalizörün hızlandırıcı etkisinin, katalitik aktivitesindeki düşüş katalizörün deaktivasyonu olarak isimlendirilir. Deaktivasyona uğramış katalizörlerin değiştirilmesi ya da yenilenmesi gerekmektedir. Katalizörlerin endüstri alanında

kullanılması noktasında katalizörün aktivitesini koruyabilmesi önem taşımaktadır. Yenilenme katalizörün deaktive durumdan kurtulması demektir. İyi bir katalizör için yenilenmenin hızlı olması gerekmektedir. Gözeneklerin madde birikimi sonucu dolması aktivitenin kaybolmasının en yaygın sebeplerindendir.

2.3. Katalizörlerin Sınıflandırılması

Katalizörler homojen katalizörler, heterojen katalizörler, biyolojik katalizörler ve negatif katalizörler olmak üzere dört ana başlık altında sınıflandırılabilir.

2.3.1. Homojen katalizörler

Ürünler ve reaktanlarla aynı fazda olan katalizörlere homojen katalizörler denir. Homojen katalizör kullanımının en olumsuz yanlarından biri, katalizörlerin ürünler ve reaktanlarla aynı fazda olmasına bağlı olarak tepkime sonunda sistemden ayrılmalarının zor olmasıdır.

Endüstri alanında çok yaygın şekilde kullanılan homojen katalizörlerin kullanıldığı endüstriyel reaksiyonlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Oksidasyon reaksiyonları
- Çifte bozunma
- İzomerizasyon
- Hidrojenarasyon
- Oligomerizasyon
- Polimerizasyon
- CO'li reaksiyonlar
- Hidrosiyanürleme

2.3.2. Heterojen Katalizörler

Ürünler ve reaktanlarla farklı fazda olan katalizörlere heterojen katalizör adı verilir. Bu durum da heterojen katalizörlerin bulunduğu sistemlerde birden fazla faz bulunmasının temel sebebidir. Genelde reaktanların ve ürünlerin gaz veya sıvı olduğu sistemlere katı şekilde eklenirler. Heterojen katalizörlerde tepkimelerde, reaksiyon katı yüzeyinde gerçekleşir. Tepkimeye giren maddeler katı yüzeyinde adsorblanır.

Heterojen katalizör olarak genelde metaller, yarı iletkenler ve katı asitler kullanılır.

2.3.3. Biyokatalizörler

Enzimler, kataliz yapan, kimyasal tepkimelerin hızını artıran, aminoasitlerden oluşan protein yapıdaki moleküllerdir [5,6]. Kararlılıkları, aktiviteleri ve seçicilikleri diğer katalizörlerden çok daha yüksektir. Canlı vücudundaki yaşamsal tüm reaksiyonları katalizler.

2.3.4. Negatif katalizörler:

İnhibitör olarak da isimlendirilen negatif katalizörler tepkimeleri yavaşlatır. Bu katalizörler genelde tepkimeyi sonlandırmak için polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılırlar.

2.4. Katalizörlerin bileşenleri

Bazı katalizörler tek bileşenden oluşmasına rağmen genelde katalizörler üç bileşenden oluşurlar.

2.4.1. Aktif bileşen

Kimyasal reaksiyondan asıl sorumlu bileşendir ve kimyasal reaksiyona bu kısımda gerçekleşir. Katalizör tasarımının yaparken ilk karar verilecek kısımdır.

2.4.2. Destek madde

Katalizörün her bölgeye eşit yayılmasını sağlayan gözenekli kısımdır. Desteklerin çoğu belirgin bir katalitik aktivite özelliğine sahip değildirler. Katalizör kullanım maliyetlerini azaltmak için katalizörleri seyreltmek için de kullanılırlar. En önemli özelliklerinden biri de katalizöre geniş yüzey alanı oluşturma işlevidir. Katalizöre gerekli mekanik ve ısı özellikleri sağlarlar.

İyi bir destek maddede aranan özellikler:

- İnert olmak
- Yeterli mekanik özelliklere sahip olmak
- Reaksiyon ve yenilenme şartlarında kararlı olmak
- Yüksek yüzey alanına sahip olmak
- İstenilen gözenekli yapıya sahip olmak

olarak gösterilebilir.

2.4.3. Güçlendiriciler:

İstenilen katalitik aktiviteyi sağlamak, seçicilik ve kararlılığı artırmak için yapıya katılan maddelere denir. İstenmeyen aktiviteyi ortadan kaldırmak amacıyla hem desteğe hem de katalizöre katkı sağlarlar.

2.5. Katalizör hazırlama yöntemleri

Katalizör hazırlama yöntemleri katalizörün ve destek maddede istenen özelliklere göre belirlenir. Katalizör yüzey alanı, boşluk yapısı içerdiği metal miktarı gibi hazırlama yöntemi de katalizörün aktivitesini belirleyen parametrelerden biridir.

2.5.1. Emdirme yöntemi

Katalizör hazırlamadaki en yaygın metotlardan biri olan bu yöntemin kapsamı aktif bileşen veya destek üzerindeki bileşenlerdir. Emdirme yöntemindeki temel amaç gözenekleri mümkün olduğunca çok miktarda tuz çözeltisiyle doldurmaktır [7]. Emdirme yöntemindeki ilk basamak desteğin gözeneklerini yeterli miktarda tuz çözeltisiyle doldurmaktır. İkinci aşama ise tuz çözeltisinde ki çözücünün buharlaştırılmasıdır. Son aşama tuzların indirgenmesi ve parçalanmasıdır.

Tuzun gözeneklere difüzyonunun hızlanması için nemin ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Kullanılacak çözelti miktarının uygun düzeyde olması gerekir. Çözelti gözenekleri dolduracak kadar çok olmalıdır ama işlem sonucunda ortamda çözelti kalmamalıdır [8].

Bunlarla beraber kurutma işleminin hızı da önemlidir. Kurutma hızı düzenli olmadığı durumla heterojen bir konsantrasyon dağılımı gerçekleşebilir.

2.5.2. Sol-jel yöntemi

Yüksek yüzey alanına sahip katalizör ve destek sentezine yardımcı olan sol-jel yöntemi tek bileşenli oksitlerin ve desteklerin hazırlanmasına yardımcı olur.

Sol-jel yönteminin aşamaları aşağıda sıralanmıştır.

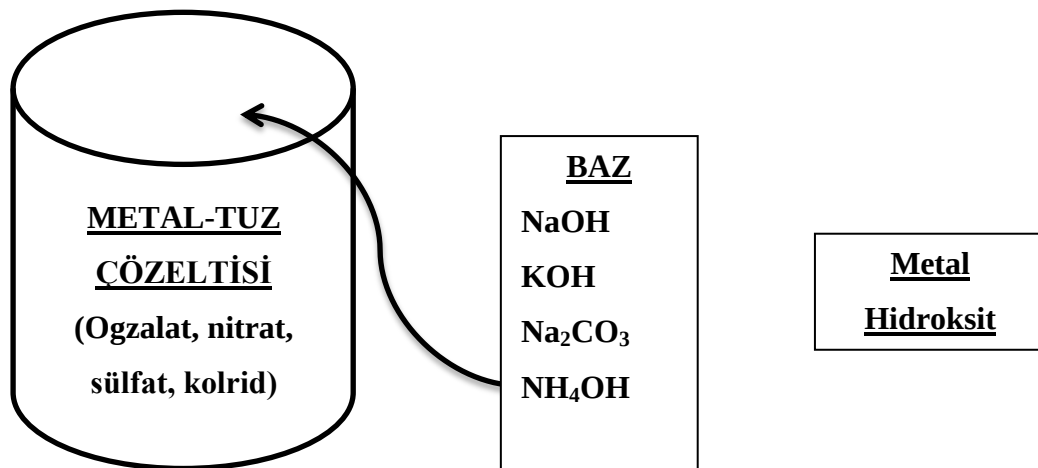
1. Metal tuz çözeltisinin hazırlanması: Metal oksit hazırlamak amacıyla metal-tuz çözeltisi hazırlanır [7].
2. Kontrollü çöktürme: Metal-tuz çözeltisi hazırlanmasıyla pH yarlama yapılır. Daha sonra 10^{-3} nm çapında koloidal parçacıklar üretmek için kontrollü çöktürme işlemi yapılır [7].
3. Aglomerasyon ve jelleşme: Bu basamak yaşlandırma olarak da adlandırılabilir.
4. Yıkama ve filtreleme basamağı: Yıkama işlemi önem taşımaktadır. Yıkama zamanı dibe çökme zamanının büyük olmaması için iyi optimize edilmelidir. Filtreleme işlemi yıkama işleminden sonra gerçekleşir [7].

5. Kurutma işlemi: Aglomerasyon sonucu oluşan jeldeki nemi uzaklaştırmak için kullanılır.
6. Kalsinasyon: Kurutmadan sonra gerçekleşen kalsinasyon işleminin amacı katalizördeki suyun kimyasal olarak kaybedilmesidir.

2.5.3. Birlikte çöktürme yöntemi

Birden fazla bileşik içeren katalizörlerin ve destek maddelerinin sentezinde kullanılır [7]. Bu yöntem saflaştırma kolaylığı, kolay uygulanabilirliği, basit cihazlar kullanımı, sentez süresinin kısalığı gibi avantajları sayesinde son zamanlarda popülerlik kazanan bir proses halini almıştır.

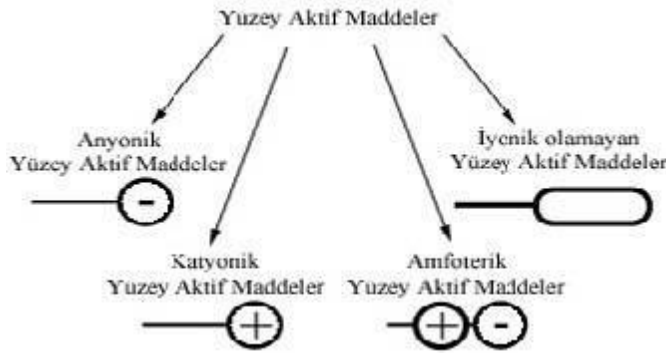
Genel olarak hazırlanan, bir alkali hidroksit çözeltisi veya alkali karbonat çözeltisi metal iyonu içeren bir çözelti karıştırılır. Bileşikler çökme işleminin ardından ısıtma işlemine tabi tutturularak kolay bir şekilde oksitlerine dönüştürebilir. Bu yöntem içerisindeki önemli parametreler arasında karıştırma hızının iyi kontrol edilmesi ve uygun sıcaklıkta çökme işleminin gerçekleştirilmesi bulunmaktadır [9].



Şekil 2.3. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlama basamakları

2.5.4. Yüzey aktif destekli birlikte çöktürme yöntemi

Yüksek yüzey alanlı mezogözenekli malzemelerin üretiminde geleneksel metotların yetersiz kalmasıyla yeni sentez yöntemlerine arayış artmıştır. Bunun sonucu olarak da son yıllarda katalizör sentezinde yüzey aktif madde destekleri kullanımı hızla artmaktadır. Yüzey aktif maddeler farklı konsantrasyonlarda küresel, çubuk, disk şeklinde karşımıza çıkabilir [11]. Yüzey aktif maddelere örnek olarak cetyltrimetilamonyum bromid (CTAB), tetraalkilamonyumklorür (QAC), Disterildimetilamonyumklorit (DSDMAC), cetilrimetilamonyumklorit verilebilir.



Şekil 2.4. Bir yüzey aktif madde yapısı [11]

Yüzey aktif maddeler belirli bir yüzey aktivitesine sahiptir, bu sebeple düşük konsantrasyonlar da bile içerisinde çözündükleri çözücülerin yüzey enerjisinin ani ve önemli ölçüde değiştirirler [11]. Bu yaklaşım ile yüzey aktif destek maddesi olarak farklı anyonik, kationik ve amfoterik moleküllerin kullanımıyla metaloksitlerin sentezinde başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 2.1. Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması [11]

Anyonik Yüzey Aktif Maddeler	
Sodyum deodesil benzen sülfonat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$
Sodyum deodesil sülfat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$
Sodyum oleat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-\text{Na}^+$
Sodyum stearat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-\text{Na}^+$
Katyonik Yüzey Aktif Maddeler	
Dodesilamin hidroklorür	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$
Hekzadesiltrimetil amonyum bromür	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)^+\text{Br}^-$
Non-iyonik Yüzey Aktif Maddeler	
Polietilen oksit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8\text{OH}$

Yüzey aktif madde destekli yönteminin temel basamaklarının ilki yüzey aktif madde seçimidir. Üretimi yapılacak katalizörün spesifik özellikleri dikkate alınarak yapılan destek madde tercihinden sonra oda sıcaklığında mekanik karıştırma altında deiyonize su eklenerek yüzey aktif madde ile A çözeltisi hazırlanır. Katalizörler A çözeltisi içerisine kuvvetli karıştırma altında yavaş yavaş eklenerek B çözeltisi hazırlanır. Hazırlanan B çözeltisi NaOH ile titre edilerek pH ayarlaması yapılır. Hazırlanan çözelti önce oda sıcaklığında 12 saat sonra yüksek sıcaklıkta yaşlandırılır. Süzülür. Su ile yıkama işlemi yapılır ve süzülür. Kurutulur, ezme ve eleme işlemi yapılır. Kalsine işlemine tabi tutulur.

2.6. Katalizör karakterizasyonu

Fiziksel adsorpsiyon

-Yüzey alanı ve Gözenek yapısı:

Yapısında oyuklar, kanallar veya boşluklar bulunan katı malzemeleri gözenekli malzemeler olarak adlandırabiliriz [12].

Gözenekli malzemelerin yapısındaki mikro ya da makro boyutta olabilen gözenekler malzemeye adsorpsiyon kapasitesi, seçici geçirimsilik ve dielektrik özellikler gibi çok özel özellikler kazandırabilir [13].

Yüzey karakterizasyonunda ki temel amaçlardan biri de gözeneklerin sahip olduğu genişlikleri (w) bulmaktır. Katı maddeler içinde farklı boyut ve şekilde olabilen gözenekler genişliklerine göre Dubinin tarafından mikrogözenek, mezogözenek ve makrogözenek olarak sınıflandırılmıştır [14].

Gözeneklerin sahip oldukları genişliklerin (w) bu sınıflandırmadaki boyut aralıkları aşağıdaki gibidir:

- Makrogözenek: $50 \text{ nm} < w$
- Mezogözenek: $2 \text{ nm} < w < 50 \text{ nm}$
- Mikrogözenek: $w < 2 \text{ nm}$.

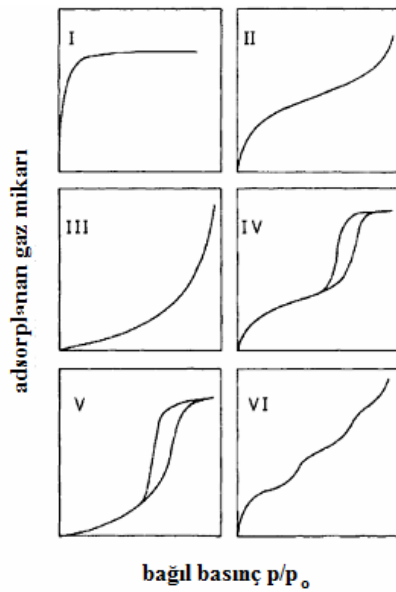
Gaz adsorbsiyon ölçümleri yüzey alanı analizlerinde ve gözenek büyüklüklerini belirlemek amacıyla kullanılan yöntemlerden biridir [15]. Katalizörler, pigmentler, seramikler gibi malzemelerin analizlerinde kullanılan gaz adsorbsiyon ölçümlerinin katı yüzeylerin karakterizasyonunda önemli bir yere sahip olsa da verilerin değerlendirilmesinde eksik noktalar bulunmaktadır. Adsorbsiyon ölçümleri yöntemleri aynı zamanda gözenek boyutlarıyla artan yüzey alanının hesaplanmasında da sıkça kullanılan bir yöntemdir.

Bu yöntemin genel çalışma mekanizması, gazların gözenekli katı malzemelerin yüzeyine fiziksel adsorpsiyon karakteristiğini kullanarak yüzey alanı hakkında bilgi alınması şeklindedir. Adsorblanan gaz olarak N_2 gazının kullanılmasının temel sebebi ise inert bir gaz olması yani hiçbir reaksiyona girmeden adsorblamaya olanak sağlamasıdır. Adsorblanan atom ya da moleküllerin yüzeyinde oluşan etkileşimler adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon ya da kimyasal adsorpsiyon olarak adlandırılmasının asıl nedenidir.

Adsorpsiyon izotermi moleküller arasındaki çekim kuvvetlerin makroskobik bir sonucu olarak oluşan, birim kütle katı yüzeyine adsorblanan molekül ile verilen sıcaklıktaki relatif basınç arasındaki ilişkiyi ortaya koyan izotermilerdir. Kritik sıcaklık altında basınç buhar basıncına (p_0) normalize olurken relatif basınç (p/p_0)

oluşur. Adsorplanan gaz miktarı birim katı adsorplayıcı başına standart sıcaklık ve basınçta gaz hacmi ya da adsorplanan kütlesi olarak ifade edilir.

Fiziksel adsorpsiyon için en temel izotermier Brunauer, Deming, Deming ve Teller tarafından farklı grup halinde sınıflandırılırlar. Bu sınıflandırma BDDT sınıflandırılması olarak isimlendirilmiştir. Bu sınıflandırmaya ait izotermier Şekil 2.5’de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Adsorpsiyon izotermier

- I.tip izotermier nispeten küçük dış yüzeye sahip mikrogözenekler bulunduran katılara aittir [15].
- II. tip izotermier gözeneksiz ya da makrogözenekli adsorbentlerde gözlenir.
- III. tip izotermier ve V. tip izotermier zayıf gaz-katı etkileşimler sonucu ortaya çıkar.
- IV. tip izotermier mezogözenekli heterojen katalizörlerin çok katmanlı adsorbsiyonunun sonucudur.
- VI. tip izotermier farklı büyüklüklerdeki gözenekleri içeren katılarda gözlenen ve son yıllarda ortaya çıkan izoterm tipleridir [15].

