
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

CO_2 HİDROJENASYON REAKSİYONU İÇİN Ni-Co/CMK-3 KATALİZÖRÜNÜN ÖZELLİKLERİNE SBA-15 VE DESTEK KARBON YAPI SENTEZ PARAMETRELERİNİN ETKİSİ

Gülce ÇAKMAN

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EKİM 2023

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Gülce ÇAKMAN
09/10/2023

CO_2 HİDROJENASYON REAKSİYONU İÇİN Ni-Co/CMK-3 KATALİZÖRÜNÜN ÖZELLİKLERİNE SBA-15 VE DESTEK KARBON YAPI SENTEZ PARAMETRELERİNİN ETKİSİ

(Doktora Tezi)

Gülce ÇAKMAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ekim 2023

ÖZET

Sera gazı emisyonları içinde büyük yer tutan karbondioksitin (CO_2) salım kontrolünde en etkili yaklaşımlardan biri CO_2'nin katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesidir. CO_2 hidrojenasyonu ile gerçekleşen metanasyon ve ters su gazı dönüşüm (rWGS) reaksiyonları hem enerji eldesine olanak sağlar hem de atık bertarafı ile çevreci bir yaklaşımdır. Düşük/orta sıcaklıklarda belirgin olan kinetik bariyer bu reaksiyonlarda katalizör kullanımını gerektirmektedir. Yüksek dönüşüm için katalizör aktif bileşeni önemli rol oynarken, ürün seçiciliği üzerinde aktif bileşen kadar destek malzemenin yapısı da büyük önem taşımaktadır. Düzenli mezogözenekli karbonlar (OMC), yüksek yüzey alanına sahip olmaları ve yüksek termal ve mekanik dayanımlarından dolayı uygun katalizör destek malzemeleridir. Bu yapıların ayarlanabilir düzenli mezogözenek yapısı kütle transfer sınırlandırmalarını azalttığı için hedeflenen reaksiyonlar yalnızca kinetik kontrol mekanizması ile yürümektedir. Bu çalışmada, OMC ailesinin en önemli yapılarından olan CMK-3 sentezinde uygun özelliklerde şablon seçimi için farklı silika kaynakları (TEOS ve Na_2SiO_3) ve sentez parametreleri (silika miktarı, silika-misel etkileşim süresi ve şablon çıkarma yöntemi) kullanılarak SBA-15 sentezi yürütülmüştür. Yüksek yüzey alanlarına (>700 m^2/g) ve düzenli altıgen mezogözenekli (~ 6 nm) yapılara sahip olan SBA-15 şablonları ile CMK-3 sentezi karbon kaynağı olarak furfuril alkol kullanılarak yürütülmüştür. Polimerizasyon sıcaklığının kademeli olarak artırılması ile daha iyi yapısal özelliklere sahip CMK-3'lerin sentezlendiği görülmüştür. Farklı katalizör sentez yöntemleri (emdirme, tek adımlı sentez ve mikrodalga) kullanılarak mono/bimetalik katalizörlerin (Co-Ni/CMK-3) sentezi gerçekleştirilmiştir. N_2 sorpsiyon analizi ile yüksek yüzey alanına (>1000 m^2/g) ve mezogözeneklere (~ 3 nm) sahip katalizörlerin sentezlendiği tespit edilmiştir. En başarılı aktif metal yüklemesi, destek yapıyı bozmadan mikrodalga yöntemiyle elde edilmiştir. Aktif bileşenlerin destek yapıya başarı ile yüklendiği EDS, ICP ve XPS analizleriyle belirlenmiştir. Hedef özelliklere sahip katalizörlerin CO_2 hidrojenasyon reaksiyonunda aktiviteleri, diferansiyel reaktörde, 4:1 (H_2:CO_2) besleme molar akış oranında, 1 atm ve 250-550 ^oC sıcaklık aralığında denenmiştir. Mikrodalga kullanımıyla sentezlenen bimetalik ($(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$) indirgenmemiş katalizör varlığında en yüksek dönüşüm (%70,8) ve CH_4 seçicilik (%73,3) değerlerine 500 ^oC'de ulaşılması, katalizörün metanasyon reaksiyonu için etkin olduğunu göstermiştir. rWGS reaksiyonunun da 400 ^oC'de %51,9 CO_2 dönüşümü ve %40,9 CO seçiciliği ile etkin olduğunun göstergesidir.

Bilim Kodu	:	91209
Anahtar Kelimeler	:	Düzenli mezogözenekli karbon, şablon yapı, karakterizasyon, CO_2 hidrojenasyon reaksiyonu, seçicilik
Sayfa Adedi	:	137
Danışman	:	Prof. Dr. Fatma Suna BALCI

EFFECT OF SBA-15 AND SUPPORT CARBON STRUCTURE SYNTHESIS PARAMETERS ON THE PROPERTIES OF Ni-Co/CMK-3 CATALYST FOR CO_2 HYDROGENATION REACTION

(Ph. D. Thesis)

Gülce ÇAKMAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

October 2023

ABSTRACT

One of the most effective approaches in controlling the emission of carbon dioxide (CO_2), which has a significant share in greenhouse gas emissions, is conversion of CO_2 into products with high-added value. Methanation and reverse water-gas shift (rWGS) reactions, which occur through CO_2 hydrogenation, are an environmentally friendly approach both by providing energy generation and by waste disposal. The kinetic barrier, which is evident at low/medium temperatures, requires the use of catalysts in these reactions. The structure of support material is as important as the active metal for product selectivity while the active metal plays an important role in high conversion. Ordered mesoporous carbons (OMCs) are suitable catalyst support materials due to their high surface area, high thermal and mechanical stability. The targeted reactions are carried out only by kinetic control mechanism since the tunable ordered mesopore structure of these structures reduces mass transfer limitations. In this study, SBA-15 synthesis was carried out using different silica sources (TEOS and Na_2SiO_3) and synthesis parameters (silica amount, silica-micelle interaction time and template extraction method) in the selection of templates with suitable properties for the synthesis of CMK-3, which is one of the most important structures of OMC family. CMK-3 syntheses were carried out using furfuryl alcohol as carbon source with SBA-15 templates with high surface areas (>700 m^2/g) and ordered hexagonal mesoporous (~ 6 nm) structures. It was observed CMK-3 with better textural properties were synthesised by gradually increasing of polymerization temperature. Mono/bimetallic catalysts (Co-Ni/CMK-3) were synthesized using different catalyst synthesis methods (impregnation, one-pot and microwave). It was determined that catalysts having high surface areas (> 1000 m^2/g) and mesopores (~ 3 nm) were synthesized by N_2 sorption analysis. The most successful active metal loading was obtained by microwave method without destroying the support structure. Successful loading of active components onto the support structure was determined by EDS, ICP and XPS analyses. The activities of catalysts with the targeted properties in CO_2 hydrogenation reaction were tested in a differential reactor with feed molar ratio of 4:1 (H_2:CO_2), 1 atm and 250-550 ^oC. Reaching the highest conversion (70.8%) and CH_4 selectivity (73.3%) values at 500 ^oC in the presence of non-reduced bimetallic catalyst ($(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$) synthesized by using microwave, indicates that the catalyst is effective for methanation reaction. rWGS reaction was also found to be active at 400 ^oC with 51.9% CO_2 conversion and 40.9% CO selectivity.

Science Code	:	91209
Key Words	:	Ordered mesoporous carbon, template structure, characterization, CO_2 hydrogenation reaction, selectivity
Page Number	:	137
Supervisor	:	Prof. Dr. Fatma Suna BALCI

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım boyunca değerli bilgilerinden faydalandığım, deneyimleri ve yaklaşımlarıyla beni yönlendiren, her konuda desteğini sunan ve öğrencisi olduğum için şanslı hissettiğim değerli hocam Prof. Dr. Fatma Suna BALCI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme komitemde olan, değerli vakitlerini ayırıp çalışmam boyunca beni yönlendiren sayın hocalarım Prof. Dr. İrfan AR ve Prof. Dr. Naime Aslı SEZGİ'ye, tez çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen ve OMÜ'de bana çalışma ortamı sağlayan sayın hocalarım Prof. Dr. Selim CEYLAN ve Doç. Dr. Berker FIÇICILAR'a, laboratuvarda çalıştığım süre boyunca her türlü yardımda bulunan arkadaşım Bilal GENEZ'e, Ankara'da her an destek olan arkadaşlarım Gülce AÇIL ve Yavuz YAĞIZATLI'ya, OMÜ'ye birlikte başladığım, Samsun-Ankara yollarında yaşadığımız sıkıntılara birlikte göğüs gerdiğim arkadaşım Nahide NARİN ÖĞEN'e, OMÜ'de çalışma ortamını eğlenceli kılan, zor zamanları birlikte atlattığımız başta Buğçe AYDIN, Candan KARAEYVAZ, Handan AKÜLKER olmak üzere Esra BAKKALOĞLU, Esma Yeliz KAYA ve Rukan Can SEYFELİ'ye, birbirimizden uzakta yaşasak da desteklerini hep hissettiğim, beni her zaman motive eden arkadaşlarım Burcu HAKTANIR BİNGÖL, Gülçin ÇİL, Sıla Ceren KALAK ve Büşra METİN'e teşekkür ederim.

Son olarak hayatım boyunca beni her koşulda destekleyen başta annem Şafak OLGUNSOY ÇAKMAN olmak üzere ailem Burhan OLGUNSOY, Gülseren OLGUNSOY, Sarper ÇAKMAN, Cemre ÇAKMAN ve Ece KOÇAK ÇAKMAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Bu tez çalışması TÜBİTAK (Proje No: 119M814) ve Gazi Üniversitesi BAP (Proje No: FGA-2022-7758) tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ xi

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xii

RESİMLERİN LİSTESİ xv

SİMGELER VE KISALTMALAR xvi

1. GİRİŞ 1

2. TEORİK BİLGİ 7

2.1. Heterojen Katalizör Sistemleri 7

2.1.1. Destekli katalizör sentez yöntemleri 9

2.2. Düzenli Mezogözenekli Malzemeler 10

2.2.1. İnorganik düzenli mezogözenekli yapılar 11

2.2.2. Organik düzenli mezogözenekli yapılar 14

2.3. CO_2 Hidrojenasyon Reaksiyonları 17

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 23

3.1. SBA-15 Sentezi ile İlgili Çalışmalar 23

3.2. CMK-3 ve M/CMK-3 Senztezi ile İlgili Çalışmalar 25

3.3. Reaksiyon ile İlgili Çalışmalar 28

3.3.1. CO_2 hidrojenasyon reaksiyonu için denge hesaplamaları 30

4. DENEYSEL ÇALIŞMA 37

4.1. Sentez Çalışmaları 37

4.1.1. SBA-15 şablon yapının sentezi 37

4.1.2. CMK-3 destek yapının sentezi 39

Sayfa

4.1.3. Co-Ni/CMK-3 katalizör sentezi 43
4.1.4. Tekrarlanabilirlik çalışmaları 44
4.2. Karakterizasyon Çalışmaları 44
4.2.1. Termal analiz yöntemi (TGA) 45
4.2.2. X-Işını difraktometresi (XRD) 45
4.2.3. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizi 45
4.2.4. Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılım spektroskopisi (SEM/EDS) 46
4.2.5. Elementel analiz 46
4.2.6. İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) 46
4.2.7. X-Işını foto elektron spektroskopisi (XPS) 47
4.2.8. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) 47
4.2.9. Raman spektroskopisi 47
4.3. CO_2 Hidrojenasyon Reaksiyonunun Seçilen Katalizörlerde Testi 47
5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA 51
5.1. SBA-15 Şablon Yapı 51
5.1.1. Termogravimetrik analiz (TGA) 52
5.1.2. X-ışını kırınım difraktometresi (XRD) 53
5.1.3. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizi 57
5.1.4. Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılım spektroskopisi (SEM/EDS) 64
5.1.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) 66
5.2. CMK-3 Destek Yapı 68
5.2.1. Termogravimetrik analiz (TGA) 69
5.2.2. X-ışını kırınım difraktometresi (XRD) 71
5.2.3. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizi 75

Sayfa

5.2.4. Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılım spektroskopisi (SEM/EDS) 79

5.2.5. İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ve elementel analiz 80

5.2.6. Raman spektroskopisi 81

5.2.7. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) 82

5.3. Co-Ni/CMK-3 Katalizörü 83

5.3.1. Termogravimetrik analiz (TGA) 83

5.3.2. Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılım spektroskopisi (SEM/EDS) 85

5.3.3. İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) 89

5.3.4. Raman spektroskopisi 89

5.3.5. X-ışını kırınım difraktometresi (XRD) 91

5.3.6. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizi 92

5.3.7. X-ışını foto elektron spektroskopisi (XPS) 95

5.4. CO_2 Hidrojenasyon Reaksiyonu Sonuçları 97

5.5. Reaksiyon Sonrası Katalizör Karakterizasyon Sonuçları 105

5.6. Katalizörün Tekrarlanabilirlik Çalışması 106

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 109

6.1. Öneriler 112

KAYNAKLAR 115

EKLER 127

EK-1. CO_2 Metanasyon Reaksiyonunun Termodinamik Hesaplamaları 128

EK-2. Ürün ve Reaktantlar için GC Kalibrasyon Faktörü ve Mol Hesaplamaları 132

EK-3. X-Işını Kırınım Desenlerinden d_{100} Değerinin, Gözenek Duvar Kalınlığının, Örgü Parametresinin Hesaplanması 133

Sayfa

EK-4. İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi Moleküler Yüzde Hesaplamaları 134

EK-5. Metal Bileşikleri ve CMK-3 için X-ışını Kırınım Verisi (CuKα ışın kaynaklı) .. 135

EK-6. Dönüşüm ve Seçicilik Hesaplamaları 136

ÖZGEÇMİŞ 137

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. CMK sentezinde kullanılan silika şablonlar ve son ürün özellikleri…….. 16

Çizelge 3.1. CO_2 hidrejenasyon reaksiyonlarında gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlar…… 34

Çizelge 4.1. SBA-15 sentez parametreleri…….. 39

Çizelge 4.2. CO_2 hidrojenasyon reaksiyonu çalışma koşulları……... 49

Çizelge 5.1. SBA-15 şablonlarının XRD düzlem açıları (°), düzlemler arası mesafeler (d), örgü parametreleri (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ) değerleri…..… 54

Çizelge 5.2. SBA-15 şablonlarının dokusal (textural) özellikleri…… 59

Çizelge 5.3. CMK-3 destek yapılarının XRD düzlem açıları (°), düzlemler arası mesafeler (d_{100}), örgü parametreleri (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ) değerleri…….. 73

Çizelge 5.4. CMK-3 destek yapılarının yüzey alanı ve gözenek boyut değerleri…… 76

Çizelge 5.5. Farklı şablon uzaklaştırma yöntemi ile sentezlenen CMK-3 destek malzemelerine ait element miktarları……..……... 81

Çizelge 5.6. Farklı yöntemler ile sentezlenen katalizörlere ait EDS ve ICP-OES sonuçları……..……... 87

Çizelge 5.7. Katalizörlerin yüzey alanı ve gözenek boyut değerleri……..… 93

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. İnorganik düzenli mezogözenekli yapıların sentez mekanizması 12

Şekil 2.2. SBA-15 numunesine ait XRD grafiği (a) kalsine olmamış (b) kalsine olmuş numune ve (c) azot sorpsiyon izotermi 14

Şekil 2.3. OMC yapısının sentez mekanizması 15

Şekil 2.4. CMK-3 numunesine ait (a) XRD grafiği (b) azot sorpsiyon izotermi..... 17

Şekil 2.5. CO_2 metanasyon reaksiyon mekanizmaları 20

Şekil 3.1. (a) CO_2 metanasyon reaksiyonu için kinetik hesaplamalar sonucunda elde edilen gaz fazı denge dönüşüm eğrisi (b) CO_2 metanasyon reaksiyonu için gaz fazı denge dönüşüm sonuçlarının model program sonuçları ile karşılaştırılması (1 atm basınç ve H_2:CO_2=4:1) 31

Şekil 3.2. (a) CO_2 hidrojenasyon reaksiyonu için farklı basınçlarda gaz fazı denge dönüşüm değerleri (H_2:CO_2=4:1) (b) CO_2 hidrojenasyon reaksiyonunda farklı besleme molar oranları için gaz fazı denge dönüşüm değerleri (1atm) 32

Şekil 3.3. CO_2 hidrojenasyon reaksiyonunda oluşan ürün dağılımı (a) 1 atm, H_2:CO_2=4:1 ve (b) 1 atm, H_2:CO_2=5:1 33

Şekil 4.1. SBA-15 sentez aşaması (a) Kalsinasyon yöntemi ile (b) Asit liçing yöntemi ile şablon uzaklaştırma 38

Şekil 4.2. CMK-3 sentez aşaması (a) 1.yöntem (b) 2.yöntem (c) 3.yöntem..... 41

Şekil 4.3. Furfuril alkolün kondenzasyon, polimerizasyon ve karbonizasyon reaksiyonları 42

Şekil 4.4. CO_2 hidrojenasyon reaksiyonu deney düzeneği 49

Şekil 5.1. Kalsinasyonu yapılmayan SBA-15 numunelerinin termal davranışı (10 ^oC/dk ısıtma hızı, 50 mL/dk hava akış hızı)..... 52

Şekil 5.2. SBA-15 şablonların dar açı XRD desenleri..... 54

Şekil 5.3. SBA-15 şablonlarının 77 K'de azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri (dolu semboller adsorpsiyonu, boş semboller desorpsiyonu temsil etmektedir.)..... 58

Şekil 5.4. SBA-15 şablonlarının SF ve BJH desorpsiyon metotları ile belirlenen gözenek boyut dağılımı (a) $(SBA\text{-}15_{24h_600})_T$ (b) $(SBA\text{-}15_{2h_600})_T$, (c) $(SBA\text{-}15_{2h_600})_{20T}$ (d) $(SBA\text{-}15_{2h_A25_600})_T$ (e) $(SBA\text{-}15_{2h_A25_200})_T$ (f) $(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_T$ (g) $(SBA\text{-}15_{2h_A50_600})_{20T}$ (h) $(SBA\text{-}15_{2h_600})_{SS}$ (ı) $(SBA\text{-}15_{2h_600})_{20SS}$ (i) $(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20SS}$..... 60

Şekil **Sayfa**

Şekil 5.5. SBA-15 şablonlarının FTIR spektrumları 67

Şekil 5.6. Karbonizasyon yürütülmeden CMK-3 destek yapısının termal davranışı (10 ^{o}C/dk ısıtma hızı, 20 mL/dk N_2 akış hızı) 69

Şekil 5.7. CMK-3 karbonizasyon ürünlerinin farklı karbonizasyon sıcaklıklarında FTIR spektrumları 70

Şekil 5.8. Farklı şablon uzaklaştırma yöntemleri ile sentezlenen CMK-3 destek yapılarının hava ortamındaki termal davranışları (10 ^{o}C/dk ısıtma hızı, 50 mL/dk hava akış hızı) 71

Şekil 5.9. CMK-3 destek yapılarının dar açı XRD desenleri 73

Şekil 5.10. CMK-3 destek yapılarının 77 K'de azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri (dolu semboller adsorpsiyonu, boş semboller desorpsiyonu temsil etmektedir.) 76

Şekil 5.11. CMK-3 destek yapılarının SF ve BJH desorpsiyon metotları ile belirlenen gözenek boyut dağılımı (a) $(1CMK\text{-}3)_{T_600}$ (b) $(2CMK\text{-}3)_{T_600}$ (c) $(3CMK\text{-}3)_{T_600}$ (d) $(3CMK\text{-}3)_{20T_A50_200}$ (e) $(3CMK\text{-}3)_{20SS_A50_200}$ 77

Şekil 5.12. $(3CMK\text{-}3_{T_600})$ destek yapısının Raman spektrumu 82

Şekil 5.13. CMK-3 numunelerinin 400-4000 cm^{-1} dalga sayılarında FTIR spektrumları 83

Şekil 5.14. CMK-3 destek yapının ve farklı yöntemler ile sentezlenen 10Ni/CMK-3 katalizörlerinin termal davranışı (20 ^{o}C/dk ısıtma hızı, 50 mL/dk hava akış hızı) 85

Şekil 5.15. CMK-3 destek yapısı ve farklı yöntemlerle sentezlenen katalizörlerin Raman spektrumu 90

Şekil 5.16. CMK-3 destek yapısı ve katalizörlerinin geniş açı XRD desenleri 92

Şekil 5.17. Katalizörlerin 77 K'de azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri (dolu semboller adsorpsiyonu, boş semboller desorpsiyonu temsil etmektedir.).. 93

Şekil 5.18. SF metot ve BJH desorpsiyon ile belirlenen gözenek boyut dağılımı (a) (CMK-3) (b) $(10Ni/CMK\text{-}3)_{OP}$ (c) $(10Ni/CMK\text{-}3)_{MW}$ (d) $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{OP}$ (e) $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ 94

Şekil 5.19. (a) CMK-3 destek yapı ve katalizörlerin genel spekrumu, nikel ve kobalt bölgeleri için dekonvolüsyon işlemi uygulanan XPS spektrumları (b) $(10Ni/CMK\text{-}3)_{MW}$ (c)-(d) $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ 96

Şekil 5.20. Oksijen bölgesi için dekonvolüsyon işlemi uygulanan XPS spektrumları (a) $(10Ni/CMK\text{-}3)_{MW}$ (b) $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ 97

Şekil **Sayfa**

Şekil 5.21. $(10Ni/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörü varlığında CO_2 hidrojenasyon reaksiyonunun zamana göre değişimi (a) CO_2 dönüşümü (b) ürün seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 1 atm, 350 ^oC, H_2/CO_2 =4/1, 100,000 $mL/sa.g_{kat}$) 98

Şekil 5.22. $(10Ni/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörü varlığında farklı reaksiyon sıcaklıklarında indirgeme işleminin CO_2 dönüşümüne etkisi (Reaksiyon koşulları: 1 atm, H_2/CO_2 =4/1, 100,000 mL/sa.gkat) 99

Şekil 5.23. $(10Ni/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörü varlığında farklı reaksiyon sıcaklıklarında indirgeme işleminin (a) CH_4 seçiciliğine (b) CO seçiciliğine etkisi (Reaksiyon koşulları: 1 atm, H_2/CO_2 =4/1, 100,000 $mL/sa.g_{kat}$) 100

Şekil 5.24. Ni/CMK-3 katalizörüne kobalt eklenmesinin farklı reaksiyon sıcaklıklarında CO_2 dönüşümüne etkisi (Reaksiyon koşulları: 1 atm, H_2/CO_2 =4/1, 100,000 $mL/sa.g_{kat}$) 101

Şekil 5.25. Ni/CMK-3 katalizörüne kobalt eklenmesinin farklı reaksiyon sıcaklıklarında (a) CH_4 seçiciliğine (b) CO seçiciliğine etkisi (Reaksiyon koşulları: 1 atm, H_2/CO_2 =4/1, 100,000 $mL/sa.g_{kat}$) 102

Şekil 5.26. Farklı destek yapıların farklı reaksiyon sıcaklıklarında CO_2 dönüşümüne etkisi (Reaksiyon koşulları: 1 atm, H_2/CO_2 =4/1, 100,000 $mL/sa.g_{kat}$) 103

Şekil 5.27. Farklı destek yapıların farklı reaksiyon sıcaklıklarında (a) CH_4 seçiciliğine (b) CO seçiciliğine etkisi (Reaksiyon koşulları: 1 atm, H_2/CO_2 =4/1, 100,000 $mL/sa.g_{kat}$) 103

Şekil 5.28. $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörünün farklı reaksiyon sıcaklıklarında geri adım CO_2 dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 1 atm, H_2/CO_2 =4/1, 100,000 $mL/sa.g_{kat}$) 104

Şekil 5.29. $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörünün farklı reaksiyon sıcaklıklarında geri adım (a) CH_4 seçicilik (b) CO seçicilik değerleri (Reaksiyon koşulları: 1 atm, H_2/CO_2 =4/1, 100,000 $mL/sa.g_{kat}$) 104

Şekil 5.30. Reaksiyon öncesi ve sonrasında katalizörün Raman Spektrumu 105

Şekil 5.31. (a) $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörünün genel spekrumu, nikel ve kobalt bölgeleri için dekonvolüsyon işlemi uygulanan XPS spektrumları (b)-(c) Reaksiyon öncesi (d)-(e) Reaksiyon sonrası 106

Şekil 5.32. $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörünün geniş açı XRD deseni 107

Şekil 5.33. $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörlerinin genel XPS spektrumu 108

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 2.1. SBA-15 numunesine ait TEM görüntüleri 14

Resim 2.2. CMK-3'ün TEM görüntüsü 17

Resim 5.1. (a) $(SBA\text{-}15_{2h_600})_T$ (b) $(SBA\text{-}15_{2h_50A_200})_{20T}$ (c) $(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20SS}$ şablonlarına ait SEM görüntüleri 65

Resim 5.2. (a) $(SBA\text{-}15_{2h_600})_T$ (b) $(SBA\text{-}15_{2h_50A_200})_{20T}$ (c) $(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20SS}$ şablonlarına ait SEM/EDS görüntüleri 66

Resim 5.3. (a) $(3CMK\text{-}3)_{T_600}$ (b) $(3CMK\text{-}3)_{20T_A50_200}$ (c) $(3CMK\text{-}3)_{20SS_A50_200}$ (d) $(3CMK\text{-}3)_{T_600_NaOH}$ destek yapılarına ait SEM görüntüleri 79

Resim 5.4. CMK-3 destek yapılarına ait SEM/EDS görüntüleri (a) HF ile uzaklaştırma (b) NaOH ile uzaklaştırma 80

Resim 5.5. (a) $(10Ni/CMK\text{-}3)_{Imp}$ (b) $(10Ni/CMK\text{-}3)_{OP}$ (c) $(10Ni/CMK\text{-}3)_{MW}$ (d) $(7Ni\text{-}3Co/CMK\text{-}3)_{OP}$ (e) $(7Ni\text{-}3Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ (f) $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{OP}$ (g) $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörlerine ait EDS görüntüleri 86

Resim 5.6. (a) $(10Ni/CMK\text{-}3)_{OP}$ (b) $(10Ni/CMK\text{-}3)_{Imp}$ (c) $(10Ni/CMK\text{-}3)_{MW}$ (d) $(7Ni\text{-}3Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ (e) $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ (f) $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{OP}$ (g) $(7Ni\text{-}3Co/CMK\text{-}3)_{OP}$ katalizörlerine ait SEM görüntüleri 88

Resim 5.7. $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörünün 2. deney EDS görüntüsü 107

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
a_0	Örgü parametresi (nm)
d_{100}	Bazal boşluk değeri (nm)
d_{BJH}	BJH metodu ile ortalama mezogözenek açıklık değeri (nm)
d_{SF}	SF metodu ile ortalama mikrogözenek açıklık değeri (nm)
G	Gibbs serbest enerjisi (Kj/mol)
H	Entalpi (Kj/mol)
K	Denge sabiti
$n_{A,0}$	Reaktöre giren A reaktantının mol değeri (mol)
n_A	Reaktörden çıkan A reaktantının mol değeri (mol)
P	Basınç (atm)
P/P_0	Bağıl basınç
S_A	A maddesinin seçiciliği
S_{BET}	BET yüzey alanı (m^2/g)
T	Sıcaklık (^oC)
V_μ	Mikrogözenek hacmi (cm^3/g)
V_{gaz}	Adsorplanan gaz hacmi (cm^3/g)
V_{mezo}	Mezogözenek hacmi (cm^3/g)
$V_{sıvı}$	Adsorplanan sıvı hacmi (cm^3/g)
V_t	Toplam gözenek hacmi (cm^3/g)
X_A	A maddesinin dönüşümü
λ	X-ışını dalga boyu (nm)
β	GC kalibrasyon sabiti
θ	X-ışını kırınım açısı (^{o})
δ	Gözenek duvar kalınlığı (nm)

Kısaltmalar	Açıklamalar
ATR	Azaltılmış Toplam Reflektans
BET	"Branauer, Emmett ve Teller" Teorisi
BJH	"Barrett-Joyner-Halenda" Metodu
CMK-3	Carbon Mesostructured by KAIST- 3
EDS	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
FA	Furfuril alkol
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
ICP-OES	İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
Imp	"Impregnation (Emdirme)" Metodu
MW	"Microwave (Mikrodalga)" Metodu
OA	Oksalik asit
OMC	Ordered Mesoporous Carbon (Düzenli Mezogözenekli Karbon)
OMM	Ordered Mesoporous Material (Düzenli Mezogözenekli Malzeme)
OMS	Ordered Mesoporous Silica (Düzenli Mezogözenekli Silika)
OP	"One-pot (Tek basamaklı sentez)" Metodu
PtM	Power to Methane
rWGS	Reverse Water Gas Shift (Ters su gazı)
SBA-15	**"**Santa Barbara Amorphous-15"
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SF	**"**Saint-Foley" metodu
SS	Sodyum Silika
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınım Difraktometresi

1. GİRİŞ

Artan sera gazı emisyonları şiddetli iklim değişikliğine neden olmaktadır. İklim değişikliği ile mücadele kapsamında sera gazı emisyonlarının kontrol altına alınması için birçok sözleşme/protokol yürürlülüğe konmuştur. Bu sözleşmelerden ilki olan Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi (United Nations Framework Convention on Climate Change) 1992 yılında imzalanmış ve Türkiye bu sözleşmeye 2004 yılında taraf olmuştur. Gelişmiş ülkelerin sera gazı salınımını azaltmak amacıyla 1997 yılında KYOTO protokolü yapılmış, 2005 yılında yürürlüğe konmuş ve Türkiye 2009 yılında bu protokole taraf olmuştur. 2015 yılında 197 üllkenin imzaladığı Paris İklim Antlaşması'na ülkemiz 2021 yılında taraf olmuştur. Son olarak hem iklim değişikliği ile mücadele hem de çevresel sürdürülebilirlik konularını kapsayan "Avrupa Yeşil Mutabakat (AYM)" planı Avrupa Birliği (AB) tarafından 2019 yılında imzalanmıştır. Yeşil Mutabakat'ın en önemli hedeflerinden biri de AB'nin net sıfır sera gazı emisyonu hedefine 2050 yılına kadar ulaşması için gerekli önlemleri almaktır. Türkiye de AYM'ye adaptasyon sağlamak için 2021 yılında yayımlanan Cumhurbaşkanlığı Genelgesi ile eylem planını oluşturmaya başlamıştır.

Kyoto Protokolü'nde Ek-A'da listelenen sera gazları arasında enerji gereksinimi kaynaklı CO_2 salımı miktar olarak diğer sera gazları arasında öne çıkmaktadır. Son zamanlarda artan nüfus ve teknolojik büyüme nedeniyle enerjiye olan talep katlanarak artmaktadır. Enerji ihtiyacı genellikle fosil yakıtların yakılmasıyla karşılanmakta, bu da atmosfere salınan karbondioksit (CO_2) miktarını artırmaktadır. CO_2 salımının azaltılması büyük önem arz etmektedir. Mevcut CO_2 salımı yutak alanları ile tutulabilmektedir. Bu yutak alanları arasında yer alan okyanusların işlevi sınırlı kalmaktadır. Kentselleşmenin yol açtığı orman alanlarının azalması ve hatta orman yangınları CO_2 emisyonundaki bu alanların yutak görevini sınırlamaktadır. Tüm bu yöntemler "net sıfır" yaklaşamını sağlayamayacağı için emisyon yoğun sektörlerde karbon ayak izinin azaltılması kaçınılmaz bir çözümdür. Bir ürünün karbon ayak izi, ürün eldesinden müşteriye ulaşmasındaki tedarik zincirine kadar olan bütün süreçlerde ürün nedeni ile oluşan sera gazı emisyon miktarıdır. Karbon ayak izinin azaltılması, endüstriyel emisyonların azaltılmasını sınırlı sağlayacağından hedef net sıfır karbon için CO_2'nin diğer üretimlerde hammadde olarak kullanımı alternatif bir yoldur.

Sera gazlarının iklim üzerindeki etkisini azaltmanın bir diğer etkin yolu olarak kabul edilen CO_2 emisyonlarının aşamalı olarak azaltılması günümüzün en büyük çevresel zorluklarından biridir. CO_2 emisyonlarını kontrol etmek ve atmosferdeki konsantrasyonunu dengelemek için son zamanlarda iki ana strateji üzerine odaklanılmıştır, bunlar: (i) CO_2 yakalama ve depolama (Carbon Capture and Storage: CCS) ve (ii) CO_2 geri dönüşümüdür. CO_2 yakalama ve depolama yöntemlerinden en yaygın olarak önerilen, yer altında basınçlı depolama yöntemi oldukça maliyetli bir sistemdir [1]. CO_2'nin kullanım alanı olan bir ürüne dönüştürülmesi, yani CO_2 geri dönüşümü ile emisyonun katma değer kazandırılarak azaltılması ekonomik açıdan en faydalı yöntem olduğu için CO_2 geri dönüşüm stratejisi önem kazanmıştır. CO_2'nin metan, metanol ve dimetileter gibi farklı enerji kaynaklarına dönüştürülmesiyle hem CO_2'nin atmosferdeki konsantrasyonu azalırken hem de enerji talebi kısmen karşılanabilmektedir. Farklı dönüşüm alternatifleri arasında CO_2'nin hidrojen ile metanasyonu (Sabatier reaksiyonu) termodinamik olarak en uygun reaksiyonlardan biridir. Sabatier reaksiyonu, 250-500 °C düşük/orta reaksiyon sıcaklığı aralığında gerçekleşebilen ekzotermik bir denge reaksiyondur [2,3]. Bu reaksiyon, düşük sıcaklıklarda termodinamik olarak uygun olsa da, kinetik bariyer endüstriyel uygulamalarını sınırlamaktadır. Bu nedenle, düşük sıcaklıkta CO_2'nin metanasyonu ancak verimli katalizör kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Sabatier reaksiyonunun yanında 350-750 °C orta/yüksek reaksiyon sıcaklığı aralığında gerçekleşebilen endotermik bir reaksiyon olan ters su gazı reaksiyonu (Reverse Water Gas Shift Reaction: rWGS) da enerji üretimi açısından dikkat çekmektedir [4,5]. rWGS reaksiyonu ile oluşan CO, temiz sıvı yakıtlar ve daha fazla katma değerli kimyasallar elde etmek için reaktif bir C1 yapı taşı olarak kullanılabilen önemli bir ara moleküldür.

Kimyasalların sentezlenmesi, dönüşümün ve istenilen ürün seçiciliğinin artırılması, hammadde ve enerji kullanımının azaltılması, atık oluşumunun düşürülmesi için katalizörlerin kullanılması önemli bir yere sahiptir. Ticari olarak kullanılan katalizörler homojen ve heterojen katalizör olmak üzere ikiye ayrılır. Homojen katalizörler, yüksek seçiciliklerine rağmen sıcaklık sınırlaması oluşturmakta ve reaksiyon karışımından ayrılması ekstra bir maliyet getirerek ekonomik açıdan olumsuzluk yaratmaktadır. Ayrıca birim kütlede gerekli hacim değerlerinin sağlanabilmesi için yüksek miktarda kullanımı gerekmekte ve genellikle asidik/bazik karakterlerde oldukları için ekipmanda korozyon problemi oluşturmaktadır. Heterojen katalizörlerin yüksek kararlılığı, ayırma kolaylığı ve yeniden kullanımları nedeniyle homojen katalizörlere göre üstünlükleri mevcuttur [6].

