

Ni-Co İÇERİKLİ BİMETALİK KATALİZÖRLERİN METANIN KURU REFORMLANMA REAKSİYONUNDAKİ PERFORMANSLARINA KATALİZÖR SENTEZ SÜRECİNDEKİ EMDİRME SIRASININ ETKİLERİ

*Hüseyin ARBAĞ**

Alınma: 07.10.2016; düzeltme: 17.02.2017; kabul: 20.02.2017

Öz: Bu çalışmada, mezogözenekli alümina destekli bimetalik Ni ve Co katalizörler sıralı emdirme yöntemiyle hazırlanmışlardır. Hazırlanan mezogözenekli bimetalik katalizörlerin aktiviteleri 750 °C'de metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilmiştir. Katalizörlerin reaksiyon öncesi ve/veya sonrası N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon, XRD, TPR, SEM/EDX ve TG/DT analizleri yürütülmüştür. TPR analizleri, Ni ve Co metallerinin katalizör yapısına emdirme sırasının katalizör yapısındaki metallerin indirgenabilirliğini etkilediğini göstermiştir. Co-Ni içerikli bimetalik katalizörlerin hazırlanmasında emdirme sırasının katalizör içindeki metallerin indirgenmelerini ve dolayısıyla katalitik performanslarını önemli ölçüde etkilediği gösterilmiştir. Önce Ni sonra Co yüklenerek hazırlanan katalizörde kobaltın daha fazla indirgenmiş olduğu ve dolayısıyla Co@Ni@SGA katalizörünün daha kararlı ve yüksek aktivite gösterdiği bulunmuştur. Bimetalik Ni-Co katalizörler metanın kuru reformlanma reaksiyonuna yüksek aktivite gösterirken, karbon oluşumuna da yüksek direnç göstermişlerdir. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda yüksek aktivite gösteren Co@Ni@SGA katalizörünün üzerinde biriken karbon miktarı (kütlece %3,6), Ni@Co@SGA katalizörüne (kütlece %2,1) göre daha yüksektir. Elde edilen ürün dağılımındaki H₂/CO oranı 0,78 olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Metanın kuru reformlanma reaksiyonu, Mezogözenekli alümina, Nikel, Kobalt, Bimetalik.

Effect of Impregnation Sequence during Synthesis Procedure on Performances of Bimetallic Ni-Co Catalysts in Dry Reforming of Methane

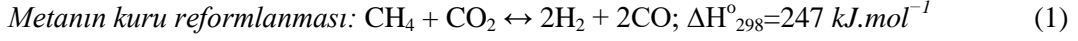
Abstract: In this study, mesoporous alumina supported bimetallic Ni-Co catalysts were synthesized using sequential impregnation method. The synthesized catalysts were tested in dry reforming of methane at 750 °C. Before and/or after activity test, N₂ adsorption/desorption, XRD, TPR, SEM/EDX, and TG/DT analyses were performed for the catalysts. TPR analysis showed that impregnation sequence of Ni and Co metals effects reducibility of the metal in the structure of the catalysts. It was shown that impregnation sequence of Ni-Co bimetallic catalysts significantly effects the reducibility of metals in the structure and accordingly the catalytic performance of these catalysts. It was found that cobalt was more reducible in the catalyst which was prepared by impregnation of Ni first followed by impregnation of Co. Co@Ni@SGA catalyst prepared this way showed more stable and high catalytic activity. Bimetallic Ni-Co catalysts showed high activity with a high resistance to coke formation, in dry reforming of methane. Amount of coke formation (3.6% by wt) over Co@Ni@SGA catalyst (which showed higher activity in dry reforming of methane) was higher than the amount of coke (2.1% by wt) over Ni@Co@SGA catalyst. H₂/CO ratio in product stream was obtained as 0.78.

Keywords: Dry reforming of methane, Mesoporous alumina, Nickel, Cobalt, Bimetallic.

* Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570 Maltepe - Ankara
İletişim Yazarı: Hüseyin Arbağ (harbag@gazi.edu.tr)

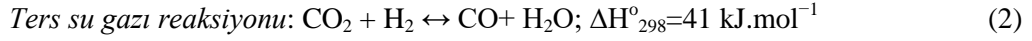
1. GİRİŞ

Fosil yakıtların giderek azalması ve yarattığı çevre sorunları nedeniyle araştırmacılar temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmişlerdir. Organik atıkların anaerobik dönüşümü ile elde edilen biyogaz yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Biyogaz içerisinde büyük oranda metan ve karbondioksit gazı bulunmaktadır (Lapp ve diğ., 1975). Metanın karbondioksit ile reformlanma reaksiyonu (1) metanın kuru reformlanma reaksiyonu olarak bilinmektedir.

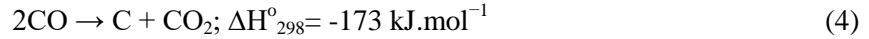
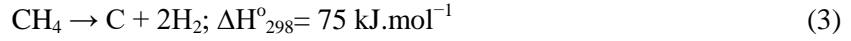


Biyogazdan hidrojen ve karbon monoksit karışımı olarak sentez gazı elde edilebilir potansiyeli bu konudaki katalizör geliştirme çalışmalarına hız kazandırmıştır. Bu reaksiyon, biyogazdan alternatif sıvı yakıt ve değerli kimyasalların sentezi için oldukça önemlidir. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu sonucu oluşan sentez gazındaki H₂ ve CO mol yüzdeleri birbirine eşittir. Bu orandaki sentez gazı sıvı hidrokarbonların “Fischer-Tropsch” senteziyle üretiminde ve/veya alternatif dizel yakıtı olarak değerlendirilen dimetil eter sentezinde hammadde olarak kullanımına imkan sağlayabilecektir (Luyben, 2016; Zonetti ve diğ., 2010).

Metanın kuru reformlanma reaksiyonu paralelinde gerçekleşen ters su gazı reaksiyonu (RWGS, 2) son H₂ konsantrasyonunu ve H₂/CO oranını etkilemektedir (Jafarbegloo ve diğ., 2015).



Metanın kuru reformlanma reaksiyonu sırasında katalizörün aktivitesinin düşmesine neden olan kok oluşum reaksiyonları da meydana gelmektedir. Kok, CH₄ parçalanması (3) ve/veya Boudouard (4) reaksiyonlarıyla oluşabilmektedir (Jafarbegloo ve diğ., 2015). Bu reaksiyonlardan endotermik bir reaksiyon olan metan parçalanma reaksiyonu yüksek sıcaklıklarda, ekzotermik bir reaksiyon olan Boudouard reaksiyonu ise daha düşük sıcaklıklarda karbon oluşumuna neden olmaktadır.