SEM (Taramalı elektron mikroskopisi)

Sem analizi ile katalizörleri yüzeysel yapısını inceleyerek katalizör yüzeyindeki tane/partiküllerin boyutu ve dağılımı, yüzeyin kimyasal kompozisyonu ve faz geçişleri gibi özelliklerini inceleyerek bu özellikler hakkında bilgi edinmemizi sağlar. SEM tekniği numune üzerine elektron demeti göndererek oluşan demet numune etkileşimi sonunda geri saçılan elektronların görüntüye çevrilmesi olarak özetlenebilir [1]. SEM uygulamaları genel olarak elementsel haritalama tekniği olarak tanımlanabilir.

XPS (X-ışını fotoelektron spektroskopisi)

XPS katalizörde karakterizasyon amacıyla kullanılan yaygın teknikler arasındadır. XPS analizinden element kompozisyonu, elementlerin oksidasyon hali ve uygun durumlarda bir fazın diğer faz üzerinde dağılımı ile ilgili bilgi elde etmektedir. Dolayısıyla XPS spektrumu katı yüzeyin elementsel kompozisyonu ile ilgili niteleyici bilgi sağlamaktadır. Hidrojen dışında tüm elementler XPS ile saptanabilir [1].

X-ışını kırınım analizi (X-ray difraksiyonu)

X-ışını kırınımı, katalizör karakterizasyonunda çok sıklıkla kullanılan tekniklerden biridir. X-ışını kırınım deseni analizleri malzemeler içindeki kristal fazları ve gerinim durumunu, tane boyutu, faz kompozisyonu ve kusur yapısı gibi yapısal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan temassız bir tekniktir [17]. XRD yöntemi sayesinde kristal yapı, kimyasal kompozisyon ve fiziksel özellikler elde edilebilir. Bu teknik X ışınının gözlenmesine dayanan bir yöntemdir. Tek kristal X-Ray difraksiyonu proteinler, kompleks makromoleküller, inorganik katılar gibi materyallerin yapılarını çözmek için kullanılır.

Gaz kromatografisi (GC)

Gaz kromatografisi ayrılacak olan bileşenlerin iki faz arasında dağıldığı fiziksel bir ayırma metodudur. Bu fazlardan birisi yüksek yüzey alanına sahip sabit yataktır ve diğer faz sabit yatak fazının içinden süzülerek geçen gaz fazıdır. Gaz kromatografisi kimya alanında gazların ve uçucu maddelerin analizleri ve ayrılmasında uygun bir metod olarak yaygın bir şekilde kabul edilmiştir. Bütün kromatografik ayrılmalar bir karışım numunenin (hareketli faz) sabit fazı teşkil eden bir kolondan geçerek iletilmesi esasına dayanır. Gaz kromatografisinde numunenin uçucu bileşenleri inert bir gaz fazı (taşıyıcı gaz) ve sabit bir faz arasında dağılmıştır. Sabit fazın sıvı ya da katı olmasına göre Gaz-Sıvı kromatografisi ve Gaz-Katı kromatografisi olarak adlandırılmaktadır [17].

FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy)

Sentezlen numunelerin hangi fazda olduğunu belirlemekte kullanılır. Katalizörün yüzeyine adsorplamış türlerin yüzeye fiziksel mi, kimyasal mı adsorblandığını belirlemede kullanılan yöntemdir [18].

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde seçici CO metanlaşmasını incelemek amacıyla yapılmış birçok çalışma yer almaktadır. Bu çalışmalar sonucunda elde edilen veriler ve sonuçlardan bazıları aşağıda verilmiştir.

Dong ve ark (2001) çalışmalarında Ni/ZrO₂, Ni/CeO₂ and Ni/Ce–ZrO₂ katalizörler üzerinden metanlaşma reaksiyonlarını çalışmışlardır. Ce katkılı Zr destekli katalizörler sol-jel metoduyla sentezlenmiştir. Katalizör karakterizasyonları XRD ve BET analizleriyle yapılmıştır. Zr ve Ce katkılarının CH₄ dönüşümünü ve karbon depolama kapasitesini arttırdığı görülmüştür [19].

Roh ve ark (2001) Ni destekli Ce–ZrO₂ katalizörler üzerinden 750 °C de metanlaşma tepkimeleri gerçekleştirmişlerdir. Katalizörler sol-jel metoduyla sentezlenmiştir. Katalizör karakterizasyonu XRD, XPS, BET gibi yöntemler ile yapılmıştır. Ce maddesinin kazandırmış olduğu yüksek oksijen taşıma kapasitesinin katalizöre iyi derecede kararlılık kazandırdığı görülmüştür. Metanlaşma reaksiyonlarındaki CH₄ dönüşümü % 99,1 olarak tespit edilmiştir [20].

Liu ve ark (2003) çalışmalarında Ni temelli katalizörler üzerinden gerçekleşen CO₂ metanlaşması reaksiyonuna etki eden önemli faktörleri incelemişlerdir. Metanlaşma tepkimelerine katalizör, sıcaklık, basınç, CH₄/CO₂ oranı gibi etki eden etmeler ele alınmıştır. Katalizör sentezinde emdirme yöntemi kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda Ni/Ce-ZrO₂/AlO₂ katalizörlerinin Ni/MgAl₂O₄ katalizörlerinden daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir [21].

Emel ve ark (2006) yapmış oldukları çalışmada seçici CO oksidasyonu için üretilen CuO_x-CeO₂ kompozit katalizörlerine CoO_x ilavesinin etkinlik ve seçiciliğine etkisini incelemişlerdir. Katalizör sentezi için birlikte çöktürme yöntemi kullanılmıştır. 150 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen seçici CO oksidasyonu sonucunda % 100 dönüşmeyi ağırlıkça % 16,67 Cu, %16,67 Co ve % 66,66 Ce içeren katalizör sağladığı görülmüştür. Ayrıca yapılan çalışmada farklı kurutma ortamlarının katalizörün

aktivitesine ve seçiciliğine etkisi incelenmiştir. Atmosferde 120 °C 'de 12 saat kurutulan katalizörün en yüksek dönüşümü verdiği tespit edilmiştir [22].

Szailer ve ark (2007) Rh destekli katalizörlerin metanlaşmadaki etkilerini çalışmalarında ele almışlardır. Katalizörler emdirme yöntemiyle hazırlanmış olup karakterizasyonlarında XRD, XPS, FTIR, TPD ve IRS yöntemleri kullanılmıştır. 548 K' de gerçekleştirilen metanlaşma tepkimelerinde Rh/TiO₂ en yüksek seçililik ve aktiviteyi gösterdiği görülmüştür [23].

Roh ve ark (2008) Ni–Ce–ZrO₂ katalizörlerinin CO₂ metanlaşma reaksiyonu üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Ni–Ce–ZrO₂ katalizörler emdirme metodu kullanılarak sentezlenmiştir. Katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları BET yüzey analizi ve XRD yöntemi kullanılarak üretilmiştir. En yüksek katalitik aktivite Ni–Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ katalizöründe belirlenmiştir [24].

Liu ve ark. (2008) yapmış oldukları çalışmada Ni–Ru–B/ZrO₂ katalizörlerinin CO metanlaşması üzerinden aktiviteleri incelenmiştir. X-ray difraksiyon yöntemiyle katalizör yapıları analiz edilmiştir. 230 °C de gerçekleştirilen tepkimelerde en yüksek CO dönüşümü % 99,93 olarak belirlenmiştir[25].

Panagiotopoulou ve ark (2008) Ru destekli katalizörler üzerinden seçici CO metanlaşması deneyleri yapmışlardır. Katalizörler ıslak emdirme yöntemiyle sentezlenip yüzey analizleri BET metodu kullanılarak yapılmıştır. TiO₂ katalizörüne Ru yüklemesi sonucunda Al₂O₃, CeO₂, YSZ ve SiO₂ katalizörlere göre aktivitesinde daha belirgin bir gelişme gözlenmiştir [26].

Purnomo ve ark (2008) Ni/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerin ve ticari katalizörlerin katalitik performanslarını karşılaştırmışlardır. Katalizörler emdirme metoduyla hazırlanmıştır. BET, SEM, EDS, XRD, TPD, TG, ve ICP yöntemleri katalizör karakterizasyonunda kullanılmıştır. Atmosfer basıncı altında ve 600 °C de metanlaşma tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. Ni/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonlarda CH₄ dönüşümünün % 74,9, ticari katalizörlerin kullanıldığı tepkimelerde ise metan

dönüşümün % 55,9 olduğu tespit edilerek Ni/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerin daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu görülmüştür [27].

Anagiotopoulou ve ark (2008) soy metallerin seçici CO metanlaşması üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Soy metal katalizörler emdirme yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Gerçekleştirilen metanlaşma tepkimeleri sonucunda Rh ve Ru destek maddelerinin Pt ve Pd katkı maddelerine göre katalizörlere daha aktif olma özelliği kazandırdığı görülmüştür [28].

Kimura ve ark (2009) yapmış oldukları çalışmada Ru katkılı Ni-Al oksit katalizörlerin seçici CO metanlaşması üzerindeki etkileri incelenmiştir. Katalizörler sprey plazma tekniği ile üretilmiştir. TEM, XRD, DRIFT ve FTIR teknikleri katalizör karakterizasyonu için kullanılmıştır. Katalizörler 110 C° 12 saat kurutulmuş olup 550 °C de 3 saat kalsine edilmiştir. Ru katkılı katalizörlerin katalitik aktivitelerinde ve seçiciliklerinde ciddi bir artış tespit edilmiştir [29].

Qih Liu ve ark (2010) kimyasal indirgeme yöntemiyle hazırlamış oldukları Ni-Ru katkılı B/ZrO₂ katalizörlerin CO metanlaşmasındaki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir. Katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları BET, ICP, XRD ve TPD yöntemleriyle yapılmıştır. Katkı maddelerinden Ru/Ni oranının artmasıyla termal kararlılığın, seçiciliğin ve katalitik aktivitenin önemli derecede arttığı görülmüştür. En iyi dönüşüm sonuçları 230-250 °C sıcaklık aralığında %99,9 CO ve %0,9 un altında CO₂ dönüşümüyle %15 Ru/Ni katkısıyla elde edilmiştir [30].

Ocampo ve ark (2010) yapmış oldukları çalışmada Ce/Zr ve soy metallerin nikel temelli Ce_xZr_{1-x}O₂ katalizörlere CO₂ metanlaşmasındaki etkisini incelemişlerdir. Katalizörler sol-jel metoduyla üretilmiştir. Katalizörlerin karakterizasyonunda ise XRD, TPR, BET, H₂-TPD ve SEM-EDX yöntemlerinden yararlanılmıştır. Tüm katalizörlerde %98 in üzerinde seçicilik ve başarılı CO₂ dönüşüm sonuçları alınmıştır. En yüksek katalitik aktivite CeO₂/ZrO₂ = 60/40 kompozisyonundan elde edilmiştir. Katalizörlere soy metal eklenmesinin hem katalitik aktiviteye hem de

katalizörün kullanım ömrüne olumlu etkileri tespit edilmiştir. Katalizörlerde Nikel partiküllerin sinterleşmesinden dolayı deaktivasyon durumu görülmüştür [31].

Zhihong Liu ve ark (2011) yaptıkları çalışmada Ni katalizörü ile yüksek seçicilik ve yüksek dönüşümle mikro-kanal reaktör içerisinde metanlaşma reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Destek madde olarak kullanılacak katalizörler termal sprey adı verilen yeni bir yöntem kullanarak üretmişlerdir. Ni katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları XRD, SEM, TEM ve TPR yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Katalizörler mikro-kanal reaktör içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonlar boyunca yüksek kararlılık ve yüksek aktivite göstermişlerdir. 550 °C de 30 atm basınç altında CO dönüşümü ve CH₄ seçiciliği sırasıyla %98 ve %92 olarak tespit edilmiştir [32].

Djinović ve arkadaşları (2011) %1, %2, %3 Ru oranlarıyla emdirme yöntemi kullanarak hazırladıkları Ru–CeO₂ NO₃ ve Ru–Al₂O₃ katalizörlerini hazırlamışlar ve katalizörlerin seçici CO oksidasyon tepkimesi için aktivitelerini incelemişler. En iyi sonuçlar 5% Ru–Al₂O₃ katalizörü 600 °C %100 CO₂ , %50 CO dönüşüm sonuçlarıyla elde etmişlerdir [33].

Bakar ve arkadaşları (2011) yapmış oldukları çalışmada ıslak emdirme yöntemiyle hazırladıkları Nikel ve Rodyum oksit katkılı katalizörlerin CO₂ metanlaşmalarındaki aktiviteleri incelemişler. 400 °C de kalsine edilmiş Rh/Ni (30: 70)/Al₂O₃ katalizörünün FTIR ve GC analizleri sonucunda en iyi katalitik aktiviteye sahip oldukları gözlenmiştir. Bu analizler sonucunda CO₂ dönüşümünün %90,1 verimin ise %70,8 olduğu belirlenmiştir [34].

Ocampo ve ark. (2011) yapmış oldukları çalışmada sol-jel metoduyla sentezlemiş Ni–CexZr_{1-x}O₂ katalizörler üzerinden CO₂ metanlaşmasını incelemişlerdir. Tüm katalizörler çok yüksek katalitik aktivite ve % 98'in üzerinde metan dönüşümü vermişlerdir. Rh ve Ru katkı maddelerinin yerine kullanılan %5 Ni katkısı CeO₂/ZrO₂ = 60/40 katalizörüne en yüksek katalitik aktivite sonuçlarını kazandırmıştır [35].

Dijinoviç ve ark. (2012) %2 Rh katkılı CeO_2 katalizörünün katalitik aktivitesini araştırmışlardır. Yapılan aktivite deneyleri sonucunda Rh katkısının katalizöre yüksek metan dönüşümü ve yüksek stabilite kazandırmış olması yapmış olduğumuz çalışmada kullandığımız Rh katalizörünün katalitik aktiviteyi yükseltici etkisinin saptanması noktasında paralellik taşımaktadır [36].

Larimi ve ark (2012) $\text{Ni/CeO}_2/\text{ZrO}_2$ destekli oksit katalizörlerin metanlaşma tepkimelerine etkilerini incelemişlerdir. Katalizörler birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır. Katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları N_2 adsorpsiyon, XRD ve H_2 -TPR teknikleriyle yapılmıştır. $\text{Ni/CeO}_2/\text{ZrO}_2$ destekli oksit katalizörlerin BET yüzey analizi sonucunda yüksek yüzey alanlarına sahip oldukları belirtilmiştir. Katalizörlerin yüksek katalitik aktiviteye sahip oldukları görülmüştür. $5\%\text{Ni/Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2$ katalizörünün en geniş yüzey alanına, en iyi katalitik aktiviteye, seçiciliğe ve kararlılığa sahip olduğu tespit edilmiştir [37].

Rauf Zarrag ve ark. (2013) $200\text{ }^\circ\text{C}$ ve $400\text{ }^\circ\text{C}$ aralıklarında gerçekleştirmiş oldukları CO ve CO_2 mertanlaşması deneylerinde SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 ve CeO_2 katalizörlerinin katalitik aktivite ve seçicilik özelliklerini araştırmıştır. Bu çalışmada $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2$ destekli katalizörün $300\text{ }^\circ\text{C}$ civarında %100 CO ve %95 CO_2 dönüşümü ve $400\text{ }^\circ\text{C}$ de %95 seçicilik değerleriyle en iyi sonuçları vermiş olması CeO_2 ve ZrO_2 katalizörlerinin aktivite sonuçlarına olumlu katkılarını destekler niteliktedir. [38].

Zyryanova ve ark. (2013) yapmış oldukları çalışmada Ni/CeO_2 katalizörü üzerinden CO metanlaşması ve seçici CO metanlaşması deneyleri yapmışlardır. $250\text{--}320\text{ }^\circ\text{C}$ de gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda Ni katkısı ile %50 üzerinde seçicilik, yüksek stabilite ve yüksek aktivite aktivite sonuçları elde edilmiştir [39].

4. ÇALIŞMANIN AMACI

Bu çalışmanın amacı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinin metanlaşma tepkimelerindeki davranışlarına ve spesifik özelliklerine katalizör hazırlama tekniklerinin ve katkı maddelerinin etkisinin incelenmesidir.

Katkı maddesi olarak Rh ve Ru tercih edilmesinin sebebi gerçekleştirilen literatür araştırmalarında bu maddelerinin yüksek kararlılık, hassas kok birikim duyarlılığı, yüksek sıcaklık mukavemeti, daha düşük aktivasyon enerjisi gibi özellikleri yapılarında barındırdığının tespit edilmesidir [18,35].

Yapılan çalışmada katalizör sentezleme yönteminin katalizör davranışları üzerindeki etkisini incelemek amacıyla katalizörler birlikte çöktürme yöntemiyle ve yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir. Ni/CeO₂/ZrO₂ katalizörleri her iki yöntemle de sırasıyla %3, %4, %5 oranlarında hem Ru hem de Rh içerecek şekilde sentezlenmiştir. Tüm katalizörler 500 °C de 3 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Birçok karakterizasyon tekniği katalizörlerin karakteristik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır. X-ışını kırınım analizleri katalizör sentezi sırasında metal oksitlerin meydana getirdiği fazların tespit edilmesinde kullanılmıştır. N₂ fizisorpsiyon tekniği kullanılarak katalizör yüzeylerindeki gözenek boyutu, gözenek hacmi, gözenek dağılımı, adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi belirlenmiştir. Yüzey topoğrafyası taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile belirlenmiştir. CO ve CO₂ metanlaşma reaksiyonları için gaz kromatografi cihazı (GC) kullanılmıştır.

Bu çalışmada yapılan deneyler ve değerlendirmeler sonucunda en iyi üretim yöntemi ve en iyi katalizör belirlenmiştir.