Heterojen katalizör çeşitlerinden olan destekli katalizörlerin kullanımı, aktif bileşenlerin yüklenebilmesi için birim hacimde yüksek yüzey alanı içermesi ve kütle transferi kolaylığından dolayı desteksiz katalizörlere göre öne çıkmaktadır. Destek malzemesi olarak gözenekli malzemeler kullanılmakta ve nano boyuttaki malzemelerin gözenekleri IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) tanımına göre mikro (< 2 nm), mezo (2-50 nm) ve makro (> 50 nm) olarak sınıflandırılmaktadır [7]. Küçük moleküllü organikler ile ilgili reaksiyonlar mikrogözeneklerde gerçekleşmesine rağmen olası kütle transfer sınırlandırmalarını azaltmak ve daha iyi bir reaksiyon kontrolü sağlamak için hem mikrogözenek hem de mezogözeneklere sahip malzemeler katalizör destek malzemesi olarak tercih edilmektedir.

Karbonlar yüksek yüzey alanına, yüksek termal ve mekanik dayanıklılığa sahip olmasından dolayı katalizör destek malzemesi olarak kullanılmakta ve düzenli mezogözenekli karbonlar (Ordered Mesoporous Carbons: OMCs), silika şablonlar kullanılarak sentezlenmektedir [8–10]. Düzenli yapılarından dolayı SBA-n (Santa Barbara Amorphous) ve M41S ailelerinin birçok üyesi bu karbonların sentezinde şablon yapı olarak tercih edilmekte ve elde edilen CMK-n (Carbon Mesostructured by KAIST) ailesi (örneğin CMK-1, CMK-3 ve CMK-6, sırasıyla MCM-48, SBA-15 ve SBA-16 silika şablonlarını kullanarak sentezlenir.) OMC'lerin en önemli temsilcilerindendir. SBA-15, düzenli altıgen mezogözenek yapısına, geniş gözenek boyutuna, kalın silika gözenek duvarına ve yüksek yüzey alanına sahiptir [11,12]. Mezogözeneklere bağlı mikrogözenekleri de yapısında bulundurmasından dolayı CMK-n sentezi için avantajlı silika şablon yapılardır. SBA-15'in altıgen kanallı yapısı karbon duvar oluşumu sırasında korunmaktadır. SBA-15'in gözenek boyutları mekanik dayanımı yüksek karbon iskeleti oluşumunun avantajını sağlarken, kalın gözenek duvarları da CMK-n yapısının gözenek boyutunu kontrol etmektedir. Karbon duvarının oluşumu için sakkaroz, furfuril alkol, anilin, propilen ve fenolik reçine gibi birçok farklı karbon kaynakları CMK-n sentezlerinde kullanılmıştır [13,14]. Sentezlenen bu karbon yapılar düzenli gözenek yapısı, dar gözenek boyut dağılımı, yüksek gözenek hacmi ve yüksek yüzey alanı nedeniyle karbon katalizörler arasında öne çıkmaktadır.

CMK-n destek malzemesinin katalitik aktivitesini artırmak için aktif bileşen yüklemesi yapılmaktadır. Literatürde CMK-n destek malzemesine sentez sonrası modifikasyon işlemleri arasında öne çıkan "emdirme (impregnation) yöntemi" kullanılarak aktif bileşen yüklendiği raporlanmıştır [15,16]. Bu yöntemde, dayanım için ikinci bir kalsinasyon

işleminin getirdiği ekstra maliyet ve aktif bileşenlerin gözenekleri tıkaması en büyük dezavantajlardır. Ancak sentez sonrası modifikasyonlardan olan mikrodalga yönteminde hem ikinci kalsinasyon işlemine gerek duyulmazken hem de mikrodalga ışıması sayesinde aktif bileşen gözenekleri tıkamadan homojen bir şekilde dağılım göstermektedir. Sentez sırasında katalizör hazırlama yöntemlerinden olan "tek adımlı sentez (one-pot)" yöntemi de son zamanlarda öne çıkmaktadır. Bu yöntem, tek aşamadan oluşmasından dolayı ekonomik olmasının yanı sıra aktif bileşenlerin de homojen olarak dağılmasını sağlamaktadır.

Katalizörlerin yapısal özellikleri (yüzey alanı, gözenek boyutu ve dağılımı, yüzey kimyası vb.) kullanıldıkları reaksiyonun dönüşümünü ve seçiciliğini etkilemektedir. Bu yapısal özellikler de sentez şartlarına göre değişiklik göstermektedir. Çalışma kapsamında, ilk aşamada farklı sentez parametreleri (silika kaynağı, misel-silika etkileşim süresi, şablon uzaklaştırma yöntemi) ile SBA-15 şablon yapıları sentezlenmiş ve yapısal özellikleri incelenmiştir. SBA-15 şablonu için optimum (ekonomik sentez, düzgün yapıya ve kolay uzaklaştırılabilir özelliklere sahip) sentez şartları belirlenmiştir. Karakterizasyon sonuçlarına göre belirlenen SBA-15 şablonuna farklı sentez yöntemleri kullanılarak furfuril alkol yüklenmesi ile gözenekler içerisinde karbon yapı oluşturulmuştur. CMK-3 sentez şartları belirlendikten sonra katalizör destek yapısına emdirme, tek adımlı sentez ve mikrodalga yöntemleriyle aktif bileşen yüklemesi yapılmıştır.

Şablon yapıların, destek malzemelerin ve katalizörlerin yapısal özelliklerini belirlemek için farklı karakterizasyon tekniklerinden yararlanılmıştır. Sentezlenen malzemelerin termal davranışları termogravimetrik analiz (TGA) ile, sıralı gözenek yapı tayini X-ışını kırınımı (XRD) analizi ile, yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizi ile, yapının morfolojisi, aktif bileşen miktarı ve dağılımı taramalı elektron mikroskopisi/enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM/EDS) ile, aktif bileşen miktarı indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ile, yüzey fonksiyonel grupları ise Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) tekniği kullanılarak belirlenmiştir. X-ışını fotoelektron spektropisi (XPS) ile yüzey kimyasının ve yüzeydeki aktif bileşenin yarı kantitatif analizi yapılmıştır. Karbon yapının grafitlik derecesinin belirlenmesi için ise Raman spektroskopisi kullanılmıştır. Hedef özelliklere sahip katalizörlerin CO_2 hidrojenasyon reaksiyonu için katalitik aktiviteleri differansiyel reaktör sisteminde, atmosferik basınçta, 250-550 °C sıcaklık aralığında ve 4:1 (H_2:CO_2) molar besleme akış hızı oranında test edilmiştir. Hem metanasyon hem de rWGS reaksiyonu aynı

hammaddeler ile gerçekleşmektedir. rWGS reaksiyonu yüksek sıcaklıklarda etkin olmasına rağmen kullanılan katalizörlerle metanasyon reaksiyonu ile birlikte gerçekleşebilmektedir. Bu nedenle metanasyon reaksiyonunun yanıda rWGS reaksiyonunun da olabilirliği incelenmiştir. Dönüşüm ve metan için seçicilik değeri yüksek çıkan katalizörün hem tekrarlanabilirlik çalışmaları hem de reaksiyon sonrası karakterizasyonları yapılmıştır.

2. TEORİK BİLGİ

Bu tez çalışmasında, CO_2'nin hidrojenasyon reaksiyonu için Co-Ni/CMK-3 katalizörlerinin optimum sentez şartlarının belirlenmesi ve reaksiyon şartlarının dönüşüm ve seçicilik üzerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu bölümde SBA-15 şablonu, CMK-3 destek yapısı, katalizör sentezi ve özellikleri ile ilgili kavramlar ve CO_2 hidrojenasyon reaksiyon mekanizması hakkında bilgiler verilmektedir.

2.1. Heterojen Katalizör Sistemleri

Heterojen katalizör sistemleri, reaktiflerin genellikle katı bir katalizörün yüzeyine adsorbe olduğu, katalizör yüzeyi ile kimyasal etkileşimle aktive edildiği ve katalizör yüzeyinden desorbe olan ürünlere hızlı ve seçici şekilde dönüştürüldüğü bir süreçtir. Heterojen katalizör sentezinin temeli reaksiyon için gerekli aktif bileşeni sağlayan kimyasal bileşiktir, ancak fiziksel özelliğe ait diğer faktörlerin katalizör performansı üzerinde etkisi de önemli yer tutmaktadır. Katalizörlerin çoğu, aktif bileşen, destek malzemesi ve yardımcı madde (promoter) bileşiminden oluşmaktadır. Destek malzemesi, reaksiyon sırasında kararlı, iyi dağılmış katalitik fazları hazırlama ve muhafaza etmek için önemlidir. Aktif bileşen, kimyasal tepkimeleri gerçekleştiren, katalizörün aktivitesini artırmak için desteğe yerleştirilen maddelerdir. Yardımcı madde ise, katalizörde istenen aktivite, seçicilik ve kararlılığı iyileştirmek için gerektiğinde eklenmektedir. Heterojen katalizörler desteksiz ve destekli katalizörler olmak üzere ikiye ayrılır [17,18].

Desteksiz katalizörler esas olarak aktif fazlardan oluşmaktadır. Alümina, silika ve magnezyum gibi ikili oksitler; krom, zirkonyum veya titanyum gibi geçiş metal oksitlerinin yalın halleri desteksiz katalizörlere örnek olarak verilebilir. Genellikle çoğu desteksiz katalizörler Pt, Pd, Au gibi değerli metaller dışında, düşük maliyetli metallerden sentezlenmektedir. Metal oksitler, katalitik olarak aktif malzemelerin önemli bir sınıfını oluşturmakta ve yığın özellikleri büyük ölçüde metal ve oksijen arasındaki bağlanma karakterine bağlıdır [19]. Desteksiz katalizör kullanımının en büyük avantajı, aktif bileşenlerin yüksek yoğunluğu sayesinde az miktarda kullanılarak reaktör boyutunun önemli ölçüde düşürülmesini sağlamasıdır. Ancak oksit formların arasında bulunan gözeneklerin

küçük boyutlu olması kütle transferinde zorluk yarattığı için aktif bileşenin tamamının reaksiyonda kullanılamaması büyük bir dezavantaj yaratmaktadır.

Destekli katalizörler, aktif bileşenin destek malzemesi üzerine tutturulması ile sentezlenmektedir. Destekli katalizörlerin kullanımı, aktif merkezlerin yüklenebilmesi için birim hacimde yüksek yüzey alanı içermesi sayesinde birim kütlede yüksek oranda ulaşılabilir aktif bileşene sahip olması nedeniyle öne çıkmaktadır. Ayrıca ayarlanabilir gözenek boyutları sayesinde de kütle transferi kolaylığı sağlamaktadır. Kullanılan destek malzemesi katalizörün yapısal özelliklerinin büyük çoğunluğunu belirlerken, aynı zamanda yapıya fiziksel form, mekanik ve ısıl dayanım da sağlamaktadır. Destek malzemesinin yüksek yüzey alanına sahip olması ve aktif bileşen kullanım miktarının düşük olması daha ekonomik şartlarda aktivitesi yüksek katalizörin sentezlenmesine olanak sağlamaktadır. Bu nedenle bu tip katalizörler endüstriyel alanda daha çok tercih edilmektedir. Sentezlenen katalizörlerin özellikleri aktif bileşene, destek malzemesinin kimyasal yapısına ve morfolojisine, sentez yöntemine, kalsinasyon ve indirgeme ön işlemleri gibi birçok parametreye bağlıdır. Destek malzemesinin yüzey kimyasına bağlı olan aktif bileşen-destek malzemesi etkileşimleri, aktif bileşenin destek üzerindeki dağılımını etkilemektedir [19]. Bu yüzden destek malzeme seçimi önem kazanmaktadır.

Destek yapı olarak kullanılacak malzemenin gözenek boyutu gerçekleşecek reaksiyon için önemli bir parametredir. Mikrogözenekli yapılar küçük moleküllü reaksiyonlar için kullanılabilirken, mezogözenekli yapılar ise daha büyük moleküllere sahip reaksiyonların gerçekleşmesine olanak sağlamaktadır. Ayrıca mezogözenekli yapılar, mikrogözenekli yapılarda gerçekleşen küçük moleküllü reaksiyonlarda bile meydana gelebilen kütle transfer sınırlandırmasını da ortadan kaldırmaktadır. Yapıda mezogözeneklerle birlikte mikrogözeneklerin de olması hem yüzey alanını artırmakta hem de çok sayıda aktif bileşenin katalizöre yerleşmesine olanak sağlamaktadır. Mezogözeneklerin düzenli yapıda olması ise reaksiyon sırasında oluşabilecek büyük boyutlu yan ürünlerin oluşumunu ve karbon bileşenli reaksiyonlarda koklaşmayı önemli ölçüde azaltmakta ve reaksiyon kontrolünü artırmaktadır.

Destek yapılar yüksek yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip inorganik yapı veya oksit formları (silika, alümina, seryum vb.) ya da karbon yapılar olabilir. Destek yapıların ana işlevleri iyi dağılmış aktif fazların hazırlanmasını sağlamak ve katalizörün reaksiyon koşulları altında uzun süreli termal ve mekanik dayanımlarını artırmaktır. Alümina ve silika

yapılar ucuz ve inert yapıda olması nedeniyle destek malzemesi olarak oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu doğal inorganik destek yapıların düşük yüzey alanlarına sahip olması uygulamalara sınırlamalar getirmektedir. Ayrıca bu yapılar genellikle yüksek sıcaklıklarda (>500 ˚C) kararlı değildir. Bu sıcaklıklarda meydana gelen faz değişimleri kimyasal yapıdaki değişimle paralel olarak gözenek yapılarını bozar. Tüm bu olumsuzlukları ortadan kaldırmak için inorganik öncüller kullanılarak destek yapılar sentezlenebilmektedir. Bu sentezlere örnek olarak düzenli karbon malzemeler verilebilir. Bu yapılar yüksek yüzey alanlarına, ayarlanabilir gözenek boyutlarına sahiptir ve yüksek sıcaklıklarda (900-1000 ^{o}C) bile termal kararlılığı yüksektir. Ancak bu yapıların en büyük dezavantajı ise inert ortama sahip (karbon ile reaksiyona girmeyen) reaksiyonlarda kullanılma zorunluluğudur [18,20,21]. Destek yapıların tek başlarına reaksiyonlarda kullanımlarında katalitik aktiviteleri ve ürün seçicilikleri düşük olduğu için bu yapılara aktif bileşen yüklemesi yapılması gerekmektedir.

2.1.1. Destekli katalizör sentez yöntemleri

Destekli katalizörler, sentez sonrası modifikasyon ve doğrudan olmak üzere iki farklı şekilde sentezlenebilmektedir. Sentez sonrası modifikasyon yöntemi, destek malzemenin sentezlenmesinden sonra aktif bileşenin yapıya yüklenmesi ile gerçekleştirilmektedir. Emdirme yöntemi aktif bileşenin destek malzemesine yüklenmesi için en basit ve en yaygın kullanılan sentez sonrası modifikasyon yöntemidir. Bu yöntem ile sentezlenen katalizörler önceden belirlenen destek yapıya, aktif bileşenin sulu bir çözeltisi kullanılarak emdirilmesi ile elde edilmektedir. Seyreltik aktif bileşen çözeltisine destek yapı eklenerek çözeltiden aktif bileşenin katı içerisine transfer edilmesi çözeltiden emdirme yöntemi olarak bilinirken, derişik çözeltinin destek yapı üzerine damlatılarak aktif bileşenin katı içerisine nüfus etmesi ise ıslak emdirme yöntemi olarak geçmektedir. Bu yöntemlerde aktif bileşenler gözenek duvarına yerleştiği için reaksiyon esnasında tüm aktif bileşenler etkin olarak kullanılabilmektedir. Çözeltiden emdirme yönteminde aktif bileşen çözeltisinin israfı ekonomik ve çevresel olarak dezavantaj oluştururken, ıslak emdirme yönteminde ise filtrasyon aşamasının olmamasından dolayı katalizörde aktif bileşen tuzlarından gelebilecek klorür gibi istenmeyen maddelerin tutunma olasılığı yüksektir. Ayrıca bu yöntemlerde gözenek tıkanması ve düzensiz aktif bileşen dağılımı oluşabilmekte ve kararlı yapı elde etmek için termal işlemin yarattığı iki aşamada sentez ekonomik olarak dezavantaj oluşturmaktadır [17,22]. Bir diğer sentez sonrası modifikasyon yöntemi olan mikrodalga

radyasyonu, emdirme yöntemine kıyasla enerji ve zaman tasarrufu sağladığı için dikkat çekmektedir [23]. Bu yöntemde mikrodalga ışıması sayesinde aktif metaller yapıda homojen olarak dağılır ve ikinci bir termal işleme gerek kalmaz. Bu yöntemin bir diğer avantajı ise hazırlanan çözeltide indirgeme ajanı da kullanıldığı için ayrıca bir işlem olan aktif metallerin indirgenme işlemine ihtiyaç duyulmamasıdır.

Tek aşamalı (doğrudan) heterojen katalizör sentezi olan "tek adımlı sentez (one-pot)" yönteminde, destek malzemesinin sentez basamağında sentez çözeltisinin içerisine aktif bileşenin de eklenmesiyle katalizör sentezi gerçekleştirilmektedir. Sol-jel yöntemi tek aşamalı katalizör sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem organometalik, organik veya inorganik öncüllerin sıvı çözeltilerinden elde edilen bir süspansiyondan (sol) başlayarak heterojen katalizör sentezlemeyi sağlamaktadır. Parçacıkların sıcaklık, otojen basınç ve yaşlandırma süresi ile yoğunlaştırılması sonucunda hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonları gerçekleşerek oldukça viskoz bir malzeme (jel) üretilmektedir. Bu işlemler tipik olarak 100-300 °C'de bir otoklavda gerçekleştirilir ve kristal veya partikül büyümesi, kristal ya da amorf yapıdaki değişiklikler gibi işlem basamaklarıyla tamamlanır. Yıkama ve kurutma işlemleri sonucunda katı faz elde edilir. Son ürünün fiziksel özellikleri sıcaklığa, ısıtma hızına ve yaşlandırma süresine bağlıdır. Bu yöntem ile katalizör hazırlamanın en önemli avantajları tek aşamada sentezlendiği için ekonomik olması, homojen bir yapı elde edilmesi ve düzenli gözenek boyut dağılımının sağlanmasıdır. Ancak bu yöntemin, aktif bileşenin tamamının yapıya girememesi (yüksek miktarda aktif bileşen kullanımı) ve yerleşen aktif bileşenlerin gözenek içerisine yerleşmesi yerine ulaşılamayan şekilde yığın içerisine yerleşmesi gibi dezavantajları mevcuttur [20,24–26].

2.2. Düzenli Mezogözenekli Malzemeler

Düzenli mezogözenekli malzemeler (Ordered Mesoporous Materials: OMMs) şablon yapıların gözeneklerinde duvar yapısını oluşturduktan sonra şablonun uygun yöntemler ile yapıdan uzaklaştırılması prensibine dayanmaktadır. Bu malzemelerin sentez aşamaları birbirine benzemesine rağmen son ürünlerin farklı özellik göstermesinin en önemli nedeni kullanılan şablon yapılardır. Şablonun inorganik/organik öncül seçimi, sentez ortamı (asidik/bazik), sıcaklığı ve şablon konsantrasyonu gibi özellikler bu farklılıkları yaratmaktadır [9,27,28]. OMM'lerin sentezinde yumuşak şablon (soft template) veya sert şablon (hard template) teknikleri kullanılmaktadır. Yumuşak şablon tekniğinde, genellikle

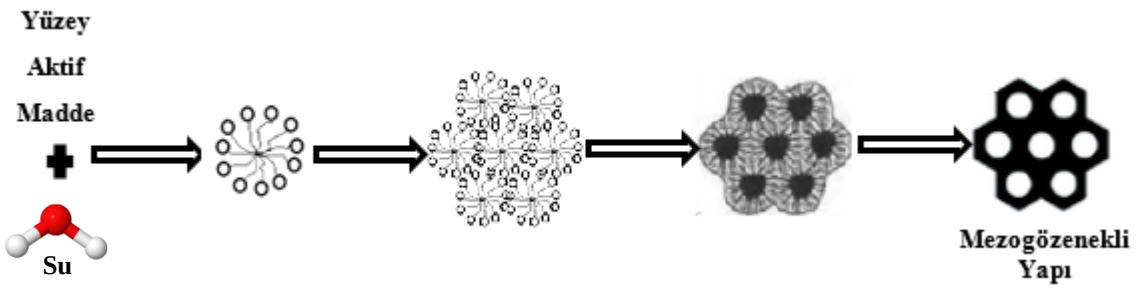
organik moleküller şablon olarak kullanılarak, şekillendirilen şablonun dış tarafına inorganik yapılar kaplanır ve genellikle ısıl işlem (hava ortamında yakma) ile organik şablon yapıdan uzaklaştırılıp kararlı inorganik mezogözenekli malzemeler elde edilir. Sert şablon yöntemi ise, önceden sentezlenen inorganik bir şablon kullanılarak şablon yapının negatif kopyalanması (negative replica) esasına dayanmaktadır. Bu yöntemde düzgün duvar oluşumları elde edilmesi için kullanılacak şablonun da düzenli gözenek yapısında olması gerekmektedir. İnorganik gözenekli bir şablonun kanalları içinde mezogözenekli yapı oluşturulmakta ve liçing yöntemi ile inorganik yapı uzaklaştırılıp gözenekler elde edilerek son ürün sentezlenmektedir. Şablon yapının uzaklaştırılması yumuşak şablon yönteminde daha kolay olmasına rağmen, sert şablon yöntemi ile sentezlenen ürün özelliklerinin (gözenek yapısı, boyutu vb.) kontrolü daha kolay ve başarılıdır [29–31].

OMM'lerin sentezinden ilk olarak 1969 yılında bir patentte bahsedilmiştir [32]. 1992 yılında "Mobil Oil Corporation" grubunun MCM-41 malzemesini sentezlemesiyle bu araştırma alanı açılmış ve farklı çalışma grupları inorganik yapılar için SBA-n, FSM-n, FDU-n, KIT-n vb. malzemeleri ve organik yapılar için ise CMK-n gibi malzemeleri sentezlemişlerdir [12,33,34]. Bu tür malzemelerin büyük çoğunluğu amorf gözenek-duvar yapılarında olmasına rağmen düzenli gözenek yapılarına sahiptir. Bu nedenle, bu yapılarda temel olarak atom ölçeğindeki geleneksel kristal yapılar yerine gözenek boşluk yapısına atıfta bulunulmuştur. OMM'ler inorganik ve organik olarak iki grupta toplanabilir. Inorganik OMM'lere SBA-n, M41S aileleri örnek verilebilirken; organik OMM'lere ise CMK-n (Carbon Mesostructure by KAIST) serisi örnek verilebilir.

2.2.1. İnorganik düzenli mezogözenekli yapılar

İnorganik OMM'ler yumuşak şablon yöntemi kullanılarak sentezlenmekte ve bu yapıların başında M41S ve SBA-n aileleri gelmektedir. M41S ailesinin üyeleri MCM-41, MCM-48 ve MCM-50'dir. MCM-41 tek boyutlu düzenli altıgen gözenek yapısına sahip ve kararlı yapıda olmasından dolayı, MCM-48'e (3 boyutlu kübik yapı) ve MCM-50'ye (kararsız yapraksı yapı) göre daha çok tercih edilmektedir. SBA-n ailesinin başlıca üyeri ise SBA-1, SBA-2, SBA-3, SBA-11, SBA-12, SBA-14, SBA-15 ve SBA-16'dır. Bu yapılardaki temel farklılık gözenek şekil (altıgen ve kübik yapı) ve boyutları olup aralarından SBA-15 öne çıkmaktadır. SBA-15 de MCM-41 gibi düzenli altıgen yapıya sahiptir ve MCM-41'e göre daha büyük gözenek boyutu ve kalın gözenek duvarlarına sahiptir.

M41S ve SBA-n ailesine ait yapıların sentez işlemleri basit olup sentez parametreleri kolayca kontrol edilebilmektedir. Her iki yapının sentezi için de dört ana bileşen vardır. Bu bileşenler; (i) yüzey aktif madde, (ii) çözücü, (iii) silika kaynağı ve (iv) silika hidrolizini gerçekleştirmek için asit/baz kaynağıdır. Sentez sırasında yüzey aktif madde çözücü içinde çözülerek yüzey aktif maddenin uçlarının sulu ortamda hidrofobik ve hidrofilik davranışına bağlı olarak miseller oluşmaktadır. Bu misel yapılar son ürün sentezinde şablon yapıyı oluşturmakta, dolayısıyla gözenek boyutunu belirlemektedir. Asit/baz kaynağı ve silika kaynağı eklendikten sonra ısıl işlem yardımıyla hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları (otojen basınçta) meydana gelmektedir. Elde edilen katı malzeme çözeltiden ayrılıp yıkandıktan sonra şablon yapının genellikle kalsinasyon yöntemiyle uzaklaştırılması sonucunda mezogözenekli malzemeler elde edilmektedir [12,35]. Şablon yapının uzaklaştırılması için liç yöntemi de yaygın olmamakla birlikte kullanılmaktadır. Bu malzemelerin genel sentez mekanizması Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. İnorganik düzenli mezogözenekli yapıların sentez mekanizması

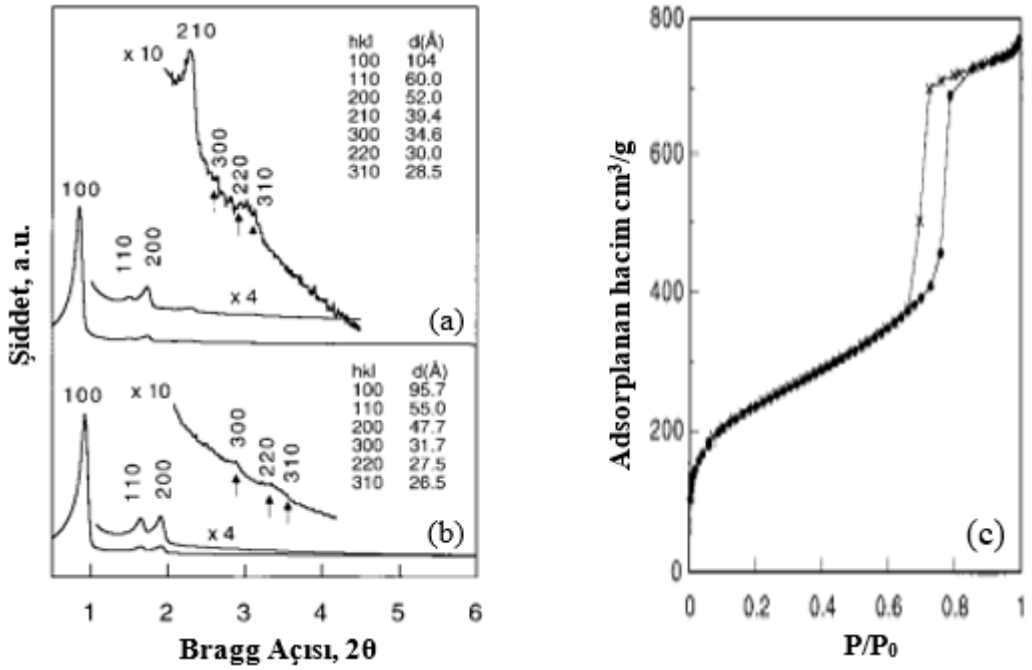
Yüzey aktif madde yapının gözenek boyutunu belirlerken, kullanılan silika kaynağı ile yüzey aktif maddenin etkileşimi ise yapının gözenek duvar kalınlığını belirlemektedir. SBA-n ve M41S sentezinde çözücü olarak su kullanımı ve silika kaynakları aynı olabilirken, temel farklılık kullanılan yüzey aktif madde ve ortam pH'ıdır. M41S ailesinde yüzey aktif madde olarak genellikle bir ucu pozitif yüklü olan C_{8-20} karbon yapılar kullanılırken, SBA-n ailesinde genellikle iyonik olmayan büyük karbon zincirli yapılar (P123, F127 vb.) kullanılmaktadır. M41S sentezinde ortam bazik iken, SBA-n sentezinde şablonu iyonik forma dönüştürmek için ortam asidik yapılmaktadır. MCM-41 yapısı 1,5-10 nm aralığında gözenek boyutuna, yaklaşık 700 m^2/g yüzey alanına ve 1,5 nm'ye yaklaşan duvar kalınlığına sahipken; SBA-15 yapısı ise 4-20 nm aralığındaki mezogözenek boyutuna, yaklaşık 3,0 nm duvar kalınlığı ile 800 m^2/g'a ulaşabilen yüksek yüzey alanına sahiptir [12,36]. OMC yapılarda, SBA-15'in sahip olduğu büyük gözenek boyutu ile kalın karbon duvarı ve yüksek

duvar kalınlığı ile de daha büyük mezogözenek boyutu oluşmaktadır. Ayrıca SBA-15'in yüksek yüzey alanı, karbon yapıdan silika uzaklaştırılmasında da olumlu sonuçlara yol açabilir. MCM yapılarının kanalları arasında bağlantılarının olmaması da OMC sentezinde yapı bozulmasına neden olmaktadır. Sert şablon yöntemi ile OMC sentezinde kalın duvar ve büyük gözenekler elde edilmesi için genellikle SBA-15 tercih edilmektedir.

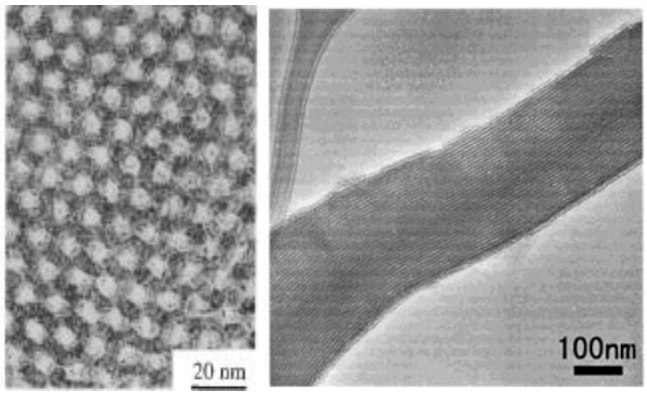
SBA-15

Düzenli altıgen mezogözenek yapısına ve kalın silika duvarlarına sahip olan SBA-15, yüzey aktif madde olarak organik yapılı ve amfifilik blok kopolimer olan poli(etilen oksit)-poli(propilen oksit)-poli(etilen oksit) (P123) kullanılarak sentezlenmektedir. Bu yapı iyonik olmadığından silika kaynağı ile etkileşime girebilmesi için ortamın asidik koşullar altında olması gerekmektedir. Silika kaynağı olarak genellikle metil/etil grupları bulunan TMOS (tetrametil ortosilikat) veya TEOS (tetraetil ortosilikat) kullanılmaktadır. Silika kaynağı ortamda bulunan H^+ iyonlarının etkisiyle pozitif yüklü davranış gösteren P123'ün hidrofilik ucuyla (polietilen oksit) elektrostatik etkileşime girmekte, yapıdan etil/metil gruplarının uzaklaşması sonrası hidroliz reaksiyonu gerçekleşmekte ve takip eden kondenzasyon reaksiyonları ile misellerin etrafına dizilerek silika duvarını oluşturmaktadır. Filtrasyon ve kurutma işlemlerinden sonra yapıdaki şablon genellikle kalsinasyon işlemi ile uzaklaştırılarak SBA-15 yapısı elde edilmektedir [12,37].

SBA-15 yapısı ilk olarak Zhao ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş ve farklı karakterizasyon teknikleri kullanılarak yapının özellikleri incelenmiştir [12]. SBA-15'in dar açı XRD deseninde 3 ana pik bulunmaktadır (Şekil 2.2 (b)). Bu pikler düşük açılarda olup düzenli yapıyı gösteren (100), (110) ve (200) düzlemlerindeki yansımalardır ve sırasıyla yaklaşık 0,95; 1,65 ve 1,95^o 2θ açılarında bulunmaktadır. TEM görüntülerinde yapının altıgen uzun kanallara sahip olduğu görülmüştür (Resim 2.1). Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminden (Şekil 2.2 (c)) Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı 850 m^2/g, ortalama gözenek boyutu 8,9 nm ve gözenek hacim değeri 1,17 cm^3/g olarak bulunmuştur.



Şekil 2.2. SBA-15 numunesine ait XRD grafiği (a) kalsine olmamış (b) kalsine olmuş numune ve (c) azot sorpsiyon izotermi [12]



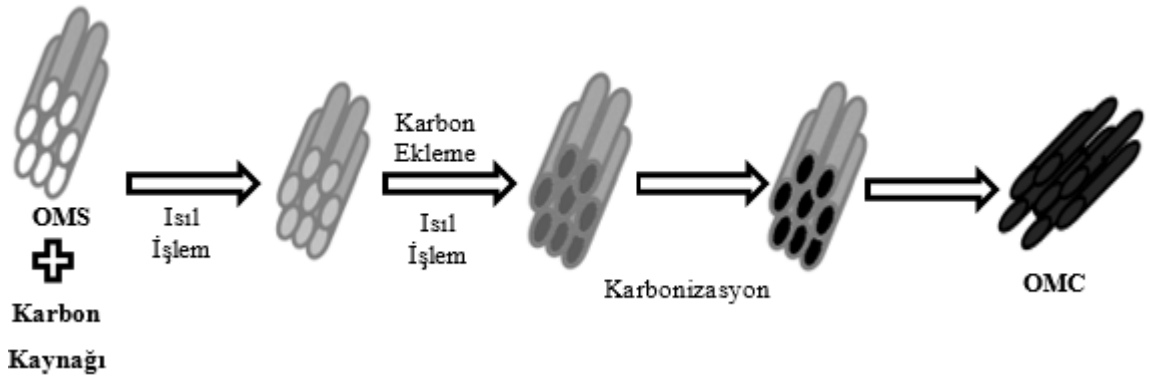
Resim 2.1. SBA-15 numunesine ait TEM görüntüleri [12]

2.2.2. Organik düzenli mezogözenekli yapılar

Organik OMM'ler genellikle sert şablon yöntemi kullanılarak sentezlenmekte ve bu malzemelerin başında düzenli mezogözenekli karbonlar (Ordered Mesoporous Carbons: OMCs) gelmektedir. Bu malzeme ailesi, yüksek yüzey alanına ve altıgen, kübik veya katmanlı (lamellar) yapılarda mezogözenekli uzun kanallardan oluşan yapısal bir düzene sahiptir. Gözenekli inorganik şablonların kullanımı, OMC'lerin sentezinin hazırlanmasına olanak sağlamaktadır. OMC'ler, genellikle inorganik şablonun gözenek yapısına ve çaplarına bağlı olarak farklı gözenek şekline ve duvar kalınlığına sahip olabilmektedir.