Son yıllarda yapılan çalışmalar metanın kuru reformlanma reaksiyonunda yüksek ve kararlı aktiviteye sahip, karbon oluşumuna karşı dirençli katalizörler geliştirmek üzerine gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda VIII-B metallerinin (Rh, Ru, Pt, Ni, Co, vb.) metanın kuru reformlanma reaksiyonuna aktivite gösterdiği belirtilmiştir (Hou ve diğ., 2006; Sokolov ve diğ., 2012). Ancak Ni ve Co gibi maliyeti düşük katalizörler üzerine yürütülen çalışmalar yoğunlaşmaktadır (Sokolov ve diğ., 2012; Luisetto ve diğ., 2012). Ni katalizörleri metanın kuru reformlanma reaksiyonunda yüksek aktivite göstermelerine rağmen karbon oluşumuna engel olamamaktadırlar. Bu nedenle Rh ve Ru gibi soymetal veya Ce, Mg, Ca ve K gibi yükseltgeyiciler ilave edilerek katalizörlerin aktivitelerinin veya karbon oluşumuna karşı dirençlerinin arttırılmaya çalışıldığı çalışmalar da mevcuttur (Arbağ ve diğ., 2010; Yasyerli ve diğ., 2011; Alipour ve diğ., 2014). Destek malzemeleri katalizörlerin aktivitesini ve karbon oluşumuna gösterdiği direnci etkilemektedirler. MCM-41 gibi mezogözenekli bir malzemenin keşfinden sonra, düzgün yapılı mezogözenekli malzemeler üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır (Liu ve diğ., 2009, Arbağ ve diğ., 2015). Daha önceki çalışmalarımızda MCM-41 destekli Ni katalizörlerin aktivitesi ve karbon oluşumuna karşı direnci Ru ve Rh ilavesiyle arttırılabilmektedir (Arbağ ve diğ., 2010, Yasyerli ve diğ., 2011). Yürütmüş olduğumuz başka bir çalışmada mezogözenekli alümina destekli Ni ve Ni-W içerikli katalizörler karbon oluşumuna yüksek direnç göstermişlerdir (Arbağ ve diğ., 2013; Arbağ ve diğ., 2015).

Literatürde yürütülen çalışmalarda Ni-Co içerikli bimetalik katalizörlerle karbon oluşumunun önüne geçilmeye çalışılmaktadır (Fan ve diğ., 2010; Djinovic ve diğ., 2012). Daha önceki bimetalik Ni-Co katalizörü ile ilgili olarak yürütmüş olduğumuz çalışmamızda, birlikte emdirme yöntemiyle mezogözenekli alümina destekli Ni-Co katalizörü hazırlanmıştır.

Bimetalik Ni-Co katalizörünün metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki aktivitesinin monometalik Ni ve Co katalizörlerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Arbağ ve diğ., 2016). Literatürdeki çalışmalar katalizör sentez yönteminin katalitik performansı önemli ölçüde etkilediğini ve farklı yöntemlerle hazırlanmış olan benzer yapıdaki katalizörlerin farklı katalitik performanslarının olabildiğini göstermektedir.

Önceki çalışmalarımızda elde ettiğimiz sonuçlar değerlendirilerek, bu çalışmada Ni-Co içerikli bimetalik katalizörlerin hazırlanma sürecinde nikel ve kobaltın mezogözenekli alümina destek malzemesi üzerine sıralı olarak yüklenmesinin (önce Ni sonra Co ve önce Co sonra Ni emdirilerek) katalizör yapısı ve performansına etkileri incelenmiştir. Hazırlanan bimetalik katalizörlerin 750 °C'de metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktiviteleri incelenmiştir. Sıralı emdirme yönteminin katalizör yapısına, katalizörün aktivitesine ve karbon oluşumuna etkileri detaylı olarak etüd edilmiştir.

2. DENEYSEL

2.1. Malzemelerin Sentezi

Çalışmada destek malzemesi olarak kullanılan alümina malzemesi sol-jel yöntemiyle hazırlanmıştır (Arbağ ve diğ., 2013). Katalizör yapısına nikel ve kobalt metallerinin ilavesi sıralı emdirme yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir. Emdirme yöntemi işleminde nikel ve kobalt kaynağı olarak sırasıyla nikel nitrat heksahidrad ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck) ve kobalt nitrat heksahidrad ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck) kullanılmıştır. Saf alümina malzemesinin sol-jel yöntemiyle sentezinde, alüminyum izopropoksit ($\text{Al}(\text{OPri})_3$) 85 °C'deki suya hızlı bir şekilde karıştırma esnasında ilave edilmiştir. Hidroliz reaksiyonunu başlatabilmek amacıyla karışıma nitrik asit (HNO_3) ilave edilmiştir. 85 °C'de tutulan çözeltiye 1,3-bütandiol ilave edilmiştir. Çözelti 24 saat boyunca orta şiddette karıştırılmıştır. Daha sonra çözelti sıcaklığı 60-70 °C arasında sabit tutularak çözücü buharlaştırılmış ve jel oluşumu gözlenmiştir. Jel oluşumundan sonra 100 °C'de 24 saat kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Kurutulan jel kül fırında 800 °C'de 24 saat kalsine edilerek saf alümina (SGA) malzemesi elde edilmiştir. Sıralı emdirme yöntemiyle bimetalik katalizörlerin hazırlama işlemleri esnasında Ni ve Co metalleri, katalizör yapısında % 2,5 Ni ile % 2,5 Co olacak şekilde, alümina destek malzemesine iki farklı sırada ilave edilerek Ni@Co@SGA ve Co@Ni@SGA katalizörleri elde edilmiştir. Emdirme yöntemiyle Co@Ni@SGA katalizörün sentezinde, ilk olarak nikel kaynağı deiyonize suda çözülerek 40 °C'de bulunan deiyonize su ve alümina malzemesi karışımına ilave edilmiştir. 40 °C'de sürekli karıştırma esnasında deiyonize su ortamdan uzaklaştırılmıştır. Elde edilen malzeme kuru hava akışı ortamında 800 °C'de kalsine edilmiştir. Kobalt metal kaynağı deiyonize suda çözülerek 40 °C'de bulunan deiyonize su ve kalsine edilmiş malzeme karışımına ilave edilmiştir. 40 °C'de sürekli karıştırma esnasında deiyonize su ortamdan uzaklaştırılmıştır. Hazırlanan malzeme 800 °C'de 6 saat kalsine edilerek Co@Ni@SGA malzemesi hazırlanmıştır. Emdirme yöntemiyle Ni@Co@SGA katalizörün sentezinde, alümina malzemesine ilk olarak kobalt metali, daha sonra nikel metali emdirme yöntemiyle ilave edilmiştir. Her bir metal ilavesi esnasında malzemeler 800 °C'de kalsine edilmişlerdir. Kalsinasyon işlemlerinden sonra elde edilen Co@Ni@SGA ve Ni@Co@SGA katalizörleri 750 °C'de hidrojen gazı ile 3 saat indirgenmişlerdir. Katalizör yapısında kütlece %5 Co olacak şekilde monometalik Co@SGA katalizörü emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır (Arbağ ve diğ., 2016). Hazırlanan Co@SGA katalizörü 800 °C'de kalsine edildikten sonra 750 °C'de hidrojen gazı ile 3 saat indirgenmiştir.

Hazırlanan katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla reaksiyon öncesi ve/veya sonrası N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, X-ışını kırınım desenleri (XRD), taramalı elektron mikroskopisi/X-ray elementel dağılım haritalaması (SEM/EDX mapping) ve termogravimetrik (TG) analizler gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin BET yüzey alanı ve gözenek çap dağılım değerleri 77 K'de azot adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemiyle, Quanta Chrome-Autosorb-1C sorptometer cihazıyla belirlenmiştir. X-ışını kırınım desenleri Cu , K_α radyasyonuna sahip, dalga boyu 1,5406 Å olan Rigaku Ultima-IV modeli ile

gerçekleştirilmiştir. Taramalı elektron mikroskopisi/X-ray elementel dağılım haritalama analizleri QUANTA 400F Field Emission SEM Yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılmış katalizörlerin termogravimetrik analizleri (TG) Perkin Elmer Pyris cihazıyla yürütülmüştür.