5. MATERYAL VE METOD

5.1. Katalizör Hazırlanması

50/25/25 (mol%) Ni/CeO₂/ZrO₂ katalizörleri hem Ru ve hem de Rh içerecek şekilde hazırlanmış. Üç farklı Rh ve Rh yüklemesi yapılmış (% 3, % 4, % 5). Üretilen katalizörler aşağıdaki tabloda listelenmiştir. Katalizör sentez yöntemleri ile ilgili detaylı bilgiler aşağıda verilmiştir. Rh ve Ru katalizörlerine ait karakteristik özellikler ise EK-1’de verilmiştir. Zr ve Ce elementlerinin erime noktaları EK-2’ de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Hazırlanan katalizörler

Hazırlama Yöntemi	Katalizör	Kodlandırma
Birlikte Çöktürme (C)	% 3 Ru- NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	3 Ru C
	% 4 Ru- NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	4 Ru C
	% 5 Ru- NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	5 Ru C
	% 3 Rh- NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	3 Rh C
	% 4 Rh- NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	4 Rh C
	% 5 Rh- NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	5 Rh C
Yüzey Aktif Madde Destekli Birlikte Çöktürme Yöntemi (S)	% 3 Ru- NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	3 Ru S
	% 4 Ru- NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	4 Ru S
	% 5 Ru- NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	5 Ru S
	% 3 Rh- NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	3 Rh S
	% 4 Rh- NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	4 Rh S
	% 5 Rh- NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	5 Rh S

Birlikte çöktürme yöntemi (C)

Ru ve Rh katkılı Ni/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerini hazırlamak için ZrO(NO₃)₂.xH₂O, Ce(NO₃)₃.6H₂O, Ni(NO₃)₂.6H₂O, Rh(NO₃)₃ ve Ru(NO)(NO₃)₃ metal tuz çözeltilerinin istenilen molar oranda toplam sulu çözeltinin konsantrasyonu 0.1 M olacak şekilde deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan ve karıştırıcıda karışmakta olan çözeltiye pH 8 olana kadar 1 M Na₂CO₃ çözeltisi damla damla (10 ml/dakika) eklenmiştir. Elde edilen çözeltiye 3 saat oda sıcaklığında mekanik karıştırıcıda yaşlandırma işlemi uygulanmıştır. Çözelti daha sonra süzölmüş, fazla iyonlarından uzaklaştırılmak için 60 °C de sıcak deiyonize su ile yıkanmış ve 110°C de bir gece boyunca kurutulmuştur. Elde edilen katalizör 500 °C de 3 saat kalsine edilmiştir.

Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemi (S)

Değişen oranlarda Ru ve Rh katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörleri nanopartiküllerin oluşmasına imkan sağlayan yüzey aktif madde destekli metod ile hazırlanmıştır. Oda sıcaklığında cetyltrimetilamonyumbromid (CTAB)' nin 6mmol' ü 200 ml deiyonize su içinde 15 dakika manyetik karıştırıcıda çözündürülmüştür. Daha sonra hesaplanmış miktarlarda ZrO(NO₃)₂.xH₂O, Ce(NO₃)₃.6H₂O, Ni(NO₃)₂.6H₂O, Rh(NO₃)₃ ve Ru(NO)(NO₃)₃ metal tuz çözeltileri kuvvetli karıştırma altında CTAB çözeltisine eklenmiştir. 0.5 h karıştırmadan sonra 0.2 mol/l sodyum hidroksit çözeltisi bu karışıma yavaş yavaş çözeltinin pH' ı 10 olana kadar eklenmiştir. Daha sonra 12 saat karıştırma işlemi uygulanmıştır. 90°C de 3 h yaşlandırma yapıldıktan sonra süzölüp sıcak deiyonize su ile yıkanmıştır. 110°C de bir gece kurutulduktan sonra elde edilen katalizör 500°C de 3 saat kalsine edilmiştir.

Katalizör Karakterizasyonu

Katalizörlerin yapısında bulunan fazları belirlemek amacıyla X-Işını kırınımı deseni analiz çalışmaları; yüzey alanı, gözenek hacim değerleri, gözenek boyut dağılımları ve adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi N_2 fizisorpsiyon çalışmaları ile; yüzey topografyası, partiküllerin şekli ve metallerin atomik olarak yüzeyde dağılımları elektron mikroskopisi (SEM) çalışmaları ile belirlenmiştir.

X-Işını kırınım deseni analizleri

Katalizörlerin içeriğinin hangi fazlardan meydana geldiğini belirlemek amacıyla PHILIPS PW 1840 marka X-Işını kırınım cihazı kullanılmıştır. $CuK\alpha$ radyasyonu ($1.5406 \text{ \AA}$) üreten Rigaku dönen anodlu X-Işını kırınımı ile ve 0.1 derece/saniye tarama hızında XRD desenleri belirlenmiştir. Örnekler ince homojen bir toz haline getirilmek için ezilmiş, elekten geçirilmiş ve bir gece boyunca neminden uzaklaştırmak için kurutulmuştur.

N_2 fizisorpsiyon analizleri

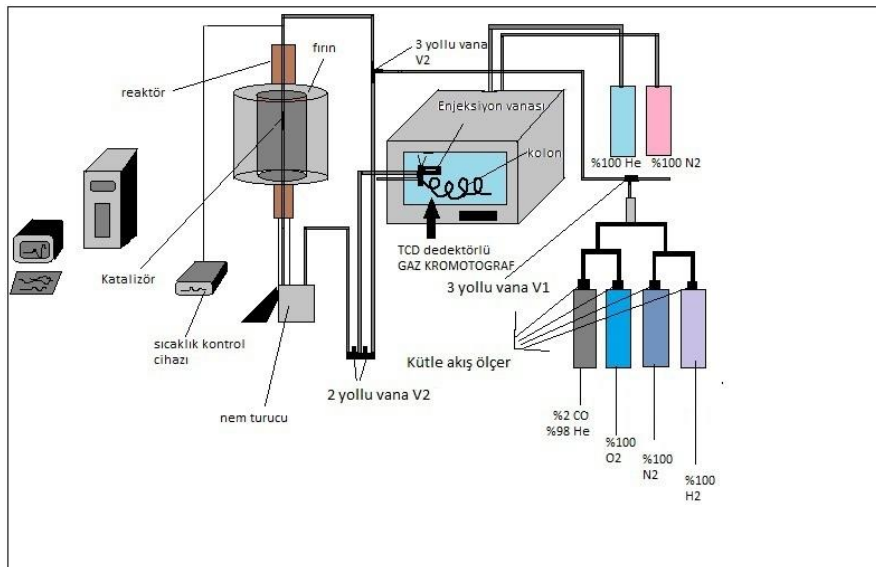
Katalizörlerin, azot adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi “Quantochrome Autosorp 1 C” cihazı yardımıyla belirlenmiştir. Azot adsorpsiyon/ desorpsiyon verileri sıvı azot sıcaklığında ve 1×10^{-2} - 0.99 P/P_0 aralığında belirlenmiştir. Çok noktalı BET yüzey alanları azot adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi $0.05 < P/P_0 < 0.35$ aralığındaki adsorplanan azot hacim değerlerinden elde edilmiştir. Toplam gözenek hacmi, (V_{toplam}) $P/P_0=0.99$ değerindeki, mikro gözenek ve mezogözenek toplam hacmi, $(V_{\text{mezo+mikro}})$ $P/P_0=0.96$ değerindeki desorpsiyon verisinden elde edilmiştir. Mikro ve mezogözenek dağılımları BJH yöntemi ile azot desorpsiyon verilerinden belirlenmiştir.

Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizleri

Katalizörün yüzey yapısı ile ilgili çalışmalar için SEM ve EDX analizleri kullanılmıştır. SEM fotoğrafları ve EDX analizleri NOVA NANOSEM 430 cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

5.3. Metanlaşma Reaksiyonu İçin Aktivasyon Deneyleri

CO metanlaşma reaksiyonu için katalitik aktivite deneyleri sabit yataklı quartz tüp reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktan gazlarının tasarlanan konsantrasyonu 10/90 CO/He, %100 H₂, %100 He gaz karışımları kullanılarak elde edilmiştir. %1 CO, %50 H₂ ve kalanı He olan besleme gaz karışımı 25 ml/dakika akış hızında reaktör yatağından geçirilmiştir. Deneylerde 25 mg katalizör kullanılmıştır. Reaktör 125°C' den 375°C' e kadar ısıtılmıştır. Besleme gaz karışımının ve reaksiyon sonucu oluşan gaz karışımının ölçümleri termal kondaktivite dedektörlü (TCD) Perkin Elmer Clarus 500 gaz kromatografı ile yapılmıştır (Şekil 1. Katalitik aktivite sisteminin şematik görünümü). Metanlaşma deneylerinde katalitik aktivite sonuçları için aşağıdaki hesaplamalar kullanılmıştır:



Şekil 5.1. Katalitik aktivite sisteminin şematik görünümü

$$\text{CO metanlaşmasında: \%CO Dönüşümü} = \frac{[CO]_0 - [CO]_f}{[CO]_0} \times 100$$

$$\text{\%CO Dönüşümü} = \frac{[CH_4]_f}{[CO]_0} \times 100$$

Burada:

$[CO]_0$ = Besleme gaz karışımı içinde bulunan CO konsantrasyonu

$[CO]_f$ = Ürün gazı karışımı içinde bulunan CO konsantrasyonu

$[CH_4]_f$ = Ürün gaz karışımı içinde bulunan CH_4 konsantrasyonu göstermektedir.

Seçici CO metanlaşma reaksiyonu için katalitik aktivite deneyleri sabit yataklı quartz tüp reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktan gazlarının tasarlanan konsantrasyonu 10/90 CO/He, %100 CO₂, %100 H₂, %100 He gaz karışımları kullanılarak elde edilmiştir. %1 CO, %25 CO₂, %50 H₂ ve kalanı He olan besleme gaz karışımı 25 ml/dakika akış hızında reaktör yatağından geçirilmiştir. 25 mg katalizör deneylerde kullanılmıştır. Reaktör 100°C' den 600°C' e kadar ısıtılmıştır. Besleme gaz karışımının ve reaksiyon sonucu oluşan gaz karışımının ölçümleri termal kondaktivite dedektörlü (TCD) Perkin Elmer Clarus 500 gaz kromatografisi ile yapılmıştır.

6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1 . Katalizör Karakterizasyonu

6.1.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçları

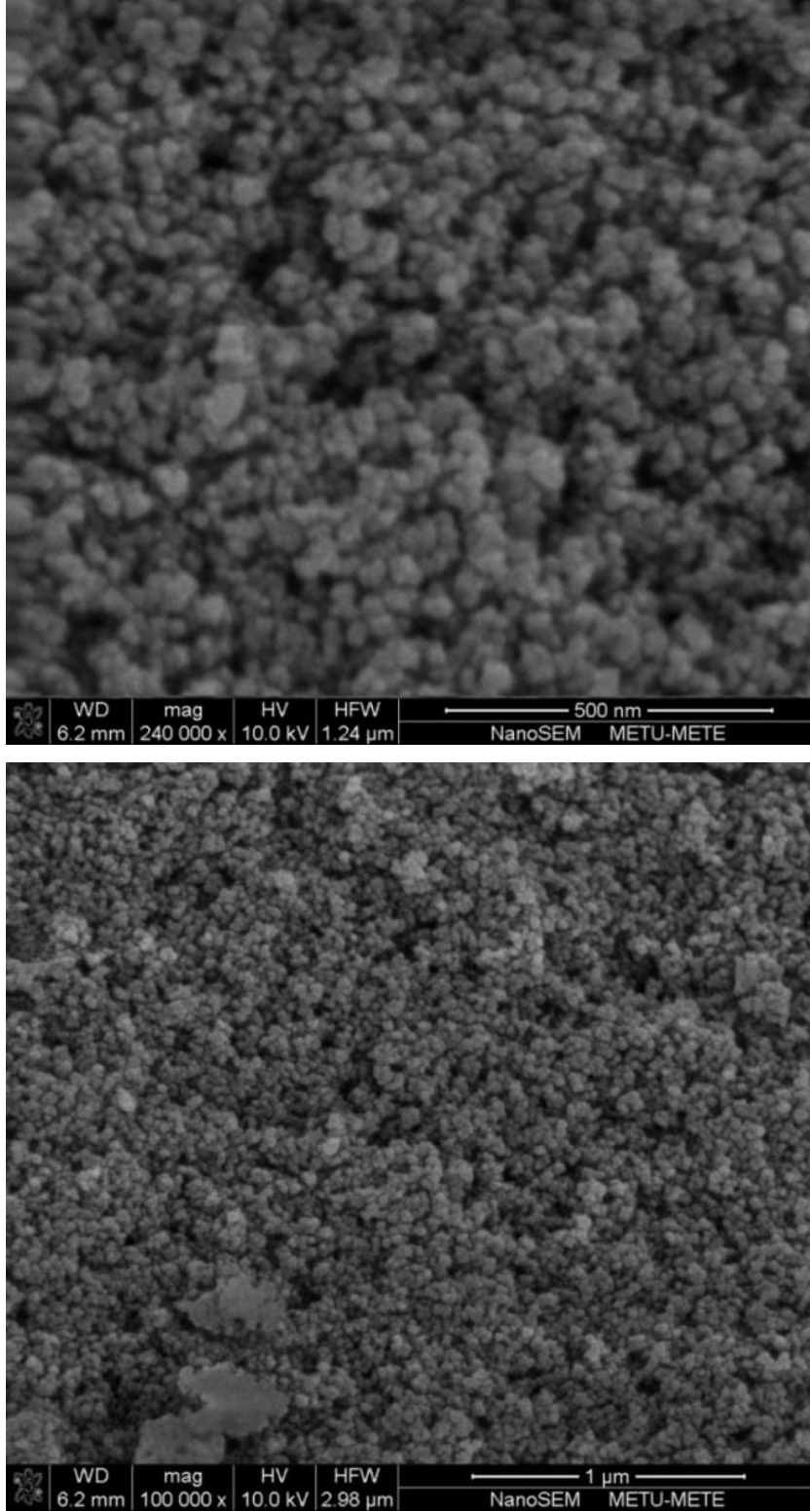
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile metanlaşma deneyleri sonucunda en aktif çıkan birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş %3 Rh ve %3 Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinin ve yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş %4 Rh ve %3 Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinin görüntüleri elde edilmiştir. SEM görüntüleri ile katalizörlerin parçacık boyutları ve yapısı incelenmiştir.

Katalizörlere ait taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları Resim 6.1- Resim 6.4 ' de gösterilmiştir. Katalizörler iletken olmadıkları için analizden önce vakum altında iletken bir tabaka olan altın ile kaplanmıştır. SEM görüntülerinde taneciklerin yığılmalar içindeki şekilleri belirgin olarak görülmektedir. SEM fotoğrafları incelendiğinde beyaz parlak çizgilerin olduğu görülmektedir. Bu çizgiler altın ile kaplamanın başarısız olduğu bölgelerdir. Fotoğraflar 60000, 100000 ve 240000 kez büyütülerek çekilmiştir.

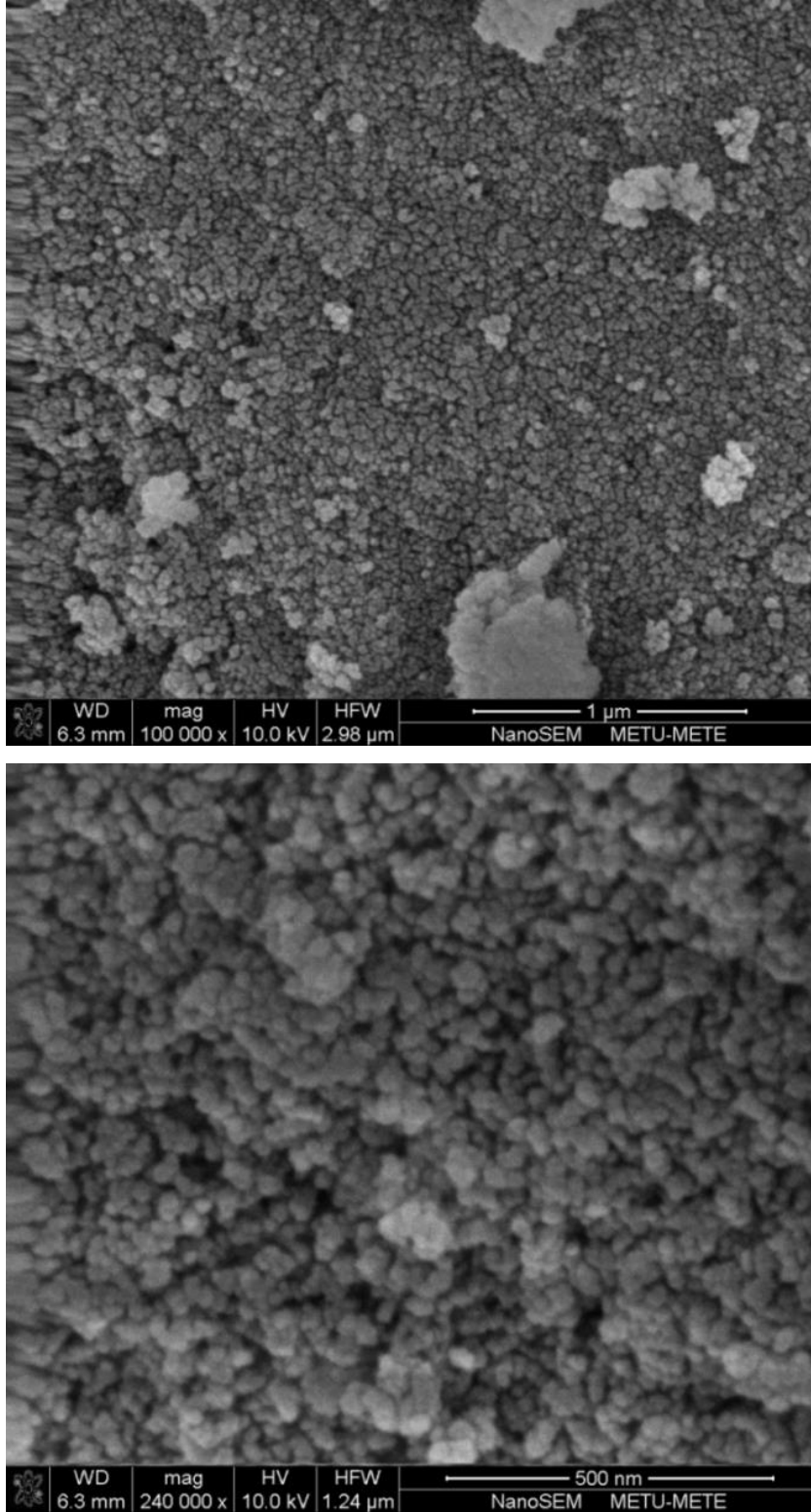
Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş %3 Rh ve %3 Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinin SEM fotoğrafları incelendiğinde partiküllerin genel olarak küresel şekillerde olduğu görülmüştür. Partiküllerin birbirlerine yakın boyutlarda yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş katalizörlerden daha homojen bir dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. Bu fotoğraflardaki siyah bölgelerin azlığı partiküller arası boşluğun az olduğunu göstermektedir. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş %3 Rh ve %3 Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinin ortalama partikül çapları sırasıyla 42 nm ve 40 nm olarak hesaplanmıştır.

Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş %4 Rh ve %3 Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinin görüntüleri incelendiğinde ise

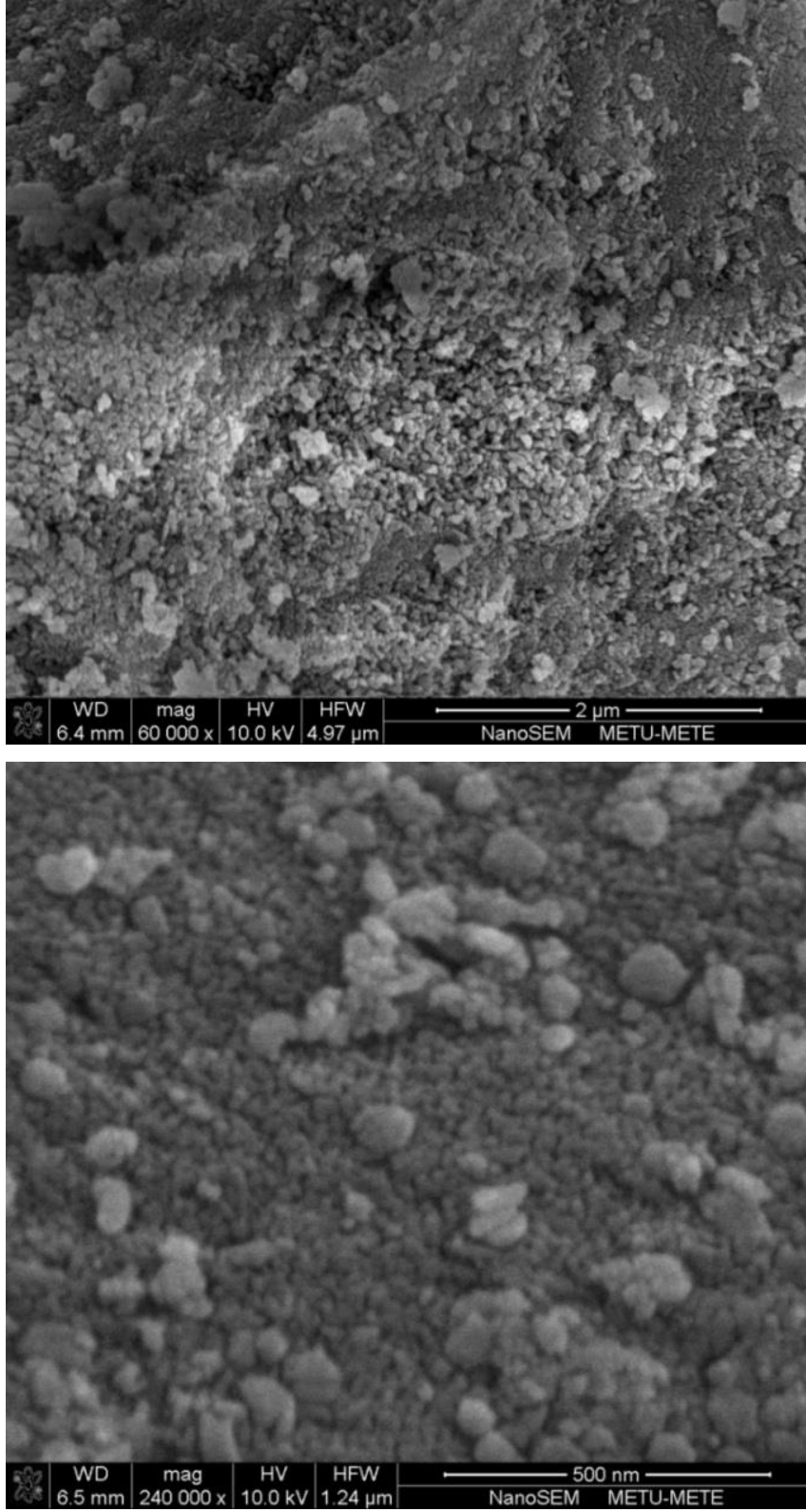
partiküllerin genellikle küresel olduğu görülmüştür. Ancak sentez metodunun değiştirilmesinden dolayı partikül boyutlarında yer yer farklılıklar görülmüştür. Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş %4 Rh ve %3 Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinin ortalama partikül çapları ise sırasıyla 30 nm ve 32 nm olarak hesaplanmıştır. Böylelikle yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörlere ait partiküllerin ortalama çaplarının daha küçük olduğu görülmüştür.



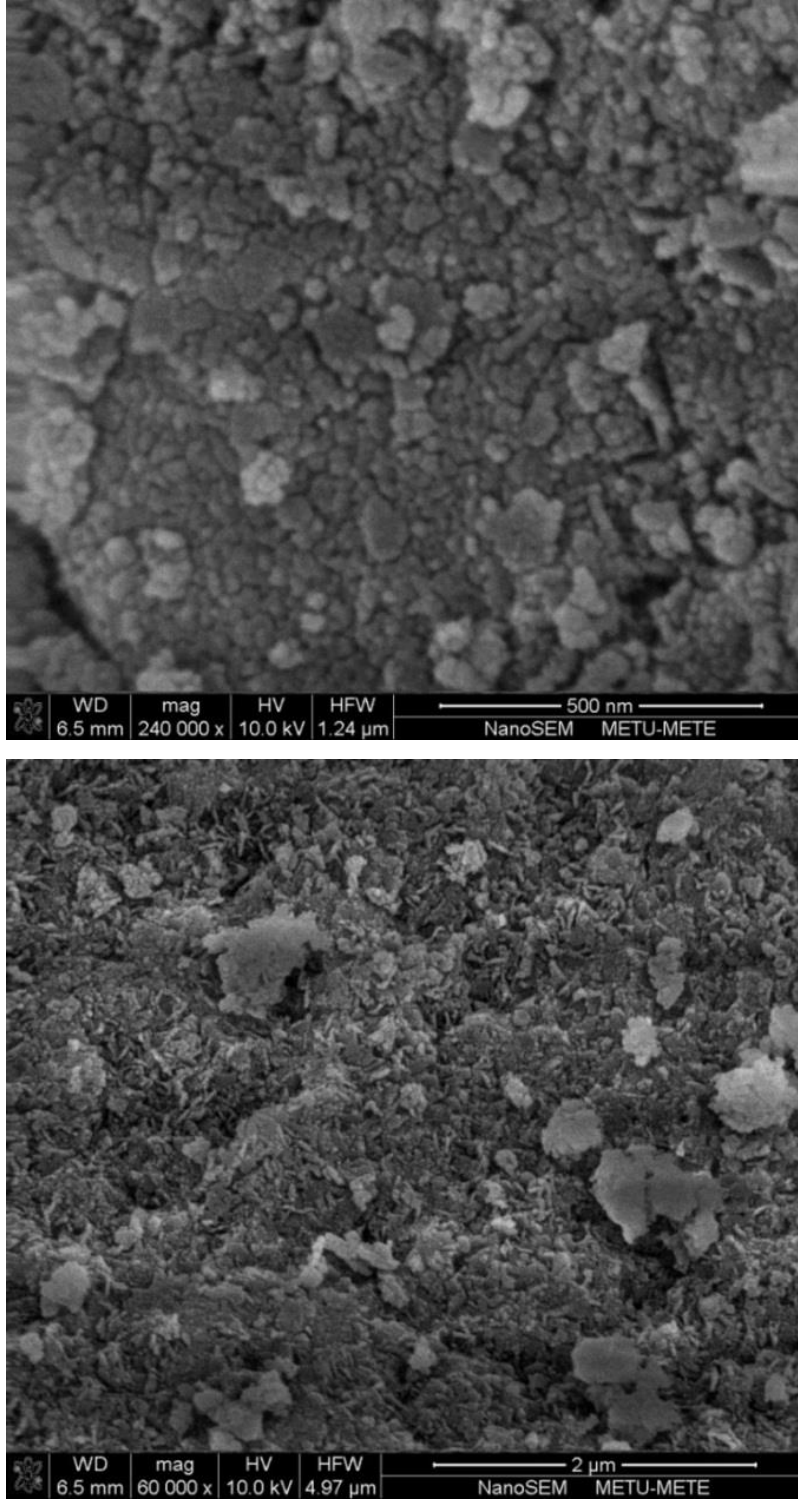
Resim 6.1. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile sentezlenmiş %3 Rh katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörüne ait SEM görüntüleri



Resim 6.2. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile sentezlenmiş %3 Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörüne ait SEM görüntüleri



Resim 6.3. Yüzey Aktif Madde Destekli Birlikte Çöktürme Yöntemi ile sentezlenmiş%4 Rh katkılı $\text{NiO/CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörüne ait SEM görüntüleri



Resim 6.4. Yüzey Aktif Madde Destekli Birlikte Çöktürme Yöntemi ile sentezlenmiş %3 Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörüne ait SEM görüntüleri

Tablo 6.1 – Tablo 6.4 de katalizör genelinde yapıda metallerin % atomik konsantrasyonları ve % kütleli konsantrasyonları verilmiştir. % atomik konsantrasyon üzerinden elde edilen EDX analiz sonuçları incelendiğinde hem birlikte çöktürme hem de yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde Rh yüklemeli olan NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerde istenen Rh ve Ni yüklemesinin gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu katalizörlerde Ce yüklemesi istenen orandan fazla ve Zr yüklemesi istenen orandan az olarak çıkmıştır. Ru yüklemeli NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinde ise istenilen Ru yüklemelerinin sağlanamadığı belirlenmiştir. Ru yüklemeleri hedeflenen değerlerin çok çok altında olduğu belirlenmiştir. Bu katalizörlerde Ni istenen hedefe yakın, Ce istenen orandan fazla ve Zr ise istenen orandan az olarak çıkmıştır. EDX sonuçlarında istenilen sonuçların alınamamasının nedeni olarak EDX analizlerinin katalizörlerin yüzeyinde uygulanan bir yöntem olması gösterilebilir.

Çizelge 6.1. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile sentezlenmiş değişen oranlarda Ru ve Rh içeren NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörüne ait % kütleli konsantrasyon üzerinden EDX analiz sonuçları

Katalizör	Rh	Ru	Ni	Zr	Ce
3 Rh C	3,40	-	32,39	14,77	49,45
4 Rh C	4,44	-	34,09	12,77	48,70
5 Rh C	5,65	-	32,67	13,59	48,09
3 Ru C	-	0.33	35,31	13,91	50,45
4 Ru C	-	0.68	35,05	13,41	50,86
5 Ru C	-	0.97	34,49	13,69	50,86

Çizelge 6.2. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile sentezlenmiş değişen oranlarda Ru ve Rh içeren NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörüne ait % atomik konsantrasyon üzerinden EDX analiz sonuçları

Katalizör	Rh	Ru	Ni	Zr	Ce
3 Rh C	3,00	-	50,18	14,72	32,10
4 Rh C	3,88	-	52,25	12,60	31,27
5 Rh C	4,97	-	50,43	13,50	31,10
3 Ru C	-	0,29	53,83	13,65	32,23
4 Ru C	-	0,61	53,61	13,20	32,59
5 Ru C	-	0,86	52,92	13,52	32,70

Çizelge 6.3. Yüzey Aktif Madde Destekli Birlikte Çöktürme Yöntemi ile sentezlenmiş değişen oranlarda Ru ve Rh içeren NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörüne ait % atomik konsantrasyon üzerinden EDX analiz sonuçları

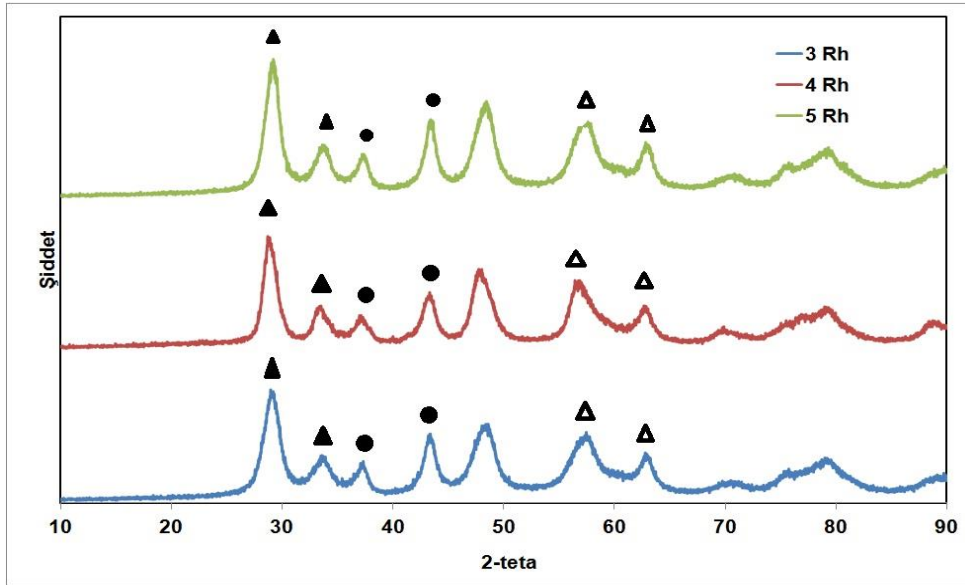
Katalizör	Rh	Ru	Ni	Zr	Ce
3 Rh S	3,25	-	52,58	12,35	31,81
4 Rh S	3,76	-	52,50	12,82	30,92
5 Rh S	5,15	-	52,40	11,54	30,91
3 Ru S	-	0,88	56,92	11,37	30,83
4 Ru S	-	0,65	54,64	12,96	31,74
5 Ru S	-	0,89	55,40	10,68	33,03

Çizelge 6.4. Yüzey Aktif Madde Destekli Birlikte Çöktürme Yöntemi ile sentezlenmiş değişen oranlarda Ru ve Rh içeren NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörüne ait % kütleli konsantrasyon üzerinden EDX analiz sonuçları

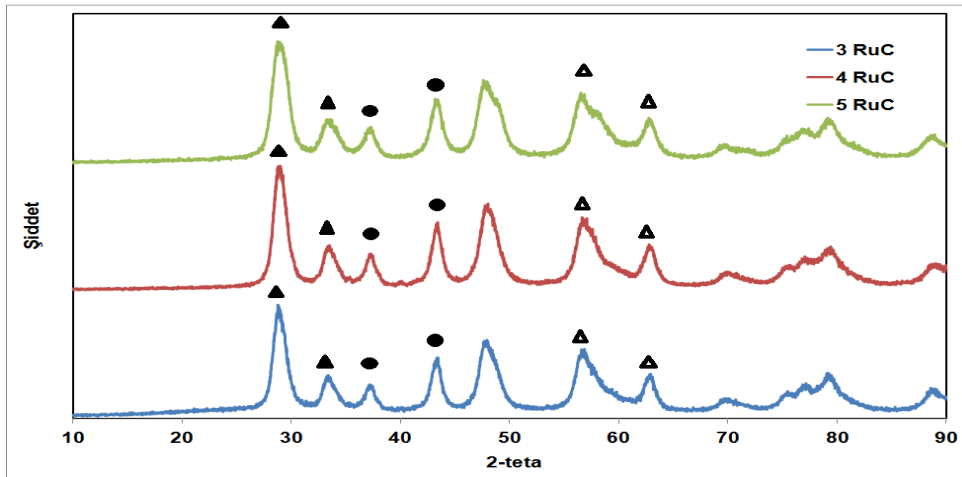
Katalizör	Rh	Ru	Ni	Zr	Ce
3 Rh S	3,71	-	34,28	12,51	49,50
4 Rh S	4,31	-	34,36	13,04	48,29
5 Rh S	5,89	-	34,22	11,71	48,18
3 Ru S	-	1,01	38,02	11,81	49,16
4 Ru S	-	0,74	36,03	13,28	49,95
5 Ru S	-	1,00	36,36	10,89	51,74

6.1.2. XRD analizleri sonuçlar

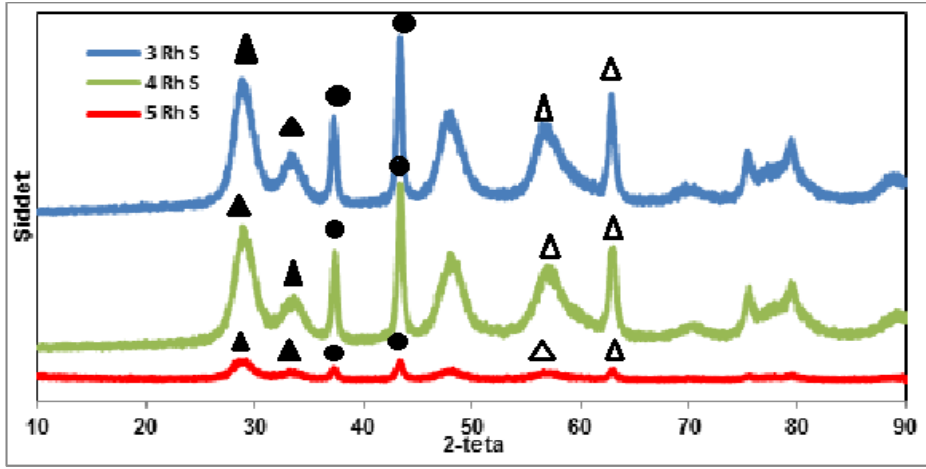
Katalizörlerin hangi fazlardan oluştuğunu saptamak için PHILIPS PW 1840 marka X-ışını kırınım cihazı kullanılmıştır. Agatda ezilerek homojen toz haline getirilen örnekler neminden uzaklaştırmak için bir gece 80 °C’ de kurutulmuştur. XRD karakterizasyonu işleminden önce son olarak numuneler, içerisindeki hapsolmuş su moleküllerini uzaklaştırmak için 500 °C’ de kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Katalizör fazlarının belirlemek için kullanılan X-ışını kırınım analiz sonuçları şekil 6.1-şekil 6.5’ de gösterilmiştir.