Seçilen inorganik şablonun şekil ve morfolojisi karbon iskeletin şeklini oluştururken, malzemenin bileşimi ve mikrogözenek yapısı kullanılan karbon kaynağına, miktarına ve karbonizasyon şartlarına bağlı olarak değişim göstermektedir. Karbon yapı, kullanılan inorganik şablon yapının şekil ve morfolojisine sahip olup çubuk tipi (rod type) ya da tüp tipi (tube type) yapılar şeklinde ayarlanabilir [38,39].

OMC sentezinin ilk aşamasında, düzenli mezogözenekli silika (Ordered Mesoporous Silica: OMS) şablonu seçilip karbon kaynağı (furfuril alkol, sakkaroz, akrilonitril vb.) OMS şablonun gözeneklerine farklı yöntemlerle yerleştirilir. Bu yöntemler arasından işlem kolaylığı açısından emdirme yöntemi daha çok tercih edilmektedir. Karbon kaynağı polimerize edilip karbona dönüştürülerek silika-karbon kompozit malzeme elde edilir. Son aşamada ise, karbon-silika kompozit yapıdan silika şablonunu uzaklaştırmak için asit (HF) veya baz (NaOH) çözeltisi ile liçing yöntemi uygulanarak son ürün olan OMC elde edilir (Şekil 2.3) [40].



Şekil 2.3. OMC yapısının sentez mekanizması

Mezogözenek aralığında düzgün bir gözenek yapısı, yüksek yüzey alanı, gözenek çaplarının ayarlanabilirliği ve yüksek gözenek hacmi sayesinde OMC'ler, karbon katalizör destekleri arasında dikkat çekmiştir [41,42]. Bu karbon yapılar, enerji ve çevre araştırmalarında kullanılan katalizörlerde destek yapı olarak tercih edilen malzemelerin başında gelmektedir [43]. OMC'lerin destek malzemesi olarak kullanımlarında en önemli kriter sentez için kullanılan silika şablon yapının seçimi ve bu yapıların duvar-gözenek ilişkilerinin son ürüne taşınmasıdır. Farklı destek malzemelerinin kullanılması ile elde edilen OMC'ler Çizelge 2.1'de verilmiştir [44–47].

Çizelge 2.1. CMK sentezinde kullanılan silika şablonlar ve son ürün özellikleri

Silika Şablon		Sentezlenen Mezogözenekli Karbon		
Gösterimi	Simetrisi (XRD)	Gösterimi	Tüp/Çubuk Tipi	Gözenek Boyutu (nm)
MCM-48	Ia3d	CMK-1	Çubuk	2-3
SBA-1	Pm3n	CMK-2	Çubuk	2-3
SBA-15	P6mm	CMK-3	Çubuk	3-7
MCM-48	Ia3d	CMK-4	Çubuk	-
SBA-15	P6mm	CMK-5	Tüp	3-6
SBA-16	Im3m	CMK-6	Çubuk	3-4
SBA-16	Im3m	CMK-7	Tüp	3-4
KIT-6*	Ia3d	CMK-8	Çubuk	3-5
KIT-6*	Ia3d	CMK-9	Tüp	3-6

*Düzenli mezogözenekli silika yapı

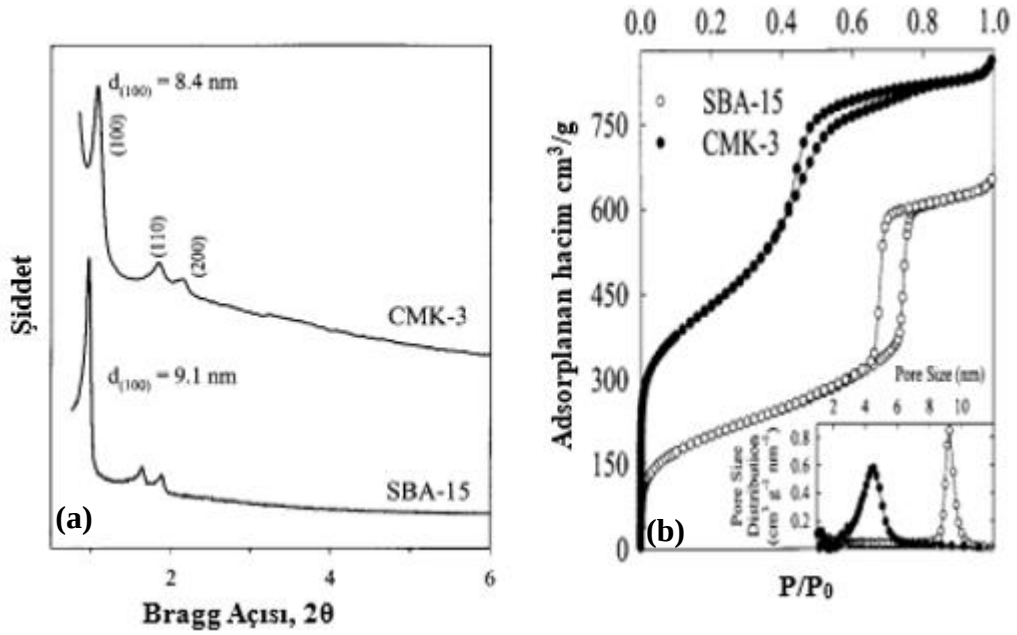
CMK-3

CMK-3 düzenli altıgen mezogözenek boyut dağılımına (2-6 nm), yüksek yüzey alanına (>1000 m^2/g) sahip olduğundan dolayı tercih edilmektedir [33]. Sentezinde sert şablon olarak seçilen SBA-15'in düzenli gözenek yapısı CMK-3'ün duvar geometrisini oluştururken, silika şablonun duvar özellikleri ise CMK-3'ün mezogözenek boyutunu kontrol etmektedir. Silika şablonun gözenek boyutu ve geometrisi de karbon kaynağının şablona dağılma homojenliğini etkilemektedir. SBA-15'in altıgen yapısı karbon oluşumu esnasında korunmakta ve CMK-3'ün yapısı da altıgen şeklinde düzenlenmiş amorf karbon çubuklardan oluşmaktadır [38]. Kullanılan karbon kaynağı hem karbon duvar oluşumunu hem de duvar içindeki mikrogözenekliliği etkilemektedir.

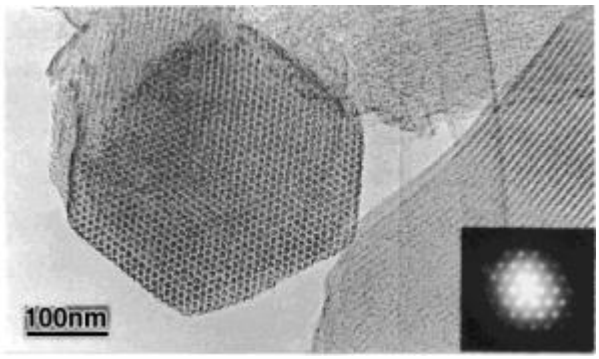
CMK-3 sentezi beş adımdan oluşmaktadır: (i) yapısal bir matrisin rolünü üstlenen sert şablonun (SBA-15) hazırlanması, (ii) karbon kaynağının silika şablonun gözeneklerine gözenek doldurma prensibi ile emdirilmesi (infiltration) ve biriktirilmesi, (iii) 100-350 ^oC'ye varan sıcaklıklarda ara ısıtmalar ile yüklenen karbonun polimerleşmesi (iv) yüksek sıcaklıklarda (>700 ^oC) inert ortamda karbonizasyon ile kararlı karbon iskeleti oluşturulması ve (v) asit (HF) veya baz (NaOH) çözeltileri kullanılarak silika şablonun yapıdan uzaklaştırılması ile son ürünün, CMK-3, elde edilmesi [14].

CMK-3 yapısı ilk olarak Ryoo ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş ve farklı karakterizasyon teknikleri kullanılarak karbon yapının özellikleri incelenmiştir [33]. CMK-

3'ün dar açı XRD deseninde (Şekil 2.4 (a)) düzenli yapıyı gösteren 3 ana pik, (100), (110) ve (200) düzlemlerinin yansımalarından sırasıyla yaklaşık 1,00; 1,90 ve 2,1° 2θ açılarında görülmektedir. Gözenek yapısı için TEM görüntülerine bakılmış ve yapının altıgen uzun kanallara sahip olduğu görülmüştür (Resim 2.2). Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminden (Şekil 2.4 (b)) Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı 1520 m^2/g, ortalama gözenek boyutu 4,5 nm ve gözenek hacim değeri 1,3 cm^3/g bulunmuştur.



Şekil 2.4. CMK-3 numunesine ait (a) XRD grafiği (b) azot sorpsiyon izotermi [33]



Resim 2.2. CMK-3'ün TEM görüntüsü [33]

2.3. CO_2 Hidrojenasyon Reaksiyonları

Son yıllarda artan nüfus ve ekonomik büyüme nedeniyle enerjiye olan talep katlanarak artmaktadır. Bu enerji ihtiyacının yaklaşık %85'i fosil yakıtların yakılmasıyla karşılanmakta, bu da atmosfere salınan karbondioksit miktarında ciddi bir artışa neden

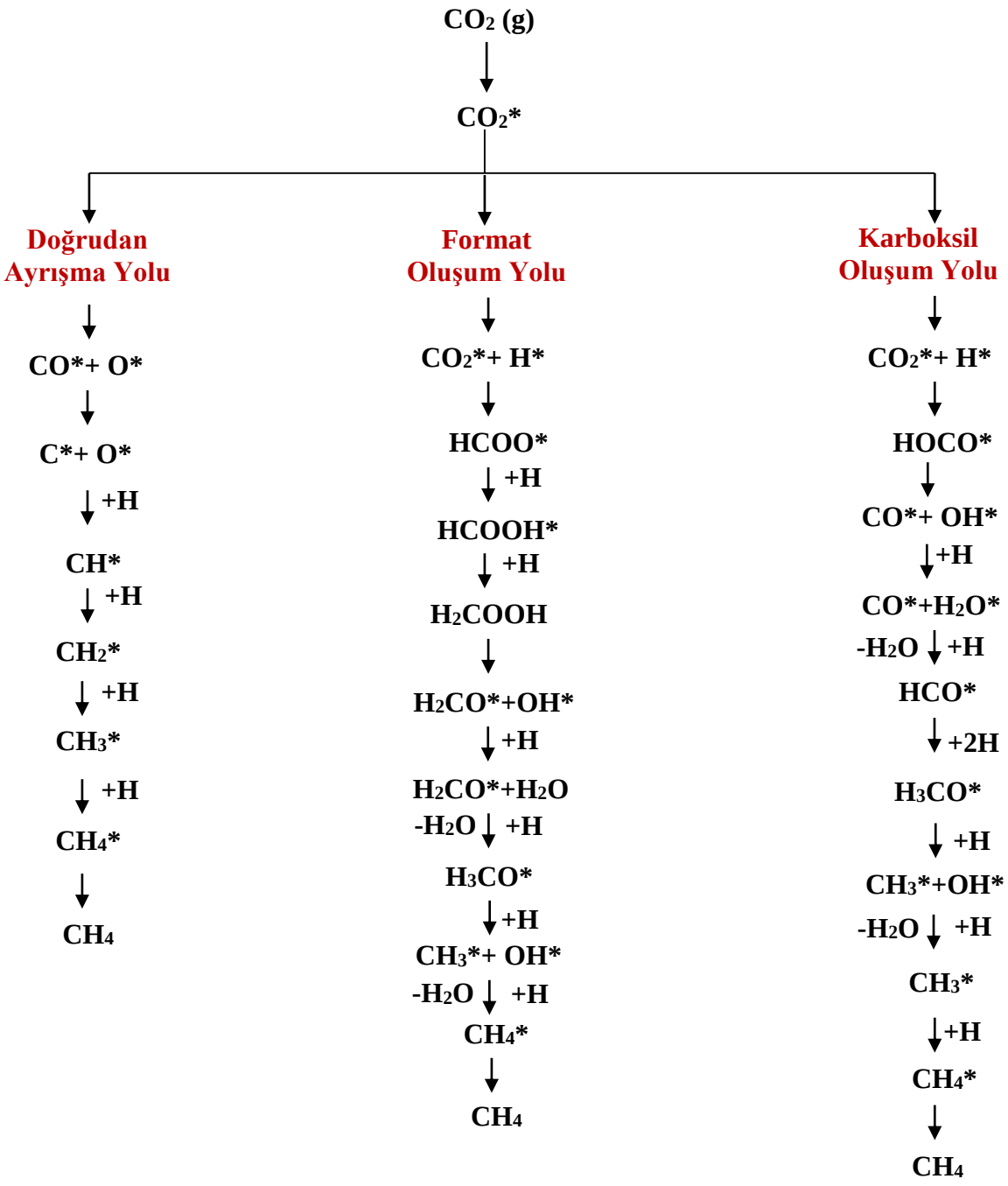
olmaktadır. Atmosferdeki CO_2 konsantrasyonunun artması ise şiddetli iklim değişikliğine ve sera etkisine neden olmaktadır. Bu etkileri azaltmak için fosil yakıtlardan enerji elde edilmesi yerine yenilenebilir enerji üretimi önem arz etmektedir [2,48].

Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen H_2 enerjisinin depolanması maliyetli ve tehlikeli bir prosestir. Hem yenilenebilir kaynaklardan elde edilen enerji kullanımı hem de CO_2 emisyonunu azaltmak için CO_2'ye H_2 eklenmesi ile gaz veya sıvı yakıtların elde edilmesi için çok sayıda yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler arasında CO_2 emisyonlarının geri dönüşümü ve enerji üretimi için yenilenebilir enerji kullanımı ile birlikte "Power-to-Methane (PtM)" sistemi ümit verici bir seçenektir. Bir PtM tesisi temel olarak 4 farklı aşamadan oluşur; (i) su elektrolizörü, (ii) saf CO_2 gazı (saf halde mevcut değilse bir CO_2 ayırma ünitesi), (iii) metanasyon reaksiyonu modülü ve (iv) su ayırma ünitesi. Elektrolizörde suyun ayrılmasıyla H_2 üretildikten sonra CO_2 metanasyon reaksiyonu ile CH_4 ve H_2O içeren bir gaz-buhar karışımı metanasyon modülünde elde edilir. Ürün daha sonra suyun uzaklaştırılması ile sentetik doğal gaz (Synthetic Natural Gas: SNG) olarak adlandırılan metan bakımından zengin bir gaza dönüştürülür. CO_2'nin H_2 ile etkileşiminde ters su gazı (rWGS) reaksiyonu ile $CO+H_2O$ ürünlerinin oluşumu söz konusudur. CO, endüstriyel alanlarda uygun maliyetli bir hammadde olarak kullanılır ve hidrokarbonların Fischer-Tropsch sentezi veya Monsanto/Cativa asetik asit sentezi gibi büyük endüstriyel işlemlerde önemli bir bileşendir [4].

CO_2 hidrojenasyon reaksiyonları Eşitlik 2.1-2.8'de verilmiştir [49,50]. Reaksiyon şartlarına ve katalizör etkinliğine göre Sabatier (Eş. 2.1) ve rWGS (Eş. 2.2) reaksiyonlarının baskın olması söz konusudur.

$CO_2(g) + 4H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + 2H_2O(g)$	ΔH_{298K}= -165 kJ/mol	(2.1)
$CO_2(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$	ΔH_{298K}= 41 kJ/mol	(2.2)
$CO_2(g) + CH_4(g) \rightleftharpoons 2CO(g) + 2H_2(g)$	ΔH_{298K}= 247 kJ/mol	(2.3)
$CO(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O(g)$	ΔH_{298K}= -206 kJ/mol	(2.4)
$CH_4(g) \rightleftharpoons C + 2H_2(g)$	ΔH_{298K}= 75 kJ/mol	(2.5)
$CO_2(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons C + 2H_2O(g)$	ΔH_{298K}= -90 kJ/mol	(2.6)
$CO(g) + H_2(g) \rightleftharpoons C + H_2O(g)$	ΔH_{298K}= -131 kJ/mol	(2.7)
$2CO(g) \rightleftharpoons C + CO_2(g)$	ΔH_{298K}= -172 kJ/mol	(2.8)

Eş. 2.1 metanasyon reaksiyonundan sorumlu olup metanasyonun yan reaksiyonu olan Eş. 2.2'de verilen kinetik ilişki ise rWGS reaksiyonunu temsil etmektedir. Metanasyon reaksiyon mekanizmaları üç farklı yol ile gerçekleşebilir: (i) CO_2 doğrudan ayrışma yolu, (ii) format oluşum yolu ve (iii) karboksil oluşum yolu (rWGS + CO hidro yolu). Literatür bilgilerinden faydalanılarak oluşturulan reaksiyon mekanizmaları Şekil 2.5'te verilmiştir [2].



Şekil 2.5. CO_2 metanasyon reaksiyon mekanizmaları

CO_2 doğrudan ayrışma yolunda öncelikle CO_2^*, CO^* ve O^*'ya ayrışır; CO^* daha sonra hidrojenasyonda CH_4'e dönüşen C^*'yi oluşturmak için tekrar ayrışma reaksiyonuna girer ve hidrojen beslenmesi ile CH_4 oluşur. Format oluşum yolunda, H_2COH veya H_3CO'da CO bağı bölünmesi yoluyla metan oluşur [51]. Bu yolda, H_2-$COOH^*$, H^* ile reaksiyona girerek H_2CO^* ve H_2O^*'ya ayrılır. Oluşan H_2O^*'ün desorpsiyonundan sonra H_2CO^* tekar H^* ile reaksiyona girerek H_3CO^* veya H_2COH^*'ni oluşturur. Daha sonra, H_3CO^* H^* ile reaksiyona girip CH_3^* ve OH^* oluşur ve en son basamakta ise CH_3^* hidrojenasyon ile CH_4'ü oluşturur.

Karboksil oluşum yolunda ise katalizör yüzeyine adsorbe olan CO_2'nin HOCO*'a hidrojenasyonu sonrası CO'nun ayrılması ile başlatılan ve CO'nun hidrojenasyonu ile (sırasıyla $HCOH^*$, H_2COH^*, H_3CO^* oluşur) CH_4 oluşur [2].

Metanasyon reaksiyonunun ilerleyeceği yol ve seçiciliği katalizörün yapısına ve kullanılan aktif metale göre değişim göstermektedir. Çeşitli soy metaller (Ru, Rh vb.) ve geçiş metalleri (Ni, Co vb.) CO_2'nin metanasyon reaksiyonu için kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır [2,49]. Literatüre göre, CO_2 metanasyon reaksiyonu için metallerin aktivitesi Ru > Rh > Ni > Fe > Co > Pt > Ir > Mo > Pd olarak sıralanırken, metallerin seçiciliği ise Pd > Pt > Ir > Ni > Rh > Co > Fe > Ru > Mo şeklinde sıralanmıştır [52]. Soy metaller pahalı olmalarından dolayı endüstriyel alanda çok fazla tercih edilmemektedir. Nikel bazlı katalizörler yüksek aktivite, seçicilik ve kararlılık göstermeleri nedeniyle metanasyon reaksiyonu için en çok kullanılan aktif metaldir. Tüm bu avantajlarına rağmen sinterleşmeye uğramaları ve kok oluşumu nedeniyle çabuk deaktive olmaları nikelin dezavantajlarıdır. Metanasyon için tercih edilen bir diğer aktif bileşen ise kobalt metalidir. Nikel gibi yüksek aktivite göstermekle birlikte sinterleşmeye çok daha fazla dayanıklıdır. Ancak nikel metaline kıyasla daha pahalı bir aktif bileşendir. Bu nedenlerle bimetalik katalizörlerin kullanımı, katalizörlerin kararlılığını ve aktivitesini daha da artırmaktadır.

CO_2+H_2 ortamında orta/yüksek sıcaklıklarda katalizör varlığında rWGS reaksiyonu da gerçekleşebilmektedir. rWGS reaksiyonu için kullanılan aktif metaller literatürde araştırılmış, hem soy metaller (Pd, Pt, Au vb.) hem de geçiş metallerinin (Cu, Fe, Ni, vb.) kullanıldığı görülmüştür [53,54]. Metanasyon reaksiyonları için tercih edilen Ni ve Co metalleri aynı zmanda rWGS reaksiyonu için de aktif metallerdir [4]. Metanasyon reaksiyonu 350-500 ^oC aralığında gerçekleşirken, rWGS reaksiyonu ise 350-800 ^oC aralığında katalizör varlığında etkin olduğu görülmüştür [5,52]. Bu çalışmada sentezlenen katalizörlerin hem metanasyon hem de rWGS reaksiyonlarında aktif olması beklenmektedir.

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Yapılan çalışmanın amacı, nikel ve/veya kobalt bileşenleri ile aktifleştirilmiş CMK-3 katalizörlerinin sentezi, karakterizasyonu ve CO_2'nin hidrojenasyon reaksiyonlarında katalitik aktivitesinin incelenmesidir. CO_2 metanasyonu direkt enerji kaynağı olarak kullanılan sentetik gaz oluşumundan sorumlu olduğu için bu reaksiyon ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bunun yanı sıra rWGS için literatür incelemesi de verilmiştir. Metanasyon reaksiyonu Paul Sabatier adlı Fransız bir kimyager tarafından 1902 yılında keşfedilmiştir [52]. Bu reaksiyonda Cu, Co, Ni, Pt ve Pd gibi çeşitli aktif metaller ve destek malzemesi olarak Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, MgO ve Y_2O_3 kullanıldığı görülürken, son zamanlarda karbon yapılı katalizörler de dikkat çekmiştir. Bu amaç için son yıllardaki çalışmalar incelenmiş ve çalışmalara ait literatür özeti bu bölümde verilmiştir.

3.1. SBA-15 Sentezi ile İlgili Çalışmalar

SBA-15 yapısı düzenli yapıya, yüksek yüzey alanına ve mikro-mezogözeneklere sahip olmasından dolayı CMK-3 destek yapı sentezinde şablon olarak kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasının amaçlarından biri karbon destek yapısı olarak CMK-3 eldesi için SBA-15 şablonunun ekonomik şartlarda sentezlenmesi ve farklı sentez parametrelerinin yapısal özelliklere etkisinin incelenmesidir. SBA-15 şablonu son yapıdan uzaklaştırılacağı için bu yapının ekonomik sentezi önem kazanmaktadır. Aynı zamanda silikanın uzaklaştırılması basamağında silika duvarının yapısı uzaklaştırma işleminin başarısını da etkilemektedir. Bu bölümde SBA-15 malzemesinin sentezi ile ilgili çalışmalar incelenmiş ve özetleri verilmiştir.

Yang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, triblok kopolimerin (P123) SBA-15 sentezi sırasında iki aşamada uzaklaştırılması için bir yöntem geliştirilmiştir. SBA-15 farklı konsantrasyonlarda sülfürik asit ile muamele edilerek polipropilen oksit yapıdan uzaklaştırılmıştır. Daha sonra polietilen oksit yapılarının uzaklaşması için 200 ^oC'de kalsinasyon işlemine uygulanıp hem mezogözeneklerin hem de mikrogözeneklerin orijinal boyutları ve hacimleri korunmuştur. Asit konsantrasyonunun, şablonun uzaklaşması için önemli olduğu görülmüş ve konsantrasyonun artması ile yüzey alan ve gözenek hacim değerleri artmıştır. İki aşamalı bu yöntem ile sadece kalsinasyonla şablonun uzaklaştırılması

karşılaştırıldığında, kopolimer yapının aşamalı olarak çıkarılması, daha geniş mezogözeneklere sahip ve daha yüksek mikrogözenek hacimleri olan malzemelerin üretilmesine olanak sağladığı görülmüştür. Ayrıca bu yöntemin, kopolimer esaslı mezogözenekli silikaların uygulama alanını genişleterek, mezogözenekleri ve mikrogözenekleri bağımsız olarak işlevselleştirme olasılığını da artırdığı görülmüştür [55].

Fulvio ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, iki farklı silika kaynağı (sodyum metasilikat ve tetraetil ortosilinat (TEOS)) kullanılarak SBA-15'i 540 ^{o}C'de 3 saat inert ortamda sonrasında aynı sıcaklıkta 2 saat hava ortamında kalsinasyon işleminden sonra elde etmişlerdir. Her iki silika kaynağından elde edilen SBA-15 yapıları, karakteristik XRD yansıma piklerine sahiptir. Bu numunelerin yüzey alanları benzer olsa da, TEOS ile hazırlanan numunenin gözenek hacmi (1,29 cm^3/g), sodyum metasilikattan (1,18 cm^3/g) biraz daha büyük bulunmuştur. Ancak sodyum metasilikat ile hazırlanan SBA-15 daha kalın gözenek duvarlarına ve dolayısıyla daha yüksek mikroporoziteye sahiptir. Sonuç olarak, hem TEOS hem de sodyum metasilikat kullanılarak hazırlanan SBA-15 numunelerinin geniş gözenek hacmine, yüksek yüzey alanına, iyi yapısal düzen ve dar gözenek büyüklüğü dağılımına sahip olduğu görülmüştür [56].

Brodie-Linder ve arkadaşları, SBA-15 sentezi sırasında misel-silika etkileşiminin sıcaklıkla etkisini incelemek için sol-gel basamağından önce termal işleme tabi tutmuştur. TEOS polimerizasyonunun ilk on dakikası içinde 28-55 ^{o}C arasında yapılan termal işlemin SBA-15 malzemesi içindeki mikrogözenekliliği etkilediği bulunmuştur. FTIR analizi sonuçlarına göre, ön reaksiyon sıcaklığının 55 ^{o}C'ye artırılmasının yüzey silanol guplarının dağılımında değişikliğe neden olduğu görülmüştür. Toplam gözenek hacminin ve mikrogözenekliliğin sıcaklık artışı ile azaldığı görülmüştür [57].

Pirez ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, klorürün SBA-15'in fizikokimyasal özellikleri, özellikle de reaktif hidroksil gruplarının yüzey yoğunluğu üzerindeki etkisi rapor edilmiştir. SBA-15'in sentezi sırasında HCl konsantrasyonunun 0,1 M'dan 2,0 M'a artırılmasının, yüzey silanol varlığını iki kat artırdığı ve mezogözeneklerin 4,2 nm'den 4,9 nm'ye çıktığı rapor edilmiştir. Daha asidik koşullar altında daha uzun jelleşme süresinin ise çapraz bağlanma ile bağlantılı olarak silanol gruplarını azalttığı görülmüştür. Sonuç olarak, katalizör geliştirilmesinde SBA-15'in yüzey hidrofobikliği ve hidrofilikliğinin ayarlanması için basit bir yol sunmuştur [58].

Parfenov ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, SBA-15 sentezinde florür eklenmesinin SBA-15 yapısına etkisi incelenmiştir. Florürlerin miktarı, ilave aşaması ve yapının 80 ^{o}C'de hidrotermal işlem süresi (24 ve 48 saat) değiştirilmiştir. Hidrotermal işlem süresinin artması örgü parametresinde bir değişikliğe neden olmazken, SBA-15 sentezi sırasında florür ilavesinin, malzeme oluşum hızını artırdığı ancak mezogözenek yapısının düzenini bozduğu raporlanmıştır. Sonuç olarak, florür ilavesi silika duvar kalınlığında düşüşe neden olurken mezogözenek çapında ise artışa neden olduğu görülmüştür [59].

Zhao ve arkadaşları tarafından, geniş gözenek boyutlarına sahip SBA-15 elde etmek için farklı sentez reçeteleri raporlanmıştır. Şablon yapının uzaklaşması için hem tek aşamada kalsinasyon hem de iki aşamada asit liçi ve kalsinasyon işlemleri uygulanmıştır. Tek aşama için 550 ^{o}C'de 6 saat kalsinasyon işlemi uygulanırken, iki aşama için 95 ^{o}C'de 20 saat sülfürik asit (kütlece %48'lik) liçi ve 300 ^{o}C'de 3-6 saat süre ile kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapının modifikasyonunu sağlamak için ise NH_2^-, Cl^-, SH^- ve COOH bulunan bağlayıcılar kullanılmıştır. Yapıya eklenen fonksiyonel grupların varlığı yapılan karakterizasyonlar sonucunda doğrulanmıştır. Modifiye edilen SBA-15'lerin yüzey alan değerleri saf SBA-15'e göre yaklaşık %35 daha düşük bulunmuştur. Ayrıca gözenek boyut ve hacim değerleri de düşmüştür. Ancak modifikasyon sırasında SBA-15'in yapısının bozulmadığı görülmüştür [60].

3.2. CMK-3 ve M/CMK-3 Senztezi ile İlgili Çalışmalar

CMK-3 sentezinde en önemli parametreler kullanılan karbon kaynağı, polimerizasyon ve karbonizasyon sıcaklıkları, SBA-15 şablonunun düzenli yapıyı bozmadan yapıdan uzaklaştırılmasıdır. Katalizörlerde destek malzemesi olarak kullanılan CMK-3 yapısına, katalitik aktif bileşen olarak çoğunlukla Cu, Co, Ti, Pd, Fe vb. geçiş metal bileşiklerinin genellikle sentez sonrasında yapıya yüklenmesi ile katalitik özelliklerin geliştirildiği çalışmalar literatürde yer almaktadır. Bu çalışmanın amaçlarından biri de ekonomik olarak sentezlenen SBA-15 şablonunun CMK-3 yapısından tamamen uzaklaştırmak için çevreci bir yöntem kullanmak, CMK-3 sentez parametrelerinin malzeme yapısına etkisinin araştırılması ve aktif bileşen yüklemesinin homojen ve ekonomik bir şekilde gerçekleştirilmesidir. Son yıllarda yapılan CMK-3 sentezi ve aktif bileşen yükleme çalışmaları incelenmiş ve bu çalışmalara ait literatür özeti aşağıda verilmiştir.

Węgrzyniak ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, CMK-3 sentezinde karbon kaynağı olarak hem sakkaroz hem de furfuril alkol kullanılmıştır. Dört farklı sıcaklıkta karbonizasyondan sonra CMK-3, propanın propene oksidatif dehidrojenasyonunda katalizör olarak incelenmiştir. Fizikokimyasal karakterizasyonlar, sentezlenen karbonların her ikisinin de SBA-15 şablonuna benzer, altıgen sıralı mezogözenekli yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Karbon kaynağı olarak sakkaroz ile furfuril alkol kullanımı karşılaştırıldığında, sakkaroz kullanıldığında CMK-3'ün daha yüksek gözenek alanına sahip olduğu belirtilirken, CMK-3'ün yapısında karbonil tipi grupların furfuril alkol kullanıldığında daha yüksek konsantrasyona sahip olduğu gözlenmiştir. Bu da reaksiyonlarda katalizörün daha yüksek aktiviteye sahip olmasını sağlamıştır [13].

Jarczewski ve arkadaşları sakkaroz ve furfuril alkolü karbon kaynağı olarak kullanarak CMK-1 ve CMK-3 sentezlemişlerdir. Furfuril alkol için çöktürme polikondenzasyon tekniği kullanılırken, sakkaroz için susuz emdirme yöntemi kullnaılmıştır. CMK-1 ve CMK-3 sentezinde karbon kaynağının yapılara etkisi olduğu görülmüştür. Furfuril alkol hem CMK-1 hem de CMK-3'e silika şablonun gözeneklerine sakkaroza oranla çok daha iyi ve düzgün bir şekilde dolmuştur. Ancak sakkaroz kullanıldığında daha fazla mikrogözeneklilik oluşmuş ve buna bağlı olarak da yüksek yüzey alanları elde edilmiştir. Karbonizasyon sıcaklığının ise karbon yapıları etkilememesine rağmen yüzey fonksiyonel grupların varlığını etkilediği belirtilmiştir [10].

Qiao ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Co/CMK-3 malzemesi, lityum depolama özelliğinin araştırılması için sonokimyasal yöntem ve ardından karbonizasyon işlemi ile başarıyla sentezlenmiştir. CMK-3 sentezi, sert şablon olarak SBA-15 ve karbon kaynağı olarak sakkaroz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kobalt aktif metalinin karbon desteğe yüklenmesinden önce CMK-3'e H_2SO_4 ile yüzey modifikasyonu uygulanmıştır. Katalizör, metalin çözelti içinde tamamen dağılmasını sağlamak için oda sıcaklığında vakum altında ultrasonik yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Lityum depolama özellikleri, sentezlenen Co/CMK-3 elektrodunun, orijinal CMK-3 elektrotundan daha yüksek geri dönüşümlü bir kapasiteye ve döngüsel kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, Co/CMK-3 elektrotu daha yüksek kapasitede şarj/deşarj oranı sergilemiştir [61].

Radhakrishnan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, sert (hard) şablon yöntemi ile sakkaroz karbon kaynağı olarak kullanılarak SBA-15'ten CMK-3 sentezlenmiştir. CMK-3 destek

maddesine ıslak emdirme metodu kullanılarak altın eklenmiş ve furfuralın oksidatif esterleşmesi reaksiyonunda denenmiştir. %5'lik Au/CMK-3 katalizörü, metil 2-furoat'ın yüksek seçiciliği (%99,6) ile furfuralın yüksek dönüşümünü (%99,7) sağlamıştır. Ayrıca, katalizörün kararlılığı ve yeniden kullanılabilirliğinin beş katalitik döngüden sonra bile yüksek olduğu belitilmiştir [62].

Lee ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada furfural hidrojenasyon reaksiyonunda farklı karbon destek yapılarının reaksiyona etkileri incelenmiştir. Aktif bileşen olarak Pd seçilmiş ve CMK-3, CMK-5, CMK-8 ve MSU-F-C, karbon nanotüp (CNT) ve Vulcan XC karbon yapıları destek malzemesi olarak kullanılmıştır. CMK-3, CMK-8 ve MSU-F-C karbon yapıları sert şablon yöntemiyle ve sakkaroz kullanılarak sentezlenirken, CMK-5 sentezinde ise karbon kaynağı olarak furfuril alkol kullanılmıştır. Çeşitli karbon desteklere sahip Pd/C katalizörleri, indirgeme maddesi olarak sodyum borohidrit kullanılarak kimyasal indirgeme yöntemiyle hazırlanmıştır. Furfuralın katalitik hidrojenasyon reaksiyonu, mekanik bir karıştırıcıya sahip 100 mL paslanmaz çelik otoklav reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Düzenli mezogözenekli katalizörlerin (CMK ve MSU-F-C) dönüşümleri (> %60), CNT ve Vulcan desteklerine (< %50) göre daha yüksek bulunmuştur. Düzenli yapıya, dar gözenek dağılımına ve sıralı mezogözeneklere sahip olan CMK ve MSU-F-C destek yapılarında diğer yapılara göre daha hızlı kütle taşınımı ve difüzyon işlemlerinin gerçekleşmesi ile furfural hidrojenasyonundaki aktivitenin artığı görülmüştür. Sentezlenen katalizörlerin dönüşüm yüzdeleri Pd/CMK-5 > Pd/CMK-3 > Pd/CMK-8 > Pd/MSU-F-C > Pd/Vulcan > Pd/CNT olarak bulunmuştur. CMK-3 ve CMK-5 destek malzemesine sahip katalizörlerin yüksek aktivitesinin ana nedeninin, aktif bileşenin yüksek dağılım göstermesi ve yüksek Pd yüzey alanına sahip olmasından kaynakladığı rapor edilmiştir [27].