2.2. Katalitik Testler

Metanın karbondioksit ile kuru reformlanma reaksiyonu çalışmaları 750 °C'de ve atmosferik basınçta yürütülmüştür. Katalizör tablet haline getirildikten sonra kırılmış ve 1-2 mm partikül boyutundaki 0,1 g katalizör 6 mm çaplı kuvars cam reaktöre yerleştirilmiştir. Aktivite deneylerinde beslemedeki CH₄/CO₂/Ar oranı 1/1/1 ve toplam besleme miktarı 60 mL/dakika olacak şekilde ayarlanmıştır. Oluşan ürünler termal iletkenlik detektörü içeren gaz kromatografıyla (Perkin-Elmer Autosystem XL) analiz edilmiştir. Katalitik aktivitenin değerlendirilebilmesi için kuru reformlanma reaksiyonundaki metan ve karbondioksit dönüşümleri, hidrojen ve karbon monoksit seçicilikleri aşağıdaki formüllerle tanımlanmıştır;

$$\text{CH}_4 \text{ dönüşümü: } X_{\text{CH}_4} = \frac{(\text{CH}_4 \text{ giren} - \text{CH}_4 \text{ çıkan})}{\text{CH}_4 \text{ giren}} \quad (5)$$

$$\text{CO}_2 \text{ dönüşümü: } X_{\text{CO}_2} = \frac{(\text{CO}_2 \text{ giren} - \text{CO}_2 \text{ çıkan})}{\text{CO}_2 \text{ giren}} \quad (6)$$

$$\text{H}_2 \text{ seçiciliği: } S_{\text{H}_2} = \frac{\text{H}_2}{(\text{CH}_4 \text{ giren} - \text{CH}_4 \text{ çıkan})} \quad (7)$$

$$\text{CO seçiciliği: } S_{\text{CO}} = \frac{\text{CO}}{(\text{CH}_4 \text{ giren} - \text{CH}_4 \text{ çıkan})} \quad (8)$$

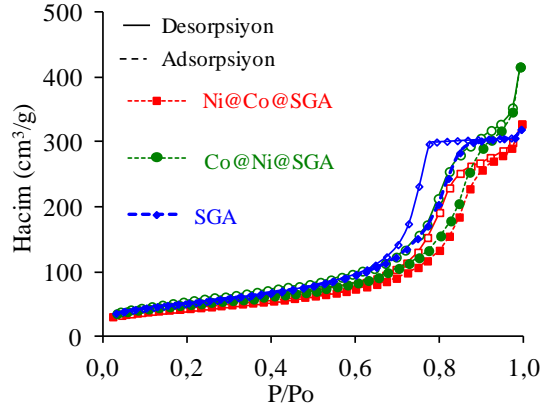
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonu

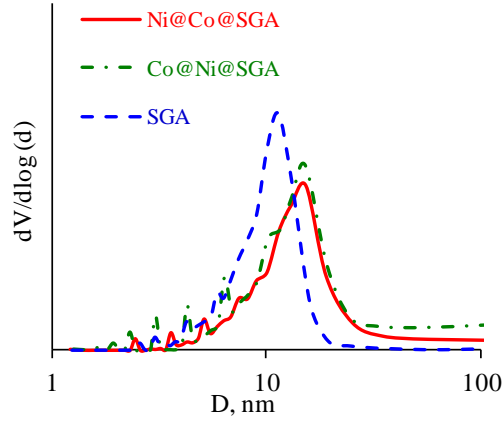
Yapılan bu çalışmada nikel ve kobalt içerikli katalizörler sıralı emdirme yöntemleriyle hazırlanmışlardır. Her bir metal yükleme esnasında numuneler 800 °C'de kalsine edilmiştir. Katalizörler 750 °C'de hidrojen ortamında indirgenmiş ve karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Hazırlanan katalizörlerin yapısal ve fiziksel özellikleri Tablo 1'de verilmiştir. Saf alümina malzemesinin BET yüzey alanı 185 m²/g olarak belirlenmiştir. Emdirme yöntemiyle alümina katalizörünün yapısına nikel ve kobalt ilavesiyle elde edilen Ni@Co@SGA ve Co@Ni@SGA katalizörlerinin BET yüzey alanları, alümina malzemesinin gözeneklerinin kapanması nedeniyle sırasıyla 160 ve 171 m²/g olarak belirlenmiştir. Daha önceki çalışmalarımızda katalizör yapısında kütlece %5 Co olacak şekilde hazırlanan mezogözenekli Co@SGA katalizörünün BET yüzey alanı 127 m²/g olarak belirlenmişti (Arbağ ve diğ., 2016). Hazırlanan saf alümina malzemesinin ve nikel-kobalt içerikli katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin Tip IV ile uyumlu olduğu gözlenmiştir (Şekil 1a). Hazırlanan tüm malzemeler 10-15 nm arasında değişen ortalama gözenek çap dağılımına sahiptirler (Şekil 1b).

Tablo 1. Hazırlanan katalizörlerin fiziksel özellikleri

Numune	Sentez Yöntemi	Metal İçeriği, % kütlece	BET Yüzey Alanı, m ² /g	BJH Ads. Gözenek Çapı, nm	Gözenek Hacmi, cm ³ /g
SGA	Sol-gel	-	185	11,3	0,50
Ni@Co@SGA	Sol-gel, emdirme	2,5 Ni; 2,5 Co	160	13,0	0,51
Co@Ni@SGA	Sol-gel, emdirme	2,5 Co; 2,5 Ni	171	15,2	0,65
Co@SGA	Sol-gel, emdirme	5,0 Co	127	11,3	0,41



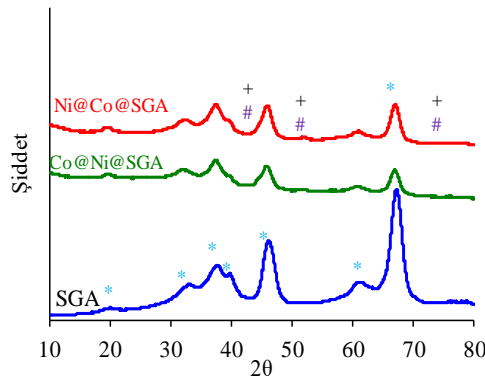
a.



b.

Şekil 1:

Saf alümina (SGA), Ni@Co@SGA ve Co@Ni@SGA katalizörlerinin a. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve b. gözenek çapları



Şekil 2:

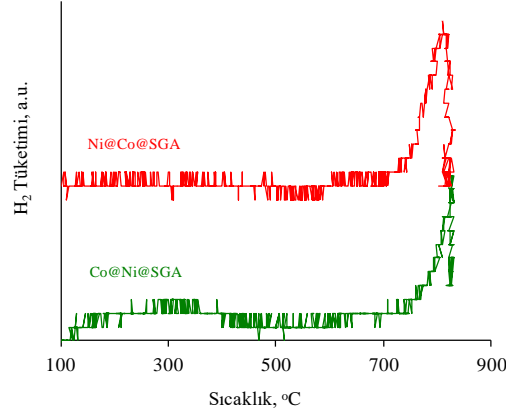
Saf alümina ve 750 °C'de indirgenmiş olan Ni@Co@SGA ve Co@Ni@SGA katalizörlerinin XRD desenleri (*:γ-Al₂O₃, +:Ni, #:Co)