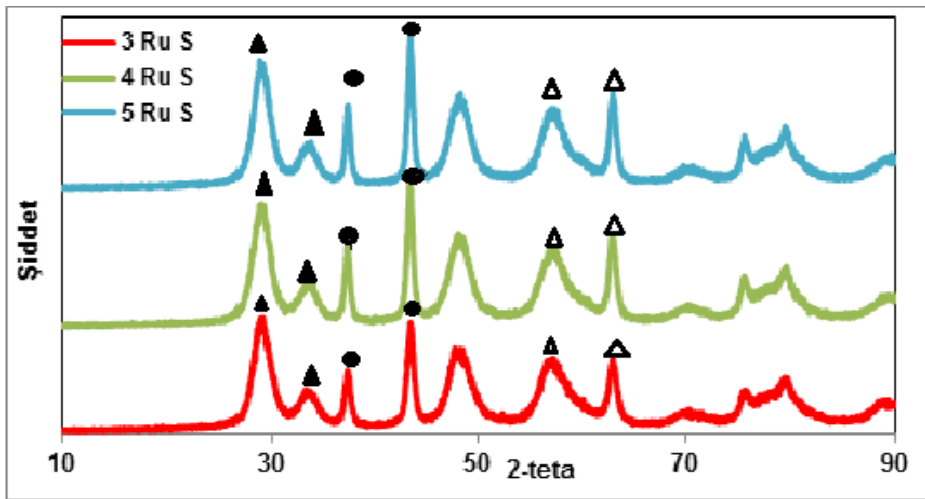
Şekil 6.1. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinin X-Işını kırınım diyagramları (▲:CeO₂, △:NiO, ●:ZrO₂)



Şekil 6.2. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinin X-Işını kırınım diyagramları (▲:CeO₂, ●:NiO, △:ZrO₂)



Şekil 6.3. Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış Rh katkılı $\text{NiO/CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerinin X-Işını kırınım diyagramları ($\blacktriangle$: CeO_2 , $\bullet$: NiO , $\triangle$: ZrO_2)



Şekil 6.4. Yüzey aktif destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış Ru katkılı $\text{NiO/CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerinin X-Işını kırınım diyagramları ($\blacktriangle$: CeO_2 , $\bullet$: NiO , $\triangle$: ZrO_2)

%3, %4 ve %5 Rh katkılı $\text{NiO/CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerinde ve %3, %4 ve %5 Ru katkılı $\text{NiO/CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerinde belirgin şekilde NiO, CeO_2 ve ZrO_2 fazlarına ait pikler gözlenmiştir. XRD ile katalizörlerde %5'in altında Rh ve Ru fazlarının gözlenememesine bağlı olarak Rh ve Ru katalizörlere ait piklere rastlanmamıştır [1].

500 C° de kalsine olmuş %3, %4 ve %5 Rh katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinde ve %3, %4 ve %5 Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinde belirgin şekilde NiO/CeO₂/ZrO₂ fazlarına ait pikler gözlenmiştir. XRD ile katalizörlerde %5'in altında Rh ve Ru fazlarının gözlenememesine bağlı olarak Rh ve Ru katalizörlere ait piklere rastlanmamıştır [40].

Ayrıca %3, %4 ve %5 Rh ve Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerin hepsinde NiO, CeO₂ ve ZrO₂ piklerine aynı 2θ değerlerinde rastlanmıştır. %3, %4 ve %5 Rh ve Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerin hepsinde CeO₂ pikleri 2θ= 28.55° ve 33,3° değerlerinde elde edilmiştir [41]. NiO piklerine 2θ=37,0° ve 43,3° değerlerinde [42] , ZrO₂ piklerine ise 2θ=57,3° ve 62,6° değerlerinde rastlanmıştır [5].

Birlikte çöktürme yöntemi ve yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan %3, %4 ve %5 Rh katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörleri ve %3, %4 ve %5 Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinin hepsinde NiO fazının ortalama kristal boyutu 104 Å, CeO₂ fazının ortalama kristal boyutu ise 89 Å çıkmıştır. Ancak birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmış %3, %4 ve %5 Rh katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörleri ve %3, %4 ve %5 Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinde ZrO₂ fazının ortalama kristal boyutu 83 Å çıkarken 2.yöntem ile hazırlanmış %3, %4 ve %5 Rh katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörleri ve %3, %4 ve %5 Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinde ise sentezleme yönteminin farklılığına bağlı olarak ZrO₂ fazının ortalama kristal boyutunun 99Å'a yükseldiği gözlemlenmiştir.

Katalizör Ortalama Kristal Boyutu (Å)

Çizelge 6.5. Katalizörlerin ortalama kristal boyutları

KATALİZÖR		ORTALAMA KRİSTAL BOYUTU (Å)	
		BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ	YÜZEY AKTİF MADDE DESTEKLİ BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ
%3 Rh katkılı NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	NiO	90	90
	CeO ₂	104	104
	ZrO ₂	83	99
%4 Rh katkılı NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	NiO	90	90
	CeO ₂	104	104
	ZrO ₂	83	99
%5 Rh katkılı NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	NiO	90	90
	CeO ₂	104	104
	ZrO ₂	83	99
%3 Ru katkılı NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	NiO	90	90
	CeO ₂	104	104
	ZrO ₂	83	99
%4 Ru katkılı NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	NiO	90	90
	CeO ₂	104	104
	ZrO ₂	83	99
%5 Ru katkılı NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	NiO	90	90
	CeO ₂	104	104
	ZrO ₂	83	99

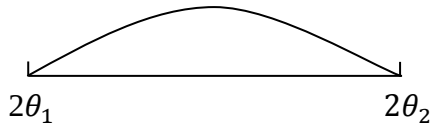
Ortalama kristal boyut hesaplama yöntemi:

$$d: \frac{Kx\lambda}{\beta_d \cos(\theta)}$$

Burada $\lambda: 1,5454 \text{ \AA}$

K: 0.90 alınmıştır [7].

1. yöntemle hazırlanmış %3 Rh katkılı NiO/CeO₂/ZrO katalizöründeki CeO₂ fazının ortalama kristal boyutu hesaplama aşamaları verilmiştir. 1.yöntemle hazırlanmış %3 Rh katkılı NiO/CeO₂/ZrO katalizörünün CeO₂ fazının X-Işınım kırınım diyagramından elde edilen en şiddetli pik aşağıdaki gibi olsun.



$$2\theta_1 = 31,4^\circ \quad \text{ve} \quad 2\theta_2 = 25,6^\circ$$

$$\theta_1 = 15,7^\circ \quad \text{ve} \quad \theta_2 = 12,8^\circ \text{ dir.}$$

$$\text{Ortalama } (\theta) = \left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2} = \frac{15,7^\circ + 12,8^\circ}{2} \right)$$

$$\text{Ortalama } (\theta) = 14,25^\circ \text{ ve } \cos(\theta) = 0,96 \text{ dir.}$$

$$\beta_d = \Delta\theta = 15,7^\circ$$

$$12,8^\circ = 0,223 \text{ radian}$$

radyan

denklemden değerler yerine koyulduğunda $d = 89,988 \text{ \AA}$ olarak hesaplanır.

6.1.3. N₂ Fizisorpsiyon sonuçları

N₂ fizisorpsiyon analizleri hazırlanan katalizörlerin yüzey alanı, ortalama gözenek çapı, gözenek hacim değerleri ile adsorpsiyon desorpsiyon izotermelerini belirlemek amacıyla yapılmıştır.

Çizelge 6.6. Katalizörlerin N₂ fizisorpsiyon analizinden elde edilen fiziksel özellikleri

Katalizör	Yüzey Alanı (m ² /g)		Ortalama Gözenek Çap,nm	
	Birlikte Çöktürme	Yüzey Aktif Madde Destekli Birlikte Çöktürme	Birlikte Çöktürme	Yüzey Aktif Madde Destekli Birlikte Çöktürme
%3 Ru/NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	46.33	67	17.7	4.9, 28.3
%4 Ru/NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	48.24	77	17.9	4.9, 28.3
%5 Ru/NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	62.10	83	17.9	4, 29
%3 Rh/NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	72.54	81	18	5.6, 17.4
%4 Rh/NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	65.99	79	17.2	4.8, 16.9
%5 Rh/NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	42.44	68	12.4	4.8, 17.7

Çizelge 6.7. Katalizörlerin Mezo+Mikro Gözenek Hacimleri ve Toplam Gözenek Hacimleri

Katalizör	V Mezo+Mikro Gözenek Hacmi (cc/g, STP)		V Toplam Gözenek Hacmi (cc/g, STP)	
	Birlikte Çöktürme	Yüzey Aktif Madde Destekli Birlikte Çöktürme	Birlikte Çöktürme	Yüzey Aktif Madde Destekli Birlikte Çöktürme
%3 Ru/NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	175.8	115.54	187.6	123.81
%4 Ru/NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	165.3	103.2	172.3	105.9
%5 Ru/NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	233.9	110.5	261.2	114.5
%3 Rh/NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	293.2	133.19	427	137.99
%4 Rh/NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	243.4	122.42	265.9	126.125
%5 Rh/NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	102.9	117.72	110.2	123.632

Genel olarak elde edilen sonuçlarda birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen katalizörler için, mezogözenek ve mikrogözenek hacimleri toplamalarının yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörlere göre fazla olduğu görülmüştür.

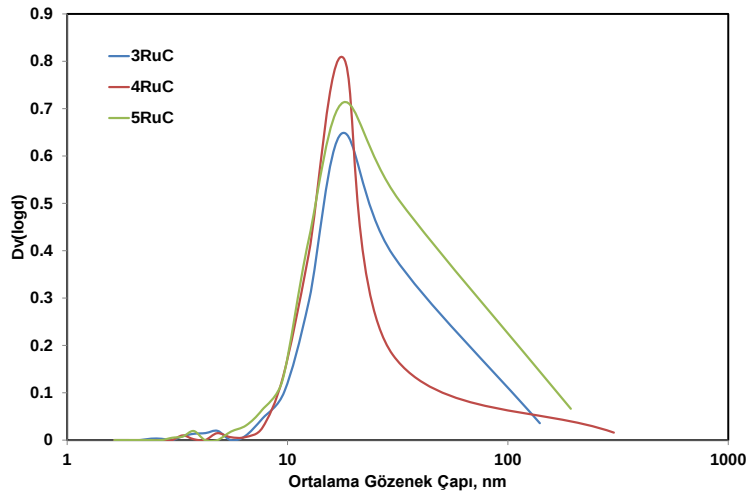
Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin ise toplam gözenek hacimlerinin birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin toplam hacimlerinden düşük olduğu tespit edilmiştir.

Katalizörlerin Toplam Gözenek Hacimleri ve Mezogözenek+Mikrogözenek hacimlerinin katalizördeki Rh/Ru destek madde oranlarıyla doğrudan bir ilişkisi saptanmamıştır.

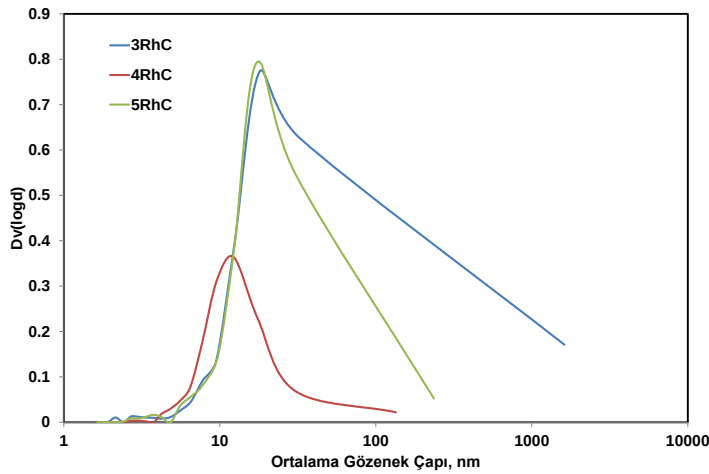
Birlikte çöktürme yöntemiyle ve yüzey aktif destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin ortalama gözenek çapları 2nm ile 50nm arasında

gözlenmiştir. Buna bağlı olarak tüm katalizörlerin mezogözenekli olduğu görülmüştür.

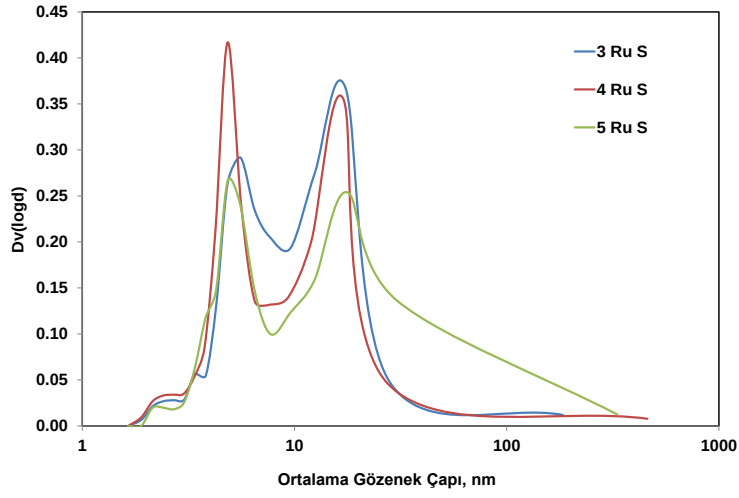
Katalizörler de Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemini kullanmak katalizörlerin birden fazla ortalama gözenek çapına ve daha küçük çaplı gözeneklerin oluşmasında neden olmuştur. Ayrıca Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmış katalizörlerde küçük çaplı gözeneklerde oluştuğu için bu katalizörlerde daha yüksek yüzey alanları elde edilmiştir.



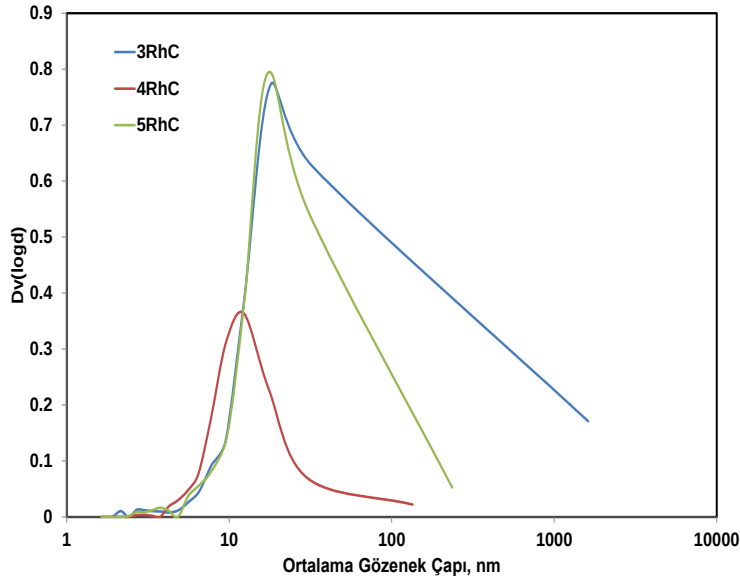
Şekil 6.5. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan %3,%4 ve %5 Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinin ortalama gözenek çapı eğriler



Şekil 6.6 Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan %3,%4 ve %5 Rh katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinin ortalama gözenek çapı eğrileri



Şekil 6.7. Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan %3,%4 ve %5 Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinin ortalama gözenek çapı eğrileri



Şekil 6.8. Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan %3,%4 ve %5 Rh katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinin ortalama gözenek çapı eğrileri

N₂ fizisorpsiyon izotermeleri

Hazırlanan katalizörlerin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri BDDT sınıflandırılmasındaki tiplere göz önünde bulundurularak değerlendirilmiştir.

Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış %3, %4 ve %5 Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerin davranışları incelendiğinde daha çok IV. izoterm tipine benzedikleri görülmüştür. Katalizörlerdeki destek madde oranlarının değişmesiyle izoterm davranışlarında belirgin bir değişme gözlenmemiştir ancak %5 Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörün sabit relatif basınç (p/p₀) değerleri altında hacim değerinin aynı yöntemle hazırlanmış %4 ve %3 Ru katkılı katalizörlerden daha fazla olduğu görülmüştür.

Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış %3, %4 ve %5 Rh katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermlerine bakıldığında IV. izoterm tipine benzediği saptanmıştır. %3 Rh katkılı katalizörün sabit p/p₀ değeri altındaki hacim seviyesinin en yüksek değerde olduğu görülmüştür.

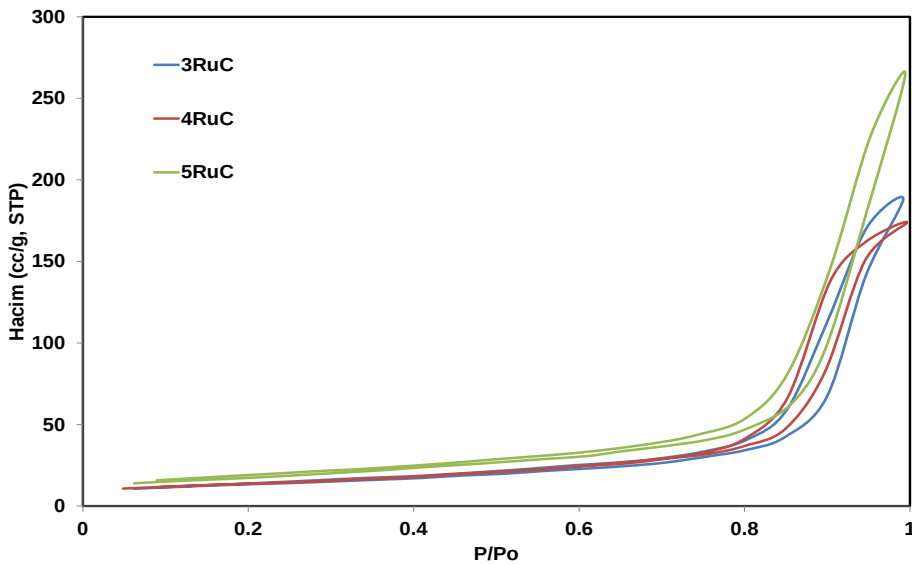
Genel anlamda yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış katalizörlerin izoterm davranışlarının, birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin izoterm davranışlarına benzemekle birlikte daha farklı özellikler de barındırdığı görülmüştür. Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin birden fazla gözenek içermeleri, izotermlerinin diğer yöntemle hazırlanan katalizörlerin izotermlerinden daha değişken bir davranış sergilediğini göstermiştir.

Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış katalizörlerin izoterm davranışları IV. izoterm tipiyle benzerlik göstermektedir. Ayrıca mezogözenekli yapıda olmaları ve her numunenin birden fazla gözenek boyutu içermesi de izoterm davranışlarının IV. tip izoterm davranışlarıyla örtüştüğünü destekler niteliktedir.

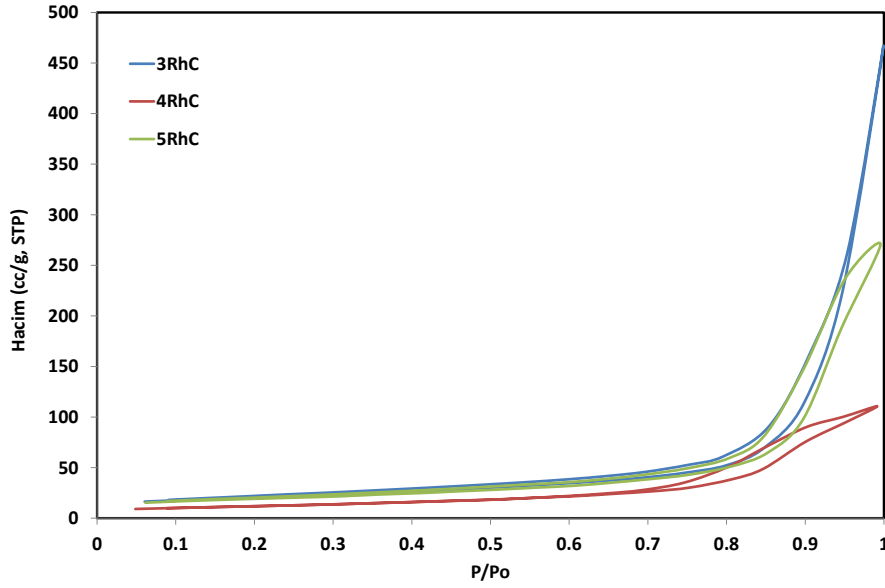
Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış %3, %4 ve %5 Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinin arasında destek madde oranına bağlı olarak belirgin bir değişim gözlenmemekle birlikte sabit basınç altında %3 Ru katkılı katalizörün hacim değerinin diğer numunelerden biraz daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak hazırlanan %3, %4 ve %5 Rh katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi incelendiğinde %3 Rh destek maddesi kullanılan katalizörün sabit relatif basınç altında hacim değerinin diğer katalizörden daha yüksek bir değere sahip olduğu görülmüştür.

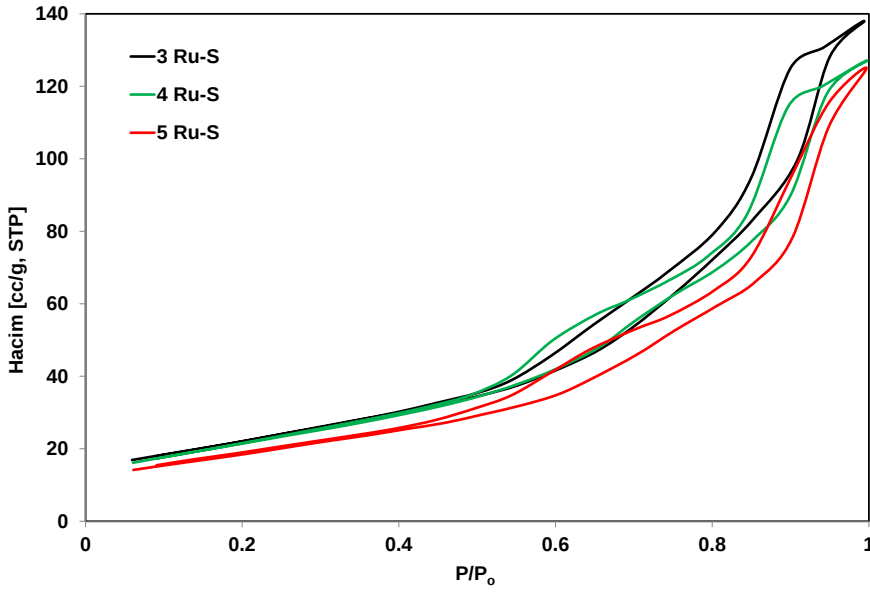
Katalizörlerin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon Şekil 6.9, Şekil 6.10, Şekil 6.11 ve Şekil 6.12'de gösterilmiştir.



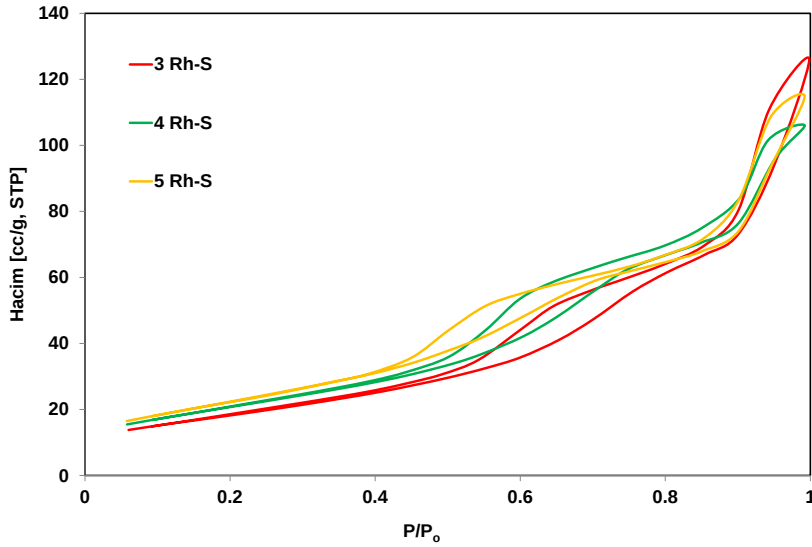
Şekil 6.9. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış %3, %4 ve %5 Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinin fiziorpsiyon izotermeleri



Şekil 6.10. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış %3, %4 ve %5 Rh katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinin fiziorpsiyon izotermeleri



Şekil 6.11. Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış %3, %4 ve %5 Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinin fiziorpsiyon izotermeleri



Şekil 6.12. Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış %3, %4 ve %5 Rh katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinin fiziorpsiyon izotermi

6.2. Metanlaşma Reaksiyonu İçin Aktivasyon Deneyleri

6.2.1. CO metanlaşması aktivite sonuçları

Hazırlanan katalizörlerin katalitik aktiviteleri CO ve seçici CO metanlaşması reaksiyonları için saptanmıştır. Katalitik aktivite çalışmaları ile katalizör türünün, destek madde çeşidinin ve sentez metodun katalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir. Katalitik aktivite deney sistemi katalizörlerin katalitik aktive çalışmalarında Bölüm 5.3.1’ de anlatılan katalitik aktivite deney sistemi kullanılmıştır. Aktivite çalışmaları sıcaklık 125 C°’ den 375 C°’ ye kademeli olarak artırılarak yapılmıştır. Reaktan gazlarının konsantrasyonu 10/90 CO/He, %100 H₂, %100 He gaz karışımları kullanılarak elde edilmiştir. %1 CO, %50 H₂ ve kalanı He olan besleme gaz karışımı 25 ml/dakika akış hızında reaktör yatağından geçirilmiştir. Deneylerde 25 mg katalizör kullanılmıştır. Aktivite deneyleri sabit yataklı quartz tüp reaktörde gerçekleştirilmiştir. Yapılan metanlaşma deneyleri sonucunda en aktif katalizörün tayini en düşük % 50 CO dönüşüm sıcaklığı tespit edilerek yapılmıştır. Tepkime sonucu oluşan ürünlerin analizi gaz kromatografi cihazı ile yapılmıştır.

Çizelge 6.5 'de verildiği üzere % 50 CO dönüşüm sıcaklıkları göz önüne alındığında Ru destekli katalizörler içerisinde Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış %3 Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörü 184,2 °C ile en aktif katalizör olarak belirlenmiştir. Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış %4 Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörü 185,8 °C ile en aktif ikinci katalizör yine aynı yöntemle hazırlanmış %5 Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörü 189,8 °C % 50 CO dönüşüm sıcaklığı ile en aktif üçüncü katalizör olarak tespit edilmiştir. Bu üç katalizör de 225 °C den sonra %100 CO dönüşümü vermiştir. Şekil 6.12 ve Şekil 6.13' de katalizörlerin CO metanlaşması için katalitik aktivite grafikleri verilmiştir.

Rh destekli katalizörler içerisinde en düşük % 50 CO dönüşüm sıcaklığını veren katalizör 192,5 °C ile Yüzey aktif madde destekli Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış % 4 Rh katkılı katalizör olmuştur. Yüzey aktif madde destekli Birlikte Çöktürme yöntemiyle hazırlanmış % 3 Rh katkılı katalizör 195,2 °C Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış %3 Rh katkılı katalizör 196,6 °C %50 CO dönüşüm sıcaklığı vermiştir. Çizelge 6.4' e her bir katalizör için bakıldığında Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış katalizörlerinin %50 CO dönüşüm sıcaklıklarının daha düşük olduğu görülmüştür. Buna bağlı olarak da sentez metodunun aktiviteye etkisi incelendiğinde yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yönteminin birlikte çöktürme yöntemine göre daha iyi katalitik aktivite sonuçları verdiği tespit edilmiştir. Tüm katalizörler incelendiğinde Ru katkılı katalizörlerin Rh katkılı katalizörlere göre daha yüksek katalitik aktivite gösterdikleri tespit edilmiştir.

CO metanlaşması reaksiyonlarındaki katalizör aktivitelerinin sahip oldukları yüzey alanlarıyla genel bir paralellik gösterdikleri saptanmıştır. Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış %4 Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörü 184,2 °C ile en aktif katalizör olarak belirlenmesine rağmen en yüksek yüzey alanına sahip olmadığı görülmüştür. En düşük katalitik aktiviteye sahip birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan % 5 Rh katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörünün en düşük yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlara bağlı olarak yüzey aktif madde

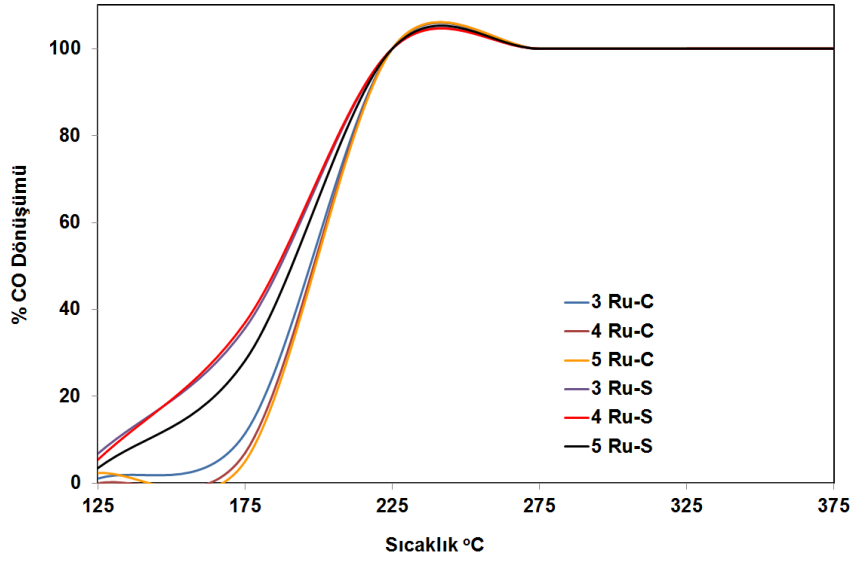
destekli birlikte çöktürme yönteminin daha yüksek yüzey alanına olanak sağladığı, yüksek yüzey alanının da katalizör aktivitelerine olumlu katkı yaptığı görülmüştür.

Mercan D. (2012) yapmış olduğu çalışmada yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlediği katalizörlerin yüzey alanlarının birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerden daha yüksek yüzey alanına sahip olduğunu göstermiştir [9].

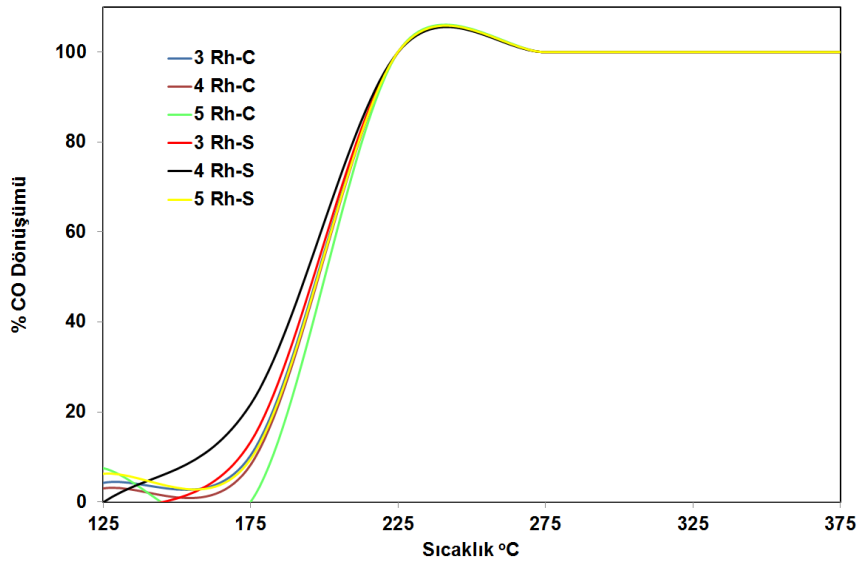
Liu ve ark. (2004) yapmış oldukları çalışmada yüzey aktif madde olarak hekzadesiltrimetilamonyum bromür kullanmışlardır ve yapılan oksidasyon deneyleri sonucunda diğer katalizörlere göre daha düşük CO dönüşüm sıcaklıkları elde etmiştir [43]. Bu durum da yüzey aktif madde kullanımının katalitik aktiviteyi artırıcı etkisini destekler niteliktedir.

Çizelge 6.8. Katalizörlerin % 50 CO dönüşüm verme sıcaklıkları

Katalizör	T _{1/2} Sıcaklık (°C)	
	Birlikte Çöktürme Yöntemi	Yüzey Aktif Madde Destekli Yöntem
%3 Rh/ NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	197	195
%4 Rh/ NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	198	193
%5 Rh/ NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	199	198
%3 Ru/ NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	191	185
%4 Ru/ NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	196	186
%5 Ru/ NiO/CeO ₂ /ZrO ₂	198	190



Şekil 6.13. Farklı hazırlama yöntemleri ile sentezlenmiş değişen oranlarda Ru içeren $\text{NiO/CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörleri üzerinden gerçekleştirilmiş olan CO metanlaşması için katalitik aktivite sonuçları (besleme: %1 CO, %50 H_2 kalanı He; akış hızı: 25 ml/dakika; katalizör:25 mg)



Şekil 6.14. Farklı hazırlama yöntemleri ile sentezlenmiş değişen oranlarda Rh içeren $\text{NiO/CeO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörleri üzerinden gerçekleştirilmiş olan CO metanlaşması için katalitik aktivite sonuçları (besleme: %1 CO, %50 H_2 kalanı He; akış hızı: 25 ml/dakika; katalizör:25 mg)

6.2.2. Seçici CO metanlaşması için katalitik aktivite sonuçları

Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan Rh katkılı katalizörler içerisindeki en iyi katalitik aktiviteyi gösteren %3 Rh katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörü ile Ru katkılı katalizörler içerisindeki en aktif %3 Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörünün, katalizör türünün seçici CO metanlaşmasına etkisini araştırmak amacıyla seçici CO metanlaşması deneyleri yapılmıştır. Yüzey aktif madde destekli Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan Rh katkılı katalizörler içerisinde en aktif %4 Rh katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörü ile Ru destekli katalizörler içerisinde en düşük CO dönüşüm sıcaklığını veren en aktif %3 Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörünün seçici CO metanlaşması deneyleri yapılmıştır.

Genel olarak sonuçlara bakıldığında 300-400 C° aralığında CH₄ dönüşümünde ciddi bir artış gözlenmiştir. Buna paralel olarak H₂ dönüşümünde de artış belirlenmiştir. CO bileşiminde ise bu sıcaklık aralığında belirgin bir azalma gözlenmiştir. Bu aralıktan sonra tersinir su gazı reaksiyonu olarak da bilinen RWSGR' nin etkisiyle CH₄ dönüşümünde hızlı bir düşüş gözlenmiştir. Bu reaksiyon genel anlamda metanlaşma sürecinde CO₂ ve H₂ gazının CO' e dönüşüm tepkimesi olarak tanımlanır. RWGSR tepkimesi:



şeklindedir.

Bu durum da bize CO₂ 'nin bu 300-400 C° değerlerinden sonra hem metana dönüştüğüne hem de RWSGR' nin sonucu olarak CO 'a dönüştüğüne işaret etmiştir. CO bileşimindeki artışın da sebebi bu reaksiyondur.