Yu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmanın amacı, biyokütle kaynaklarından elde edilen şeker alkollerini katalitik hidrojenoliz (hydrogenolysis) yoluyla daha yüksek alkollere (C_{2+} alkoller) dönüştürmektir. Bu reaksiyon için CMK-3 destek yapısı sakkaroz kullanılarak sentezlenirken Ru ve Mo aktif bileşenleri destek yapıya ıslak emdirme metodu ile yüklenmiştir. Rutenyum bileşeninin tek kullanılmasının yerine molibden ile ikili kullanımının reaksiyon verimini artırdığı görülmüştür. Reaksiyon iki farklı reaktörde (sabit yataklı reaktör ve slurry reaktör) yürütülmüş ve maksimum C_{2+} alkol verimine (%49,0) sabit yataklı reaktörde 523 K'de ulaşılmıştır [63].

3.3. Reaksiyon ile İlgili Çalışmalar

Siekavalas ve arkadaşları CO_2 metanasyon reaksiyonu için katalitik aktivite ve kararlılık testleri için La_2O_3 modifiyeli nikel-ceria bazlı yeni bir katalizör sentezlemiştir. Destek malzemeleri (Ce, La-Sm-Ce, La-Pr-Ce ve La-Mg-Ce) sol-jel mikrodalga destekli yöntemle hazırlanmıştır. CO_2 metanasyon reaksiyonu sürekli akışlı sabit yataklı bir reaktörde atmosferik basınçta 200-500 ºC ve WHSV = 25000 mL/g.sa'de, H_2:CO_2 = 4:1 oranında yürütülmüştür. CeO_2'nin kristal kafesinde La^{3+}, Mg^{2+} ve La^{3+}, Pr^{3+}'nın birlikte bulunması, genel bazikliği artırarak düşük reaksiyon sıcaklığında Ni/La-Sm-Ce ve Ni/La-Mg-Ce katalizörleri için CO_2 metanasyon reaksiyonunun hızını artırmıştır. Ayrıca, La^{3+} ve Mg^{2+}'nın aynı anda eklenmesi, metal ve destek arasında güçlü bir etkileşime yol açarak, kararlılık deneyleri sırasında Ni/La-Mg-Ce'nin nikel aktif bölgelerinin topaklanmasına karşı direnci artırdığı görülmüştür. Ayrıca, La^{3+} ilavesinin yeni bir bileşik (La-O-Ni) oluşumu yoluyla nikel aktif bölgeleri kararlı hale getirdiği ve ara yüzeyde sinerjik katalitik merkezlerin katalitik performansı ve kararlılığı güçlendirdiği görülmüştür. 300 ºC'deki CO_2 dönüşüm değerleri, Ni/La-Sm-Ce >> Ni/ La-Mg-Ce > Ni/La-Pr-Ce > Ni/Ce olarak bulunmuştur [64].

Sun ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, SBA-15 destekli Ni-Ce katalizörlerine itriyum eklenmesinin katalitik etkisi CO_2 metanasyon reaksiyonunda araştırılmıştır. Metanasyon reaksiyonu atmosferik basınçta, kuvars U tipi boru reaktörde ve 200–450 ºC'de gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları, itriyum ile modifikasyonun, SBA-15 silika desteğinin mezogözenekli kanalları içinde geniş ölçüde dağılmış olan Ni partiküllerinin dağılımını olumlu etkilediğini ortaya koymuştur. Ayrıca, itriyum bir promotör olarak $Ce^{3+}/(Ce^{3+} + Ce^{4+})$ oranının ve bazik bölge sayısının artmasına katkıda bulunmuş ve nikelin indirgenebilirliğini artırmıştır. NiCeY/SBA-15 katalizörünün itriyum içermeyen katalizöre göre daha iyi katalitik aktivite gösterdiği ve CH_4 seçiciliğini artırdığı görülmüştür. Her iki katalizör de (15Ni10Ce/SBA-15 ve 15Ni10Ce10Y/SBA-15) 350 ºC'de 7 saat süreyle herhangi bir aktivite kaybı olmadan kararlı bir şekilde CO_2 dönüşümü gerçekleştirmiştir [65].

Romero-Saez ve arkadaşları, sıralı ve birlikte emdirme ile sentezlenen Ni-ZrO_2/CNT katalizörlerinin aktivitesini CO_2 metanasyon reaksiyonunda test etmiştir. CO_2 metanasyon reaksiyonu atmosferik basınçta, 200-500 ºC sıcaklık aralığında ve sabit yataklı kuvars reaktörde gerçekleştirilmiştir. Her iki katalizörün de CO_2 metanasyonunda aktif olduğu

bulunmuş, ancak sıralı emdirme ile sentezlenen katalizörün CH_4 seçiciliğinin daha fazla olduğu raporlanmıştır. Ayrıca bu katalizörün aktivite ve CH_4 seçiciliğinin 50 saatlik reaksiyondan sonra sabit kaldığı görülmüştür [66].

Wang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, SiO_2 destek malzemesi olarak kullanılarak nikel nanopartiküllerin boyutu ayarlanıp etkili bir CO_2 metanasyon katalizörü tasarlanmıştır. Reaksiyon sabit yataklı kuvars tüplü bir reaktör içinde, atmosferik basınçta ve 200-500 ^oC sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Nikelin parçacık boyutunun fizikokimyasal özellikler ve katalitik performans üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Daha küçük nikel parçacıkları CO_2 metanasyonu için çok daha yüksek reaktivite gösterme eğilimindeyken, daha büyük nikel nanoparçacıkları bir yan ürün olarak CO oluşumunu artırmıştır. Karakterizasyon sonuçları, nikel partikül boyutunun azaltılmasının CO_2 adsorpsiyonu ve aktivasyonu için aktif olan bölgeleri artırdığını ve bu nedenle CO_2'nin CH_4'e dönüşümünü iyileştirdiğini ve bir yan ürün olan CO oluşumunu engellediğini ortaya koymaktadır [67].

Swalus ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, CO_2'nin metanasyon reaksiyonunda CO_2 ve H_2 arasındaki rekabetçi adsorpsiyon sorununu aşmak ve hidrojen adsorpsiyonunu artırmak için, metanasyonda bilinen bir aktif katalizör (Rh/γ-Al_2O_3) ile, hidrojen aktivasyonunda bilinen aktif bir katalizörü (Ni/aktif karbon) farklı oranlarda mekanik olarak karıştırılmasıyla katalizörler hazırlanmıştır. Metanasyon reaksiyonu, 1 ve 2 bar basınçta, kuvars sabit yataklı boru şeklinde bir mikroreaktör içinde 125 ^oC'de gerçekleştirilmiştir. Metan oluşumu, ayrı ayrı kullanılan katalizörlere göre daha yüksek bulunmuştur. Ağırlıkça %1 Rh/γ-Al_2O_3 katalizörü CO_2 adsorpsiyonunda oldukça etkiliyken, ağırlıkça %1 Ni/AC katalizörü ise yüksek miktarda hidrojen ve çok az karbondioksit adsorplayabilmektedir. Bu özellikler, basit bir karıştırma katalizörü ile bir araya gelerek, karbondioksit dönüşümünün ve metan oluşumunun artmasına neden olmuştur [68].

Wu ve arkadaşları Ni-CaO-CeO_2 tozları ve peletleri, asetat ve nitrat öncülleri kullanılarak ıslak karıştırma, birlikte çöktürme ve sol-jel yöntemleriyle hazırlanmış ve ters su gazı (rWGS) reaksiyonunda aktiviteleri incelenmiştir. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan NiCaCe-SG (A) ve NiCaCe-SG (N), gelişmiş gözenek yapıları, geliştirilmiş yüzey bazlılığı, düzgün Ni dağılımı, minimuma indirilmiş Ni tane boyutu ve bol oksijen boşlukları sayesinde reaksiyonda iyi bir performans göstereceği düşünülmüştür. NiCaCe–SG (A) katalizörü 650

ºC'de yüksek CO_2 adsorpsiyonu (15,34 mmol CO_2/g) ve yüksek dönüşüm oranı (%92,4) ile yüksek CO seçiciliği (%89,1) göstermiştir. Ayrıca bu katalizör 10 döngüde %11,6'lık düşük bir bozulma oranı ile iyi bir kararlılık göstermiştir [69].

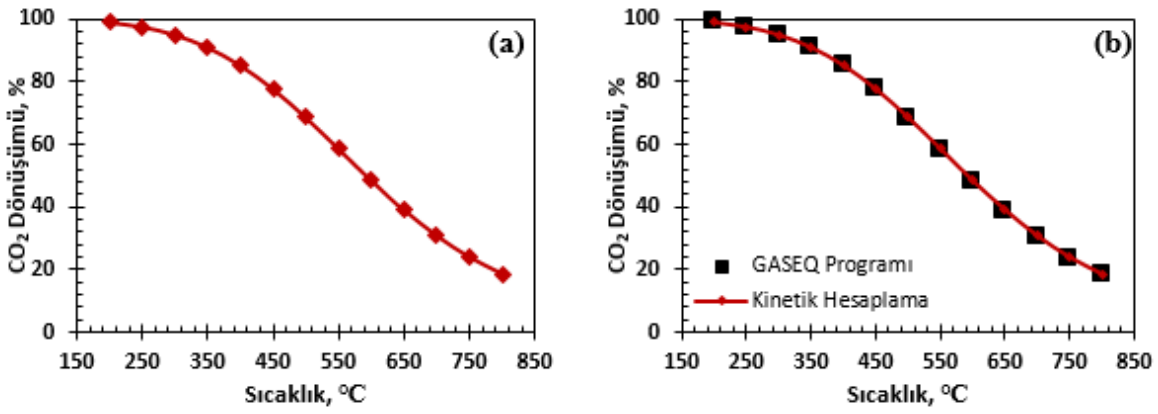
Kim ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada farklı Ce/Zr oranlarına sahip Ni-MgO-$Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($NMC_xZ_{1-x}O$) katalizörleri, yüksek CO seçiciliği elde etmek amacıyla düşük sıcaklıkta rWGS reaksiyonu için araştırılmıştır. Ce/Zr oranlarının kontrolü, oksijen depolama kapasitesinde, asitlikte ve bazlıkta sistematik değişiklikler sağlayarak CO_2 dönüşümü ve CO seçiciliği için katalitik davranışlarda dikkate değer değişiklikler sağladığı görülmüştür. Çeşitli $NMC_xZ_{1-x}O$ katalizörleri arasında $NMC_{0.6}Z_{0.4}O$ katalizörü, reaksiyon sıcaklığındaki değişime karşı en yüksek direnci sergilemiş ve %100 CO seçiciliğini 250–320 ºC'lik geniş sıcaklık aralığında korumuştur [70].

Sun ve arkadaşları Ce-Zr-O destek yapısına emdirme yoluyla nikel ekleyerek katalizörler sentezleyip ters su gazı (rWGS) reaksiyonunda aktivite testleri yapmıştır. Katalizörler BET, XRD, TPR, SEM, TEM ve XPS analizleri ile karakterize edilmiş ve istenen özelliklere sahip katalizörlerin sentezlendiği görülmüştür. Farklı nikel oranlarına sahip Ni/Ce-Zr-O'nun katalitik aktiviteleri, rWGS'de atmosferik basınçta ve 550-750 ºC sıcaklık aralığında sabit yataklı bir kuvars reaktörde incelenmiştir. %3 Ni/Ce-Zr-O katalizörü %49,66'lık CO_2 dönüşümüne ulaşırken, %10 Ni içeren katalizörün 750 ºC'de %99,65'e ulaştığı görülmüştür. Ni/Ce-Zr-O katalizörlerinin, yüksek sıcaklıkta CO_2'nin CO'ya dönüşümünde yüksek aktiviteye, seçiciliğe ve kararlılığa sahip olduğu görülmüştür [71].

3.3.1. CO_2 hidrojenasyon reaksiyonu için denge hesaplamaları

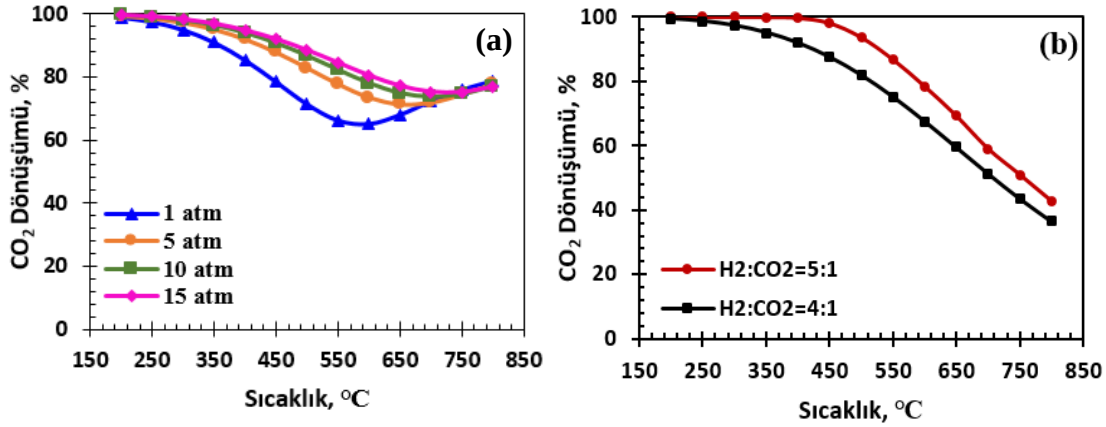
CO_2 metanasyon reaksiyonunun düşük sıcaklıklarda ve yüksek basınçlarda termodinamik olarak uygun olduğu görülmektedir. Ancak kinetik sınırlamalardan dolayı yüksek seçicilik ve metan verimi elde etmek için reaksiyon koşullarının optimize edilmesi gerekmektedir. Eşitlik 2.1'de verilen metanasyon reaksiyonu için gaz fazında (katalizör yokluğunda) 1 atm basınçta ve H_2:CO_2 besleme oranı 4:1'de sabit tutularak kinetik analiz yapılmıştır (EK 1). Her bir bileşen için 25 ºC'deki standart oluşum entalpileri ile reaksiyon entalpisi ve Gibbs serbest enerjileri ile reaksiyonun Gibbs serbest enerjisi sırasıyla -164,6 kJ/mol ve -113,3 kJ/mol olarak bulunmuştur. Farklı sıcaklıklarda reaksiyon entalpileri sabit basınçta ısı kapasitesi katsayıları [72] kullanılarak hesaplanıp, Van't Hoff denklemi yardımıyla denge

sabitinin (K_T) sıcaklık ile ilişkisi elde edilmiştir. Her bir bileşenin 1 atm basınçta fugasite katsayıları Peng-Robinson eşitliğine göre hesaplanarak ilgili sıcaklıktaki fugasite cinsinden denge sabiti (K_ϕ) ifadesi elde edilmiştir. Bu değerler kullanılarak basınç cinsinden denge sabiti değerleri (K_P) ile CO_2 dönüşümü arasında bir bağıntı elde edilmiş ve metanasyon reaksiyonu için kinetik analiz 1 atm basınçta, H_2:CO_2 besleme molar oranı 4:1 olarak sabit tutularak farklı reaksiyon sıcaklıklarında (200-800 °C) yapılarak karbondioksitin gaz fazı denge dönüşüm eğrisi Şekil 3.1 (a)'da verilmiştir. Kinetik analiz ile elde edilen denge eğrisi ve GASEQ programı ile elde edilen denge eğrisi karşılaştırılmış ve Şekil 3.1 (b)'de verilmiştir. GASEQ programından elde edilen sonuçların kinetik analiz sonuçları ile oldukça yakın olduğu görülmüş ve bundan sonraki işlemlerde GASEQ programı kullanılmıştır.



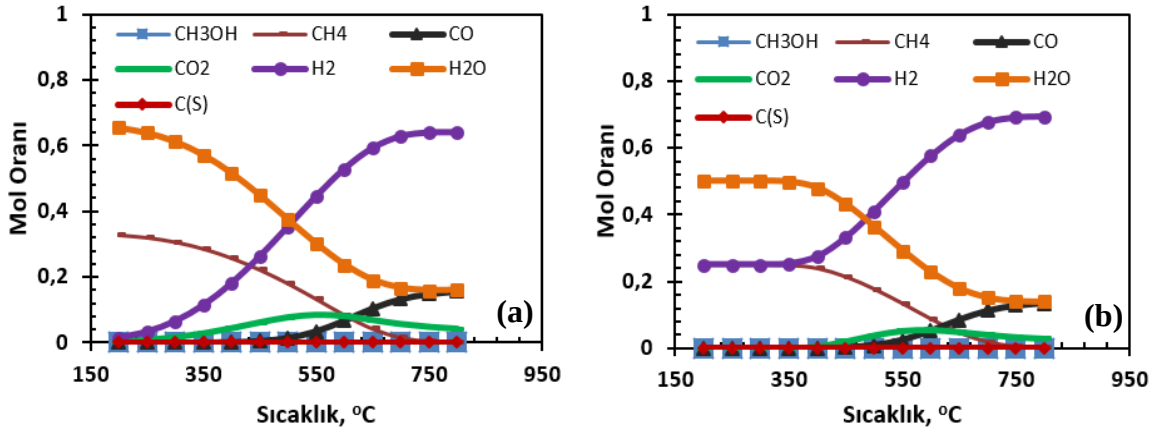
Şekil 3.1. (a) CO_2 metanasyon reaksiyonu için kinetik hesaplamalar sonucunda elde edilen gaz fazı denge dönüşüm eğrisi (b) CO_2 metanasyon reaksiyonu için gaz fazı denge dönüşüm sonuçlarının model program sonuçları ile karşılaştırılması (1 atm basınç ve H_2:CO_2=4:1)

CO_2 hidrojenasyon reaksiyonu için besleme oranı (H_2:CO_2) 4:1'de sabit tutularak farklı basınç ve sıcaklıklardaki CO_2 denge dönüşüm davranışı Şekil 3.2 (a)'da verilmiştir. Basınç artışı ile birlikte Le Chatelier prensibine göre reaksiyon yönü ürünler tarafına kaymaktadır. Düşük sıcaklıklarda basınç artışı dönüşümü etkilemezken, sıcaklık artıkça basınç etkisi ile dönüşüm değerleri belirgin bir şekilde yükselmiştir. Literatürde CO_2 metanasyonunda, düşük sıcaklıklarda (427 ^oC'nin altında) ve yüksek basınçlarda CH_4 seçiciliğinde önemli bir artış olmadığı belirtilmiştir [2]. Kinetik model çalışmaları, literatürdeki veriler ve süreç ekonomisi de göz önüne alınarak CO_2 hidrojenasyon reaksiyon deneylerinde basınç 1 atm olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.2. (a) CO_2 hidrojenasyon reaksiyonu için farklı basınçlarda gaz fazı denge dönüşüm değerleri (H_2:CO_2=4:1) (b) CO_2 hidrojenasyon reaksiyonunda farklı besleme molar oranları için gaz fazı denge dönüşüm değerleri (1 atm)

CO_2 hidrojenasyon reaksiyonunda ürünlerin seçiciliğinde H_2:CO_2 besleme oranı önemli bir parametredir. H_2:CO_2 stokiyometrik oranı metanasyon reaksiyonunda (Eş. 2.1) gösterildiği gibi 4:1 iken, ters su gazı (reverse water gas shift: RWGS) reaksiyonunda (Eş. 2.2) bu oran 1:1'dir. CH_4'ün yüksek dönüşüm ve seçiciliği için H_2:CO_2 oranının her zaman 4:1'e eşit veya daha yüksek olması gerekmektedir. Bu değerden daha düşük oranlarda ters su gazı reaksiyonu ile CO oluşumu artacaktır. $\frac{H_2-CO_2}{CO+CO_2} \leq 3$ (Eş. 3.1) olduğunda Boudouard reaksiyonu (Eş 2.8) meydana gelmektedir [73]. Boudouard reaksiyonunun oluşumunu engellemek ve dolayısıyla katalizör yüzeyinde karbon birikmesini önlemek için de H_2:CO_2 oranının 4:1'e eşit veya daha yüksek olması gerekmektedir. H_2:CO_2'nin 4:1 ve 5:1 besleme oranlarında farklı sıcaklıklardaki CO_2 denge dönüşüm davranışı Şekil 3.2 (b)'de verilmiştir. 1 atm basınçta H_2:CO_2=4:1 ve H_2:CO_2=5:1 molar besleme oranlarında gerçekleşen ürün dağılımı Şekil 3.3'te verilmiştir. Metanasyon reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyon olduğu için reaksiyon sıcaklığı arttıkça her iki besleme molar oranında da oluşan metanın mol oranı düşüş eğilimi göstermektedir.



Şekil 3.3. CO_2 hidrojenasyon reaksiyonunda oluşan ürün dağılımı (a) 1 atm, H_2:CO_2=4:1 ve (b) 1 atm, H_2:CO_2=5:1

CO_2 hidrojenasyon reaksiyonunda gerçekleşmesi muhtemel ana ve yan reaksiyonlar Çizelge 3.1'de reaksiyon enerji değerleri ve işletme kısıtlamalarıyla verilmiştir. Metanasyon reaksiyon (R1) sonucu CH_4 ve H_2O oluşurken, yan reaksiyonlar sonucunda CO ve karbon oluşumu da meydana gelmektedir. CO_2 metanasyon reaksiyonu 550 °C'nin altında etkin olduğu için bu tez kapsamında reaksiyon çalışmasının bu sıcaklığa kadar yapılması planlanmıştır. CO_2 ve H_2 reaktant olarak kullanıldığında metanasyon reaksiyonu dışında rWGS reaksiyonunun (R2) da gerçekleşerek CO oluşumu muhtemeldir. Bu reaksiyon her ne kadar endotermik bir reaksiyon olsa da katalizör varlığında reaksiyonun gerçekleşmesi için gereken sıcaklık 350 °C'lere kadar düşebilmektedir. CO_2 metanasyonu sonucu oluşan CH_4 ile CO_2'nin reaksiyona girmesiyle metanın kuru reformlama reaksiyonu (R3) gerçekleşmekte ve CO oluşumu meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlardan oluşan CO'nun varlığı ile de R4, R7 ve R8 reaksiyonlarının gerçekleşme olasılığı vardır. Hidrojenasyon reaksiyonunda H_2:CO_2 besleme molar oranı 4:1 olarak planlanmıştır. Ayrıca R2 ve R3'ten gelen CO'nun R4 ile de tüketilebileceği göz önüne alındığında Eş. 3.1'de verilen stokiyometri oranı 3'ten büyük olduğu için bu besleme oranında R8 reaksiyonunun gerçekleşmesi sınırlandırılmış olacaktır. CH_4 kırılma reaksiyonu (R5) katalizör varlığında bile yüksek sıcaklıklara (T>600 °C) ihtiyaç duymaktadır. CO_2 hidrojenasyon reaksiyonunun termodinamik incelemesi sonucunda deneysel olarak 1 atm basınçta, 250-550 °C sıcaklık aralığında, H_2:CO_2 =4:1 molar akış oranında ve farklı katalizörler kullanılarak reaksiyonların yürütülmesi planlanmıştır.

Çizelge 3.1. CO_2 hidrejenasyon reaksiyonlarında gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlar

Reaksiyon Adı	Reaksiyon	Kısıtlama (Gaz fazı)	Etkin Aktif Bileşen (Reaksiyon Sıcaklığı)	Kaynak
CO_2 Metanasyonu (R1)	CO_2 (g)+4H_2 (g)⇌ CH_4 (g)+2H_2O(g)	T<500 ℃	Ru, Ni, Co (350 ℃)	[3,74]
rWGS (R2)	CO_2(g)+H_2(g)⇌ CO(g)+H_2O(g)	T>800 ℃	Pd, Cu, Ni, Co (350-500 ℃)	[70,75,76]
CH_4 Kuru Reformlama (R3)	CO_2(g)+CH_4(g)⇌ 2CO(g)+2H_2(g)	T>625 ℃	Ru, Ni, Co (450-800 ℃)	[77,78]
CO Metanasyonu (R4)	CO(g)+3H_2(g)⇌ CH_4(g)+H_2O(g)	-	Ru, Ni (350-600 ℃)	[79,80]
CH_4 Kırılma (R5)	CH_4 (g)⇌C+2H_2(g)	T>600 ℃	Fe, Ni, Co (600-750 ℃)	[81,82]
CO_2 İndirgenmesi (R6)	CO_2(g)+2H_2(g)⇌ C+2H_2O(g)	-	Elektrokataliz yöntemi etkindir	[83]
CO İndirgenmesi (R7)	CO(g)+H_2 (g)⇌ C+H_2O(g)	-	Elektrokataliz yöntemi etkindir	[84]
Boudouard (R8)	2CO(g)⇌C+CO_2(g)	$\frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} \geq 3$	Ni, Fe (< 277 ℃)	[73,85]

Yapılan literatür araştırması sonucunda CMK-3 sentezlerinde şablon olarak kullanılan SBA-15'in sentezinde silika kaynağı olarak genellikle TEOS kullanıldığı ve kalsinasyon işlemine tabi tutulduğu görülmüştür. CMK-3 sentez aşamasında karbon kaynağı olarak çoğunlukla sakkaroz ($C_{12}H_{22}O_{11}$) veya furfuril alkol ($C_5H_6O_2$) kullanıldığı rapor edilmiştir. Katalizör sentez çalışmalarında ise, destek malzemesine aktif bileşen yüklemesi gerekli bir basamak olup, literatürde emdirme yöntemi yaygın olarak uygulanmaktadır. Ancak bu sentez yolu ile metalin destek malzemesinde dağılımını kontrol etmek oldukça zordur. Özellikle yüksek metal yüklemelerinde, kalsinasyondan sonra nano parçacıkların topaklanması önlenememektedir. Ayrıca küçük gözenek girişlerinin tıkanması da olasıdır. Bu sentez yönteminde yüklenen aktif bileşenin yapıya sabitlenmesi için ikinci bir aşama olan karbonizasyon da ekonomik açıdan dezavantaj oluşturmaktadır. Bu dezavantajları ortadan kaldırmak için katalizör sentezinde "tek adımlı sentez" yöntemi kullanılarak metal parçacıkların destek malzemesine daha homejen dağılımı sağlandığı gibi iskelet ile kuvvetli bağların oluşması da katalizörün termal kararlılığını da artırmaktadır. Bir diğer yöntem olan mikrodalga yönteminde ise hem homojen dağılım elde edilirken hem de sentez sırasında kullanılan indirgeme ajanı ile ekstra bir basamak olan hidrojen ile indirgeme işlemine gerek duyulmamaktadır.

Katalizörün katalitik aktivitesinin sadece aktif bileşene bağlı olmadığı, destek malzemesinin özelliklerinin de reaksiyonun dönüşümüne ve seçiciliğe etkisi olduğu görülmüştür. Bu nedenle tercih edilen aktif bileşenin yanında destek malzemesi tercihi de önem kazanmaktadır. Bu tez çalışmasında, SBA-15 silika şablon, furfuril alkol de karbon kaynağı olarak kullanılarak CMK-3 destek malzemesi sentezlenmiştir. SBA-15 şablonu son yapıdan uzaklaştırılacağı için, SBA-15'in yüksek mikrogözenekliliğe sahip ve ekonomik sentezlenebilir olması önem taşımaktadır. Bu nedenle farklı sentez parametrelerinin (silika kaynağı, misel-silika etkileşim süresi ve şablon uzaklaştırma yöntemi) yapıya etkilerinin incelenmesi için gerekli çalışmalar yürütülmüştür. Katalizör sentezinde ise emdirme yönteminin yanı sıra tek adımlı sentez ve mikrodalga yöntemleri de kullanılarak hem aktif bileşenin yapıya daha ekonomik olarak yüklenmesi hem de belirli bir yerde birikmesi önlenerek karbon duvarı içinde yapıya daha homojen şekilde dağılması sağlanmıştır. Hedef yapılarda sentezlenen katalizörlerin CO_2 hidrojenasyon reaksiyonunda farklı koşullarda katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

Tez çalışmasının ilk aşamasında şablon olarak kullanılacak SBA-15'in optimum sentez şartlarının belirlenmesi için çalışmalar yürütülmüştür. Farklı silika kaynakları (TEOS, Na_2SiO_3) kullanılarak silika miktarı, silika-misel etkileşim süresi ve şablon uzaklaştırma yöntemi değiştirilerek sentezlenen SBA-15'in yapısal özellikleri incelenmiştir. Karakterizasyon sonuçlarına göre CMK-3 sentezinde iyi sonuçların elde edileceği öngörülen SBA-15'ler şablon olarak belirlenip, karbon kaynağı olarak furfuril alkol (FA) kullanılarak CMK-3 sentez çalışmaları yürütülmüştür. CMK-3 sentez parametreleri (polimerleşme sıcaklığı ve süresi, karbon yükleme sayısı, kurutma yöntemi, şablon uzaklaştırma yöntemi) incelenip en uygun katalizör destek yapısı belirlenmiştir. Sonrasında aktif metal emdirme, tek adımlı sentez ve mikrodalga yöntemleri kullanılarak destek malzemesine yüklenmiş ve %10 (kütlece) Ni/CMK-3 katalizör sentezi gerçekleştirilmiştir. Yükleme özellikleri iyi olan katalizör sentez yöntemleri ile nikel/kobalt aktif bileşenleri farklı kütle miktarlarında (%3-10) yapıya yüklenmiştir. Hedef özelliklere sahip olan katalizörlerin CO_2 hidrojenasyon reaksiyonunda aktivite testleri yürütülmüştür. Çalışma kapsamında yapılan sentez, karakterizasyon işlemleri ve reaksiyon çalışmaları ile ilgili ayrıntılar Bölüm 4.1-4.3'te verilmiştir. Tez çalışmasındaki tüm yüzde değerleri aksi belirtilmedikçe kütlesel oranda verilmiştir.

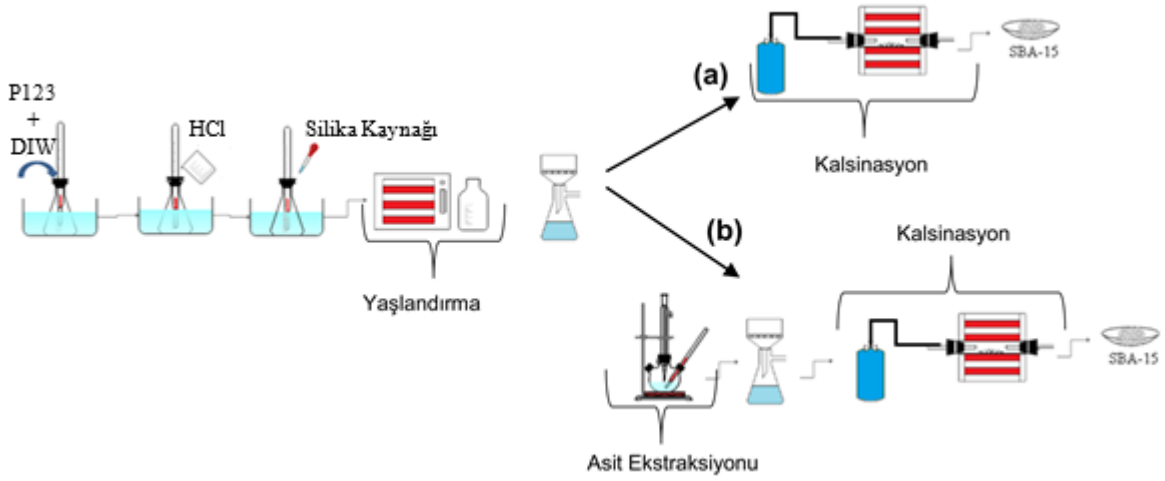
4.1. Sentez Çalışmaları

4.1.1. SBA-15 şablon yapının sentezi

SBA-15 sentezinde Zhao ve arkadaşlarının çalışması temel alınmıştır [12]. Sentez yönteminde yüzey aktif madde olarak triblok kopolimer Pluronik 123 (Poli(etilenoksit)-Poli(propilenoksit)- Poli(etilenoksit), Sigma Aldrich, CAS No: 9003-11-6), silika kaynağı olarak tetra etil ortosilikat (TEOS, Sigma Aldrich, %98, CAS No: 7810-4) ve sodyum metasilikat (Na_2SiO_3, Sigma Aldrich, CAS No: 6834-92-0), çözücü olarak deiyonize su ve asit kaynağı olarak 2 M'lık hidroklorik asit (HCl, Sigma Aldrich, %37 CAS No: 7647-01-0) çözeltisi kullanılmıştır. Her iki silika kaynağının kullanımı, sentez bileşen miktarları Zhao'nun çalışmasında kullandığı oran (P123:H_2O:2M HCl:TEOS = 0,0167:40,4:79,8:1,0 molar oranlarında) ve silikanın %20 artırımlı kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. Şablon

uzaklaştırma işleminde hem kalsinasyon hem de sülfürik asit (H_2SO_4, Merck, %98, CAS No: 7664-93-9) ile liçing yöntemleri kullanılmıştır.

SBA-15'in sentez aşamaları Şekil 4.1'de verilmiştir. 2 g P123, deiyonize su içerisinde çözdürülerek oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda (350 rpm) karıştırılmıştır. Homojen çözelti elde edildikten sonra 2 M HCl ilave edilip 2 saat boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. Çözeltiye gerekli miktarda silika kaynağı damla damla ilave edilmiş ve 40 ^oC'de farklı sürelerde (2 ve 24 saat) karıştırma altında bekletilmiştir. Elde edilen süspansiyon otoklav içerisine alınarak otojen basınç ile 100 ^oC (±1 ^oC)'de 48 saat etüvde bekletilmiştir. Otoklavdan alınan karışım içerisindeki katı parçacıklar filtrasyon yöntemi ile süzüntüden ayrılmış ve süzüntünün pH değeri deiyonize su ile eşit (pH 6,9) olana kadar yıkandıktan sonra oda sıcaklığında 2 gün süreyle kurutulmuştur. Şablon uzaklaştırılması için iki farklı yöntem kullanılmıştır. İlk yöntemde Zhao'nun kalsinasyon yöntemi uygulanarak kuru hava akışı (120 mL/dk) altında 5 ^oC/dk ısıtma hızında, 600 ^oC'ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 6 saat bekletilerek SBA-15 şablonu elde edilmiştir. İkinci yöntemde ise yaşlandırma işlemi sonrasında yıkanıp kurutulan (as-synthesis) SBA-15 farklı yüzdelerde (%25 ve %50) 100 ml asit (H_2SO_4) ile 80 ^oC'de geri soğutuculu sistemde 24 saat boyunca karıştırılarak (350 rpm) liçing işlemine tabi tutulmuştur. Bu aşamayı takip eden filtrasyon yöntemi ile ayırma, yıkama ve oda sıcaklığında kurutma aşamalarından sonra kalsinasyon işlemi 200 ^oC'de diğer kalsinasyon parametreleri sabit tutularak yürütülmüştür. Sentez parametreleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. SBA-15 sentez aşaması (a) Kalsinasyon yöntemi ile (b) Asit liçing yöntemi ile şablon uzaklaştırma

Sentez koşulları değiştirilerek elde edilen numunelere aşağıdaki şekilde kodlama yapılmıştır.