Mezogözenekli alümina malzemesinin kalsinasyon işlemi sonrası ve 750 °C'de indirgenmiş olan Ni-Co içerikli katalizörlerin indirgeme işlemi sonrası X-ışını kırınım desenleri Şekil 2'de verilmiştir. Mezogözenekli alümina malzemesinin XRD desenlerinde 2θ:34,4°; 45,9° ve 66,2° kırınım açılarında görülen pikler γ-Al₂O₃' ya ait karakteristik piklerdir (Yuan ve diğ., 2008;

Niesz ve diğ., 2005). Nikel ve kobalt ilave edilmiş katalizörlerin XRD desenlerinde γ -Al₂O₃'ya ait bu karakteristik piklerin şiddetlerinde bir düşüş olsa da yapının korunduğu görülmektedir (Şekil 2). Literatürde elementel nikelin 2 θ :44,51°, 51,85° ve 76,37° (JCPDS file No 4-0850) değerlerinde, elementel kobaltın 2 θ :44,23°, 51,6° ve 76,1° (JCPDS file No 15-806) değerlerinde karakteristik piklere sahip olduğu belirtilmektedir (Arbağ ve diğ., 2013; Gündüz ve Doğu, 2015). 750 °C sıcaklıkta indirgenmiş olan Ni@Co@SGA ve Co@Ni@SGA katalizörlerinin XRD desenlerinde 2 θ : 51,58° 'de görülen küçük pik elementel nikel ve/veya kobalta ait karakteristik piktir. Ni@Co@SGA ve Co@Ni@SGA katalizörlerinin XRD desenlerinde elementel nikel a ait 2 θ :44,5° ile kobalta ait 2 θ :44,2° deki ana piklerin alüminaya ait karakteristik pik ile (2 θ :45,9°) çakıştığı görülmektedir.

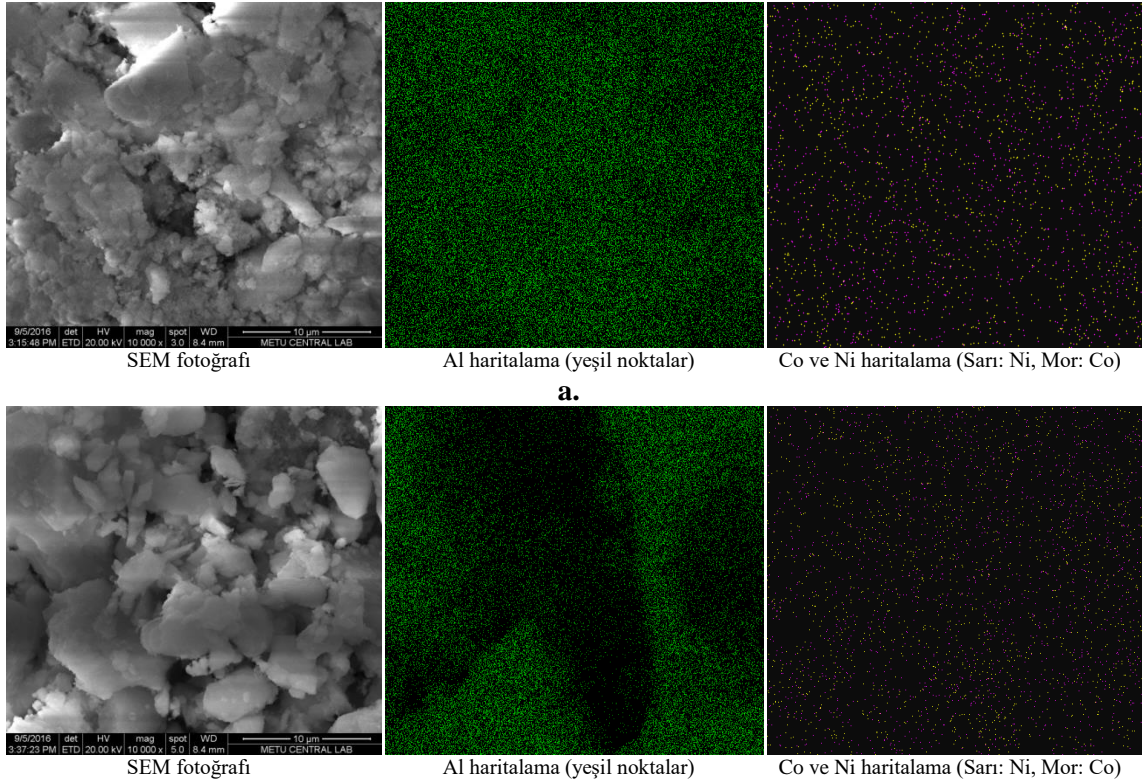
Katalizörlerin hazırlama basamaklarından olan kalsinasyon işlemi katalizör yapısındaki metal ve destek malzemesi arasındaki etkileşimi önemli bir şekilde etkilemektedir. Alümina malzemeleri ile yüksek sıcaklıklarda yürütülen kalsinasyon işlemlerinde Ni ve Co metalleri alümina ile etkileşime girerek NiAl₂O₄ ve CoAl₂O₄ bileşiminde yapılar oluşturabilmektedirler. Bu yapıların ve özellikle CoAl₂O₄'ün indirgenme işlemleri zor olup, katalizör yapısında indirgenmemiş olarak kalan nikel ve kobalt metalleri NiAl₂O₄ ve CoAl₂O₄ formlarında kalabilmektedirler (Arbağ ve diğ., 2016). 800 °C'de kalsine edilmiş Co@Ni@SGA ve Ni@Co@SGA katalizörlerinin TPR analizleri Şekil 3'te verilmiştir. Katalizörlerin TPR analizleri %5 H₂ içeren H₂-N₂ gaz karışımıyla gerçekleştirilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda NiO' in 300-500 °C arasında indirgendiği, alümina destekli nikel katalizörlerinin destek malzemesi ve metal arasındaki etkileşimden dolayı daha yüksek sıcaklıklarda indirgendiği (550 °C-900 °C) belirtilmiştir (Joo ve Jung, 2002; Kim ve diğ., 2004). Hem Ni@Co@SGA hem de Co@Ni@SGA katalizörünün TPR analizinde 700-850 °C'de arasında gözlenen pik literatürde verilen alümina destekli nikel katalizörünün indirgenme sıcaklığıyla uyumluluk göstermektedir. Literatürde CoO ile yapılan TPR çalışmalarında 200-300 °C da arasında Co₃O₄' ün CoO' a indirgendiği, 400-500 °C arasında CoO' in Co' a indirgendiği belirtilmiştir (Chu ve diğ., 2007). Metal yükleme işlemleri farklı sırayla yapılan katalizörlerden, öncelikle nikelin daha sonra kobaltın emdirme işlemiyle alümina malzemesinin yapısına eklenmesiyle hazırlanan Co@Ni@SGA katalizörünün TPR analizinde 100-400 °C arasında kobalta ait bir indirgenme piki gözlenmektedir (Şekil 3). Metal yükleme işlemi önce kobalt ve daha sonra nikel emdirerek hazırlanan Ni@Co@SGA katalizörünün TPR analizinde ise 100-400 °C arasında kobalta ait herhangi bir indirgenme pik gözlenmemektedir (Şekil 3). Bu sonuç öncelikle nikel yüklenmiş olan katalizörün yapısına yüklenen kobalt metalinin daha kolay indirgenebildiğini göstermektedir. Co@Ni@SGA katalizöründe kobalt metalinin daha kolay indirgenebilmesi, metal yükleme sırası değiştirilerek kobalt ile alümina arasındaki etkileşimin azaltılabildiğinin bir göstergesidir. Co@Ni@SGA katalizörünün sentezi esnasında öncelikle nikel metalinin alümina malzemesiyle etkileşime girmesi NiAl₂O₄ yapısının oluşumunu arttırabilirken, CoAl₂O₄ yapısının oluşumunu azaltabilmektedir. Co@Ni@SGA katalizörünün TPR analizinde nikel a ait en yüksek indirgenme pikinin 831 °C sıcaklıkta olduğu görülürken, Ni@Co@SGA katalizöründe bu pikin 808 °C'de gözlenmesi bu sonucu desteklemektedir. Katalizör yapısında farklı oranda NiAl₂O₄ ve CoAl₂O₄ formlarının oluşumu katalizörün BET yüzey alanı ve gözenek hacmi gibi fiziksel özelliklerini de etkileyebilmektedir (Tablo 1). Öncelikle kobalt emdirilerek hazırlanan Ni@Co@SGA katalizörünün yapısına nikel ilavesi kobalt metalinin indirgenmesine katkı sağlayamamıştır (Şekil 3). Bu sonuç literatürde Shimura ve diğ. (2015) yapmış oldukları çalışmanın sonuçlarını da desteklemektedir. Bu çalışmada ticari alümina destekli Ni-Co katalizörlerin hazırlanmasında metal yükleme sırasının TPR sonuçlarını önemli şekilde etkilediğini belirtmişlerdir (Shimura ve diğ., 2015). İlk olarak nikel yüklenmesiyle hazırlanan katalizörlerde kobaltın daha kolay indirgendiği yönündeki bulgumuz literatürdeki bu çalışmayla da desteklenmektedir. Hazırlanan katalizörlerde kobalt ve nikelin indirgenmiş olmaları katalitik performans açısından önemlidir.