% 3 Ru içeren birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmış NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörü üzerinden elde edilen CO/CO₂ metanlaşması aktivite sonuçlarına bakıldığında. 400 °C' ye kadar CH₄ oluşumunun yükseldiği görülmektedir. Aynı zamanda H₂ dönüşümü de 400 °C ye kadar devam etmiş ve bu sıcaklıktan sonra düşmüştür. CO

dönüşümü incelenecek olursa, 400 °C' ye kadar CO bileşeni CH₄ oluşumu için harcanmış ancak bu sıcaklıktan sonra RWSGR 'nin etkisiyle CO yüzdesinde artış meydana gelmiştir. Bu reaksiyon sonuçlarına bakıldığında % 3 Ru içeren birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmış NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörü 400 C°' ye kadar seçici CO metanlaşmasında kullanılabilir sonucu çıkarmak mümkündür.

Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş %4 Rh-NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörünün sonuçları incelendiğinde, 350 °C' ye kadar H₂ dönüşümünde artış saptanmıştır. Bu sıcaklık değerinden sonra H₂ dönüşümünde azalma görülmüştür. Yine bu sıcaklık değerine kadar CH₄ oluşumunda artma bu sıcaklık değerinden sonra azalma gözlenmiştir. RWSGR' nin sonucu olarak 200 °C 'de CO miktarı minimum düzeyde gözlendikten sonra hızlı bir artış göstermiştir.

Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş %3 Rh-NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörünün seçici CO metanlaşması aktivite sonuçlarına bakıldığında H₂ dönüşümü 300 °C' de %85 değerinde gözlendikten sonra ani bir azalma gözlenmiştir. Bu sıcaklık değerinde CO₂ dönüşümü en yüksek değerinde gözlendikten sonra RWSGR' nin etkisiyle azalma gözlenmiştir. 300 °C'den sonra CH₄ dönüşümünde de azalma görülmüştür. 200 °C itibariyle CO bileşimi en düşük seviyede gözlenmiştir ancak bundan sonra CO₂' nin CO dönüşümüne girmesiyle hızlı bir artış belirlenmiştir.

Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş %3 Ru-NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörü üzerinden gerçekleştirilmiş seçici CO metanlaşması aktivite sonuçları incelendiğinde 330 C°' de %85' in üzerinde H₂ dönüşümü tespit edilmiş bu sıcaklıktan sonra azalma görülmüştür. Bu sıcaklık değerinde %20'nin üzerinde gözlenen CH₄ dönüşümü bu sıcaklık değerinden sonra düşüş göstermiştir. 200 C°' de CO en düşük düzeyde gözlendikten sonra artış gözlenmiştir.

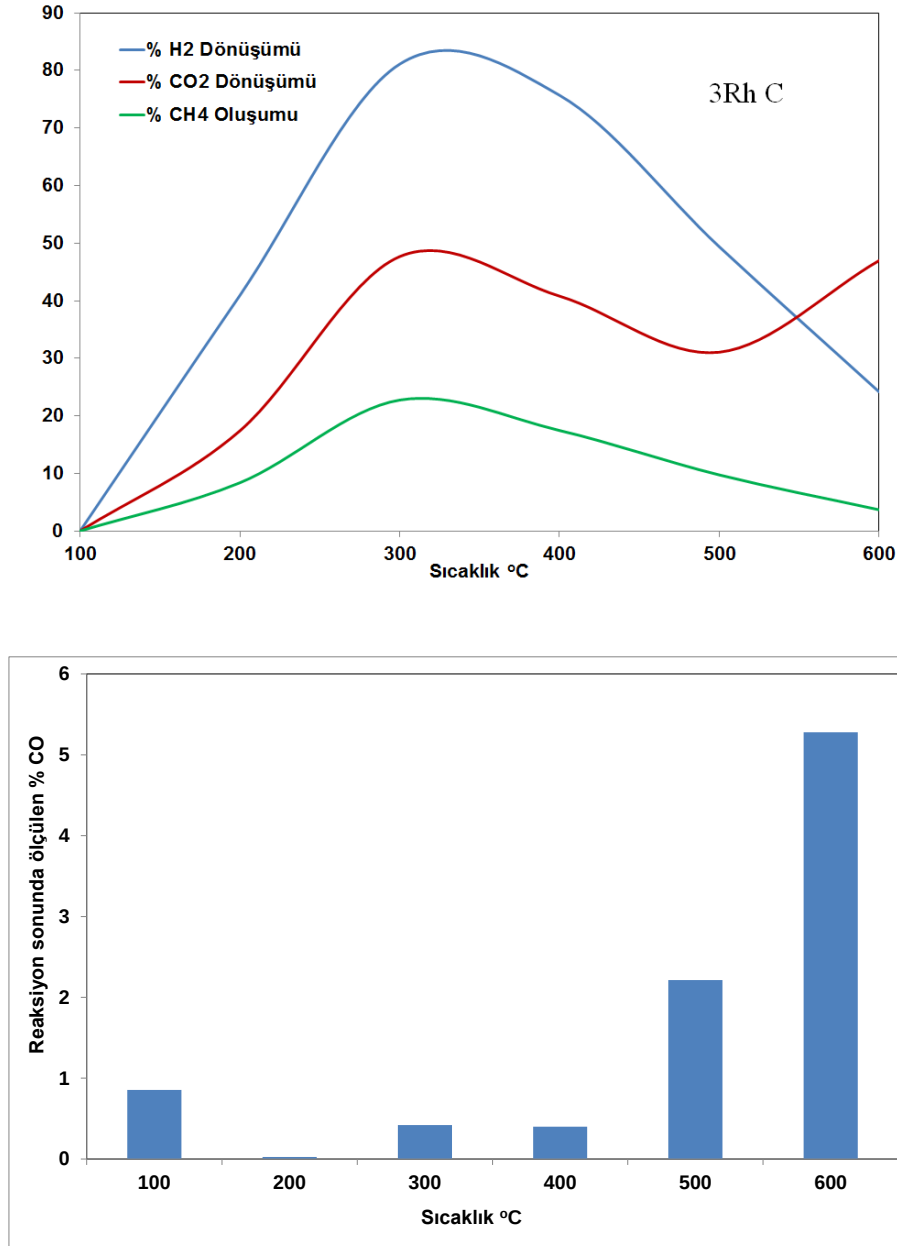
Joo O. Ve ark (2002) ZnAl₂O₄ katalizörünün metanlaşmaya etkilerinin araştırdığı çalışmada gözlenmiştir. RWSGR' nin etkisiyle belli bir sıcaklık değerinden sonra CH₄ dönüşümünde hızlı bir azalma tespit edilmiştir. Bu durum da bu çalışmada

ortaya koyulan RWGSR' nin seçici CO metanlaşması üzerindeki olumsuz etkilerini destekler niteliktedir [45].

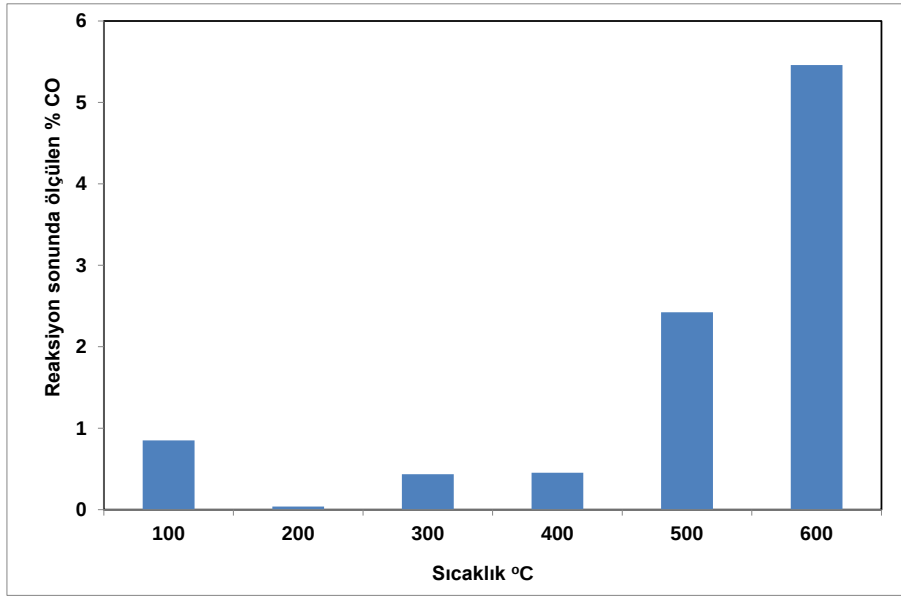
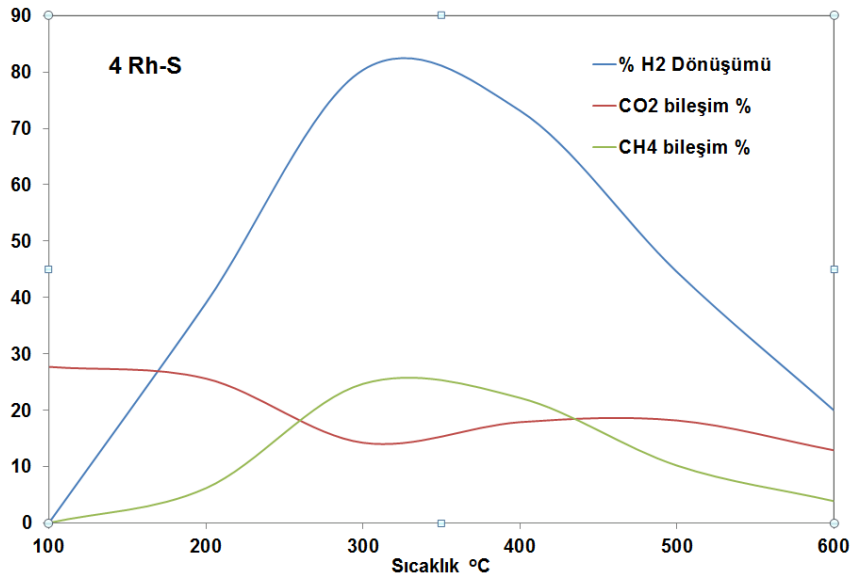
Bahadır Kara ve ark. (2012) Al_2O_3 katalizörler üzerinde Pt, Rh ve Ru destek maddelerinin metanlaşma üzerindeki etkilerini araştırmıştır. Yapılan deneyler sonucunda emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin katalitik aktiviteleri incelendiğinde Rh katalizörünün, yüksek katalitik aktivitesi sayesinde, düşük temas süresinde bile daha iyi dönüşüm performansı vermiş olması Rh katkı maddesinin katalizör sentezindeki önemini desteklemektedir. [46].

Hyun-Seog Roh ve ark (2006) yapmış oldukları çalışmada Rh/ $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ katalizörlerin seçici CO metanlaşması deneylerini yapmışlardır. Bu çalışmada alınan sonuçları destekler nitelikte RWGSR nedeniyle yeterli seçicilik sonuçlarına elde edememişlerdir [47].

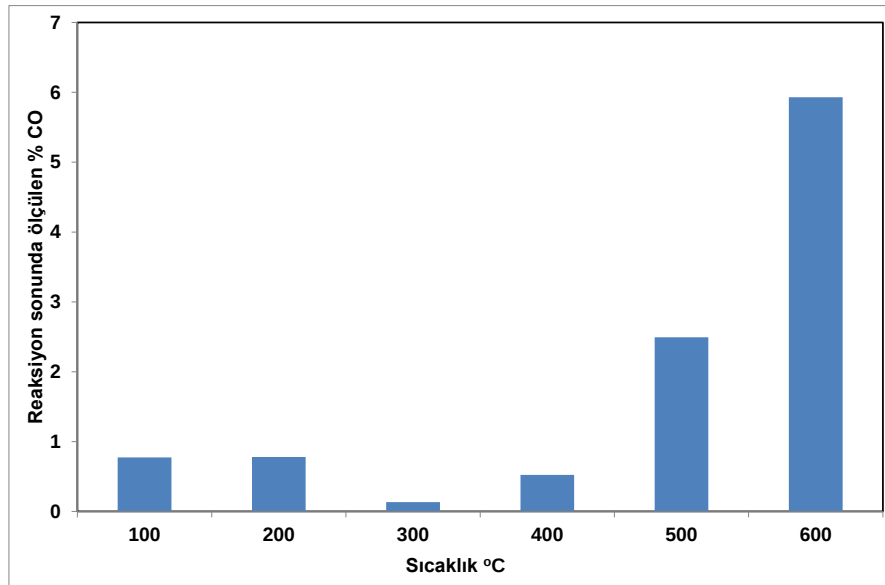
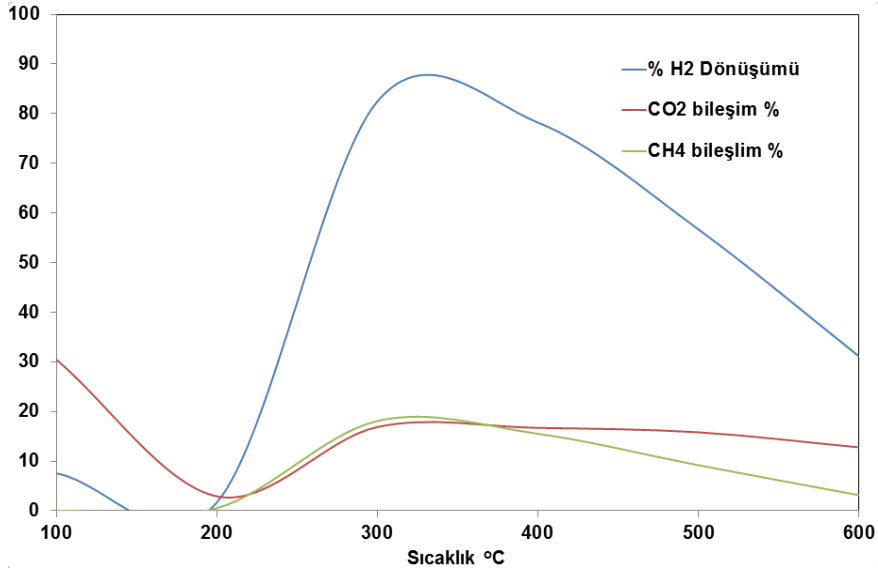
Kee Young Koo ve ark (2008) yapmış oldukları çalışmada Ni–Ce– ZrO_2CO_2 katalizörü üzerinden CO_2 metanlaşması deneyleri yapmışlardır. Ni– $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ katalizöründen en yüksek yüzey alanı tespit edilmiştir. En iyi katalitik aktivite sonucu yine bu katalizöre aittir. Bu sonuçlar bu çalışmada yer alan yüzey alanı arttıkça katalitik aktivitenin arttığı bilgisini doğrular niteliktedir [48].



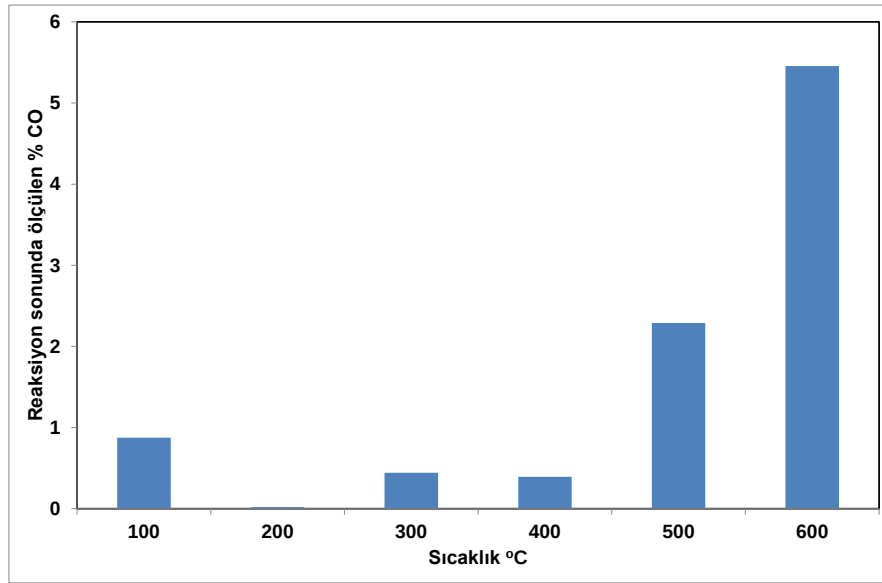
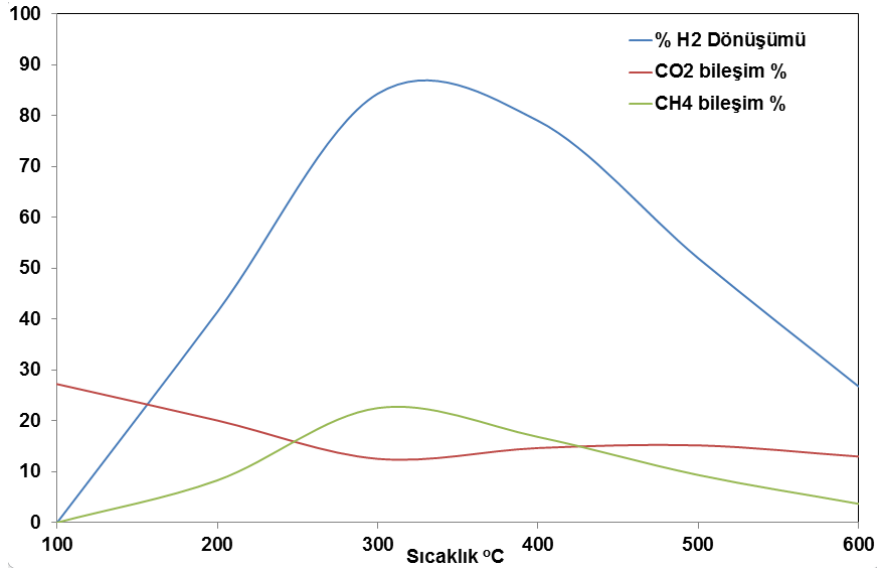
Şekil 6.15. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş %3 Rh-NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörü üzerinden gerçekleştirilen seçici CO metanlaşması katalitik aktivite sonuçları (besleme: %1 CO, % 25 CO₂, %50 H₂ kalanı He; akış hızı: 25 ml/dakika; katalizör:25 mg)



Şekil 6.16. Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş %4 Rh-NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörü üzerinden gerçekleştirilen seçici CO metanlaşması katalitik aktivite sonuçları (besleme: %1 CO, % 25 CO₂, %50 H₂ kalanı He; akış hızı: 25 ml/dakika; katalizör:25 mg)



Şekil 6.17. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş %3 Ru-NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörü üzerinden gerçekleştirilen seçici CO metanlaşması katalitik aktivite sonuçları (besleme: %1 CO, % 25 CO₂, %50 H₂ kalanı He; akış hızı: 25 ml/dakika; katalizör:25 mg)



Şekil 6.18. Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş %3 Ru-NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörü üzerinden gerçekleştirilen seçici CO metanlaşması katalitik aktivite sonuçları (besleme: %1 CO, % 25 CO₂, %50 H₂ kalanı He; akış hızı: 25 ml/dakika; katalizör:25 mg)

7. SONUÇLAR

Bu çalışmada Rh ve Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinin sentezi, karakterizasyonu ve seçici CO metanlaşması için aktiviteleri incelenmiştir. Katalizörler, birlikte çöktürme yöntemi ve yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmış olup Rh ve Ru destek maddeleri %3, %4 ve %5 oranlarında eklenmiştir. Sentezlenen katalizörler 500 °C de 3 saat kalsine edilmiştir. Sentez metodu ve katkı maddelerinin CO metanlaşması üzerinde etkileri araştırılmıştır.

Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

- Yapılan taramalı elektron mikroskopisi (SEM) sonucunda SEM görüntüleri ile katalizörlerin parçacık boyutları ve yapısı incelenmiştir. Katalizörler genel olarak incelendiğinde küresel şekillerde olduğu görülmüştür. Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme ile sentezlenen katalizörlerin parçacık dağılımının daha homojen bir görünüme sahip olduğu tespit edilmiştir.
- EDX analiz sonuçları incelendiğinde hem birlikte çöktürme hem de yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde Rh yüklemeli olan NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerde istenen Rh ve Ni yüklemesinin gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu katalizörlerde Ce yüklemesi istenen orandan fazla ve Zr yüklemesi istenen orandan az olarak çıkmıştır. Ru yüklemeli NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinde ise istenilen Ru yüklemelerinin sağlanamadığı belirlenmiştir. Ru yüklemeleri hedeflenen değerlerin çok altında olduğu belirlenmiştir. Bu katalizörlerde Ni istenen hedefe yakın, Ce istenen orandan fazla ve Zr ise istenen orandan az olarak çıkmıştır.
- X-ışını kırınım X-ışını kırınım desenleri (XRD) analizleri sonucunda katalizörlerin yapısında kristal fazların oluştuğu belirlenmiştir. %3, %4 ve %5 Rh ve Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinde NiO, CeO₂ ve ZrO₂ fazlarına ait

pikler gözlenmiştir. XRD ile katalizörlerde %5'in altında Rh ve Ru fazlarının gözlenememesine bağlı olarak Rh ve Ru katalizörlere ait piklere rastlanmamıştır.

- Ortalama kristal boyutları hesaplamalarından sonucunda iki yöntemle de hazırlanan tüm katalizörlerinde NiO fazının ortalama kristal boyutu 104 Å, CeO₂ fazının 86 Å olarak belirlenmiştir. Ancak birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerde Zr fazının ortalama kristal boyutu 83 Å çıkarken yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerde ise Zr fazının ortalama kristal boyutunun 99 Å' a yükseldiği tespit edilmiştir.
- N₂ fizisorpsiyon sonuçlarına bakıldığında tüm katalizörlerin mezogözenekli olduğu gözlenmiştir. Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin birden fazla ve daha küçük çaplı gözeneklere sahip olduğu buna bağlı olarak daha yüksek yüzey alanlarına sahip oldukları belirlenmiştir. Ayrıca ,mezogözenek ve mikrogözenek hacimleri toplamalarının yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörlere göre fazla olduğu görülmüştür. Birlikte çöktürme ve yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış %3, %4 ve %5 Ru ve Rh katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermilerin davranışları incelendiğinde IV. izoterm tipine benzedikleri tespit edilmiştir.
- CO metanlaşması aktivite sonuçlarında ise üzere % 50 CO dönüşüm sıcaklıkları göz önüne alındığında Ru destekli katalizörler içerisinde yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış %4 Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörü 184 °C ile en aktif katalizör olarak belirlenmiştir. Rh destekli katalizörler içerisinde ise yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış % 4 Rh katkılı katalizör 193 C° ile en düşük %50 CO dönüşüm sıcaklığını veren katalizör olmuştur.
- Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış %3 Rh ve %3 Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörleri ile Yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış %4Rh ve %3Ru katalizörleri için seçici CO metanlaşması için katalitik aktivite deneyleri yapılmıştır. Sonuçların tümünde

300-400 °C aralığında CH₄ dönüşümünde bir artış gözlenmiştir. Buna paralel olarak H₂ dönüşümünde de artış belirlenmiştir. Bu sıcaklık değerinden sonra RWSGR' nin etkisiyle CH₄ dönüşümünde hızlı bir azalma tespit edilmiştir.

8. ÖNERİLER

Bu çalışmayı destekler ve devamı olabilecek nitelikte çalışmalar yapılabilir.

Yapılabilecek çalışmalar aşağıda sıralanmıştır.

- Bu çalışmada Ni/CeO₂/ZrO₂ katalizörleri 50/25/25 (mol%) oranlarında hazırlanmıştır. İlerleyen çalışmalarda bu oranlar değiştirilerek karakteristik özellikler incelenebilir.
- Güçlendirici madde olarak Rh ve Ru katalizörlerinin yerine farklı destek maddeler kullanılarak katalitik aktiviteye etkileri araştırılabilir.
- Hazırlama metodu olarak birlikte çöktürme ve yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Bu hazırlama metotları yerine farklı hazırlama metotları kullanılabilir.
- Yüzey aktif madde destekli yöntemde yüzey aktif madde olarak CTAB kullanılmıştır. Farklı bir yüzey aktif madde kullanılarak karakteristik etkileri incelenebilir.
- En aktif çıkan katalizörler için deaktivasyon çalışmaları yapılabilir.

KAYNAKLAR

1. Alex G., Fred W., “Catalytic Methanation”, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 159–210 (2012)
2. Güler A., “Bentonit taşıyıcılı HPA katalizörlerin hazırlanması, karakterizasyonu ve esterleşme tepkimelerine uygulanması”, Doktora Tezi, *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 21-22 (2002)
3. Solomons, T.W. ,Craig B.,” Organic Chemistry”, *8th Edition, John Wiley & Sons, Inc.*, 310- 311 (2004)
4. Thomas, J. M., “Principles and Practises of Heterogenous Catalysis”, *WCH a Publishers Inc.*, Weinheim, 1 (1996)
5. Smith A.,D “ Oxford Dictionary of Biochemistry and Molecular Biology“ ,*Oxford University Press*, 175-188 (1997)
6. Garrett RH, Grisham CM. “Biochemistry“, *Second Edition Saunders College Publishing*, 426-427 (1999)
7. James T., “ Principles of Catalyst Development“., *Plenum Press*, New York, 465-466 (1989)
8. Robert B.A., Peter T. D., “Experimental Methods in Catalytic Research”, Robert Bernard Anderson, *Academic Press*, 211-212 (1968)
9. Derekaya F. “Gümüş kobalt seryum karışık oksit katalizörlerinin sentezi, karakterizasyonu ve düşük sıcaklıkta seçici karbon monoksit oksidasyonunun reaksiyon mekanizmasının incelenmesi”, Doktora tezi, *Kimya mühendisliği Gazi üniversitesi Fen bilimleri enstitüsü*, 24-25-53 (2007)
10. Brabazon D., Raffer A., “Advanced Characterization Techniques for Nanostructures”, Emerging Nanotechnologies for Manufacturing, Ahmed W., Jackson M.J., *Elseiver*, 55-91 (2009)
11. Kıran İ., “Yüzey aktif maddelerin demir (Fe⁺³) ile modifiye edilmiş zeolit katalizi eşliğinde heterojen foto-oksidasyonu“ ,*Gebze Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze, 10-11 (2008)
12. Rouquerol J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D. H., Haynes J. H., Pernicone, N. Ramsey, J. D. F., Sing, K. S., Unger, K. K., “Recommendations for the Characterization of Porous Solids“ ,*Technical paper, Pure & Applied Chemistry*, 1739-1758 (1994)

13. Miyahara M., “Type of nitrogen isotherms and pore characteristics implied”, Nanoparticle Technology Handbook, Hosokawa M., **Elsevier Science**, The Netherlands, 298-302 (2007)
14. Gregg, J., Sing K. S. W., “Adsorption surface area and porosity”, **Academic Press**, London, Newyork, 45-65 (1982)
15. Sing W., “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the Determination of Surface Area and Porosit”, **Academic Press**, 603-619 (1985)
16. Barlay Ö., “Sol-jel yöntemiyle farklı asit oranlarında alümina-zirkonya kompozit malzeme üretimi ve karakterizasyonu” ,Yüksek lisans tezi, **Kimya Mühendisliği Gazi Üniveritesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 40-41 (2006)
17. Mercan D., “Manganoksit, kobaltoksit, gümüş ve nikel içeren farklı destekli katalizörlerin sentezi ve karakterizasyonu” ,Yüksek lisans tezi, **İleri Teknolojiler Gazi Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü**, 10-15 (2012)
18. Yaşar G. “Nano boyutta zeolit destekli metal katalizör sentezi, karakterizasyonu ve karbonmonooksidin metanlaşması reaksiyonunda aktivitelerinin incelenmesi”,Yüksek lisans tezi, **İleri Teknolojiler Gazi Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü**, 21 (2010)
19. Wen-Sheng Dong W., Jun K., Hyun-Seog Roh H., Zhong-Wen Liu Z., Park S., ”Comparative study on partial oxidation of methane over Ni/ZrO₂, Ni/CeO₂ and Ni/Ce–ZrO₂ catalysts” ,**Catalysis Letters** , 78: 1–4 (2002)
20. Roh H , Jun K., Dong W., Park S., Baek Y. “Highly stable Ni catalyst supported on Ce–ZrO₂ for oxy-steam reforming of methane” **Catalysis Letters Vol. 74**, 1–2 (2001)
21. Liu Z., Roh H., Jun K.,” Important factors on carbon dioxide reforming of metan over Nickel-based catalysts” , **J.Ind.Eng.Chem.**, 753-761 (2003)
22. Özdemir E., “CuO_x-CeO₂ kompozit katalizörlerine CoO_x ilavesinin etkinlik ve seçimliliğine etkisinin incelenmesi” ,Yüksek lisans tezi, **Kocaeli üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 33-38 (2006)
23. Szailerb T., Nova’ka E., Oszko’ a A., Erdohelyia A., “ Effect of H₂S on the hydrogenation of carbon dioxide over supported Rh catalysts” , **Topics in Catalysis** , 46: 1–2 (2007)
24. Roh H., Koo K. Y., Joshi U. D., Yoon W. L.,” Combined H₂O and CO₂ Reforming of Methane Over Ni–Ce–ZrO₂ Catalysts for Gas to Liquids (GTL)” ,**Catal Lett**, 10562-9560 (2008)

25. Liu Q.H, Dong X.F., Lin W.M.,” Highly selective CO methanation over amorphous Ni–Ru–B/ZrO₂ catalyst”, **Chinese Chemical Letters**, 889–892 (2008)
26. Panagiotopoulou P., Dimitris I. Kondarides , Xenophon E. Verykios, “ Selective methanation of CO over supported Ru catalysts”, **Applied Catalysis B: Environmental**, 470–478 (2009)
27. Anton S., Gallardo S., Abella L., Hinode C., “ Comparison of the Catalytic Performance of Ni/CeO₂/ZrO₂ and Commercial Catalyst during Steam Reforming of Methane” ,**Academic Press**, 8(1): 20-26 (2008)
28. Panagiotopoulou P., Dimitris I. K., Xenophon E., “ Selective methanation of CO over supported noble metal catalysts: Effects of the nature of the metallic phase on catalytic performance” ,**Catalysis A: General** **344** , 45–54 (2008)
29. Kimura M., Miyao T., Komori S., Chen A., Higashiyama K., Yamashita H., Watanabe M., “ Selective methanation of CO in hydrogen-rich gases involving large amounts of CO₂ over Ru-modified Ni-Al mixed oxide catalysts”, **Applied Catalysis A: General** **379**, 182–187 (2010)
30. Liu Q., Liu Z., Liao L,Dong X., “ Selective CO methanation over amorphous Ni-Ru-B/ZrO₂ catalyst for hydrogen-rich gas purification” , **Journal of Natural Gas Chemistr**, 497–502 (2010)
31. Ocampo F., Louis B., Kiwi-Minsker L., Roger R.,” Effect of Ce/Zr composition and noble metal promotion on nickel based CexZr_{1-x}O₂ catalysts for carbon dioxide methanation”, **Applied Catalysis A: General** **392**, 36–44 (2011)
32. Liu Z., Chu B., Zhai X., Jin Y., Cheng Y.,” Total methanation of syngas to synthetic natural gas over Ni catalyst in a micro-channel reactor”, **Elsevier**, 5791 (2011)
33. Djinovi´ P., Galletti C., Specchia S., Specchiaa V., “Ru-based catalysts for CO selective methanation reaction in H₂-rich gases”, **Catalysis Today** **164**, 282–28 (2011)
34. Bakar W. A. , Ali R., Toemen S., “ Catalytic methanation reaction over supported nickel-rhodium oxide for purification of simulated natural gas”, **Journal of Natural Gas Chemistry**, 585–594 (2011)
35. Ocampo F., Louis B., Kiwi-Minsker L., “ Effect of Ce/Zr composition and noble metal promotion on nickel based CexZr_{1-x}O₂ catalysts for carbon dioxide methanation”, **Applied Catalysis A: General**, 36–44 (2011)

36. Djinojic P., Batista J.,Pintar A.,” Efficient catalytic abatement of greenhouse gases: Methane reforming with CO₂ using a novel and thermally stable Rh–CeO₂catalyst “ ,***International Journal of Hydrogen Energy***, Volume 37, 2699–2707 (2012)
37. Larimi A.S. Alavi S.M.” Partial Oxidation of Methane over Ni/CeZrO₂ Mixed Oxide Solid Solution Catalysts”, ***International Journal of Chemical Engineering and Applications***, 3(1): 6-9 (2012)
38. Razzaq R. , Zhu H., Jiang L., Muhammad U., Li C, Zhang S.,” Co-methanation of Carbon Oxides over Nickel-Based Ce_xZr_{1-x}O₂ Catalysts” ,***Article ASAP***, 52 (2013)
39. Zyryanova M., Snytnikov P., Gulyaev R., ” Performance of Ni/CeO₂ catalysts for selective CO methanation in hydrogen-rich gas”,***Chemical Engineering Journal***, 106-113 (2013)
40. Chang F.Y. et al.,”Applied Catalysis”, **A: general 359**, 88-95 (2009)
41. Donald L. A., Stephen L. G., Maximilian G. ”International journal of hydrogen energy” ,***Academic press***, 2699-2707 (2012)
42. Wan A., Rusmidah A., Susilawati T., ”Journal of natural gas chemistry” ,***Academic press***, 20(6): 591 (2011)
43. Liu H, Wang A., Chi Y.,” Synergistic Effect in an Au-Ag Alloy Nanocatalyst: CO Oxidation” ,***Taiwan Department of Chemistry***, 40-43 (2005)
44. Aghalayam P., P. Bui., Vlachos D., “The role of radical wall quenching in flame stability and wall heat flux: hydrogen-air mixtures” ,***Combust. Theory Modelling***, 515 (1998)
45. Oh-Shim J., Kwang-Deog J., “Stability of ZnAl₂O₄ Catalyst for Reverse-Water-Gas-Shift Reaction (RWGS)” , ***Bull. Korean Chem. Soc.***, 24 (2003)
46. Bahadır Kara İ., “ Catalytic oxidation of methane in a microchannel reactor under oxygen-lean conditions” ,Yüksek lisans tezi, ***Boğaziçi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, 43-44 (2012)
47. Hyun-Seog R., Alexandru P., Yong W.,David L., “Kinga.Catalyst deactivation and regeneration in low temperature ethanol steam reforming with Rh/CeO₂–ZrO₂ catalysts” ,***Institute for Interfacial Catalysis***, 1–2 (2006)
48. Hyun-Seog R., Kee Y.,Wang L., “Combined H₂O and CO₂ Reforming of Methane Over Ni–Ce–ZrO₂ Catalysts for Gas to Liquids (GTL)” ,***Catal Lett***, 283–288 (2008)

EKLER

EK-1. Rh ve Ru elementlerinin karakteristik özellikleri

Çizelge 1.1. Rh ve Ru elementlerinin karakteristik özellikleri

Özellikler	Rh	Ru
Atom numarası	45	44
Element serisi	Geçiş metalleri	Geçiş metalleri
Atom ağırlığı	102.90550 g/mol	101.07 g/mol
Maddenin hali	katı	katı
Yoğunluk	12.41 g/cm ³	12.45 g/cm ³
Sıvı haldeki yoğunluğu	10.7 g/cm ³	10.65 g/cm ³
Ergime noktası	2237 °K 1964 °C	2607°K 2334 °C
Kaynama noktası	3968 °K 3695 °C	4423°K 4150 °C
Ergime ısısı	26.59 kJ/mol	38.59 kJ/mol
Buharlaşma ısısı	494 kJ/mol	591.6 kJ/mol

EK-2. Ce ve Zr elementlerinin erime noktaları özellikleri

Ce elementinin erime noktası 795 °C , Zr elementinin erime noktası ise 1855 °C dir.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı :KILINÇ, Yusuf Serkan
Uyruđu : T.C.
Doğum tarihi ve Yeri : 04.03.1986 Ankara
e-mail : yusufserkanklnc@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /İleri Teknolojiler Böl.	2013
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Fen Bilgisi Öğretmenliği	2009
Lise	Gönen Anadolu Öğretmen Lisesi	2004

Yabancı Dil

İngilizce

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2012-	Özel Benim Kariyerim Koleji	Fen ve Tek. Öğr.
2009-2012	Açı Dersaneleri	Fen ve Tek. Öğr.
2007-2009	Kök Dersanesi	Fen ve Tek. Öğr.