$(SBA\text{-}15_{\text{misel-silika etkileşim süresi_şablon uzaklaştırma yöntemi/asit yüzdesi_sıcaklık}})_{\text{silika miktarı/silika kaynağı}}$

silika kaynağı: T=TEOS; SS=Na_2SiO_3

misel-silika etkileşim süresi: 2 saat ve 24 saat

silika miktarı: T/SS=1,00; 20T/SS=%20 fazlası

şablon uzaklaştırma: A=Asit liçi

asit yüzdesi: %25 ve %50

kalsinasyon sıcaklığı: 200 ºC ve 600 ºC

Örnek: $(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_T$: Silika kaynağı olarak TEOS kullanılan, misel-silika etkileşim süresi 2 saat olan ve %50'lik asit ile ön işleme tabi tutulup 200 ºC'de kalsine edilmiş SBA-15 numunesi.

Çizelge 4.1. SBA-15 sentez parametreleri

Numune Kodu	Silika Kaynağı ve Yüzdesi	Karıştırma Süresi (Saat)	Şablon Uzaklaştırma Yöntemi	Asit Yüzdesi (%)
$(SBA\text{-}15_{24h_600})_T$	TEOS	24	600 ºC kalsinasyon	-
$(SBA\text{-}15_{2h_600})_T$	TEOS	2		
$(SBA\text{-}15_{2h_600})_{20T}$	TEOS (%20)	2		
$(SBA\text{-}15_{2h_A25_200})_T$	TEOS	2	Asit ve 200 ºC kalsinasyon	25
$(SBA\text{-}15_{2h_A25_600})_T$	TEOS	2	Asit ve 600 ºC kalsinasyon	
$(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_T$	TEOS	2	Asit ve 200 ºC kalsinasyon	50
$(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20T}$	TEOS (%20)	2		
$(SBA\text{-}15_{2h_600})_{SS}$	Na_2SiO_3	2	600 ºC kalsinasyon	-
$(SBA\text{-}15_{2h_600})_{20SS}$	Na_2SiO_3 (%20)	2	600 ºC kalsinasyon	-
$(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20SS}$	Na_2SiO_3 (%20)	2	Asit ve 200 ºC kalsinasyon	50

4.1.2. CMK-3 destek yapının sentezi

CMK-3 sentezinde 3 farklı yöntem temel alınmıştır [9,28,86]. Şablon olarak SBA-15, karbon kaynağı olarak furfuril alkol (FA, $C_5H_6O_2$, Sigma Aldrich, %98, CAS No: 98-00-0), katalizör olarak okzalik asit (HO_2CCO_2H, Sigma Aldrich, CAS No: 144-62-7) ve hidroklorik asit (HCl, Sigma Aldrich, %37 CAS No: 7647-01-0) kullanılmıştır. Karbon-silika kompozitinden silika şablonunun uzaklaştırılması için hidroflorik asit (HF, Sigma Aldrich, CAS No: 7664-39-3) ve sodyum hidroksit (NaOH, Sigma Aldrich, CAS No:1310-73-2) çözeltileri kullanılmıştır. Tüm CMK-3 sentezlerinde katı şablon olarak 100 ºC'de gece boyunca etüvde kurutulmuş 1 g SBA-15 kullanılmış ve FA:SBA-15 kütlesel oranı 2,5 olarak

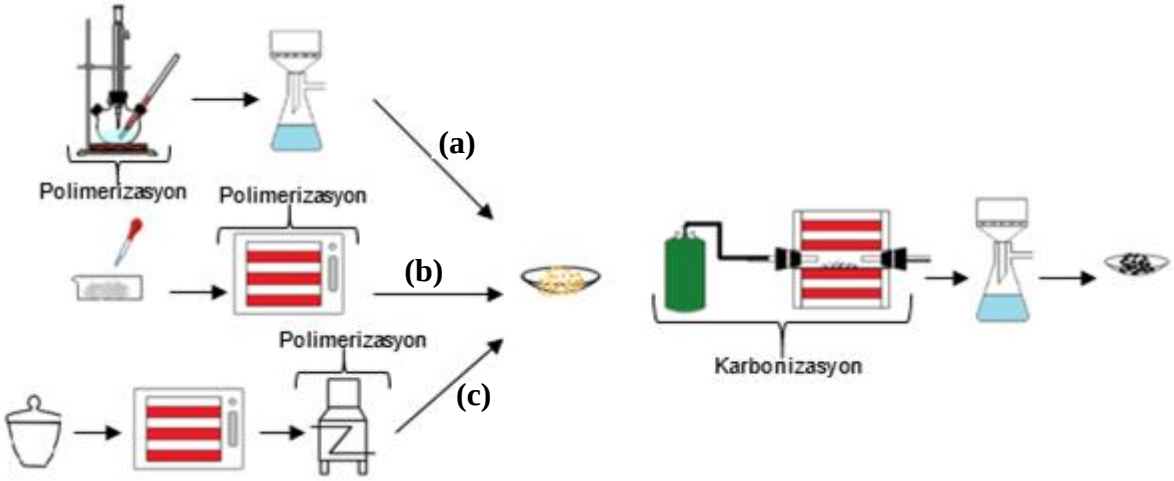
sabit tutulmuştur. CMK-3 sentezi için aşağıda anlatılan farklı yaklaşımlar uygulanmıştır. CMK-3 destek yapısının sentez aşamaları Şekil 4.2'de verilmiştir.

1.Yöntem: SBA-15'e FA damla damla eklenerek toplam hacim 100 mL olacak şekilde deiyonize su ile karıştırılıp balona koyulmuş ve oda sıcaklığında 0,5 saat karıştırılmıştır (350 rpm). Daha sonra HCl (HCl:FA=6:1, molar oranda) ilave edilip karışım 100 ^{o}C'ye ısıtılarak 6 saat boyunca karıştırma altında geri soğutucu sisteminde polimerleşme işlemine tabi tutulmuştur. Polimerleşme ile FA polifurfuril alkole (PFA) dönüşerek kahverengi PFA/silika kompoziti elde edilmiştir. Filtrasyon işlemi ile ayrıştırılan kompozit yıkanmış ve gece boyunca oda sıcaklığında kurutulmuştur [86].

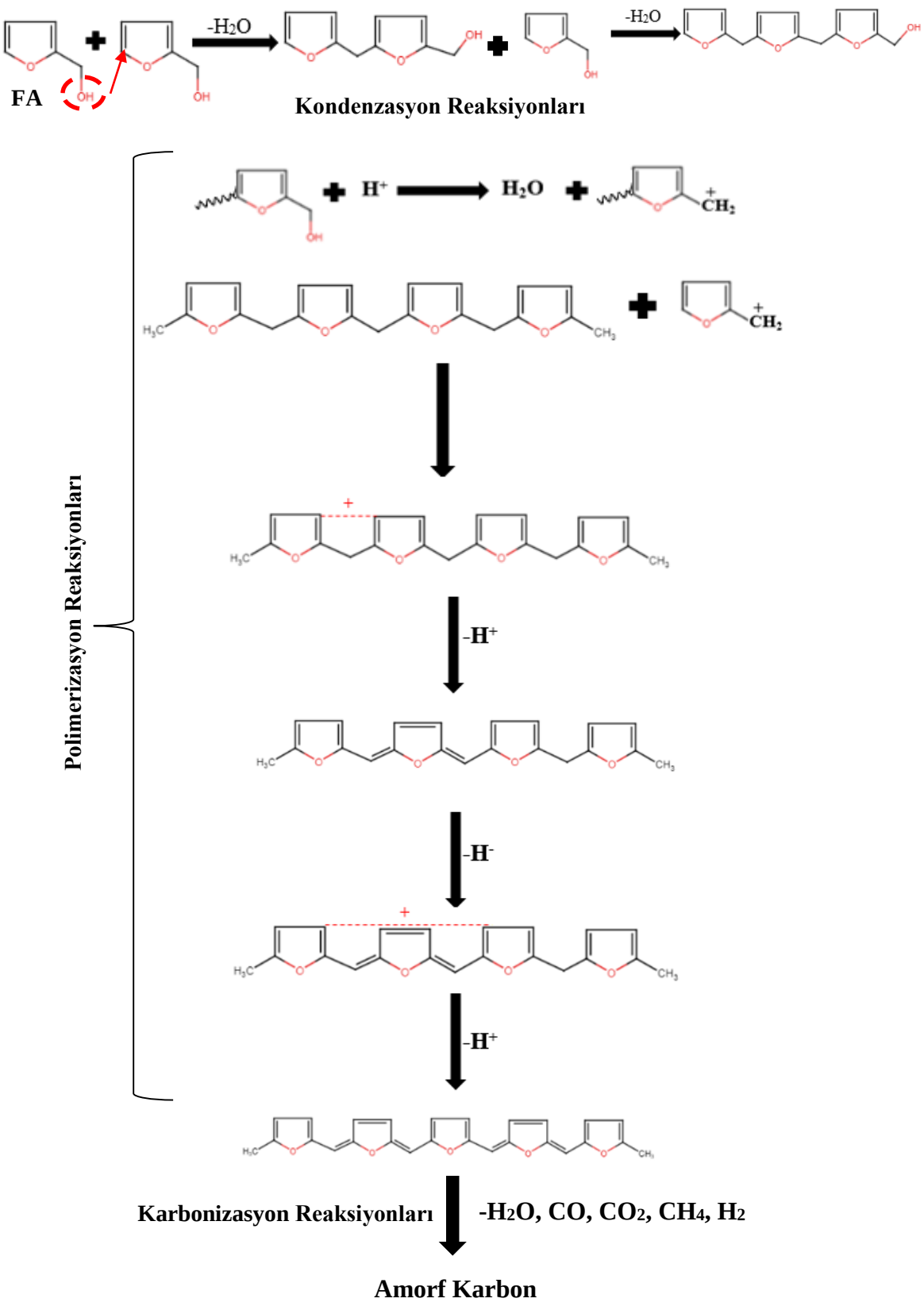
2.Yöntem: 0,028 g oksalik asit gerekli miktarda FA içinde çözdürülmüştür. Bu çözelti damla damla SBA-15'e eklenmiş ve polimerizasyon işlemi için 90 ^{o}C'de 72 saat boyunca etüvde tutulmuştur [9].

3.Yöntem: SBA-15'e FA eklenip 1 saat 35 ^{o}C'de ve 1 saat de 100 ^{o}C'de etüvde bekletilmiştir. Elde edilen kompozit polimerleşme işlemi için 2 saat süresince kül fırınında 350 ^{o}C'de ısıl işleme tabi tutulmuştur. Kompozit oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, bir kez daha FA eklenerek yukarıda verilen işlem basamakları tekrarlanmıştır [28].

3 farklı yöntemle de sentezlenen PFA/silika kompoziti 875 ^{o}C'de inert ortamda (120 mL/dk N_2 akış hızında) 5 ^{o}C/dk ısıtma hızında 3 saat süre ile karbonize edilmiştir. Son olarak, silika şablon yapının uzaklaşması için 2 farklı yöntem kullanılmıştır. İlk yöntemde, PFA/silika kompoziti oda sıcaklığında %5'lik hidroflorik asit çözeltisi ile karıştırılıp filtrasyon yöntemi ile süzülüp yıkanarak silika şablon yapıdan uzaklaştırılmıştır. İkinci yöntemde ise PFA/silika kompoziti farklı molaritelerdeki (1, 4 ve 6 M) hacimce 1:1 etanol:su içerisinde hazırlanan NaOH çözeltisi içinde 80 ^{o}C'de 20 dakika boyunca karıştırılıp (350 rpm) filtrasyon yöntemi ile süzülüp yıkanmıştır. Her iki yöntemde de elde edilen siyah renkli CMK-3, etanol ve distile su ile yıkanıp gece boyunca 80 ^{o}C'de kurutulmuştur. FA'nın karbon oluşumu için gerçekleşen kondenzasyon, polimerizasyon ve karbonizasyon reaksiyonları Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.2. CMK-3 sentez aşaması (a) 1.yöntem (b) 2.yöntem (c) 3.yöntem



Şekil 4.3. Furfuril alkolün kondenzasyon, polimerizasyon ve karbonizasyon reaksiyonları [87]

4.1.3. Co-Ni/CMK-3 katalizör sentezi

Nikel kaynağı olarak nikel (II) nitrat hexahidrat ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$, Merck, CAS No: 13478-00-7) ve kobalt kaynağı olarak kobalt (II) nitrat hexahidrat ($Co(NO_3)_2.6H_2O$, Merck, CAS No: 10026-22-9) kullanılmıştır. Ni/CMK-3 katalizör sentezi nikel miktarı %10 oranında sabit tutularak, (i) emdirme, (ii) tek adımlı sentez ve (iii) mikrodalga yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentez öncesi CMK-3 destek yapısı etüvde 100 ^oC'de gece boyunca kurutulmuştur.

(i) Emdirme yönteminde, gerekli olan miktarda nikel kaynağı 20 mL etanolde çözdürülüp 0,1 g CMK-3'e eklenmiştir. Bu karışım oda sıcaklığında 1 saat boyunca ultrasonik banyoda karıştırıldıktan sonra karışım etanol uzaklaşana kadar 80 ^oC'de karıştırma altında (350 rpm) tutulmuştur. Son olarak inert ortamda (100 mL/dk N_2 akış hızında) 5 ^oC/dk ısıtma hızında 500 ^oC'ye kadar ısıtılıp bu sıcaklıkta 3 saat boyunca kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur.

(ii) Tek adımlı sentez yönteminde, CMK-3 sentezinde kullanılan üçüncü yöntemde (Bölüm 4.1.2) FA eklemesi sırasında gerekli miktarda nikel kaynağı az miktarda etanolde çözdürülüp karbonun ikinci yükleme basamağında yapıya eklenmiş ve diğer işlem basamakları aynen uygulanmıştır.

(iii) Mikrodalga yönteminde ise gerekli miktarda nikel kaynağı etanol ile hazırlanmış ve 50 mL etilen glikole eklenmiştir. Bu karışıma 0,1 g CMK-3 ilave edilmiş ve pH 11 olana kadar 1 M NaOH çözeltisi eklenmiştir. pH değeri sabitlendikten sonra homojenizasyonu sağlamak için ultrasonik banyoda 1 saat bekletilmiştir. Karışım 700 W'da ev tipi bir mikrodalga fırında 90 saniye boyunca tutulmuştur. Daha sonra çözelti hızla soğutulmuş, süzülüp aseton ve deiyonize su ile yıkanmıştır. Sentezlenen katalizörler gece boyunca 80 ^oC'de kurutulmuştur.

Farklı oranlardaki Ni-Co/CMK-3 katalizör sentezleri yukarıdaki yöntemlerden başarılı olanlarda aynı şartlar altında yürütülmüştür. Sentez koşulları değiştirilerek elde edilen numunelere aşağıdaki şekilde kodlama yapılmıştır.

$(YM/XCMK\text{-}3_{\text{silika kaynağı_şablon uzaklaştırma yöntemi}})_{\text{aktif bileşen yükleme yöntemi}}$

Y: Yüklenen aktif bileşenin kütlece miktarı

M: Yüklenen aktif bileşen

X:sentez yöntemi: 1=1.yöntem, 2=2.yöntem, 3=3.yöntem

silika kaynağı: T=TEOS; SS=Na_2SiO_3

şablon uzaklaştırma yöntemi: A=asit, K=kalsinasyon

silika miktarı: T/SS=1,00; 20T/SS= %20 fazlası

aktif bileşen yükleme yöntemi: Imp=emdirme, MW= mikrodalga, OP=tek adımlı sentez

Örnek: $(10Ni/3CMK\text{-}3_{T_A50_200})_{OP}$: Silika kaynağı olarak TEOS kullanılan, %50'lik asit ile ön işleme tabi tutulup 200 ^oC'de kalsine edilmiş SBA-15 kullanılarak 3. yöntemle sentezlenen CMK-3'e tek adımlı sentez ile %10'luk nikel yüklemesi yapılmış numune.

4.1.4. Tekrarlanabilirlik çalışmaları

En iyi aktivite gösteren katalizör, tekrarlanabilirlik çalışması için aynı şartlarda tekrar sentezlenmiştir.

4.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Katalizörlerin fizikokimyasal ve dokusal (textural) özelliklerinin belirlenmesi için farklı karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. Malzemelerin kalsinasyon ve karbonizasyon sıcaklıkları termogravimetrik analiz (TGA) tekniği ile, düzenli gözenek yapı tayini ve aktif bileşenin yapıdaki formu X-ışını difraktometre (XRD) ile, fiziksel özellikleri azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizi ile belirlenmiştir. Malzemenin morfolojisini belirlemek için taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve yapıdaki metal yükleme başarısı için enerji dispersif X-ışını spektroskopisi (EDS) ve indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) teknikleri kullanılmıştır. Destek yapıdaki karbon, azot, sülfür ve oksijen içeriğini belirlemek için elementel analiz kullanılmıştır. X-ışını fotoelektron spektropisi (XPS) ile yüzey kimyasının ve yüzeydeki aktif bileşenin yarı kantitatif analizi yapılmıştır. Malzemedeki yüzey fonksiyonel grupları Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Destek yapısında ve katalizörlerde düzenli yapının belirlenmesi için ise Raman spektroskopisi kullanılmıştır.

4.2.1. Termal analiz yöntemi (TGA)

Sentezlenen numunelerin kalsinasyon ve karbonizasyon sıcaklıklarının belirlenmesi için TA marka SDTQ600 TG/DTA model termal analiz cihazı kullanılmıştır. Analizler, kalsinasyon sıcaklığı için hava atmosferinde 10 ^{o}C/dk ısıtma hızında 20-700 ^{o}C sıcaklıkları aralığında yürütülürken, karbonizasyon sıcaklığı için inert (N_2) atmosferde aynı ısıtma hızında 20-1000 ^{o}C sıcaklık aralığında, karbondaki silika kalıntısı, katalizördeki kalıntı ve aktif bileşen miktarlarının belirlenmesinde ise hava atmosferinde 20 ^{o}C/dk ısıtma hızında 20-1000 ^{o}C sıcaklıkları aralığında yapılmıştır.

Karbonizasyon sıcaklığını belirlemek için ayrıca TG-FTIR analizi de yapılmıştır. TGA cihazına numune yerleştirilmiş ve oda sıcaklığından 1000 ^{o}C'ye kadar 10 ^{o}C/dk ısıtma hızında azot akışı altında ısıtılmıştır. TGA cihazından çıkan ürünler paslanmaz çelik transfer boru ile FTIR'daki gaz hücresine gönderilmiş ve transfer sırasında yoğuşmayı önlemek için bu hat 200 ^{o}C'lik sabit bir sıcaklıkta tutulmuştur. Karbonizasyon sırasında çıkan ürünler FTIR (Bruker Tensor 27) ile eş zamanlı olarak tespit edilmiştir. IR spektrumları 400–4000 cm^{-1}'de ve 1 cm^{-1} çözünürlükte kaydedilmiştir.

4.2.2. X-Işını difraktometresi (XRD)

Sentezlenen numunelerin düzenli gözenek yapısının belirlenmesinde Rigaku Smart Lab model X-ışını kırınım cihazı kullanılmıştır. X-ışını kırınım desenleri 0,025 (2θ/s) tarama hızında ve 0,02 adım aralığında ve dalga boyu (λ) 0,15406 nm olan CuKα ışın kaynaklı Philips PW 3040 difraktometre ile elde edilmiştir. SBA-15 ve CMK-3 yapıların karakteristik piklerinin belirlenmesi için 0,8-5^{o} 2θ açı aralığında, destek yapıya yerleştirilen aktif bileşenin fazlarının ve parçacık boyutlarının belirlenmesi için ise 10-90^{o} 2θ açı aralığında kırınım desenleri alınmıştır.

4.2.3. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizi

Sentezlenen numunelerin fiziksel özellikleri azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermlerinden yararlanılarak belirlenmiştir. İzotermler 'Quantchrome Autosorb IQ 2' cihazında elde edilmiştir. Ölçüm öncesi numuneler degaz ünitesinde 10^{-6} bar vakum altında 300 ^{o}C sıcaklıkta 3 saat bekletildikten sonra 10^{-6} ile 0,98 kısmi basınç aralığında analiz

yürütülmüştür. Tek nokta BET ($S_{s,BET}$) ve çok noktalı BET ($S_{M,BET}$) yüzey alan değerleri izotermin sırasıyla P/P_0=0,30 ve 0,05<P/P_0<0,30 aralığında adsorplanan hacim değerlerinden belirlenmiştir. Toplam gözenek hacmi (V_{toplam}) ve mikro+mezo gözenek hacmi ($V_{\mu+m}$) değerleri sırasıyla ~0,99 ve 0,96 P/P_0 bağıl basınç değerlerinden belirlenmiştir. Mezogözenek hacmi (V_m), mikro + mezogözenek hacmi ve mikrogözenek hacmi arasındaki farktan ($V_{\mu+m}$-V_{μ}) hesaplanmıştır. Mikro (d_{SF}) boyut dağılımları sırasıyla 10^{-6}<P/P_0<0,35 kısmi basınç bölgesinde Saito-Foley (SF) yöntemi uygulanarak belirlenirken; mezogözenek boyut dağılımı (d_{BJH}) 0,35<P/Po<0,98 kısmi basınç bölgesinde desorpsiyon verisi kullanılarak Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemleri ile belirlenmiştir.

4.2.4. Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılım spektroskopisi (SEM/EDS)

Numunelerin yapısal görüntüsünü, yapıya yerleşen aktif bileşenin miktarını ve dağılımını görebilmek amacıyla SEM/EDS analizleri JSM-7001FTTLS LV kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerden önce silika yapının iletkenliğinin artırılması için 12 mA'de vakum altında (0,8 mbar) Au/Pd kaplaması yapılmıştır. Görüntüler 15 kV'da 5000 ve 10000 kat büyütme oranlarında alınmıştır.

4.2.5. Elementel analiz

Destek yapıların karbon, azot, sülfür ve oksijen içeriğini belirlemek için elementel analiz yöntemi kullanılmış ve analiz Leco/Truespec Micro marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Bu analizde numunenin yüksek sıcaklıklarda yakılması ile C,H,N ve S içeren organik madde parçalanarak gaz halindeki bileşiklere dönüşmekte ve bu içeriklerin miktarları yüzde olarak tayin edilmektedir.

4.2.6. İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES)

Katalizörlerin yığın kimyasal analizini belirlemek için ICP-OES tekniğinden yararlanılmış ve analiz Perkin Elmeroptima 7000 DV marka cihaz kullanılarak yapılmıştır. Yaklaşık 0,02 g numune 3 ml HNO_3, 2 ml HCl ve 3 ml HF içerisinde çözülmüş ve mikrodalga sistemi ile hazırlanmıştır. Kompleksleştirme için ise 15 ml %5'lik (hacimce) H_3BO_3 çözeltisi eklenmiş ve örnekler 50 mL'ye seyretildikten sonra ölçüm yürütülmüştür.

4.2.7. X-Işını foto elektron spektroskopisi (XPS)

Katalizör yüzeyinin kimyasal analizi ve yüklenen aktif bileşenin yapıda bulunma formunun belirlenmesinde X-ışını fotoelektron spektroskopisi kullanılmış ve analiz PHI 5000 VersaProbe cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin genel ve kısmi tarama yapılarak yalnızca yüzey analizi yapılmıştır. Karbon bağlarının bulunduğu 284,5 eV bağlanma enerjisi referans olarak alınmıştır.

4.2.8. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Silika şablon ve karbon destek yapılarında bulunan fonksiyonel gruplar sırasıyla DRIFT aparatı ve germenyum kristalleri bulunan ATR aparatı kullanılan "Perkin Elmer-Spektrum II" cihazları ile belirlenmiştir. Spektrumlar 4 cm^{-1} adım aralığı kullanılarak silika şablon için 400-4000 cm^{-1}, karbon destek yapıları için ise 600-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında belirlenmiştir. Spektrum alınmadan önce tüm numuneleri etüvde 100 ^{o}C'de 1 gün bekletilmiştir. Silika şablonlarının analizi yapılmadan önce numune/KBr oranı yaklaşık 0,01 olacak şekilde KBr ile seyreltilerek 100 ^{o}C'de kurutultur. DRIFT ölçümleri sırasında ilk önce KBr ile arka plan ölçümü çekilmiş ve ölçümlerden arka plan çıkartılarak grafikler elde edilmiştir.

4.2.9. Raman spektroskopisi

Karbon destek malzemesinin karbon bağlama özelliklerini incelemek ve grafitiklik derecesini belirlemek için WITech alpha 300R marka cihaz kullanılmıştır. Ölçümler 532 nm dalga boyunda hava soğutmalı DPSS lazer kullanılarak yürütülmüştür.

4.3. CO_2 Hidrojenasyon Reaksiyonunun Seçilen Katalizörlerde Testi

Sentezlenen CMK-3 destekli farklı oranlarda Ni ve/veya Co aktif bileşen içeren katalizörlerin aktivite deneyleri, tüp fırın ile ısıtma yapılan dolgulu kolon sürekli akış reaktör sisteminde yürütülmüştür (Şekil 4.4). Reaksiyonlar iç çapı yaklaşık 0,4 cm olan 60 cm uzunluğundaki kuartz reaktörde 0,03 gram katalizör kullanılarak yatay bir fırın içerisinde akış ortamında gerçekleştirilmiştir. 5 bar basınçta olan CO_2 (%99,5 saflıkta) ve H_2 (%99,99 saflıkta) tüplerinden gaz akışı kütle akış ölçer ile sağlanarak, 10 mL/dk CO_2 ve 40 mL/dk H_2

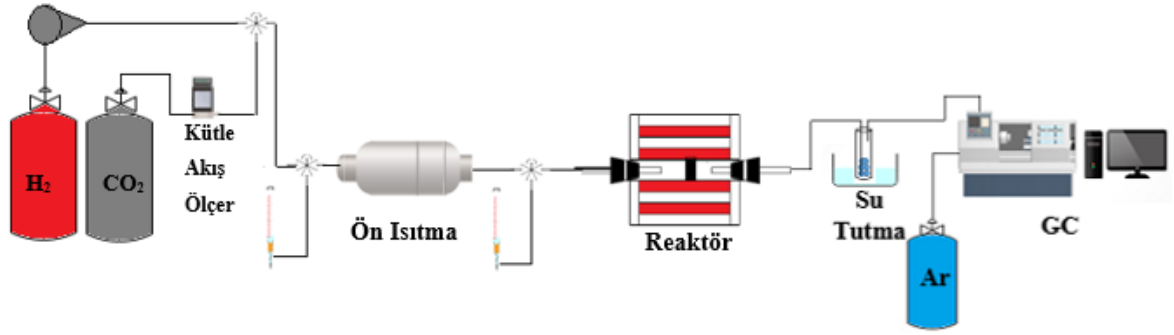
olmak üzere toplam 50 mL/dk akış hızında reaktöre beslenmiştir. Ayrıca baypas (by-pass) hattında yer alan sabun akış ölçer ile de gaz akış hızı kontrolü gerçekleştirilmiştir. CO_2 gazının akış salınımını önlemek için hat ısıtıcı bant yardımıyla 65 ^oC'ye ısıtılmıştır. Su buharının GC'ye gitmesini önlemek için ise çıkan ürünler analiz öncesi soğutularak çıkan su yoğuşturulmuş ve gaz karışımından ayrılmıştır. Gaz ürünler gaz torbalarında (tedlar bag) toplanmış ve termal iletkenlik dedektörü (TCD) donanımlı Shimadzu 2010 Plus GC cihazı ile analizler gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde besleme bileşenleri (CO_2 ve H_2) ve olası ürünlerin (CH_4, CO) varlığı araştırılmıştır. Gaz analizleri Carboxen 1010 PLOT kapiler kolon ve 100 ^oC'de izotermal ısıtma metodu kullanılarak üçer kez yürütülmüştür. Reaksiyon sıcaklığı değiştirilerek katalizörün aktivitesi incelenmiştir. CO_2 hidrojenasyon reaksiyonu çalışma koşulları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Katalizörün deaktivasyonu, katalizörün ilgili karakterizasyon çalışmaları (Raman ve XPS) ile belirlenmiştir. En yüksek dönüşüm ve metan seçiciliğini elde edildiği katalizörünün 50 ^oC'lik sıcaklık azaltımıyla geri adım deneyi de yürütülmüştür. Gaz fazı reaksiyon etkisini değerlendirmek için katalizör kullanılmadan üst sıcaklık 800 ^oC olarak seçilip diğer parametreler sabit tutularak deneyler tekrarlandığında dönüşüm gözlenmemiştir.

CO_2 hidrojenasyon reaksiyonlarının olası ürünleri olan metan, karbonmonoksit ve reaktantlar (karbondioksit ve hidrojen) için kalibrasyon çalışması yürütülmüştür (Kromotograf kolonuna zarar vereceği için su tutularak çıkış hattı GC'ye yollandığı için su kalibrasyonu yürütülmemiştir) (EK 2). Dönüşüm ve seçicilik (CH_4 ve CO) değerleri aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır.

$$X_{CO2} = \frac{n_{CO2,0} - n_{CO2}}{n_{CO2,0}} \quad (4.1)$$

$$S_i = \frac{n_i}{n_{CO2,0} - n_{CO2}} \quad (4.2)$$

Burada X_{CO2}: dönüşüm; $n_{CO2,0}$: reaktöre beslenen CO_2'nin mol değeri; n_{CO2}: reaktör çıkışındaki CO_2'nin mol değeri; S_i: i bileşeninin (CH_4 veya CO) seçicilik değeri; ni: reaktör çıkışındaki i bileşeninin mol değeridir.



Şekil 4.4. CO_2 hidrojenasyon reaksiyonu deney düzeneği

Çizelge 4.2. CO_2 hidrojenasyon reaksiyonu çalışma koşulları

CO_2 Hidrojenasyon Reaksiyon Koşulları	
CO_2 Gaz Akış Hızı (mL/dk)	10
H_2 Gaz Akış Hızı (mL/dk)	40
Toplam (mL/dk)	50
H_2:CO_2	4:1 (Stokiyometrik oran)
Reaktör Özellikleri	0,4 cm X 60 cm kuartz cam reaktör
Katalizör Miktarı	0,03 gram
Kolon Sıcaklık Programı	TCD, 100 ℃'de 10 dakika
Taşıyıcı Gaz	Argon
Reaksiyon Sıcaklığı	250-550 ℃ aralığında 50 ℃'lik artış

5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

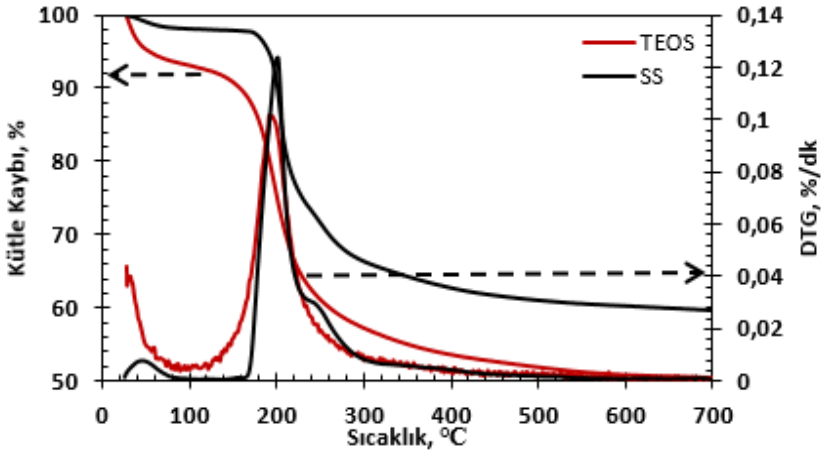
Bu çalışmada SBA-15 şablon yapıları, CMK-3 destek yapıları ve bu destek yapılara kobalt ve nikel aktif bileşenlerinin yüklenmesi ile katalizörler sentezlenerek CO_2'nin hidrojenasyonunda metenasyon ve rWGS reaksiyonlarındaki aktiviteleri incelenmiştir. SBA-15 sentezinde literatürde sık kullanılan yöntemin yanı sıra daha ucuz silika kaynağı kullanılarak ve şablon uzaklaştırılması için ilk aşamada asit liçing kullanılıp ikinci aşamada kalsinasyon sıcaklığı düşürülerek daha ekonomik şartlarda sentezler yürütülmüş ve uygun olan şablon yapılar kullanılarak CMK-3 destek yapıları elde edilmiştir. Bu destek yapılar 3 farklı yöntem ile sentezlenirken, nikel katalizörleri emdirme, tek adımlı sentez ve mikrodalga yöntemleri kullanılarak elde edilmiştir. Karakterizasyon sonuçlarına göre başarılı olan katalizör sentez yöntemleri kullanılarak farklı kütle oranlarında Co-Ni/CMK-3 bimetalik katalizörlerin sentezleri yürütülmüştür. Şablon yapıların, destek yapıların ve katalizörlerin yapısal, fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı karakterizasyon teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Karakterizasyon sonuçlarının yorumlanması ile yüksek dönüşüm ve seçicilik değerleri vereceği öngörülen katalizörlerin aktiviteleri CO_2'nin hidrojenasyon reaksiyonunda incelenerek katalizörlerin metanasyon ve rWGS reaksiyonlarındaki etkinlikleri değerlendirilmiştir. En yüksek dönüşüm ve seçiciliği veren katalizörün sentez tekrarlanabilirliği de incelenmiştir.

5.1. SBA-15 Şablon Yapı

CMK-3 sentezi için şablon yapı olarak kullanılan SBA-15'in silika kaynağı (tetra etil orto silikat (TEOS) ve sodyum metasilikat (SS)) ve miktarı, misel-silika etkileşim süresi ve yüzey aktif maddenin uzaklaştırma yöntemlerinin SBA-15'in yapısına etkisi incelenmiştir. Sentezlenen şablonların kalsinasyon sıcaklığı termogravimetrik analiz (TGA) ile, sıralı gözenek yapı tayini X-ışını kırınım (XRD) yöntemi ile, yapısal özellikleri N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon analizi ile, morfolojik yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve silika/oksijen miktar tayini enerji dispersif X-ışını spektroskopisi (EDS) ile, yüzey fonksiyonel grupları ise Fourier Transform Infrared spektroskopisi (FTIR) ile belirlenmiştir.