750 °C'de indirgenmiş olan Co@Ni@SGA ve Ni@Co@SGA katalizörlerinin SEM fotoğrafları ve bu katalizörler için Al, Co ve Ni metallerin SEM-EDX haritalaması Şekil 4'te verilmiştir. SEM-EDX haritalama, hem Co@Ni@SGA hem de Ni@Co@SGA katalizörlerinin yapısında bulunan nikel ve kobalt metallerin katalizörlerin mezogözenekli yapısına düzgün bir şekilde dağıldığını göstermiştir.



Şekil 3:

800 °C'de kalsine edilmiş Co@Ni@SGA ve Ni@Co@SGA katalizörlerinin TPR analizi (Arbağ ve diğ., 2016)



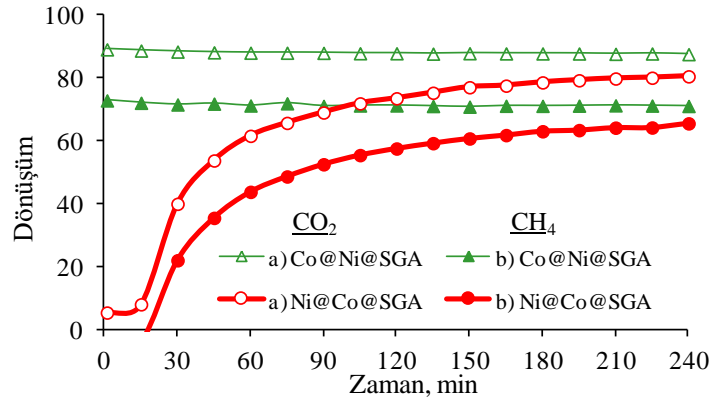
a.

Şekil 4:

750 °C'de indirgenmiş **a.** Co@Ni@SGA ve **b.** Ni@Co@SGA katalizörlerinin SEM fotoğrafları ve EDX haritalaması

3.2. Aktivite Test Sonuçları

Metanın kuru reformlanma reaksiyonları 750 °C'de 36 L/(g_{cat}.h) akış hızında yürütülmüşlerdir. 750 °C'de indirgenmiş olan Co@Ni@SGA ve Ni@Co@SGA katalizörleri ile 750 °C'de yürütülen metanın kuru reformlanma reaksiyonunda elde edilen metan ve karbondioksit dönüşümleri Şekil 5'te verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi her iki katalizörde de CO₂ dönüşümü CH₄ dönüşümüne göre daha yüksektir. Daha yüksek CO₂ dönüşümü metanın kuru reformlanma reaksiyonuyla (CH₄ + CO₂ ↔ 2H₂ + 2CO) beraber ters su gazı reaksiyonunun (CO₂ + H₂ ↔ CO + H₂O) da gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Co@Ni@SGA katalizörü reaksiyonun testinin başlangıcından itibaren kararlı bir aktivite göstermiştir. Co@Ni@SGA katalizörüyle deneysel olarak elde edilen CO₂ ve CH₄ dönüşümleri (% 88 ve % 71) termodinamik denge dönüşüm değerlerine (%92 ve %86) oldukça yakındır. Diğer taraftan Ni@Co@SGA katalizörü metanın kuru reformlanma reaksiyonunda zamana göre artan bir aktivite göstermiştir (Şekil 5). Dört saatlik aktivite testi sonunda Ni@Co@SGA katalizörüyle CO₂ ve CH₄ dönüşümleri için sırasıyla % 81 ve % 66 değerlerine ulaşılmıştır (Şekil 5). Sonuçlar Ni@Co@SGA katalizörünün Co@Ni@SGA katalizörüne göre hem daha kararlı hem de daha aktif olduğunu açıkça göstermektedir. Bu da Co@Ni@SGA katalizöründe kobaltın daha fazla indirgenmiş olmasının bir sonucudur.

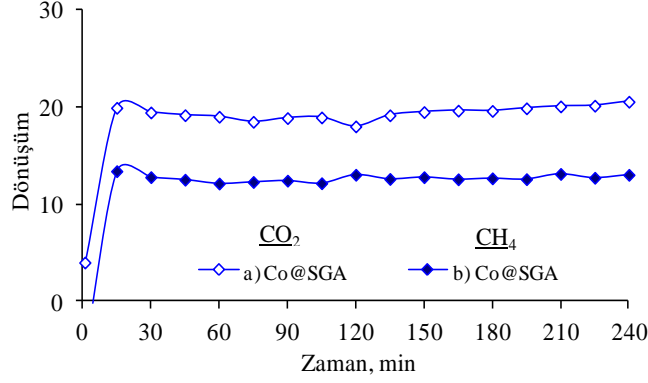


Şekil 5:

750 °C'de indirgenmiş Co@Ni@SGA ve Ni@Co@SGA katalizörlerinde a) CO₂ ve b) CH₄ dönüşümleri (Reaksiyon şartları: 750 °C; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1)

Katalizör yapısında kütlece %5 Co içerecek şekilde emdirme yöntemiyle hazırlanan monometalik 5Co@SGA katalizörünün 750 °C'deki aktivitesi bimetalik Ni-Co katalizörlere göre oldukça düşüktür (Şekil 5 ve 6). 5Co@SGA katalizörüyle elde edilen CO₂ ve CH₄ dönüşümleri reaksiyonun anından itibaren artış göstererek 4 saatlik aktivite sonunda sırasıyla %21 ve %13 değerlerine ulaşılmıştır. Bu sonuç bimetalik Ni-Co katalizörlerinin monometalik Co katalizörüne göre oldukça yüksek bir aktivite elde edildiğini göstermiştir. Ayrıca 5Co@SGA katalizörü ile mezogözenekli alümina malzemesine ilk olarak kobaltın daha sonra nikelin ilave edilmesiyle hazırlanan Ni@Co@SGA katalizöründe reaksiyonun başlangıç anından itibaren meydana gelen CH₄ ve CO₂ dönüşümlerindeki artışın, katalizörlerin indirgeme prosedüründen kaynaklandığı düşünülmektedir. Çalışmada katalitik aktivite testlerinden önce katalizörler H₂ ortamında indirgenmekte, daha sonra aktivite testleri için reaktöre yerleştirilmektedirler. Katalizörlerinin reaktöre yerleştirilmesi esnasında katalizörün hava ile teması katalizör yapısındaki kobaltın yeniden oksitlenmesine neden olabilmektedir (Bezemer ve diğ., 2006). Öncelikle kobalt metalinin emdirilmesi ile hazırlanan Ni@Co@SGA ve 5Co@SGA katalizörlerinin reaksiyon süresince aktivitelerindeki artış oksitlenmiş metallerin metanın kuru reformlanma reaksiyonu sonucu açığa çıkan hidrojen ile indirgenmesinden kaynaklanabilir. Katalizörlerin TPR analizlerinde belirtildiği üzere, nikel ve kobalt metalinin katalizör yapısına

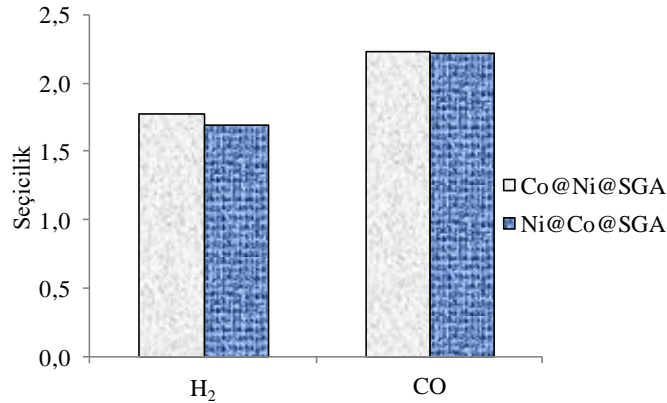
ilave edilme sırası katalizör yapısındaki metallerin indirgenabilirliğini etkileyebilmektedir. Elde edilen bu sonuçlar katalizör yapısına Ni ve Co ilave etme sırasının, katalizörün metanın kuru reformlanma reaksiyonuna göstermiş olduğu aktiviteyi etkilediğini göstermiştir. 750 °C'de yürütülen aktivite deneylerinde hem CO@Ni@SGA hem de Ni@Co@SGA katalizörleriyle elde edilen CH₄/CO₂ oranının 0,81 olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6:

750 °C'de indirgenmiş 5Co@SGA katalizöründe a) CO₂ ve b) CH₄ dönüşümleri (Reaksiyon şartları: 750 °C; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1)

Co@Ni@SGA ve Ni@Co@SGA katalizörleriyle reaksiyonun 240. dakikasında elde edilen H₂ ve CO seçicilikleri Şekil 7'de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi her iki katalizör için CO seçiciliği H₂ seçiciliğinde ters su gazı reaksiyonu nedeniyle daha yüksektir. Co@Ni@SGA katalizörü kararlı H₂ ve CO seçiciliği göstermiştir. 750 °C'de yürütülen aktivite deneylerinde Ni@Co@SGA ve CO@Ni@SGA katalizörüyle elde edilen H₂/CO oranı birbirine yakın olup 0,78 olduğu belirlenmiştir.



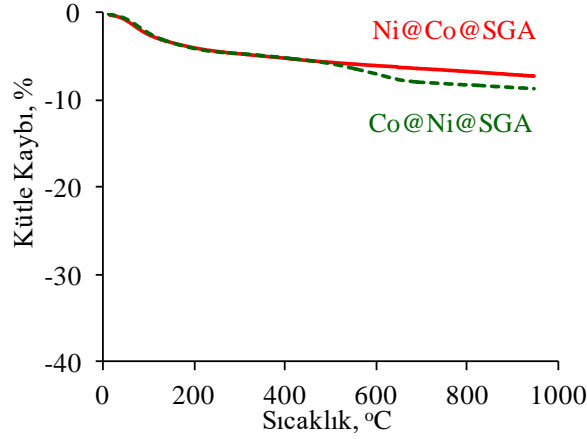
Şekil 7:

750 °C'de indirgenmiş Co@Ni@SGA ve Ni@Co@SGA katalizörlerinde a) CO ve b) H₂ seçicilikleri (Reaksiyon şartları: 750 °C; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1)

3.3. Karbon Oluşumu

Metanın kuru reformlanma reaksiyonu paralelinde metanın parçalanması (CH₄ → C + 2H₂) ve Boudouard (2CO → C + CO₂) reaksiyonları oluşabilmektedir. Bu yan reaksiyonlar sonucunda oluşan karbon, katalizör yüzeyinde birikebilmekte ve aktivitesinin düşmesine neden olabilmektedir. Reaksiyon sonrasında katalizör yüzeyinde oluşan karbon birikimini belirlemek amacıyla reaksiyonda 4 saat süresince test edilen katalizörlerin hava ortamında oda sıcaklığından 900 °C' a kadar 10 °C/dakikalık sıcaklık artışıyla termogravimetrik (TG) analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 750 °C' da 4 saat süreyle katalitik aktiviteleri test edilen

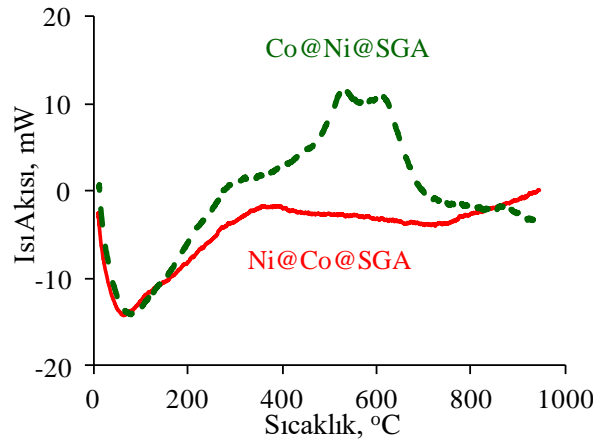
Co@Ni@SGA ve Ni@Co@SGA katalizörlerinin TG analiz sonuçları Şekil 8'de verilmiştir. TG analizlerinde 400 °C'nin üzerinde belirlenen kütle kaybı katalizör üzerinde biriken karbon miktarını göstermektedir. Bu nedenle katalizör yapısındaki karbon miktarı belirlenirken 400 °C'nin üzerindeki kütle kayıpları göz önüne alınmıştır. Şekil 8'de görüldüğü gibi metanın kuru reformlanma reaksiyonunda daha yüksek aktivite gösteren Co@Ni@SGA katalizörünün üzerinde biriken karbon miktarı (%3,6), Ni@Co@SGA katalizörüne (%2,1) göre daha yüksektir. Her iki katalizörün de kok oluşumuna karşı dirençlerinin yüksek olduğu ifade edilebilir.