5.1.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

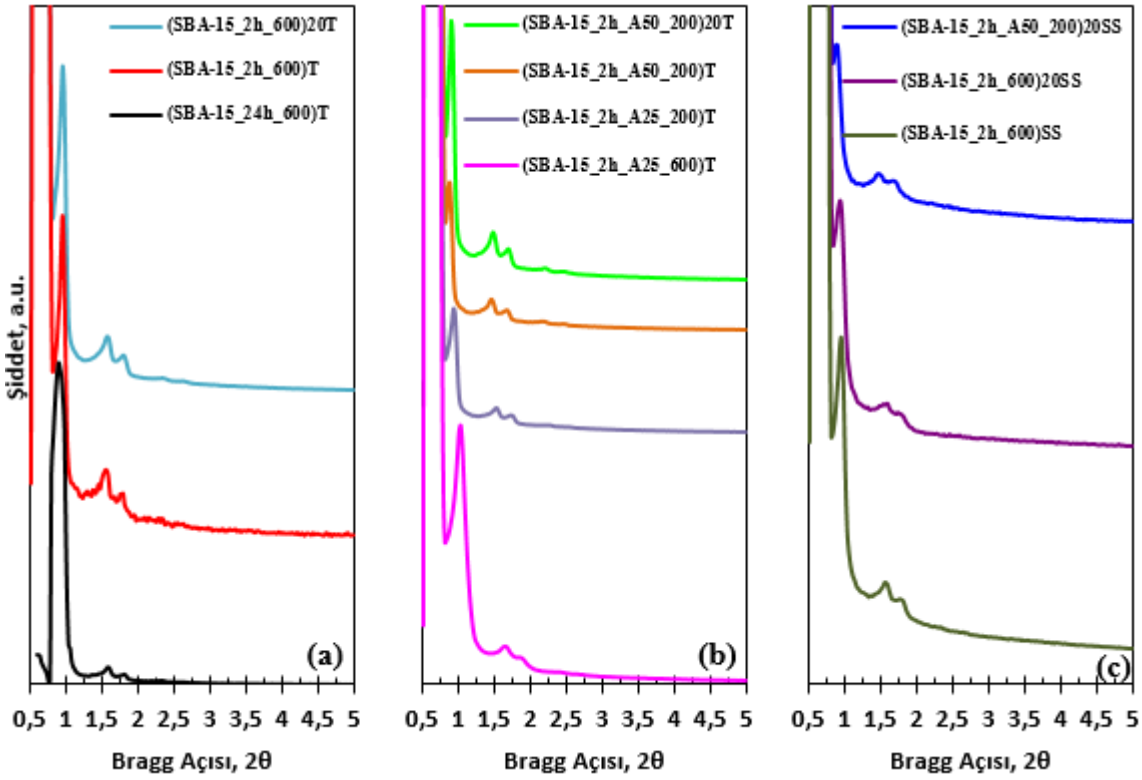
SBA-15'in kalsinasyon sıcaklıklarının belirlenmesi için silika kaynağı olarak hem TEOS hem de SS kullanılan numunelerin termogramları Şekil 5.1'de verilmiştir. Silika kaynağı olarak TEOS kullanılan numunede kütle kaybının başladığı sıcaklık (140 °C), SS kullanılan numunenin sıcaklığına göre 35 °C daha düşüktür. TEOS ile sentezlenen SBA-15'in daha fazla mikrogözeneklere sahip olmasından dolayı nem içeriğinin yüksek olabileceğinden daha fazla nem kaybının (~ %6) meydana geldiği düşünülmüştür (Bkz. Bölüm 5.1.3). DTG piklerinin maksimum değerleri TEOS kullanılan numunede 193 °C iken SS kullanılan numunede 201 °C olarak gözlenmiştir. 180-350 °C sıcaklıkları arasındaki bölgede gerçekleşen kütle kaybı yüzey aktif maddenin (P123) uzaklaşmasından kaynaklanmıştır. Her iki silika kaynağı kullanılarak yürütülen sentezlerde kullanılan P123 miktarı aynı olduğu için benzer kütle kaybı (~ %33) ortaya çıkmıştır. 350 °C'den sonra her iki silika kaynağı için de kütle kaybı aynı oranda belirgin şekilde azalmış ve toplam kütle kayıpları ise %45,3 (TEOS) ve %38,5 (SS) olarak bulunmuştur. 550 °C'den sonra ise kütle kaybı ihmal edilecek seviyeye düşmüştür. Kalsinasyon sıcaklığı yapının sabitlendiği sıcaklıktan daha yüksek olarak her iki silika kaynağı kullanımında da tek aşamada P123'ün uzaklaştırılması için 600 °C olarak seçilmiştir. Yüksek kalsinasyon sıcaklıkları sert silika yapı oluşmasına yol açacağı için CMK-3 sentezinde silikanın uzaklaştırılmasını zorlaştıracaktır. Yumuşak bir silika matrisi elde etmek ve şablon uzaklaştırma işlemini kolaylaştırmak için tek aşamalı kalsinasyon yerine, asit liçi ve ardından daha düşük bir sıcaklıkta (200 °C) kalsinasyon işlemi de uygulanmıştır.



Şekil 5.1. Kalsinasyonu yapılmayan SBA-15 numunelerinin termal davranışı (10 °C/dk ısıtma hızı, 50 mL/dk hava akış hızı)

5.1.2. X-ışını kırınım difraktometresi (XRD)

SBA-15 şablon yapılarının dar açı XRD deseni Şekil 5.2'de, düzlemlere ait açı değerleri, bu desenlerden Bragg yasası kullanılarak elde edilen düzlemler arası mesafeler (d_{100}, d_{110} ve d_{200}), örgü parametresi (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ) değerleri ile birlikte Çizelge 5.1'de verilmiştir (Örnek hesaplama EK-3'te verilmiştir.). XRD desenlerinde, tüm numunelerde düzenli altıgen gözenek açıklığı simetrisini tanımlayan karakteristik şiddetli (100) düzlem piki ve düşük şiddetli (110) ve (200) düzlem pikleri sırasıyla 0,88-1,02; 1,46-1,66 ve 1,68-1,88^o 2θ açı değerlerinde görülmüş ve bu değerler literatür ile uyumluluk göstermiştir [12,88–90]. Piklerin bulunduğu açı değerleri yapı oluşumu hakkında bilgi verirken, keskinliği homojen sıralı kanal yapısı, şiddeti ise düzenli kanal uzunluğu hakkında bilgi vermektedir [91,92]. (100) düzlemi yansıma piki gözenek dizilimindeki homojenliği gösterirken, (110) ve (200) düzlemi yansıma pikleri gözenek duvarlarının kalınlığı hakkında bilgi vermektedir. Bununla birlikte, bu pik şiddetleri silika duvarlarının yoğunluğu ve mezogözenek yüzeylerinin pürüzlülüğü gibi diğer faktörlerden de etkilenmektedir [55,93]. SBA-15'in altıgen yapıların düzlem oranlarının $d_{100}:d_{110}:d_{200}=(1):(1/\sqrt{3}):(1/2)$ olması gerekmektedir [94]. Tüm numunelerin bu orana yaklaşık %5 hata payı ile uyduğu görülmüştür (Çizelge 5.1). %20 TEOS fazlası ve asit liçi yapılan numunelerde diğer numunelere ek olarak zayıf (210) ve (300) düzlemleri yansıma pikleri de görülmüş olup, bu piklerin oluşumu yüksek derecede altıgen yapının varlığını göstermiş ve bu bulguların literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür [12,95,96].



Şekil 5.2. SBA-15 şablonların dar açı XRD desenleri

Çizelge 5.1. SBA-15 şablonlarının XRD düzlem açıları (°), düzlemler arası mesafeler (d), örgü parametreleri (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ) değerleri

Numune Kodu	100 (˚)	110 (˚)	200 (˚)	210 (˚)	300 (˚)	d_{100}[1] (nm)	a[2] (nm)	δ[3] (nm)
$(SBA\text{-}15_{24h_600})_T$	0,96	1,58	1,82	-	-	9,19	10,61	4,38
$(SBA\text{-}15_{2h_600})_T$	0,95	1,57	1,78	-	-	9,29	10,73	3,32
$(SBA\text{-}15_{2h_600})_{20T}$	0,96	1,58	1,81	2,34	2,64	9,20	10,63	4,38
$(SBA\text{-}15_{2h_A25_600})_T$	1,02	1,66	1,88	-	-	8,64	9,97	4,52
$(SBA\text{-}15_{2h_A25_200})_T$	0,94	1,54	1,75	2,28	2,54	9,41	10,84	4,52
$(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_T$	0,91	1,46	1,68	2,19	2,48	9,69	11,19	4,95
$(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20T}$	0,90	1,48	1,70	2,20	2,47	9,83	11,35	5,23
$(SBA\text{-}15_{2h_600})_{SS}$	0,96	1,57	1,79	-	-	9,18	10,61	4,29
$(SBA\text{-}15_{2h_600})_{20SS}$	0,94	1,60	1,80	-	-	9,39	10,84	4,60
$(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20SS}$	0,89	1,48	1,68	-	-	9,92	11,45	4,65

[1] $d_{100} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$

[2] $a = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$

[3] δ=a-0,95*d_p (d_p=gözenek boyutu)

SBA-15 sentezinde çözelti (sol) oluşum basamağında karıştırma süresi genellikle 24 saat olarak kullanılmaktadır [12,91]. Silika kaynağı olarak TEOS kullanılarak farklı karıştırma sürelerinde sentezlenen şablonların ($(SBA\text{-}15_{24h_600})_T$ ve $(SBA\text{-}15_{2h_600})_T$) her ikisi de yakın 2θ açılarında (100) düzlemi yansıma piki vermesine rağmen, karıştırma süresinin 2 saate indirilmesi, korunan pik şiddeti ile pik keskinliğinde artışa neden olmuştur. Bu durumda benzer kanal uzunluğunda altıgen boşluklar içeren yapılar elde edilmekle birlikte, ikinci numunede daha düzenli yapı (homojen kanal açıklıkları) elde edilmiştir. SBA-15'in destek yapısı olarak başka prosesler için de kullanılması için bu ekonomik sentez şartları önerilir. Çözelti (sol) oluşturma basamağında sürenin uzamasının, jelleşmenin başlamasına neden olabileceği ve bu durumun da kanal açıklıklarının homojenliğini azalttığı düşünülmüştür. Daha homojen kanal yapısı daha ekonomik şartlarda elde edildiği için bundan sonraki sentezler 2 saatlik karıştırma süresi uygulanarak yürütülmüştür. Aynı sentez şartlarında TEOS miktarının %20 artırımı ($(SBA\text{-}15_{2h_600})_{20T}$) yapıda ilave bir iyileşmeye yol açmamıştır (Şekil 5.2.a). 600 ^oC'de kalsinasyon işlemi uygulanan tüm numunelerde (100) düzlemi yansıma piklerinin yaklaşık aynı yerde ve benzer keskinlikte olması tüm şablonların düzenli yapıların oluştuğunu desteklemektedir.

SBA-15'in sert silisyum oksit duvarının oluşumunu sınırlandırabilmek ve dolayısıyla CMK-3 sentezinde silika uzaklaştırılmasını kolaylaştırmak için asit ön liçi sonrası kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. %25 asit ön liçi sonrası düşük sıcaklıkta (200 ^oC) şablon uzaklaştırma ile sentezlenen numunenin ($(SBA\text{-}15_{2h_A25_200})_T$) (100) düzlemi yansıma pik keskinliğini korumasına rağmen şiddetinin düşmesi, yapıdaki düzenli altıgen kanal uzunluğunun azaldığını göstermiştir. Kalsinasyon sıcaklığının 600 ^oC'ye çıkarılması ($(SBA\text{-}15_{2h_A25_600})_T$) (100) düzlemi yansıma pik şiddetinin yeniden artışına neden olmuştur. Bu iyileşme asit liçinin şablon uzaklaştırılması için yeterli olmadığını, kalan miktarın yüksek sıcaklıkta kalsinasyon ile uzaklaştığını göstermiş ve şablonun düşük sıcaklıkta (200 ^oC) uzaklaşabilmesi için asit yüzdesi %50'ye çıkarılmıştır. Bu durumda (100) düzlemi yansıma pik şiddeti beklenildiği gibi artmış ve şablonun uzaklaştırma başarısı artırılarak daha düzenli ve uzun altıgen kanallar 200 ^oC sıcaklıkta bile elde edilmiştir. Bundan sonraki sentezler, asit miktarı %50 ve kalsinasyon sıcaklığı 200 ^oC seçilerek yürütülmüştür. Asit ön liç işlemi uygulanan numunelerde silika miktarının artması da ($(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20T}$) pik şiddetinin artmasını sağlamıştır (Şekil 5.2.b).

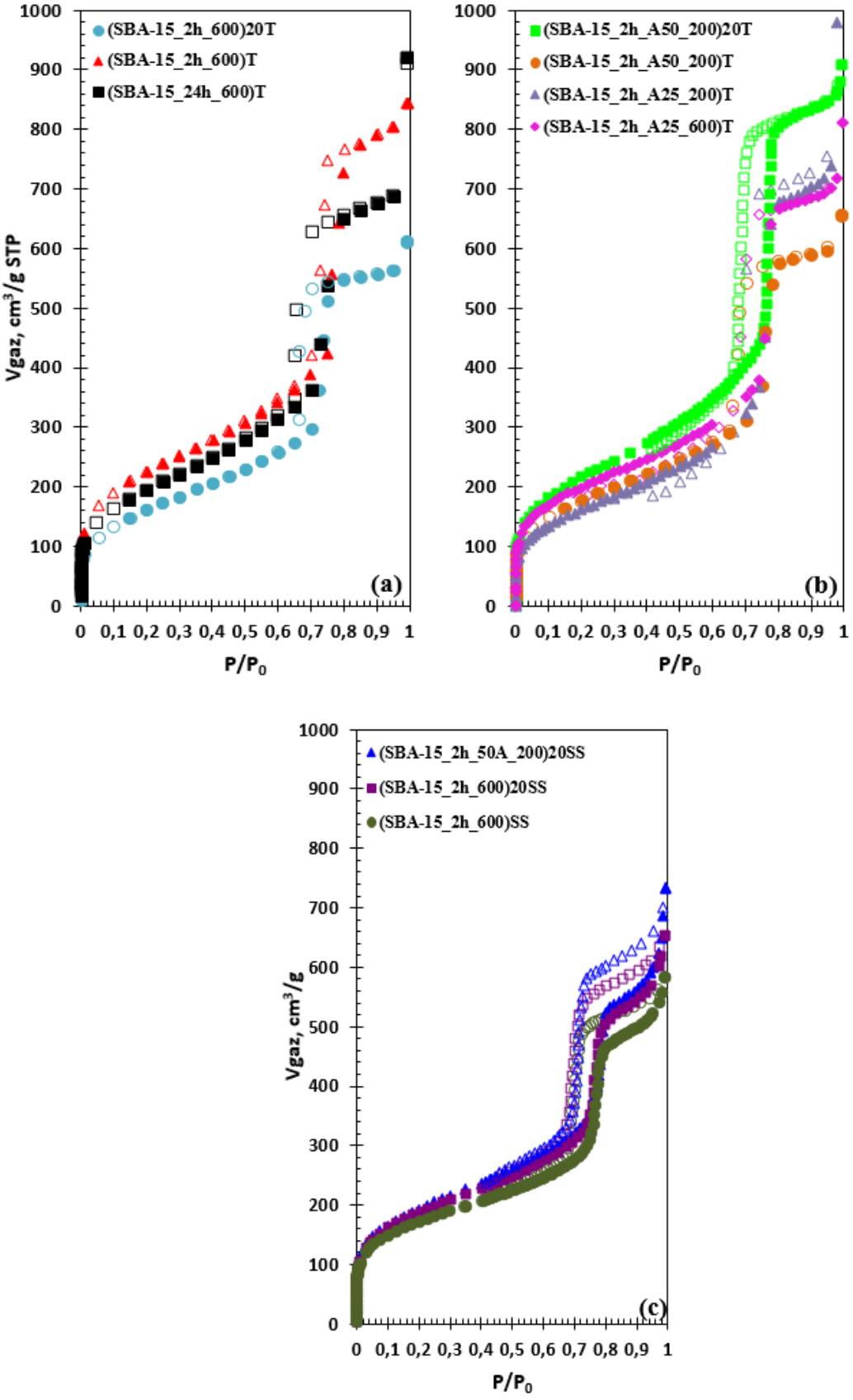
SBA-15 numunelerinin d_{100} değerleri 9,19-10,03 nm aralığında değişkenlik göstermektedir. (100) düzlemi yansıma pik derecesi ($SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_T$ numunesinde en düşük açıda (0,88˚) görülmüş ve en yüksek d_{100} değerine (10,03 nm) sahip olan numunedir. SBA-15'in silika kaynağı miktarı arttıkça örgü parametresi (a) değeri belirgin bir değişim göstermezken, azot adsorpsiyon/desorpsiyon analiz sonucuna göre gözenek boyutunun azaldığı (Bkz. Bölüm 5.1.3) ve dolayısıyla duvar kalınlığının bir miktar arttığı görülmüş ve bu durum literatür ile uyumlu bulunmuştur [93]. SBA-15 numunelerinin duvar kalınlıkları 3,32-5,23 nm arasında değişkenlik göstermiştir. (200) düzlemi yansıma pik şiddetinin (110) düzlemi yansıma pik şiddetine oranı gözenek duvar kalınlığı hakkında bilgi vermekte olup, bu oranın artması duvar kalınlığının yüksek olduğunu göstermektedir [97]. Şablon uzaklaştırma işleminin sadece kalsinasyon yerine asit liçi ve düşük kalsinasyon sıcaklığı ile yapılmasının (200)/(110) pik şiddeti oranını artırdığı görülmüş ve duvar kalınlıkları değerleri de bu durumu desteklemiştir. (200)/(110)pik şiddeti oranı en yüksek olan numune ($SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20T}$ olarak bulunmuş ve gözenek duvar kalınlığı hesabına göre de bu numunenin en yüksek duvar kalınlığına sahip olduğu desteklenmiştir. SBA-15 şablon yapısının duvar kalınlığının artması, CMK-3 yapısında hem mezogözenek boyutunu artırmasını hem de daha yüksek mezogözenek hacimlerine sahip olmasını sağlayacağı düşünülmektedir (Çizelge 5.1).

TEOS kullanılarak düzenli ve homojen yapılar elde edilen deney parametreleri, SBA-15 yapısının daha ekonomik şartlarda elde edilmesi için ucuz silika kaynağı olarak Na_2SiO_3 (SS) seçilerek sentezler yürütülmüştür. SS kullanılan numunelerin (100) düzlemi yansıma piklerinin hem şiddetlerinde hem de keskinliklerinde azalma meydana gelmiş ve bu azalma literatür ile uyumlu bulunmuştur [56]. Numunelerin kendi içlerinde (100) düzlemi yansıma piklerinin keskinlikleri ve şiddetleri benzerlik göstermiştir. Pik davranışlarından SS ile sentezlenen numunelerin yapısının daha kısa kanallara sahip olduğu ve homojenliğinin TEOS kullanılan numunelere göre nispeten azaldığı sonucuna varılmıştır. Silika miktarının artırılması, asit ön liçi ve düşük kalsinasyon sıcaklığının uygulanması SBA-15 yapısında bozulma meydana getirmemiştir. Şablon yapıların d_{100} değerleri ise TEOS kullanılan numuneler ile benzer değerlerde (9,18-9,92 nm) bulunmuştur. Şablonların duvar kalınlıkları 4,29-4,65 nm arasında değişkenlik göstermiştir. 600 ºC'de kalsine edilmiş numunenin ($(SBA\text{-}15_{2h_600})_{SS}$) duvar kalınlığı aynı şartlarda TEOS kullanılarak sentezlenen numuneye göre daha yüksek çıkmış ve bu durumun literatür ile uyumluğu olduğu görülmüştür [56]. TEOS ile sentezlenen numunelerde olduğu gibi, şablon uzaklaştırma işleminin asit ön liçi ve

düşük kalsinasyon sıcaklığı ile yapılmasının (200)/(110) pik şiddeti oranını artırdığı görülmüş ve duvar kalınlıkları değerleri de bu durumu desteklemiştir. (200)/(110) pik şiddeti oranı en yüksek olan numune yine aynı sentez şartlarında ($(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20SS}$) elde edilmiş ve gözenek duvar kalınlığı ile de bu numunenin en yüksek duvar kalınlığına sahip olduğu desteklenmiştir (Şekil 5.2.c ve Çizelge 5.1).

5.1.3. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizi

SBA-15 şablonlarının N_2 adsorbsiyon/desorpsiyon izotermleri Şekil 5.3'te, bu verilerden elde edilen dokusal (textural) özellikler de Çizelge 5.2'de verilmiştir. TEOS ile sentezlenen tüm numunelerin izotermleri IUPAC izoterm ve histerisis sınıflandırmasına göre, sırasıyla Tip IV izoterm ve H1 histerisis davranışlarını göstermektedir. IUPAC Tip IV izotermi mikro-mezo gözenekli yapıyı temsil etmekte ve H1 histerisisi iyi tanımlanmış silindirik gözenek kanallarının varlığını göstermektedir [7]. Düşük bağıl basınçtaki ($P/P_0 < 0{,}02$) izotermlerde gözlenen ani adsorpsiyon kapasitesinin artışı yapıdaki mikrogözenek varlığını doğrulamaktadır. Orta bağıl basınçta ($P/P_0 \sim 0{,}30$) bu artışın devam etmesi ve 0,65'ten sonra tekrar ani yükselişi ise yapıdaki mezogözenek varlığını desteklemektedir. Yaklaşık 0,99 bağıl basıncındaki artış ise yapıdaki makrogözeneklerden veya daha küçük parçacıklar arasındaki boşluklardan kaynaklanmıştır. Adsorblanan gaz hacimlerinin mikrogözenek bölgesinde ($P/P_0 \cong 0{,}02$) 95-129 cm^3/g aralığında ve mezogözenek üst bölgesinde ise ($P/P_0 \cong 0{,}96$) 563-848 cm^3/g aralığında olduğu görülmekte ve BET yüzey alan değerleri 583-932 m^2/g arasında bulunmuştur. Numunelerin hepsinin mikrogözenek ve mezogözenek bölgelerinde tek boyut dağılımı görülmüş ve oluşan mikrogözeneklerin silindirik yapıda olduğu kabul edilerek SF metodu kullanılıp hesaplanan mikrogözenek açıklık değerleri 0,60-1,16 nm aralığında ve BJH metoduyla hesaplanan mezogözenek açıklık değerleri ise 6,39-7,80 nm arasında bulunmuştur (Şekil 5.4).

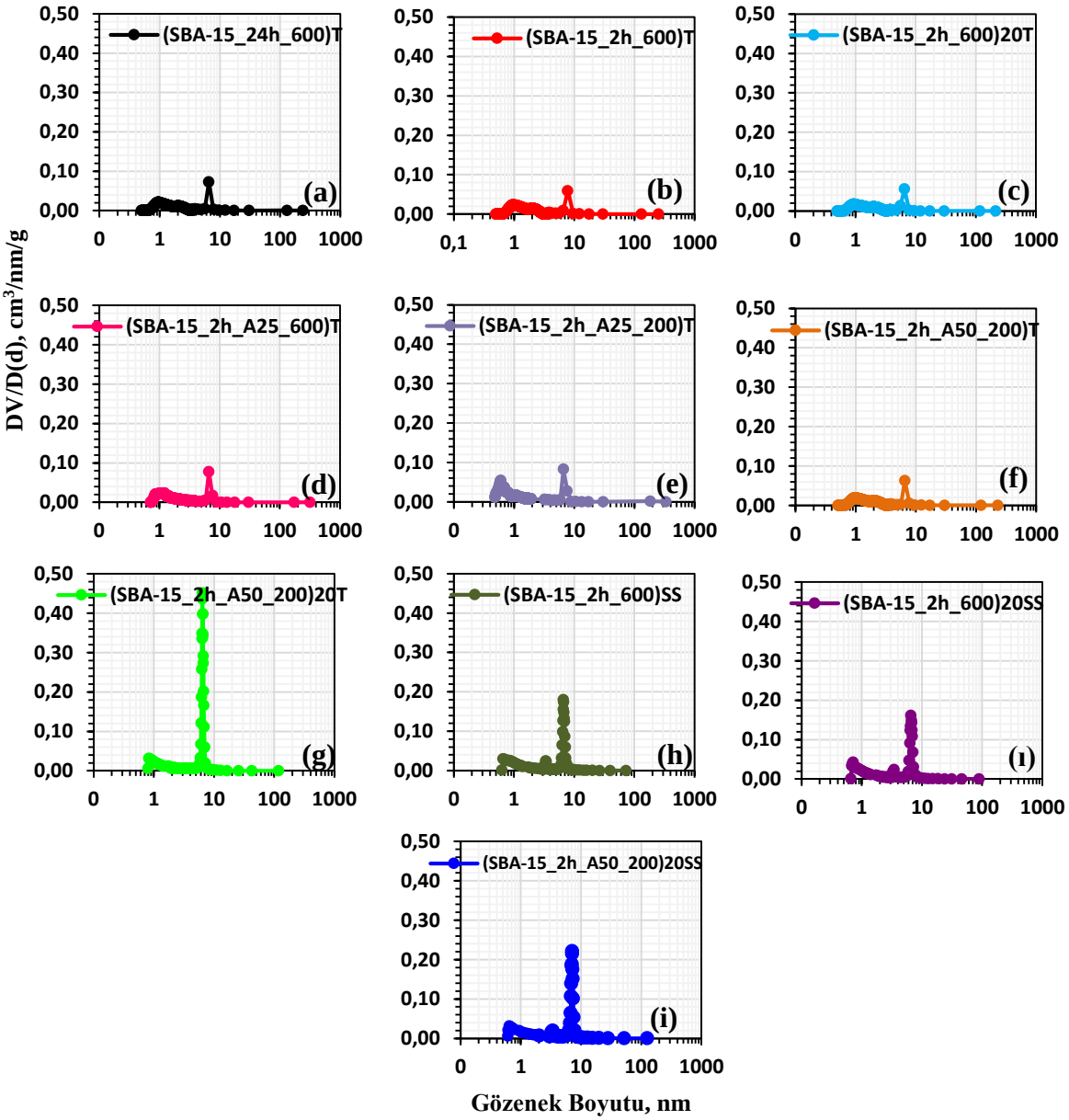


Şekil 5.3. SBA-15 şablonlarının 77 K'de azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri (dolu semboller adsorpsiyonu, boş semboller desorpsiyonu temsil etmektedir.)

Çizelge 5.2. SBA-15 şablonlarının dokusal (textural) özellikleri

Numune Kodu	Yüzey Alan Değerleri (m^2/g)		Gözenek Hacim Değerleri (cm^3/g)					Gözenek Açıklık Değerleri (nm)	
	Tek Nokta[1]	Çok Nokta[2]	Toplam Gözenek Hacmi (V_{toplam})[3]	Mikrogözenek Hacmi[4] (V_μ)	Mikro+mezo gözenek Hacmi[5] ($V_{\mu+m}$)	Mezogözenek Hacmi[6] (V_m)	% Mikrogözenek Hacmi	SF[7] (d_{SF})	BJH[8] (d_{BJH})
$(SBA\text{-}15_{24h_600})_T$	660	675	1,43	0,17	1,06	0,89	11,9	1,02	6,56
$(SBA\text{-}15_{2h_600})_T$	753	778	1,31	0,20	1,25	1,06	15,3	1,11	7,80
$(SBA\text{-}15_{2h_600})_{20T}$	555	563	0,95	0,14	0,87	0,73	14,7	1,04	6,58
$(SBA\text{-}15_{2h_A25_600})_T$	679	696	1,26	0,19	1,08	0,89	15,1	1,16	6,65
$(SBA\text{-}15_{2h_A25_200})_T$	562	583	1,61	0,15	1,14	0,99	9,3	0,60	6,57
$(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_T$	606	618	1,02	0,16	0,93	0,77	15,7	1,06	6,65
$(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20T}$	925	932	1,41	0,20	1,31	1,11	14,2	1,02	6,39
$(SBA\text{-}15_{2h_600})_{SS}$	721	745	0,91	0,12	0,82	0,63	13,2	0,75	6,71
$(SBA\text{-}15_{2h_600})_{20SS}$	791	807	1,01	0,20	0,92	0,73	19,8	0,70	6,57
$(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20SS}$	813	831	1,13	0,20	0,97	0,78	17,7	0,74	7,16

[1] P/P_0= 0,30; [2] $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$; [3] P/P_0= 0,99 (sıvı hacmi); [4] P/P_0= 0,02 (sıvı hacmi); [5] P/P_0= 0,96 (sıvı hacmi); [6] $V_{mezo}=V_{\mu+mezo}-V_\mu$; [7] $P/P_0<0,30$ SF (Saint-Foley) metodu; [8] $P/P_0>0,35$ BJH (Barrett–Joyner–Halenda) metodu



Şekil 5.4. SBA-15 şablonlarının SF ve BJH desorpsiyon metotları ile belirlenen gözenek boyut dağılımı (a) $(SBA\text{-}15_{24h_600})_T$ (b) $(SBA\text{-}15_{2h_600})_T$, (c) $(SBA\text{-}15_{2h_600})_{20T}$ (d) $(SBA\text{-}15_{2h_A25_600})_T$ (e) $(SBA\text{-}15_{2h_A25_200})_T$ (f) $(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_T$ (g) $(SBA\text{-}15_{2h_A50_600})_{20T}$ (h) $(SBA\text{-}15_{2h_600})_{SS}$ (ı) $(SBA\text{-}15_{2h_600})_{20SS}$ (i) $(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20SS}$

Karıştırma süresinin 24 saatten 2 saate düşmesi ($SBA\text{-}15_{2h_600})_T$ izoterm davranışını ve histerisis tipini değiştirmemiş ancak adsorplanan gaz hacminde mikrogözenek ($P/P_0 \cong 0,02$) ve üst mezogözenek ($P/P_0 \cong 0,96$) bölgelerinde sırasıyla 18 cm^3/g ve 117 cm^3/g artışa yol açmıştır (Şekil 5.3.a). Her iki numunenin histerisis bölgesindeki keskin artış homojen gözenek boyut dağılımının göstergesidir (Şekil 5.4.a ve b). Uzun karıştırma süresinde histerisis başlangıcı 0,65 bağıl basınç oranındayken, karıştırma süresinin 2 saate düşürülmesiyle bu değer 0,75'e yükselmiştir. Düşük karıştırılma süresinde daha büyük mezogözeneklere sahip şablonlar elde edilmiştir. Karıştırılma süresinin azalması hem BET yüzey alan değerlerinde hem de mikrogözenek hacminde artış meydana getirmiştir. Bu sonuçlar ile XRD'de belirlenen düzenli gözenek yapıların birlikte değerlendirilmesiyle daha ekonomik şartlarda sentezlerin yürütülmesi için bundan sonraki sentezlerde karıştırılma süresi 2 saat olarak belirlenmiştir.

SBA-15 duvar kalınlığınının artması CMK-3 gözenek açıklığını da artıracağından kalın silika duvar oluşumun sağlamak için TEOS miktarı %20 artırılmıştır ($(SBA\text{-}15_{2h_600})_{20T}$). Bu artış ile histerisis başlangıcı 0,70'e düşerek mezogözenek boyutunun 7,80 nm'den 6,58 nm'ye düşmesine yol açarken, mezogözenek bölgesinde adsorblanan gaz hacminin de beklenildiği gibi düşmesine neden olmuştur. XRD sonuçlarından hesaplanan örgü parametresi (a) değerlerinin yakın olduğu ve mezogözenek boyutundaki düşüş de göz önüne alındığında duvar kalınlığında beklenildiği gibi artış meydana gelmiştir. Duvar kalınlığının 4,38 nm'ye artmasına rağmen hem mikrogözenek bölgesindeki adsorplanan gaz hacim değerinde hem de BET yüzey alanı değerinde gözlenen belirgin düşüş (778 m^2/g'dan 563 m^2/g'a) silikanın sıkı paketlenmiş formda olmasından kaynaklandığı şeklinde yorumlanabilir (Şekil 5.3.a ve Çizelge 5.1).

Zhao tarafından kullanılan TEOS oranı ile %25'lik asit liçi sonrası yüksek kalsinasyon sıcaklığı (600 ^oC) ile şablon uzaklaştırılması ($(SBA\text{-}15_{2h_A25_600})_T$) işlemi ile yüzey alan değeri 696 m^2/g'a düşerken (~80 m^2/g düşüş), eksraksiyon sonrası düşük kalsinasyon sıcaklığı (200 ^oC) uygulaması ($(SBA\text{-}15_{2h_A25_200})_T$) bu düşüşün devam etmesine neden olmuştur (583 m^2/g). Düşük kalsinasyon sıcaklığındaki asit ön aktivasyonu ile şablon uzaklaştırmanın yeterli olmadığı düşünülerek, ön işlemde asit yüzdesinin %50'ye çıkartıldığı zaman yüzey alan değerinde küçük bir artış (618 m^2/g) meydana gelmiştir. Bu asit yüzdesinde silika miktarı da artırıldığında ($(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20T}$) yüzey alanı (932 m^2/g) ciddi oranda artış göstermiştir (Şekil 5.3.b ve Çizelge 5.2).

Şablon merkezinde bulunan propilen oksit (PO) zincirlerinin uzaklaşması SBA-15'in mezogözeneklerini oluştururken, uçta yer alan etilen oksit (EO) zincirlerinin uzaklaşması duvardaki mikrogözenekleri oluşturmaktadır [55]. İki aşamalı şablon uzaklaştırmada asit liç işlemi esnasında PO zincirleri kolaylıkla uzaklaşırken, silika duvara gömülü olan EO zincirlerinin uzaklaştırılması kısıtlanmaktadır. Kalsinasyon işlemi ile EO zincirlerinin yapıdan uzaklaştırılması tamamlanmaktadır. %25'lik asit liçi ve düşük kalsinasyon sıcaklığı uygulanan numunenin ($(SBA\text{-}15_{2h_A25_200})_T$) mikrogözenek boyutu ve hacmi sırasıyla 0,60 nm ve 0,15 cm^3/g iken, mezogözenek boyutu 6,57 nm olarak bulunmuştur ve sadece kalsinasyon ile şablon uzaklaştırılan numuneye $(SBA\text{-}15_{2h_600})_T$ göre düşük gözlenmiştir. Asit yüzdesi sabit tutulup kalsinasyon sıcaklığının 600 ^oC'ye çıkarılması mikrogözenek hacim değerinde ufak bir artışa (0,19 cm^3/g değerine artış) yol açarken mikrogözenek boyut değeri yaklaşık 2 kat artmıştır (1,16 nm). Mezogözenek boyutu yaklaşık aynı kalarak 6,65 nm olarak bulunmuştur. Asit yüzdesinin yetersiz kalması dolayısıyla şablonun yapıdan uzaklaşamayarak mikrogözenek boyutunda düşüşe neden olduğu düşünülmüştür. Asit yüzdesi artırılıp kalsinasyon sıcaklığı 200 ^oC olan numunenin ($(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_T$) mikrogözenek boyutu ve mikrogözenek hacim değerleri, ($(SBA\text{-}15_{2h_A25_200})_T$) numunesine göre artış göstermiş ve sırasıyla 1,06 nm ve 0,16 cm^3/g olarak bulunmuştur. Bu değerlerin sadece kalsinasyon işlemi uygulanan numunenin değerlerine de yakın olduğu görülmüştür. Aşamalı şablon uzaklaştırma işleminin mezogözenek boyutunu az miktarda düşürdüğü görülürken, mikrogözenek boyutunu çok fazla etkilemediği görülmüş ve kalsinasyon sıcaklığı düşürüldüğünde bile SBA-15'in yapısal özellikleri korunduğu sonucuna varılmıştır.

Silika kaynağı olarak SS (Na_2SiO_3) kullanıldığında elde edilen tüm numunelerin IUPAC izoterm sınıflandırmasına göre Tip VI izoterm davranışlarını sergilediği görülmektedir (Şekil 5.3.c). Tip VI izoterm davranışı kademeli olarak adsorpsiyonun gerçekleştiğini göstermekte ve yaklaşık 0,80 bağıl basıncından sonra oluşan kademeli adsorpsiyonda ilave artış yaklaşık 200 cm^3/g olarak görülmektedir. Oluşan kademeli artış yapıdaki ikinci mezogözenek varlığını desteklemektedir (Şekil 5.4.h-i). IUPAC histerisis sınıflandırmasına göre ise 0,70-0,80 bağıl basınç aralığında oluşan dik histerisis H1 davranışını sergilerken, 0,80'den sonra oluşan yayvan histerisisin H2 davranışını sergilediği görülmüştür. H1 histerisisi bölgesindeki dik artış gözeneklerin silindirik yapıda olduğunu gösterirken histerisis aralığının sabit olması da homojen gözenek dağılımının olduğunu göstermektedir. İlave artış bölgesindeki gözlenen H2 histerisisi ise gözenekleri gövdesinden daha küçük bir

gözenek ağzı olan kanalların (ink-type) bulunduğunu göstermektedir [7,98]. Bu bölgedeki gözeneklerin boyut dağılımının H1 histerisisi bölgesine göre homojenliği azalmıştır. SS'nin yapısında bulunan Na^+ iyonu sentez sırasında HCl ile tepkimeye girerek NaCl tuzunu oluşturmakta ve PO/EO zincirlerinin dehidrasyonuna neden olmaktadır [99]. Bu yüzden, sentez esnasında bulunan Na^+ iyonunun izoterm ve histerisis tiplerinde TEOS kullanılan numunelere göre farklılık göstermesine neden olduğu düşünülmüştür. Nihai SBA-15 yapısında ise NaCl tuzuna rastlanmamıştır (Bkz. Bölüm 5.1.4). SS kullanılan numunelerin benzer mikrogözenek gaz hacmine ve daha düşük mezogözenek gaz hacmine sahip olduğu görülmüştür. Adsorblanan gaz hacimlerinin mikrogözenek bölgesinde ($P/P_0 \cong 0,02$) ise 68-133 cm^3/g aralığında ve mezogözenek üst bölgesinde ($P/P_0 \cong 0,96$) 455-617 cm^3/g aralığında olduğu görülmekte ve BET yüzey alan değerleri 745-831 m^2/g arasında bulunmuştur. SS'nin kullanıldığı numunenin TEOS kullanılan numuneye kıyasla daha düşük mikrogözenek hacim değeri vermesi TGA sonuçlarıyla (Şekil 5.1) da uyumlu bulunmuştur. Şablonların hepsinin mikrogözenek bölgesinde tek gözenek boyut dağılımı görülmüş ve SF metodu kullanılarak hesaplanan mikrogözenek açıklık değerleri 0,70-0,75 nm arasında bulunurken, mezogözenek bölgesinde kademeli adsorpsiyonu destekleyen çift gözenek boyut dağılımı görülmüş ve BJH metoduyla hesaplanan mezogözenek açıklık değerleri 6,57-7,16 nm arasında bulunmuştur (Şekil 5.4). Sentez sırasında kullanılan şablon değişmediği için TEOS ile sentezlenen numunelere göre silika-şablon etkileşiminden kaynaklanmış olabilecek mezogözenek boyutlarında ufak değişimler gözlenmiştir. Mikrogözenek boyutunu etkileyen en önemli yapısal özellik ise duvar kalınlığıdır. Silika kaynağı ve ortam pH'ı duvar kalınlığını etkileyen parametreler arasında değerlendirilebilir. Sentezler sırasında ortam pH'ı değişmezken kullanılan silika kaynağı değiştiği için mikrogözenek boyutlarında da ufak değişiklikler meydana gelmiştir.

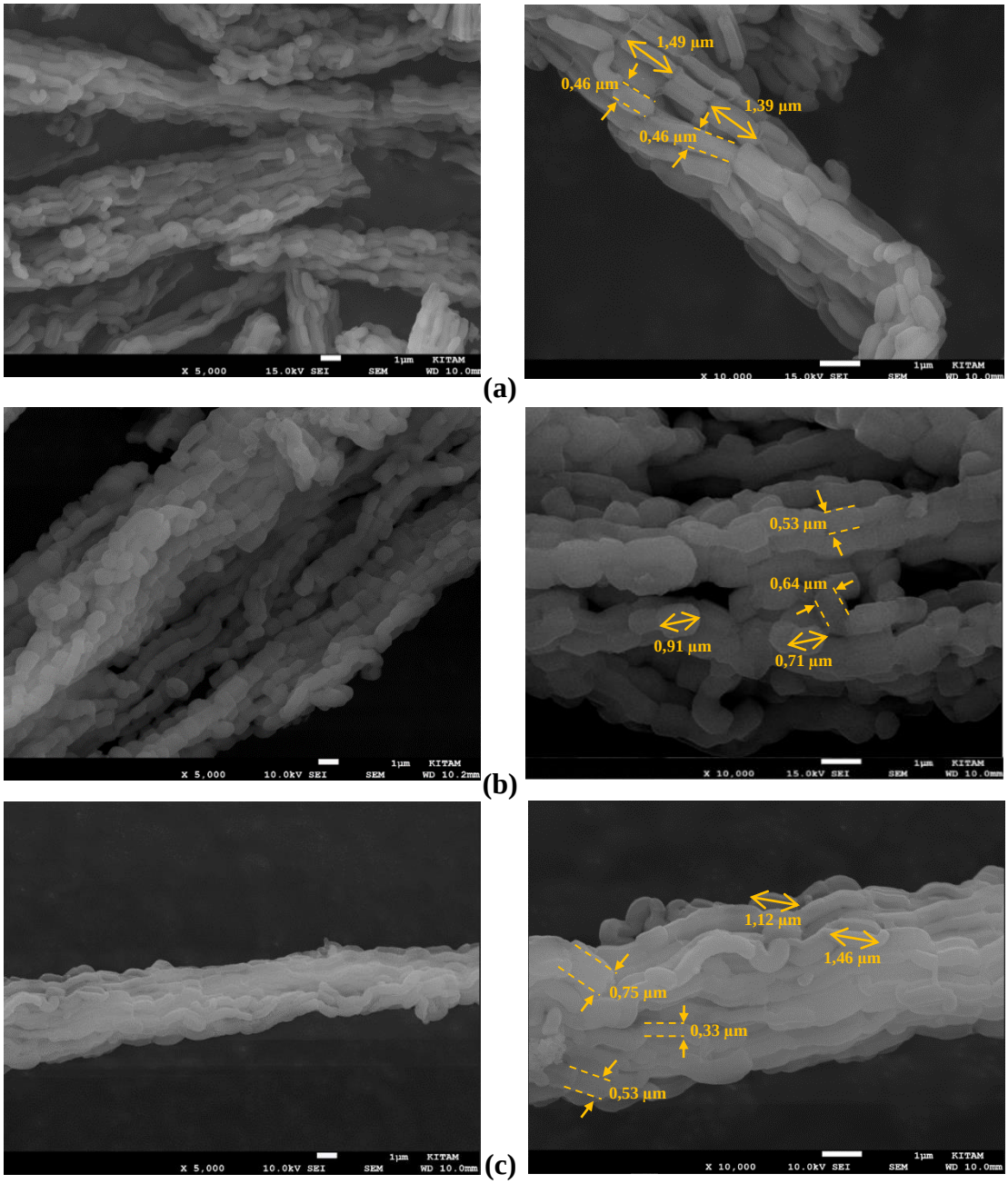
SS miktarının %20 artırımı ile ($(SBA\text{-}15_{2h_600})_{20SS}$) ve aşamalı şablon uzaklaştırma işlemi ile elde edilen ($(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20SS}$) numunelerin yüzey alanı değerleri sırasıyla 807 m^2/g ve 831 m^2/g olarak bulunmuş ve $(SBA\text{-}15_{2h_600})_{SS}$ numunesine (745 m^2/g) göre artış göstermiştir. TEOS ile sentezlenen numunelerde olduğu gibi SS kullanımında da silika miktarının artışı mezogözenek boyutunu az miktarda düşürdüğü (6,71 nm'den 6,57 nm'ye) görülürken, kademeli olarak şablon uzaklaştırılması ise mezogözenek boyutunu (7,16 nm) artırmıştır. Kademeli şablon uzaklaştırılması işleminde silika kaynağının değişmesi ile de SBA-15'in yapısal özelliklerinin korunduğu sonucuna varılmıştır.

XRD analizi sonucunda $(SBA\text{-}15_{2h_600})_T$, $(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20T}$ ve $(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20SS}$ numunelerinin diğer numunelere göre daha düzgün altıgen yapılara ve uzun kanallara sahip olduğu görülmüştür. Buna ek olarak bu numunelerin daha yüksek BET yüzey alanına ve nispeten daha yüksek mikro ve mezogözenek hacimlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Yüksek BET yüzey alanı ve mikrogözenek hacmi, CMK-3 sentezinde etkili silika uzaklaştırılmasının bir göstergesi olarak değerlendirilebilir. Ayrıca mikrogözenek hacminin yüksek olması bu gözeneklerde karbon oluşumunu sağlayacak ve şablonun kanallarında oluşacak karbon çubuklarını birbirine bağlayarak düzenli CMK-3 yapının oluşmasını sağlayabilecektir. Bu şablonlar diğer şablonlara göre daha yüksek duvar kalınlığına ve daha geniş mezogözenek değerlerine sahiptir. SBA-15 şablonunun yüksek duvar kalınlığına sahip olması CMK-3 yapısının geniş mezogözeneğe sahip olmasını sağlarken, şablonun geniş mezogözenek boyutu CMK-3 yapısının yüksek duvar kalınlığına sahip olmasını sağlayarak mekanik dayanımını artırmaktadır. Seçilen şablonlarda iyi yapısal özelliklerin 2 saatlik jelleşme süresinde elde edilmesi sentezin ekonomik olmasını desteklemektedir. Asit ile ön uzaklaştırma yapıldıktan sonra kalsinasyon sıcaklığının düşük olması (200 ^oC) da az enerji kullanımı açısından bir diğer avantajdır. Ucuz silika kaynağı olarak SS'nin kullanılması da ekonomik önem taşımaktadır. SBA-15 yapısını bozmadan daha ekonomik olarak elde edilen ve CMK-3 sentezinde şablon yapı olarak kullanılması planlanan SBA-15 numuneleri $(SBA\text{-}15_{2h_600})_T$, $(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20T}$ ve $(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20SS}$ olarak seçilmiş ve bu numunelere SEM/EDS ve FTIR analizleri de yapılmıştır.

5.1.4. Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılım spektroskopisi (SEM/EDS)

Seçilen şablonlara ait SEM görüntüleri Resim 5.1'de verilmiştir. Tüm SBA-15 şablonların homojen, silindire yakın çubuk tipi (rod-type) morfolojiye sahip olduğu görülmüş ve literatür ile uyumlu bulunmuştur [100,101]. Sadece kalsinasyon ile sentezi tamamlanan şablonun (Resim 5.1.a) çubuk boyu ortalaması yaklaşık 1,35 µm iken çapı ise yaklaşık 0,46 µm olarak bulunmuştur. Asit ekraksiyonu sonrası düşük kalsinasyon sıcaklığı uygulaması ile sentezlenen şablonunun (Resim 5.1.b) kararlı yapıya dönüşmeyen silika rodlarının zayıf bölgelerinden kırılmasına yol açarak daha küçük çubukların (~ 0,81 µm) oluşmasına neden olduğu düşünülmüştür. SS kullanılan numunenin (Resim 5.1.c) sentezi sırasında gerçekleşen dehidrasyon reaksiyonu nedeniyle topaklanma meydana gelerek yapının daha düzensiz oluşmasına yol açarken, çubuk boyları ortalama 1,29 µm çapları ise 0,54 µm olarak

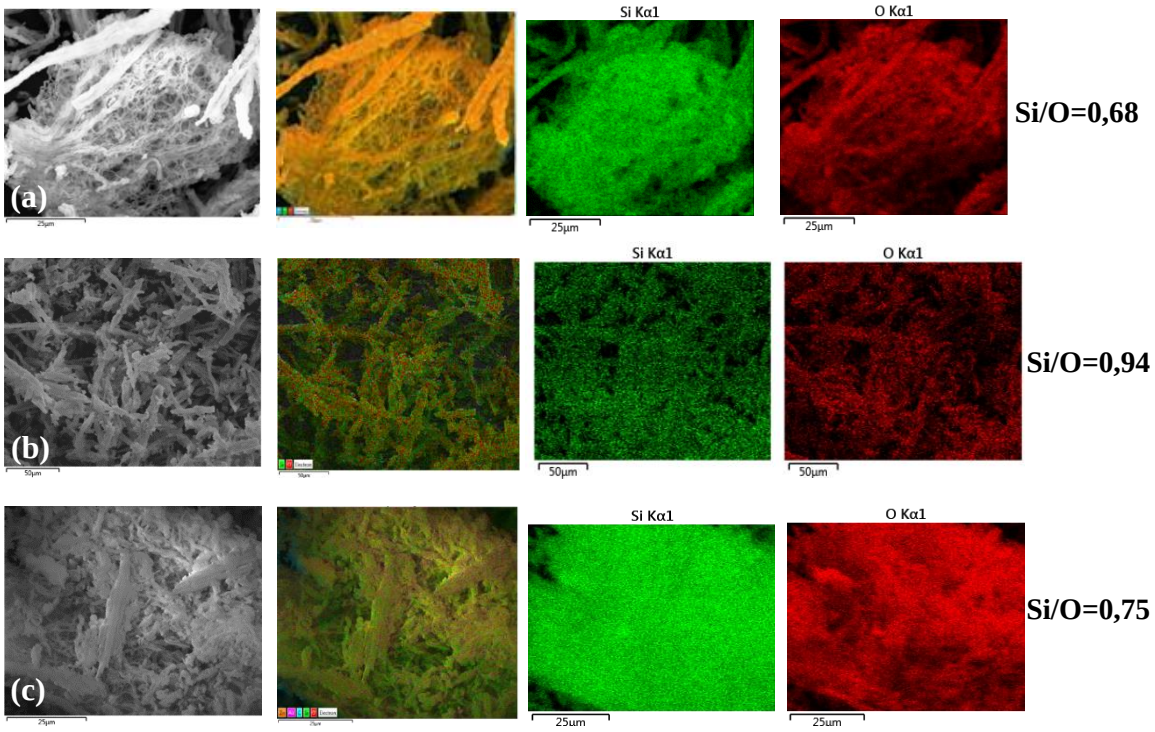
bulunmuştur. Bu sonuçlar da azot adsorpsiyonunda belirlenen yapısal özelliklerle tutarlılık göstermektedir.



Resim 5.1. (a) $(SBA\text{-}15_{2h_600})_T$ (b) $(SBA\text{-}15_{2h_50A_200})_{20T}$ (c) $(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20SS}$ şablonlarına ait SEM görüntüleri

Şablon yapılardaki Si/O oranının belirlenmesi için EDS ölçümleri yapılmıştır (Resim 5.2). Şablonlarda sadece silika ve oksijen varlığı tespit edilmiş ve hesaplanan Si/O kütlesel oranı değerlendirildiğinde yapıların saf SiO_2 olmadığı belirlenmiştir. Oksijen fazlalılığı silanol gruplarının oluşumundan kaynaklanmış olabilir (Bkz. Şekil 5.5). Teorik değere en yakın

numunenin $(SBA\text{-}15_{2h_50A_200})_{20T}$ olduğu görülürken diğer numunelerde ise teorik değerden düşük çıktığı belirlenmiştir.

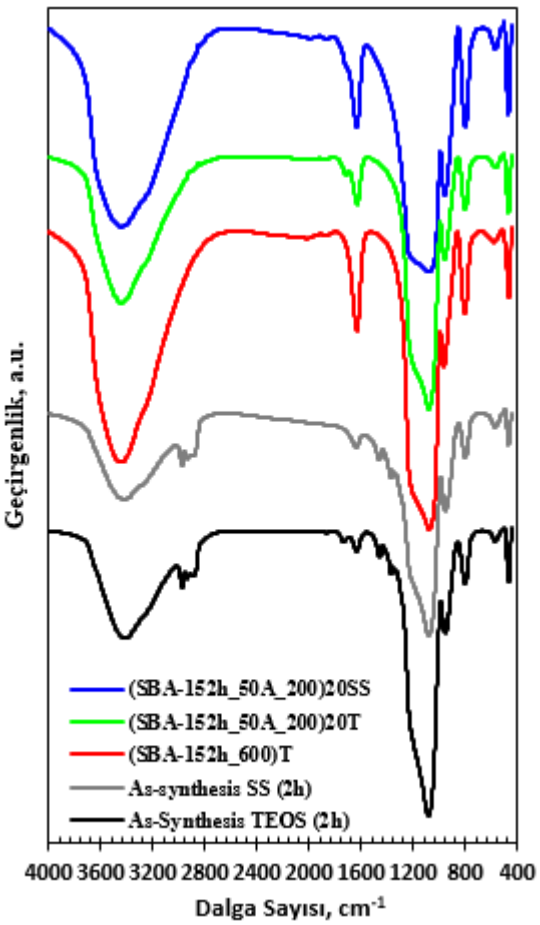


Resim 5.2. (a) $(SBA\text{-}15_{2h_600})_T$ (b) $(SBA\text{-}15_{2h_50A_200})_{20T}$ (c) $(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20SS}$ şablonlarına ait SEM/EDS görüntüleri

5.1.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

SBA-15'in 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı arasında gerçekleştirilen FT-IR analizi ile elde edilen spektrumlar Şekil 5.5'te verilmiştir. Her iki silika kaynağı kullanılarak sentezlenen şablonların kalsinasyon öncesi (as-synthesis) spektrumları çekilmiş ve yaklaşık 2971 cm^{-1}, 2880 cm^{-1} ve 1460 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenen pikler alifatik grupların $(–CH_2\text{-})_n$ simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri gözlenmiştir [102,103]. 1350 ve 1378 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler ise sırasıyla C-C ve C-O titreşimlerini göstermekte ve SBA-15'in sentezinde şablon olarak kullanılan P123 (PPO-PEO-PPO)'ün yapısından kaynaklanmaktadır [104]. Her iki yöntem ile şablon uzaklaştırma işlemleri sonrasında bu piklerin kaybolması P123'ün yapıdan yüksek başarı ile uzaklaştığını göstermektedir. TGA sonuçlarında P123 uzaklaştırma bölgesinde benzer kütle kaybı (Şekil 5.1) ve azot desorpsiyon izoterm verilerinden belirlenen gözenek boyutlarının (Şekil 5.4) benzer olması FTIR sonuçlarını desteklemektedir. Kalsinasyon öncesine ait olan spektrumlarda 1650 cm^{-1}

dalga sayısında gözlemlenen pik ise adsorplanan suyun –OH bandını göstermekte ve kalsinasyon sonrasındaki numunelere göre daha düşük şiddetli olarak görülmektedir.



Şekil 5.5. SBA-15 şablonlarının FTIR spektrumları

Kalsinasyon sonrası SBA-15 şablonlarında silika bölgesine ait pikler görülmüş ve sentez şartlarına bağlı kalmaksızın tüm numunelerde benzer davranışı sergilemiştir. SiO_4 yapısından kaynaklanan Si-O-Si titreşimleri 1082 cm^{-1} ve 469 cm^{-1} dalga sayılarında görülmüştür [105]. 1082 cm^{-1}'deki pik yaklaşık 1206 cm^{-1} dalga sayısında silikat bantlarının varlığını göstererek omuz vermiştir. Si-O grubunun bükülme titreşiminden kaynaklanan pik ise 800 cm^{-1} dalga sayısında görülmüştür [11]. Yaklaşık 3450 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen geniş pik Si-OH grubundan kaynaklanan O-H titreşimine karşılık gelir [105]. 960 cm^{-1}'de görülen pik ise silanol grubunun (Si-OH) titreşimini göstermektedir [106]. –OH bantlarının varlığı, EDS'deki teorik orandan daha fazla oksijen bulunması da silanol gruplarının varlığını desteklemiştir (Bölüm 5.1.4). 1650 cm^{-1} dalga sayısında oluşan pik ise serbest moleküler sudan (nem) kaynaklanan -OH grubuna aittir ve sentez şartlarının değişmesiyle

belirgin bir değişiklik göstermemiştir [107]. Tüm sentez şartlarında benzer yüzey kimyasına sahip yapılar elde edilmiştir.

1082 cm^{-1} dalga sayısında bulunan pik şiddeti, SBA-15'in duvar yapısını oluşturan SiO_4'ten kaynaklanmaktadır. Bu pik şiddetinin artmasının ve yayvanlaşmasının Si-O-Si konsantrasyonunun ve dolayısıyla duvar kalınlığının yüksek olduğunu gösterdiği düşünülmektedir. $(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20T}$ numunesinin en yüksek pik şiddetini verdiği görülmüş ve bu sonuç yüksek duvar kalınlığını desteklemektedir (Çizelge 5.1). 3450 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen geniş pikler incelendiğinde de $(SBA\text{-}15_{2h_600})_T$ şablonunun daha şiddetli ve geniş pik vermesi EDS sonuçlarıyla tutarlı olarak nispeten daha fazla Si-OH konsantrasyonuna sahip olduğunu göstermiştir. Şablon yapıdaki Si-OH varlığı, silisyum uzaklaştırmasının daha yüksek başarı oranında gerçekleştirilebileceğinin göstergesidir.

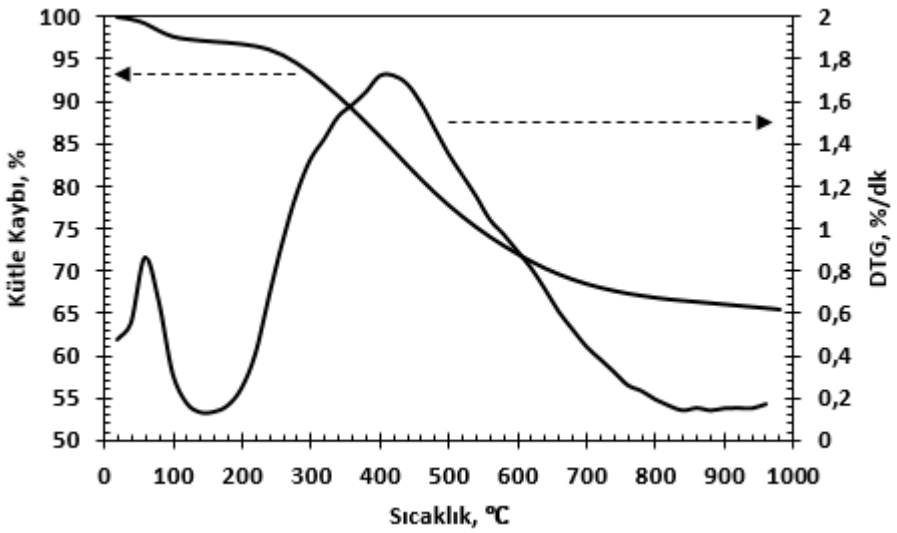
Tüm şablonlar için yürütülen XRD ve azot adsorpsiyon/desorpsiyon analiz sonuçları ile ilave karakterizasyon yapılacak şablon yapılar ($(SBA\text{-}15_{2h_600})_T$, $(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20T}$ ve $(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20SS}$) sınırlandırılmıştır. İlave karakterizasyon çalışmaları da bu şablonların CMK-3 sentezinde kullanılmasına karar verilmesini sağlamıştır. Bu şablonların (i) yüksek duvar kalınlığı CMK-3'ün geniş mezogözenek boyutu elde edilmesine, (ii) geniş mezogözenek boyutlarının kalın karbon duvar oluşumuna, (iii) yüksek mikrogözenek hacmi ve BET yüzey alanları karbon çubukların birbirine bağlanması ile iyi yapısal özelliklerde düzenli mezogözenekli CMK-3 destek yapıların elde edilmesine olanak sağlayacaktır.

5.2. CMK-3 Destek Yapı

Seçilen SBA-15 şablonlarına ($(SBA\text{-}15_{2h_600})_T$, $(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20T}$ ve $(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20SS}$), farklı sentez parametreleri altında şablon uzaklaştırılması için asit ve baz liçingi uygulanarak CMK-3 destek yapıları sentezlenmiştir. Sentezlenen destek yapıların karbonizasyon sıcaklığı TG-FTIR analizi ile, sıralı gözenek yapı tayini XRD analizi ile, yapısal özellikleri N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon analiz ile, morfolojik yapısı SEM/EDS analizi ile, kalıntı silika miktarı ICP-OES ile, düzenli yapı Raman spektroskopisi ile ve yüzey fonksiyonel grupları ise FTIR analizi ile belirlenmiştir.

5.2.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

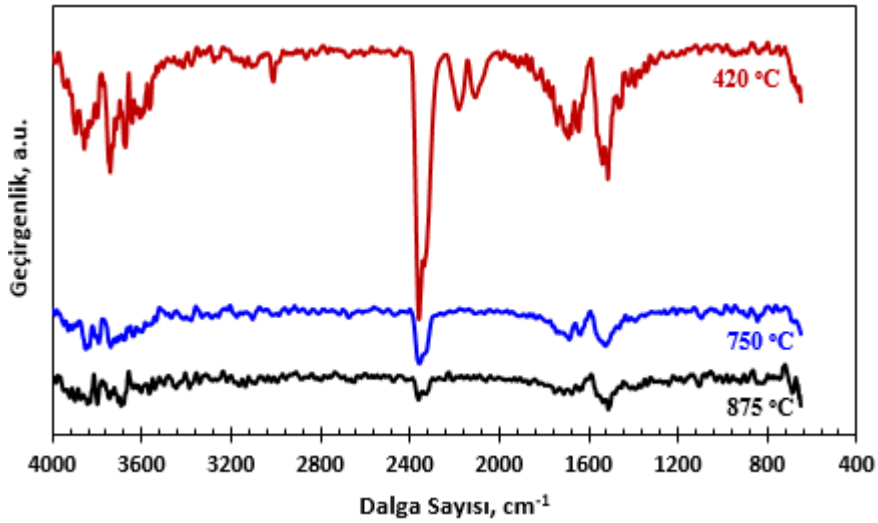
CMK-3 destek yapısının karbonizasyon sıcaklığının belirlenmesi ve karbonizasyon sırasında açığa çıkan ürünlerin tespit edilmesi için TG-FTIR analizi kullanılmıştır. 3. yöntem (katalizörsüz kademeli ısıtma) ile sentezlenen CMK-3'ün (Bkz. Bölüm 4.1.2), TG termogramı ve FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'de verilmiştir. Kütle kaybı iki basamakta gerçekleşmiş ve ilk kütle kaybının (%2,9) 40-100 ^{o}C sıcaklık aralığında olduğu görülmüştür. Bu sıcaklık aralığında yapıdaki nem uzaklaşmış ve elde edilen DTG pikinin maksimum değeri 60 ^{o}C'de oluşmuştur. İkinci basamaktaki kütle kaybı ise 260-750 ^{o}C aralığında 420 ^{o}C maksimum DTG piki ile gerçeklemiştir. Bu sıcaklık aralığında gerçekleşen kütle kaybı %29,5 olarak hesaplanmış ve bu kütle kaybına yapıdan uzaklaşan karbon bileşikleri neden olmuştur. 750 ^{o}C'den sonra ise kütle kaybı belirgin şekilde azalmış ve toplam kütle kaybı %34,5 olarak bulunmuştur.



Şekil 5.6. Karbonizasyon yürütülmeden CMK-3 destek yapısının termal davranışı (10 ^{o}C/dk ısıtma hızı, 20 mL/dk N_2 akış hızı)

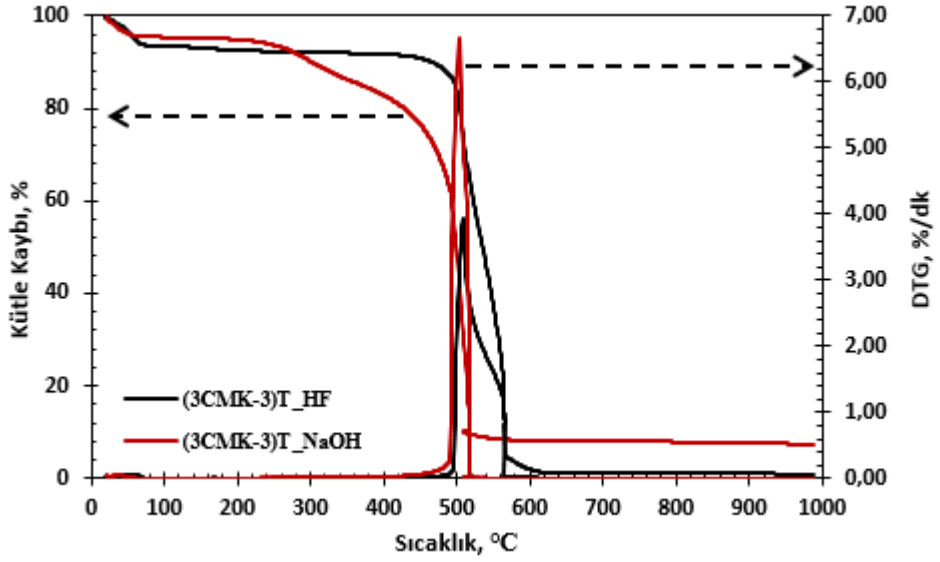
TG analizi esnasında oluşan kütle kayıplarının kompozisyonu anlık olarak FTIR yardımı ile belirlenmiştir. Spekrumlarda belirgin değişimlerin yaklaşık 420, 750 ve 875 °C karbonizasyon sıcaklıklarında olduğu görülmüştür. Bu değişimlerin gerekçesi TGA verileri ile yorumlanabilir. TGA verilerinden (Şekil 5.6) karbonizasyon reaksiyonunun maksimum DTG sıcaklığı yaklaşık 420 °C'de olduğu için, 750 °C'de reaksiyonun yavaşladığı için ürün değişimi oluşacağı için ve 875 °C'de karbonizasyonun yaklaşık olarak tamalandığının tespiti için yalnızca 420, 750 ve 875 °C karbonizasyon sıcaklıklarındaki FTIR

spektrumunları değerlendirilmiştir. Yaklaşık 1650 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik yapıdan nemin uzaklaştığını gösterirken, 3400-4000 cm^{-1} arasındaki pikler nemden kaynaklanan -OH titreşimini göstermektedir [108]. 420 °C'de 2360 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen keskin pik CO_2 çıkışından kaynaklanmakta ve sıcaklık artıkça bu pik şiddetinde azalma görülmektedir. 420 °C'de orta şiddetteki 2173 ve 2104 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenen pikler CO çıkışını, 2860 ve 3010 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenen zayıf pikler ise CH_4 molekülünün uzaklaşmasından kaynaklı C-H titreşimini göstermektedir [109]. Bu gazların çıkışının, karbon kaynağı olarak kullanılan furfuril alkolün polimerleşmesinden sonra oluşan ve yapıya bağlanan alifatik grupların uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu piklerin sıcaklık artıkça kaybolduğu görülmüş ve bu gazların yapıdan tamamen uzaklaştığı düşünülmüştür. Yaklaşık 1500 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler ise aromatik gruplara bağlı C=C ve C=O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [110]. Lambert-Beer yasasına göre, FTIR spektrumunun geçirgenlik şiddeti, karbonizasyon işlemi sırasında açığa çıkan gazların konsantrasyonu ile ilişkilendirilebilir. CO_2 bileşiğine ait pikin şiddeti diğer fonksiyonel gruplara oranla daha yüksek olduğu için karbonizasyon reaksiyonunun ana gaz ürünü olarak değerlendirilmiştir. 750 ve 875 ^oC'deki FTIR spektrumunda gaz çıkışının oldukça azaldığı görülmüştür. Gerek FTIR spektrumlarından, gerekse 750 ^oC'den sonra kütle kaybındaki belirgin azalmadan dolayı (Şekil 5.6) CMK-3 destek yapısının karbonizasyon sıcaklığı 875 ^oC olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.7. CMK-3 karbonizasyon ürünlerinin farklı karbonizasyon sıcaklıklarında FTIR spektrumları

TG analizi hava ortamında yürütülerek yapıda kalan silika ve diğer safsızlık miktarları farklı şablon uzaklaştırma yöntemleri uygulanan CMK-3'ler için belirlenmiştir (Şekil 5.8). Her iki uzaklaştırma yönteminde de CMK-3 destek yapısında nem uzaklaşmasından kaynaklanan ilk kütle kaybı birbirine çok yakın olarak (%5'lik HF kullanıldığında %4,5; 6 M NaOH kullanıladığında %4,2) 25-80 ^{o}C aralığında görülmüştür. HF çözeltisi kullanılarak şablonun uzaklaştırıldığı destek yapısı 480 ^{o}C'ye kadar termal dayanım gösterirken, ana kütle kaybı 480-600 ^{o}C aralığında karbonun yanması ile gerçekleşmiştir. NaOH çözeltisi kullanıldığında ise termal dayanım sıcaklığı 285 ^{o}C'ye düşmüş ve ana kütle kaybı 285-510 ^{o}C aralığında görülmüştür. Yanma sonrasında kalan kütle miktarı şablon uzaklaştırılması için HF çözeltisi ve NaOH çözeltisi kullanıldığında sırasıyla %0,9 ve %7,4 olarak bulunmuştur. Bu kütle kayıplarının CMK-3 destek yapısından uzaklaştırılamayan şablon yapıya ve eser miktarda bulunan safsızlıklara ait olduğu düşünülmüştür. HF çözeltisi kullanımı, NaOH çözeltisi kullanımına göre silika şablonu daha başarılı bir şekilde uzaklaştırdığı görülmüştür.