Şekil 8:

Co@Ni@SGA ve Ni@Co@SGA katalizörlerinin 750 °C'da 4 saat süreli katalitik aktivite deneyleri sonrası TG analizleri

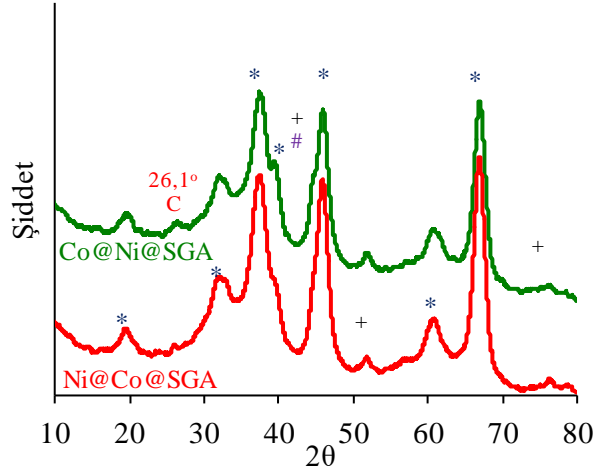
Katalizörlerin DT (diferansiyel termal) analizlerinde 400 °C'nin üzerinde Co@Ni@SGA katalizöründe iki küçük oksidasyon piki gözlenirken, Ni@Co@SGA katalizöründe oksidasyon piki daha küçük ve yayvandır (Şekil 9). İki ayrı ekzotermik pik iki farklı karbon oluşumunun göstergesidir (Arbağ ve diğ., 2013). Amorf karbonların oksidasyonu 650 °C'in altında gerçekleşirken, daha kararlı yapıdaki grafit karbonun oksidasyonu 700 °C'in üzerinde gerçekleşmektedir.



Şekil 9:

Co@Ni@SGA ve Ni@Co@SGA katalizörlerinin 750 °C'da 4 saat süreli katalitik aktivite deneyleri sonrası DT analizleri

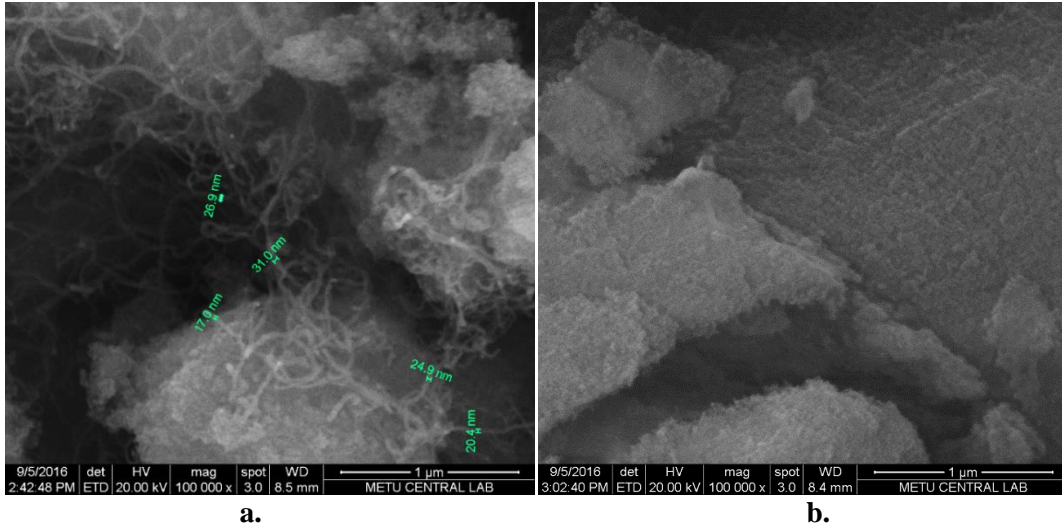
Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilen katalizörlerin reaksiyon sonrası XRD analizleri sonuçları Şekil 10'da verilmiştir. 750 °C'de indirgenmiş olan Co@Ni@SGA katalizörünün XRD deseninden 2θ: 26,1° 'de gözükten pik elementel karbona ait karakteristik piktir. Ni@Co@SGA katalizöründe elementel karbona ait olan bu karakteristik pikin Co@Ni@SGA katalizöründeki pikten daha düşük olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 10). Bu sonuç, katalizörlerin reaksiyon sonrası XRD desenleriyle TG analizi sonuçlarının uyumlu olduğunu göstermektedir.



Şekil 10:

Co@Ni@SGA ve Ni@Co@SGA katalizörlerinin 750 °C'de 4 saatlik reaksiyon testi sonrası XRD desenleri

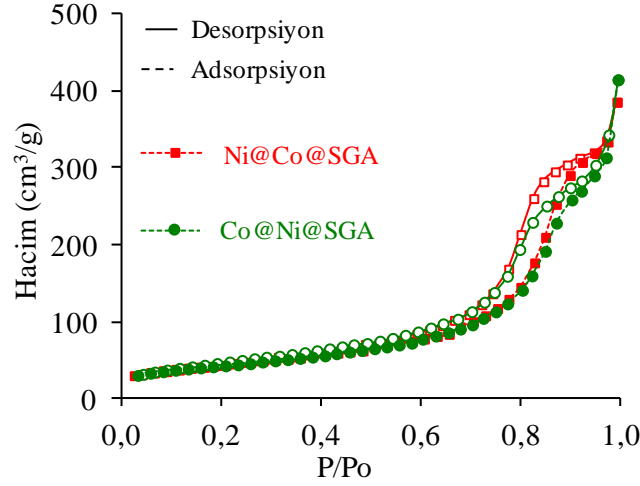
Co@Ni@SGA ve Ni@Co@SGA katalizörlerinin 4 saatlik reaksiyon testi sonrası SEM fotoğrafları Şekil 11'de verilmiştir. Co@Ni@SGA katalizörünün reaksiyon sonrası SEM fotoğraflarında, Co@Ni@SGA katalizörünün yüzeyinde karbon filamentleri görülmektedir. Reaksiyon sonrası TGA ve XRD analizinde daha düşük bir karbon oluşumu belirlenen Ni@Co@SGA katalizörünün SEM fotoğraflarında karbon filamentleri gözlenmemektedir.



Şekil 11:

a. Co@Ni@SGA ve b. Ni@Co@SGA katalizörlerinin 750 °C'de 4 saatlik reaksiyon testi sonrası SEM fotoğrafları

Co@Ni@SGA ve Ni@Co@SGA katalizörlerinin 4 saat süreyle katalitik testi sonrası mezogözenekli yapısını koruyup koruyamadığını belirlemek amacıyla N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 12'de görüldüğü gibi aktivite testleri sonrası katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin tip IV ile uyumlu olduğu ve 4 saatlik aktivite testi sonrası mezogözenekli yapısını koruduğu belirlenmiştir.



Şekil 12:

Co@Ni@SGA ve Ni@Co@SGA katalizörlerinin 750 °C'de 4 saatlik reaksiyon testi sonrası N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri

4. SONUÇLAR

Elde edilen sonuçlar, alümina destekli katalizörlerde, Ni ve Co metallerinin katalizör yapısına emdirme sırasının katalizör yapısındaki metallerinin indirgenabilirliğini önemli derecede etkilediğini göstermektedir. Öncelikle Ni yüklenilmiş katalizöre Co ilavesiyle hazırlanan katalizör yapısındaki kobalt daha fazla indirgenebilmiştir. Kobaltın daha fazla indirgenmiş olduğu Co@Ni@SGA daha kararlı ve daha yüksek aktivite göstermektedir. Bimetalik Ni-Co katalizörler metanın kuru reformlanma reaksiyonuna yüksek aktivite gösterirken, karbon oluşumuna da yüksek direnç göstermişlerdir. Aktivite testlerinde elde edilen ürün dağılımındaki H₂/CO oranı 0,78 olarak belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmaya yaptıkları destekten dolayı TÜBİTAK'a (Proje No: 111M449), Prof. Dr. Sena Yaşyerli ile Prof. Dr. Nail Yaşyerli'ye ve değerli yorumlarından dolayı Gazi Üniversitesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. Gülşen Doğu'ya ve ODTÜ Öğretim Üyesi Prof. Dr. Timur Doğu'ya teşekkür edilir.

KAYNAKLAR

1. Alipour, Z., Rezaei, M., Meshkani, F. (2014) Effect of Alkaline Earth Promoters (MgO, CaO, and BaO) on the Activity and Coke Formation of Ni Catalysts Supported on Nanocrystalline Al₂O₃ in Dry Reforming of Methane, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 2858–2863. doi:10.1016/j.jiec.2013.11.018
2. Arbağ, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., Dogu, G. (2010) Activity And Stability Enhancement of Ni-MCM-41 Catalysts by Rh Incorporation for Hydrogen from Dry Reforming of Methane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (6), 2296-2304. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.12.109

3. Arbağ, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., Dogu, T., Dogu, G. (2013) Coke Minimization in Dry Reforming of Methane by Ni Based Mesoporous Alumina Catalysts Synthesized Following Different Routes: Effects of W and Mg, *Topics in Catalysis*, 56, 1695-1707. doi: 10.1007/s11244-013-0105-3
4. Arbağ, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., Dogu, G., Dogu, T., Črnivec, I.G.O., Pintar, A. (2015) Coke Minimization During Conversion of Biogas to Syngas by Bimetallic Tungsten–Nickel Incorporated Mesoporous Alumina Synthesized by the One-Pot Route, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54, 2290-2301. doi: 10.1021/ie504477t
5. Arbağ, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., Dogu, G., Dogu, T. (2016) Enhancement of catalytic performance of Ni based mesoporous alumina by Co incorporation in conversion of biogas to synthesis gas, *Applied Catalysis B: Environmental*, 198, 254–265. doi:10.1016/j.apcatb.2016.05.064
6. Bezemer G.L., Radstake P.B., Koot V., van Dillen A.J., Geus J.W., de Jong K.P. (2006) Preparation of Fischer–Tropsch cobalt catalysts supported on carbon nanofibers and silica using homogeneous deposition-precipitation, *Journal of Catalysis*, 237, 291–302. doi:10.1016/j.jcat.2005.11.015
7. Chu, W., Chernavskii, P.A., Gengembre, L., Pankina, G.A., Fongarland, P., Khodakov, A.Y. (2007) Cobalt species in promoted cobalt alumina-supported Fischer–Tropsch catalysts, *Journal of Catalysis*, 252, 215–230. doi:10.1016/j.jcat.2007.09.018
8. Djinovic, P., Crnivec, I.G., Erjavec, B., Pintar, A. (2012) Influence of Active Metal Loading and Oxygen Mobility on Coke-Free Dry Reforming of Ni-Co Bimetallic Catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 259-270. doi:10.1016/j.apcatb.2012.05.049
9. Fan, M.S., Abdullah, A.Z., Bhatia, S. (2010) Utilization of Greenhouse Gases Through Carbon Dioxide Reforming of Methane over Ni–Co/MgO–ZrO₂: Preparation, Characterization and Activity Studies, *Applied Catalysis B: Environmental*, 100, 365-377. doi:10.1016/j.apcatb.2010.08.013
10. Gündüz, S., Dogu, T. (2015) Hydrogen by steam reforming of ethanol over Co–Mg incorporated novel mesoporous alumina catalysts in tubular and microwave reactors, *Applied Catalysis B: Environmental*, 168, 497–508. doi:10.1016/j.apcatb.2015.01.006
11. Hou, Z., Chen, P., Fang, H., Zheng, X., Yashima, T. (2006) Production of Synthesis Gas via Methane Reforming with CO₂ on Noble Metals and Small Amount of Noble-(Rh-) Promoted Ni Catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 555-561. doi:10.1016/j.ijhydene.2005.06.010
12. Jafarbegloo, M., Tarlani, A., Mesbah, A.W., Sahebdehfar, S. (2015) Thermodynamic Analysis of Carbon Dioxide Reforming of Methane and Its Practical Relevance, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 2445-2451. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.12.103
13. Joo, O., Jung, K. (2002) CH₄ Dry Reforming on Alumina-Supported Nickel Catalyst, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 23-8, 1149-1153. doi:10.5012/bkcs.2002.23.8.1149
14. Kim, P., Kim, Y., Kim, H., Song, I.K., Yi, J. (2004) Synthesis and Characterization of Mesoporous Alumina with Nickel Incorporated for Use in The Partial Oxidation of Methane into Synthesis Gas, *Applied Catalysis A: General*, 272, 157–166. doi:10.1016/j.apcata.2004.05.055

15. Lapp, H.M., Schulte, D.D., Sparling, A.B., Buchanan, L.C. (1975) Methane Production from Animal Wastes. I. Fundamental Considerations, *Canadian Agricultural Engineering*, 17(2), 97-102.
16. Liu, D., Lau, R., Borgna, B., Yang, Y. (2009) Carbon Dioxide Reforming of Methane to Synthesis Gas over Ni-MCM-41 Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 358, 110–118. doi:10.1016/j.apcata.2008.12.044
17. Luisetto, I., Tuti, S., Bartolomeo, E.D. (2012) Co and Ni Supported on CeO₂ as Selective Bimetallic Catalyst for Dry Reforming of Methane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 15992-15999. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.08.006
18. Luyben, W.L. (2016) Control of Parallel Dry Methane and Steam Methane Reforming Processes For Fischer–Tropsch Syngas, *Journal of Process Control*, 39, 77–87. doi:10.1016/j.procont.2015.11.007
19. Niesz, K., Yang, P., Somorjai, G.A. (2005) Sol-gel Synthesis of Ordered Mesoporous Alumina, *Chemical Communications*, 15, 1986-1987. doi: 10.1039/b419249d
20. Shimura, K., Miyazawa, T., Hanaoka, T., Hirata, S. (2015) Fischer–Tropsch synthesis over alumina supported bimetallic Co–Ni catalyst: Effect of impregnation sequence and solution, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 407, 15–24. doi:10.1016/j.molcata.2015.06.013
21. Sokolov, S., Kondrotenko, V.E., Pohl, M., Barkschat, A., Rodemerck, U. (2012) Stable Low-Temperature Dry Reforming of Methane over Mesoporous La₂O₃-ZrO₂ Supported Ni Catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 113-114, 19-30. doi:10.1016/j.apcatb.2011.09.035
22. Yasyerli, S., Filizgok, S., Arbağ, H., Yasyerli, N., Dogu, G. (2011) Ru Incorporated Ni-MCM-41 Mesoporous Catalysts for Dry Reforming of Methane: Effects of Mg Addition, Feed Composition and Temperature, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 4863-4874. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.01.120
23. Yuan, Q., Yin, A., Luo, C., Sun, L., Zhang, Y., Duan, W., Liu, H., Yan, C. (2008) Facile Synthesis for Ordered Mesoporous γ -Aluminas with High Thermal Stability, *Journal of American Chemical Society*, 130, 3465-3472. doi:10.1021/ja0764308
24. Zonetti, P.C., Gaspar, A.B., Mendes, F.M.T., Sobrinho, E.V., Sousa-Aguiar, E.F., Appel, L.G. (2010) Fischer–Tropsch Synthesis and the Generation of DME in Situ, *Fuel Processing Technology*, 91, 469–475. doi:10.1016/j.fuproc.2009.12.006