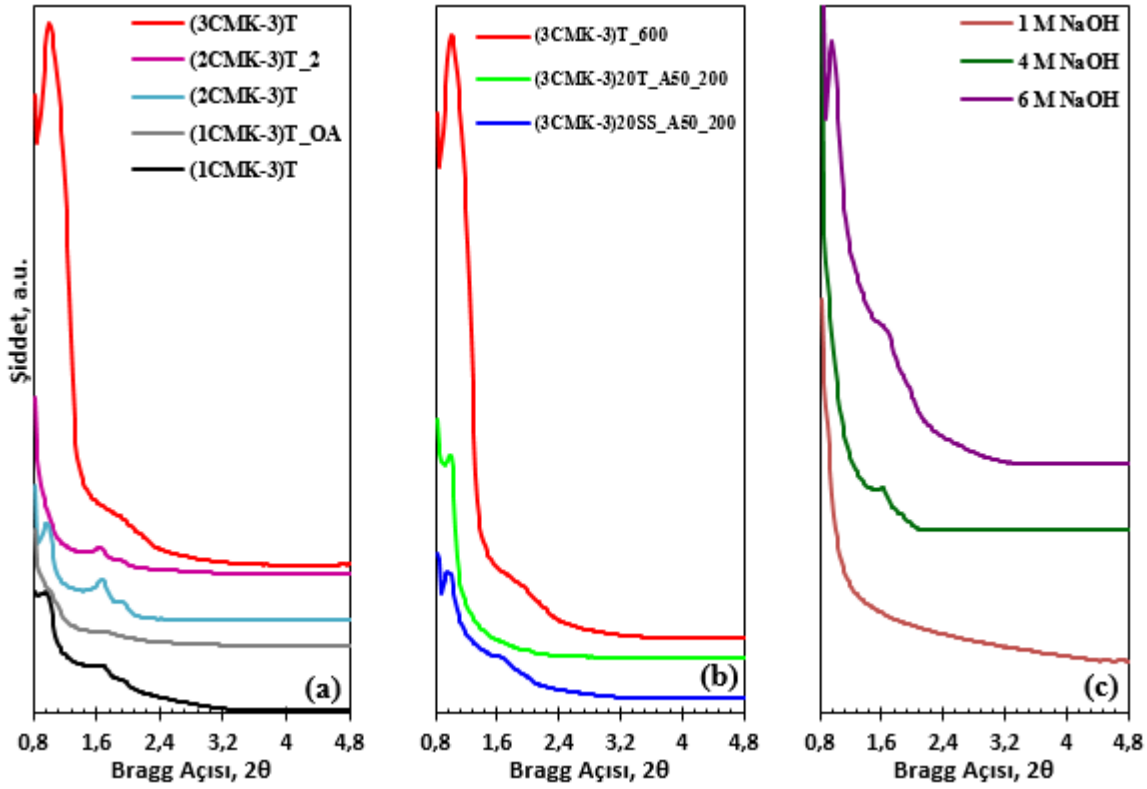
Şekil 5.8. Farklı şablon uzaklaştırma yöntemleri ile sentezlenen CMK-3 destek yapılarının hava ortamındaki termal davranışları (10 ^{o}C/dk ısıtma hızı, 50 mL/dk hava akış hızı)

5.2.2. X-ışını kırınım difraktometresi (XRD)

CMK-3 destek yapılarının dar açı XRD desenleri Şekil 5.9'da, XRD desenlerinden yararlanılarak belirlenen açı değerleri ve bu desenlerden Bragg yasası kullanılarak elde edilen düzlemler arası mesafe (d_{100}), örgü parametresi (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ) değerleri Çizelge 5.3'te verilmiştir. CMK-3 sentez yönteminin seçimi için gerçekleştirilen

deneylerin hepsinde $(SBA\text{-}15_{2h_600})_T$ şablon olarak kullanılmış ve sonrasında bu şablonu uzaklaştırmak için %5'lik HF çözeltisi kullanılmıştır. CMK-3 yapılarında (100) düzlem piki her 3 yöntemde de (Bkz. Bölüm 4.1.2) yaklaşık aynı 2θ açısında oluşmuştur. 1. yöntem (HCl katalizör varlığında) ve 2. yöntem (OA katalizör varlığında) kullanılarak sentezlenen destek yapılarda düzenli altıgen simetriyi tanımlayan karakteristik orta şiddetli (100) düzlem pikinin ve düşük şiddetli (110) ve (200) düzlem piklerinin varlığı sırasıyla 1,00°; 1,72-1,74° ve 1,96° 2θ açı değerlerinde görülmüş ve bu değerler literatür ile uyumlu bulunmuştur [111,112]. 2. yöntem ile sentezlenen CMK-3 destek yapısının, 1. yönteme göre hem (100) düzlem pikinin nispeten daha şiddetli ve keskin olması hem de (110) ve (200) düzlem piklerinin daha belirgin bir şekilde birbirinden ayrılması bu yöntem ile sentezlenen yapının daha uzun ve düzenli altıgen kanal yapısına sahip olduğu şeklinde yorumlanabilir. Bu nedenle 2. yöntemde daha iyi sonuçlar alındığı için 1. yöntem katalizörü OA katalizörü olarak değiştirilerek (diğer sentez parametreleri sabit tutularak) sentez tekrarlanmış ancak XRD deseninde hiç pik gözlenmemiş ve altıgen yapının oluşmadığı sonucuna varılmıştır ($(1CMK\text{-}3)_{T_OA}$). En şiddetli ve keskin (100) düzlem piki, 3. yöntem (katalizörsüz ve kademeli sıcaklık artışı uygulanarak) ile sentezlenen yapıda görülmüş ve uzun kanallı yapıların oluştuğu sonucuna varılmıştır. Bu yöntem ile sentezlenen CMK-3 yapısında (110) ve (200) düzlem pikleri ayrı ayrı oluşmamış ve bu durumun literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür [15,113,114]. (110) ve (200) düzlem piklerinin şiddetlerinin yakın olmasından dolayı bu iki pik birleşmiş ve omuz şeklinde görülmüştür. Bu piklerinin birleşmelerinin nedenlerinden biri olan yapısal büzülmeler için örgü parametrelerindeki düşüşler incelenmiştir [35,115]. Tüm destek yapı sentezlerinde aynı şablon yapı kullanılmış ve SBA-15 şablonun örgü parametresi 10,73 nm olarak hesaplanmıştır (Çizelge 5.1). Destek yapıların 3 farklı yöntemdeki örgü parametrelerindeki düşüş sırasıyla %3,08; %5,03 ve %6,90 olarak hesaplanmıştır. 3. yöntemdeki nispeten yüksek düşüşün (110) ve (200) düzlem piklerinin oluşmasını engellediği düşünülmüştür. 3.yöntemde kullanılan polimerizasyon sıcaklığının kademeli olarak artırılıp 350 °C'ye kadar yükseltilmesi uzun kanallı yapı oluşumunu sağlamıştır. Furfuril alkol/silika kompozitinin 35 °C'de 1 saat bekletilmesiyle karbon yapının silikanın gözeneklerine difüzyonu başlamış, 100 °C'de 1 saat ve 350 °C'de 2 saat bekletilmesiyle ise de polimerizasyonu gerçekleşmiştir. 2. yöntemde (100) düzlem pik şiddetinin 3. yönteme göre daha düşük olmasının tek basamakta karbon yüklemesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Tek basamakta karbon yükleme işleminde difüzyon sınırlandırmaları nedeniyle karbon, gözeneklere yerleşirken aralarında oluşan boşluklardan dolayı karbon çubuk oluşumunun kısa kalabileceği düşünülmüştür. Bu pikin hem şiddetinin

hem de keskinliğinin iyileştirilmesi için 2. yöntem kullanılarak karbon yüklemesi iki basamakta gerçekleştirilmiş ancak düşük şiddetli (110) ve (200) piklerinin oluşumu gözlenirken (100) pikinin oluşmadığı görülmüştür ((2CMK-3)$_{T_2}$). Bu nedenle 2. yöntemde kademeli karbon yüklemesi altıgen yapının oluşmamasına neden olmuştur. 1. ve 2. yöntemlerdeki düşük polimerizasyon sıcaklıklarının (90-100 ^{o}C) katalizör kullanılmasına rağmen uzun altıgen gözenek açıklıkları için yeterli olmadığı düşünülmüştür (Şekil 5.9.a).



Şekil 5.9. CMK-3 destek yapılarının dar açı XRD desenleri

Çizelge 5.3. CMK-3 destek yapılarının XRD düzlem açıları (^{o}), düzlemler arası mesafeler (d_{100}), örgü parametreleri (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ) değerleri

Numune Kodu	100 (˚)	110 (˚)	200 (˚)	d_{100}[1] (nm)	a[2] (nm)	δ[3] (nm)
$(1CMK\text{-}3)_{T_600}$	0,98	1,72	1,96	9,01	10,40	7,16
$(2CMK\text{-}3)_{T_600}$	1,00	1,74	1,96	8,83	10,19	7,24
$(3CMK\text{-}3)_{T_600}$	1,02	-	-	8,65	9,99	7,02
$(3CMK\text{-}3)_{T_600_6M_NaOH}$	0,96	1,68	-	9,19	10,62	-
$(3CMK\text{-}3)_{20T_A50_200}$	1,02	1,76	2,04	8,65	9,99	6,75
$(3CMK\text{-}3)_{20SS_A50_200}$	1,00	1,68	2,00	8,82	10,19	6,94

[1] $d_{100} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$

[2] $a = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$

[3] δ=a-0,95xd_p (d_p=gözenek boyutu)

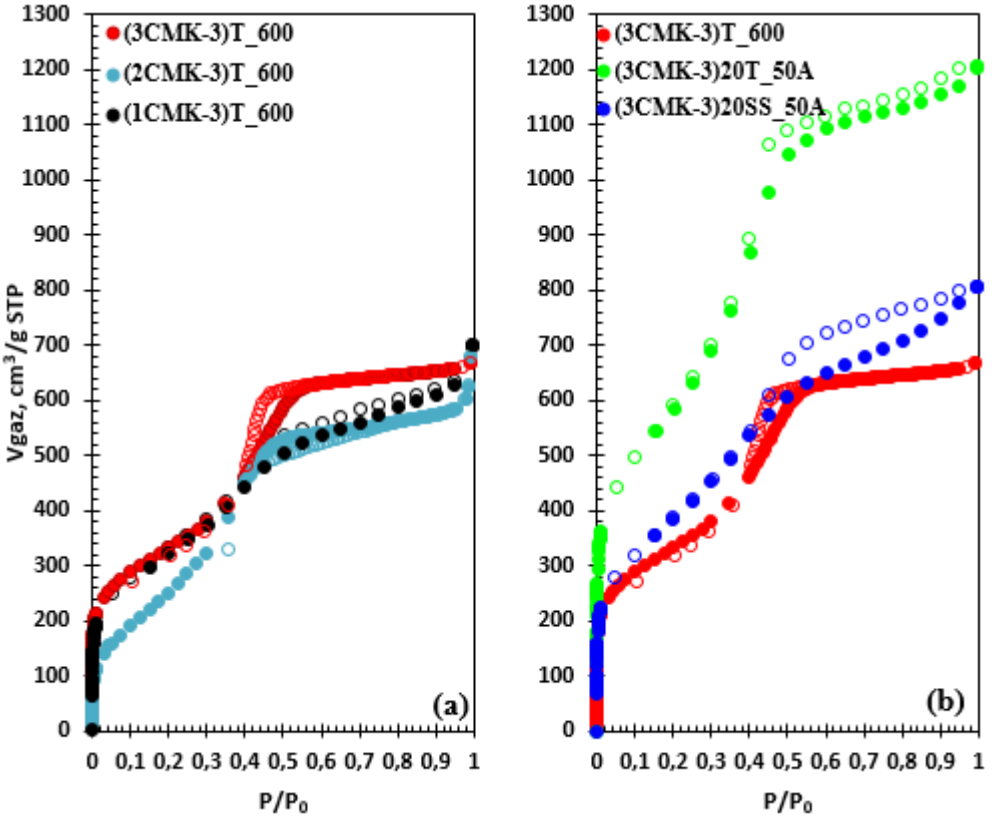
Farklı yöntemler ile sentezlenen CMK-3 destek yapılarının düzlemler arası mesafe (d_{100}) ve örgü parametre (a) değerleri sırasıyla 8,65-8,83 ve 9,99-10,19 nm aralıklarında değişmektedir (Çizelge 5.3). CMK-3'ün örgü parametre değerleri SBA-15'e (10,73 nm) göre daha düşük çıkmıştır. Bu düşüş, CMK-3 sentezi sırasında silika şablonun yapısal büzülmesinden (shrinkage) kaynaklanmaktadır [116]. Şablon olarak kullanılan silika yapının gözenek boyutu, karbon yapının duvar kalınlığını oluşturmakta ve $(SBA\text{-}15_{2h_600})_T$ şablonunun gözenek boyutu 7,80 nm olarak bulunmuştur (Çizelge 5.2). 3 farklı yöntemde de aynı şablon kullanılmış ve CMK-3 yapılarının duvar kalınlıkları 7,02-7,24 nm olarak bulunmuştur (Çizelge 5.3). Tüm yöntemlerde karbon yapı SBA-15'in gözeneklerini neredeyse tam olarak doldurmuş ve SBA-15'in gözenek boyutuna yakın şekilde karbon duvarını oluşturmuştur. CMK-3 sentezi için hem katalizör kullanılmadan hem de daha kısa sürede düzenli altıgen karbon yapıların elde edildiği 3. yöntem seçilmiş ve bundan sonraki tüm sentezler bu yöntem ile yürütülmüştür.

Farklı SBA-15 şablon yapıların ($(SBA\text{-}15_{2h_600})_T$, $(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20T}$ ve $(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20SS}$) CMK-3 destek yapılarına (sırasıyla $(3CMK\text{-}3)_{T_600}$, $(3CMK\text{-}3)_{20T_A50_200}$ ve $(3CMK\text{-}3)_{20SS_A50_200}$) etkisi incelenmiş tüm CMK-3 destek yapılarında (100) düzlemi piki 1,00-1,02° 2θ açı aralığında görülmüştür. Bu pikin şiddetleri ve keskinlikleri karşılaştırıldığında en şiddetli pik $(3CMK\text{-}3)_{T_600}$ numunesine aitken, diğer numunelerde ise birbirine yakın olarak bulunmuş ve bu iki yapının benzer homojen kanal uzunluklarına sahip olduğu görülmüştür. $(3CMK\text{-}3)_{T_600}$ numunesinde (110) ve (200) düzlem pikleri birleşerek omuz şeklinde görülürken, $(3CMK\text{-}3)_{20T_A50_200}$ ve $(3CMK\text{-}3)_{20SS_A50_200}$ numunelerinde çok düşük şiddetlerde de olsa daha ayrık bir şekilde görülmüştür. Şablon yapıda bulunan mikrogözenekler, karbon kaynağının bu gözeneklere dolmasıyla ana karbon çubuklar arasında küçük çubuklar oluşturmaktadır. Şablon yapıların mikrogözenek alan ve hacim değerleri incelendiğinde $(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20T}$ ve $(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20SS}$ numunelerinin $(SBA\text{-}15_{2h_600})_T$ numunesine göre daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmüştür. Bu fark CMK-3 sentezinde küçük karbon çubukların oluşumunu etkileyerek (110) ve (200) düzlem piklerinin düşük şiddetli de olsa oluşmasını sağladığı düşünülmüştür (Şekil 5.9.b). Bu yapıların duvar kalınlık değerlerinin de şablon olarak kullanılan SBA-15 yapılarının gözenek boyut değerlerine (Çizelge 5.2) yakın olduğu görülmüş ve gözeneklerin karbon yapı ile yüksek oranda doldurulduğu düşünülmüştür.

$(3CMK\text{-}3)_{T_600}$ numunesinde silika şablonunun nihai yapıdan uzaklaştırılması için HF çözeltisinin yanı sıra daha çevreci bir kimyasal olan NaOH çözeltisinin derişiminin etkileri incelenmiştir. 1 ve 4 M'lık NaOH çözeltisi kullanıldığı zaman düzenli altıgen yapının elde edilemediği görülmüştür. 4 M NaOH çözeltisi kullanıldığında (100) düzlem piki oluşmazken (110) düzlem pikinin 1,66^o açı değerinde düşük şiddetli oluştuğu görülmüştür. 6 M'lık NaOH çözeltisi (100) ve (110) düzlem piklerinin 0,96 ve 1,68^o 2θ açı değerlerinde belirgin şekilde oluşmasına yol açmış ve düzenli altıgen CMK-3 yapının ($(3CMK\text{-}3)_{T_600_6M_NaOH}$) oluştuğu sonucuna varılmıştır (Şekil 5.9.c).

5.2.3. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizi

CMK-3 destek malzemelerinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri Şekil 5.10'da ve bu verilerden elde edilen yapısal özellikler de Çizelge 5.4'te verilmiştir. Tüm destek yapıların izotermlerinde (Tip IV) bağıl basıncın 0,02'den düşük olduğu ve 0,30'dan sonraki bölgelerde gözelenen ani adsorpsiyon kapasitesinin artışının şablon SBA-15 yapısı ile aynı olduğu gözlenmiştir. Gözlenen histerisis tipi gözenekleri gövdesinden daha küçük gözenek ağzı olan kanalların bulunduğunu gösteren H2 davranışını sergilemektedir. Adsorblanan gaz hacimlerinin mikrogözenek bölgesinde ($P/P_0 \cong 0,02$) 140-366 cm^3/g aralığında ve mezogözenek üst bölgesinde ($P/P_0 \cong 0,96$) ise 584-1171 cm^3/g aralığında olduğu görülmekte ve BET yüzey alan değerleri 1132-1442 m^2/g arasında bulunmuştur. Tüm numuneler mikrogözenek ve mezogözenek bölgelerinde tek boyut dağılımı sergilemiş ve oluşan mikrogözeneklerin silindirik yapıda olduğu kabul edilip SF metodu kullanılanarak hesaplanan mikrogözenek açıklık değerleri 0,65-0,97 nm aralığında ve BJH metoduyla hesaplanan mezogözenek açıklık değerleri ise 3,08-3,42 nm arasında bulunmuştur (Şekil 5.11).

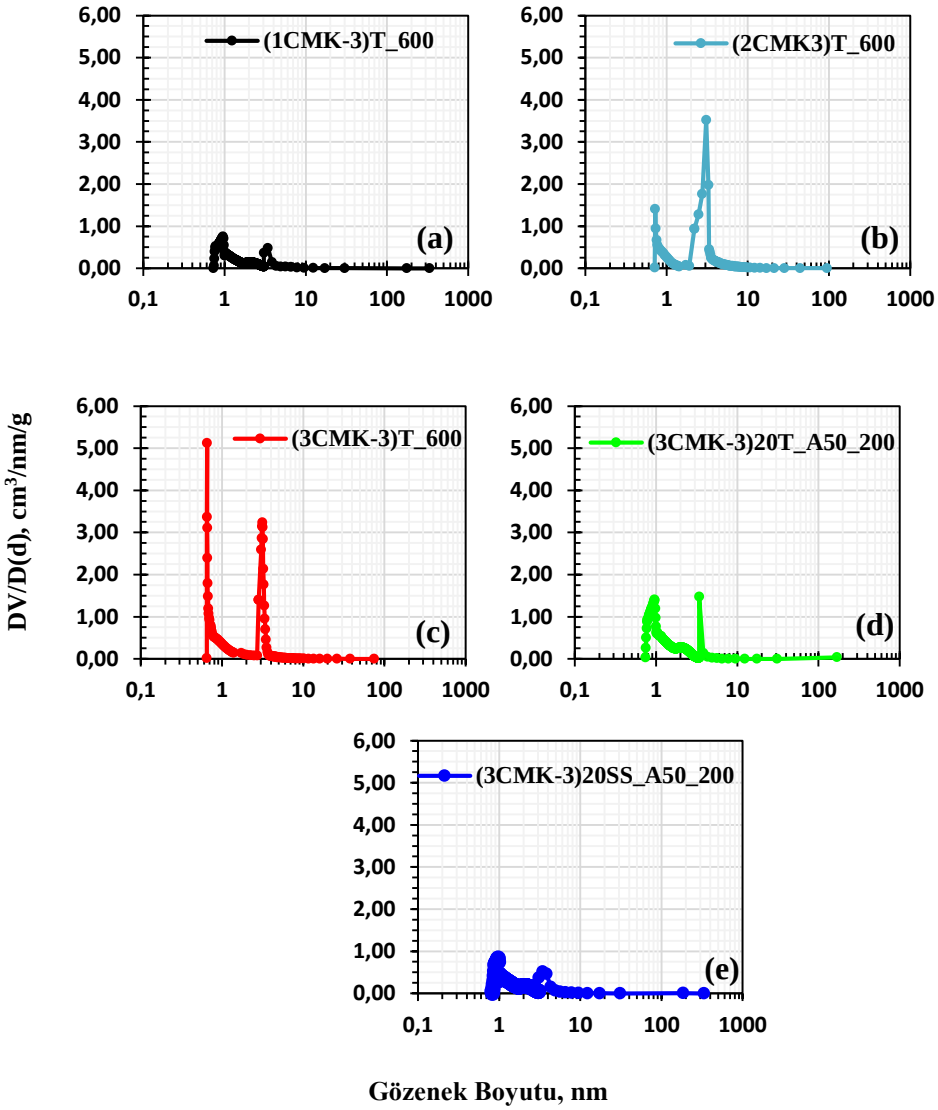


Şekil 5.10. CMK-3 destek yapılarının 77 K'de azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri (dolu semboller adsorpsiyonu, boş semboller desorpsiyonu temsil etmektedir.)

Çizelge 5.4. CMK-3 destek yapılarının yüzey alanı ve gözenek boyut değerleri

Numune Kodu	Yüzey Alan Değerleri (m^2/g)		Gözenek Hacim Değerleri (cm^3/g)					Gözenek Açıklık Değerleri (nm)	
	Tek Nokta [1]	Çok Nokta[2]	Toplam Gözenek Hacmi[3] (V_{toplam})	Mikrogözenek Hacmi[4] (V_μ)	Mikro+mezo gözenek Hacmi[5] ($V_{\mu+m}$)	Mezogözenek Hacmi[6] (V_m)	% Mikrogözenek Hacmi	SF[7] (d_{SF})	BJH[8] (d_{BJH})
$(1CMK\text{-}3)_{T_600}$	1132	1148	1,08	0,31	0,98	0,67	28,7	0,96	3,41
$(2CMK\text{-}3)_{T_600}$	1224	1282	1,05	0,22	0,91	0,69	20,9	0,73	3,08
$(3CMK\text{-}3)_{T_600}$	1442	1461	1,04	0,38	1,02	0,64	36,5	0,65	3,13
$(3CMK\text{-}3)_{20T_A50_200}$	2101	2186	1,87	0,58	1,82	1,24	31,9	0,97	3,41
$(3CMK\text{-}3)_{20SS_A50_200}$	1384	1395	1,25	0,36	1,21	0,85	29,8	0,97	3,42

[1] P/P_0= 0,30; [2] $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$; [3] P/P_0= 0,99 (sıvı hacmi); [4] P/P_0= 0,02 (sıvı hacmi); [5] P/P_0= 0,96 (sıvı hacmi); [6] $V_{mezo}=V_{\mu+mezo}-V_\mu$; [7] $P/P_0<0,30$ SF (Saint-Foley) metodu; [8] $P/P_0>0,35$ BJH (Barrett–Joyner–Halenda) metodu



Şekil 5.11. CMK-3 destek yapılarının SF ve BJH desorpsiyon metotları ile belirlenen gözenek boyut dağılımı (a) $(1CMK\text{-}3)_{T_600}$ (b) $(2CMK\text{-}3)_{T_600}$ (c) $(3CMK\text{-}3)_{T_600}$ (d) $(3CMK\text{-}3)_{20T_A50_200}$ (e) $(3CMK\text{-}3)_{20SS_A50_200}$

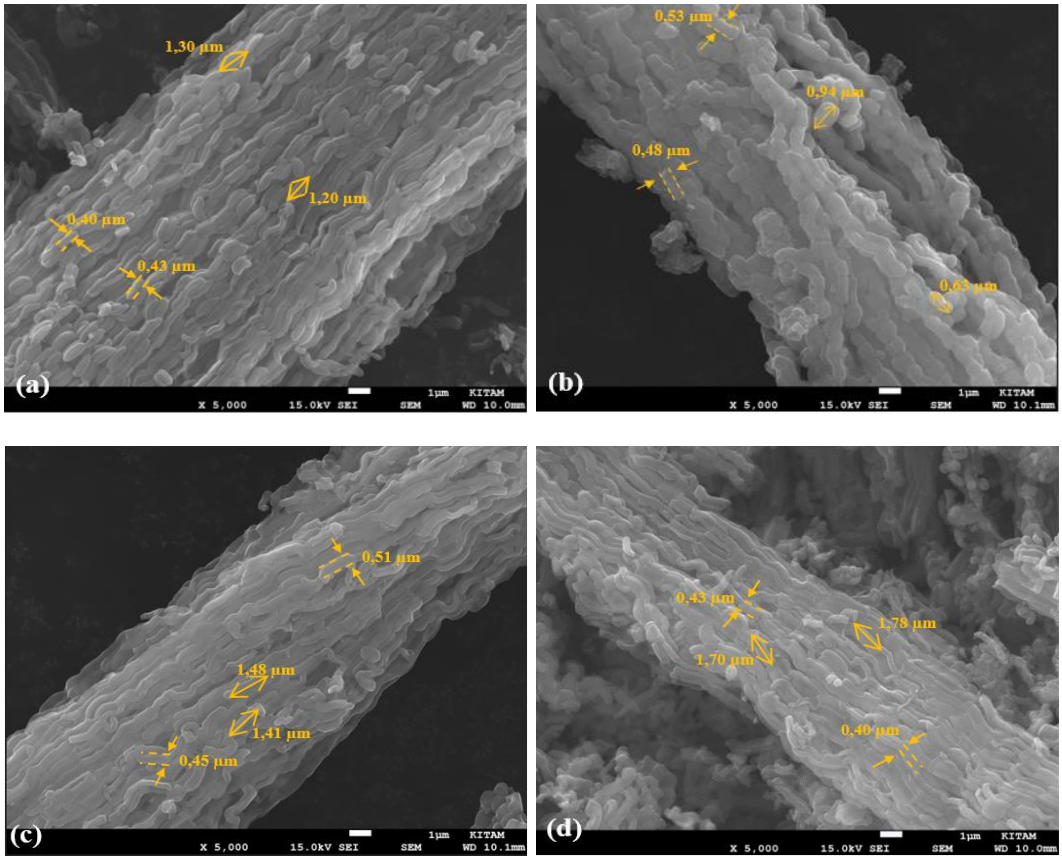
CMK-3 sentezi için kullanılan 3 farklı yöntem izoterm davranışını ve histerisis tipini etkilememiş (Şekil 5.10) ancak BET yüzey alanını ve mikrogözenek hacim değerlerinde değişime yol açmıştır. 1., 2. ve 3. yöntemler ile sentezlenen CMK-3 destek yapılarının BET yüzey alan değeri sırasıyla 1148, 1282 ve 1461 m^2/g iken, mikrogözenek hacimleri ise 0,31; 0,22 ve 0,38 cm^3/g olarak bulunmuştur. Karbonun şablon yapıya kademeli olarak yüklenmesi ve polimerizasyon sıcaklığının kademeli olarak artırılmasının (3. yöntem), yapı oluşum mekanizmasını kontrol altına alarak yüksek yüzey alanına ve daha yüksek mikrogözenek hacimlerine neden olduğu düşünülmüştür.

Destek yapıların mikrogözenek ve mezogözenek bölgelerinde tek dağılım gösterdiği görülmüş ve mikrogözenek boyutlarının 0,65-0,96 nm arasında bulunmuştur. CMK-3 sentezinde kullanılan silika şablonunun duvar kalınlığı, karbon yapının gözenek boyutunu belirlerken gözenek boyutu ise karbon yapının duvar kalığını belirlemektedir. 3 farklı sentez yönteminde de aynı şablon kullanılmış olup ($(SBA\text{-}15_{2h_600})_T$) bu şablonunun duvar kalınlığı 3,32 nm olarak hesaplanmıştır (Çizelge 5.1). Buna rağmen CMK-3 destek yapılarının mezogözenek boyutlarında ufak bir değişim (3,08-3,41 nm aralığında) meydana gelmiştir. Destek yapının mezogözenek boyutlarının şablon yapının duvar kalınlığına yakın olması, şablonun karbon yapıdan yüksek başarı oranında uzaklaştığını göstermektedir. Azot sorpsiyon analiz sonuçları ile XRD'de belirlenen düzenli gözenek yapıların birlikte değerlendirilmesiyle CMK-3 sentezi için 3. yöntem seçilmiş ve bundan sonraki çalışmalar bu yöntem kullanılarak yürütülmüştür.

3. yöntemde farklı şablon yapıların ($(SBA\text{-}15_{2h_600})_T$, $(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20T}$ ve $(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20SS}$) kullanılması ile elde edilen CMK-3 destek yapılarının (sırasıyla $(3CMK\text{-}3)_{T_600,}$ $(3CMK\text{-}3)_{20T_A50_200}$ ve $(3CMK\text{-}3)_{20SS_A50_200}$) BET yüzey alan ve mikrogözenek hacim değerleri sırasıyla 1395-2186 m^2/g ve 0,36-0,58 cm^3/g arasında bulunmuştur. $(3CMK\text{-}3)_{T_600}$ ve $(3CMK\text{-}3)_{20SS_A50_200}$ numunelerinin mikrogözenek hacim değerleri benzer bulunurken, $(3CMK\text{-}3)_{20T_A50_200}$ numunesinin değeri daha yüksektir ve dolayısıyla BET yüzey alanları $(3CMK\text{-}3)_{T_600}$ ve $(3CMK\text{-}3)_{20SS_A50_200}$ numuneleri için yakın çıkarken $(3CMK\text{-}3)_{20T_A50_200}$ numunesinin yüzey alan değeri çok daha yüksek çıkmıştır. Bu destek yapıların mikrogözenek ve mezogözenek bölgelerinde tek boyut dağılımı gösterdiği görülmüş, mikrogözenek boyutları 0,65-0,97 nm arasındayken mezogözenek boyutları ise 3,13-3,42 nm arasında bulunmuştur. $(3CMK\text{-}3)_{20T_A50_200}$ ve $(3CMK\text{-}3)_{20SS_A50_200}$ destek malzemeleri sentezinde kullanılan şablonların duvar kalınlıkları, $(SBA\text{-}15_{2h_600})_T$ şablonuna göre daha yüksek olduğu için bu destek malzemelerinin mezogözenek boyutu $(3CMK\text{-}3)_{T_600}$ numunesine göre beklenildiği gibi daha yüksek çıkmıştır.

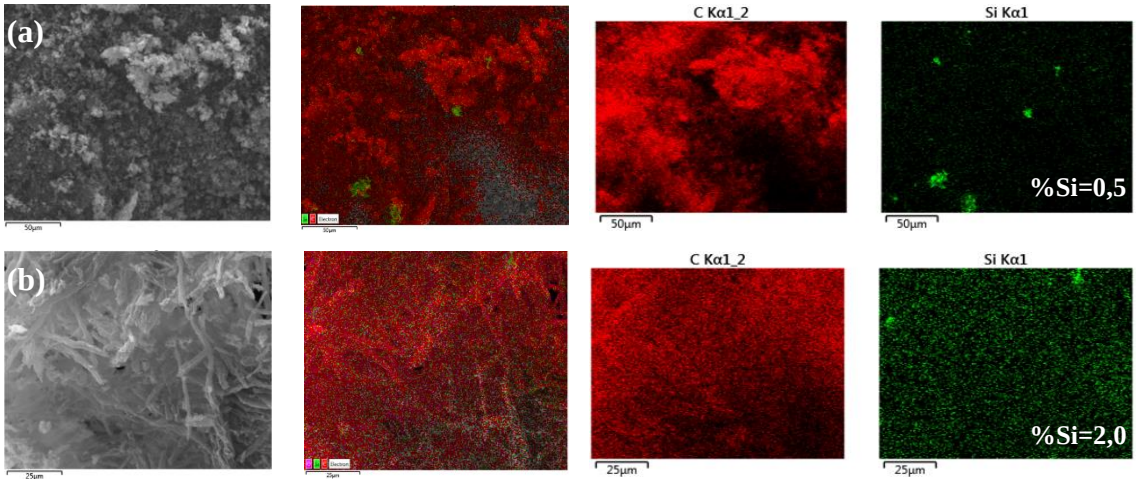
5.2.4. Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılım spektroskopisi (SEM/EDS)

CMK-3 destek yapılarının SEM görüntüleri Resim 5.3'te verilmiş ve SBA-15 şablonuna benzer bir şekilde olduğu görülmüştür. Tüm destek yapılarda SBA-15 şablonunun çubuk (rod-type) şeklindeki morfolojisi korunmuştur. $(3CMK\text{-}3)_{T_600}$ destek yapısının çubuk boyu ortalaması 1,25 µm iken ortalama çap değeri ise 0,42 µm olarak bulunmuştur (Resim 5.3.a). $(3CMK\text{-}3)_{20T_A50_200}$ destek yapısının çubuk boyu ortalaması kullanılan şablon yapısı (Resim 5.1.b) gibi diğer numunelere kıyasla düşük çıkmış (0,79 µm) ve ortalama çap değeri 0,51 µm olarak bulunmuştur. $(3CMK\text{-}3)_{20SS_A50_200}$ ve $(3CMK\text{-}3)_{T_600_NaOH}$ destek yapılarının çubuk boyu ortalaması sırasıyla 1,45 µm ve 1,74 µm iken ortalama çap değerleri de sırasıyla 0,48 µm ve 0,42 µm olarak bulunmuştur (Resim 5.3). Reaktanların mezogözeneklere difüzyonu ve ürünlerin gözeneklerden çıkışı karbon çubukların her iki tarafından da hızlı bir şekilde gerçekleşebileceği için karbon çubuklarının kısa olması katalizör kullanımında avantajtır.



Resim 5.3. (a) $(3CMK\text{-}3)_{T_600}$ (b) $(3CMK\text{-}3)_{20T_A50_200}$ (c) $(3CMK\text{-}3)_{20SS_A50_200}$ (d) $(3CMK\text{-}3)_{T_600_NaOH}$ destek yapılarına ait SEM görüntüleri

CMK-3 destek yapılarında uzaklaştırılamayan şablondan kalan silika miktarının ve dağılımının incelenmesi için EDS (mapping) tekniği kullanılmış ve görüntüleri Resim 5.4'te verilmiştir. Şablon yapının uzaklaşması için %5'lik HF çözeltisi kullanıldığında silikanın yapıdan neredeyse tamamen uzaklaştığı görülmüş ve silika kalıntısı küçük bölgelerde toplanmış bir şekilde kütlece %0,5 olarak bulunmuştur. Uzaklaştırma işlemi için 6 M NaOH çözeltisi kullanıldığında ise yapıda kalan silika miktarı yükselmiş (%2,0) ve kalan silikanın destek yapının her kesimine dağıldığı görülmüştür. Bu değerlerin TGA sonuçlarında daha fazla (HF çözeltisi ve NaOH çözeltisi kullanıladığında sırasıyla %0,9 ve %7,8) çıktığı görülmüştür. Bu da kalıntı silikanın homojen dağılmamasından kaynaklandığı şeklinde yorumlanabilir.



Resim 5.4. CMK-3 destek yapılarına ait SEM/EDS görüntüleri (a) HF ile uzaklaştırma (b) NaOH ile uzaklaştırma

5.2.5. İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ve elementel analiz

CMK-3 destek yapısında SBA-15 şablonundan kalan silika miktarı ICP-OES yöntemi ile belirlenmiştir (Çizelge 5.5). %5'lik HF çözeltisi kullanıldığı zaman yapıda kalan silika miktarı kütlece %0,03 ve 6 M NaOH çözeltisi kullanıldığı zaman ise kütlece %0,18 olarak bulunmuştur. Uzaklaştırma yöntemi fark etmeksizin karbon destek yapılarında silika şablonun yüksek başarıyla uzaklaştırıldığı görülmüştür. $(3CMK\text{-}3)_{T_600_HF}$ numunesinin elementel analiz sonucuna göre yapıda %97,70 C; %0,50 H ve %0,30 N bulunmuştur. Geri kalan %1,5'luk oranın ise yapıdaki toplam silika ve oksijen miktarına ait olduğu

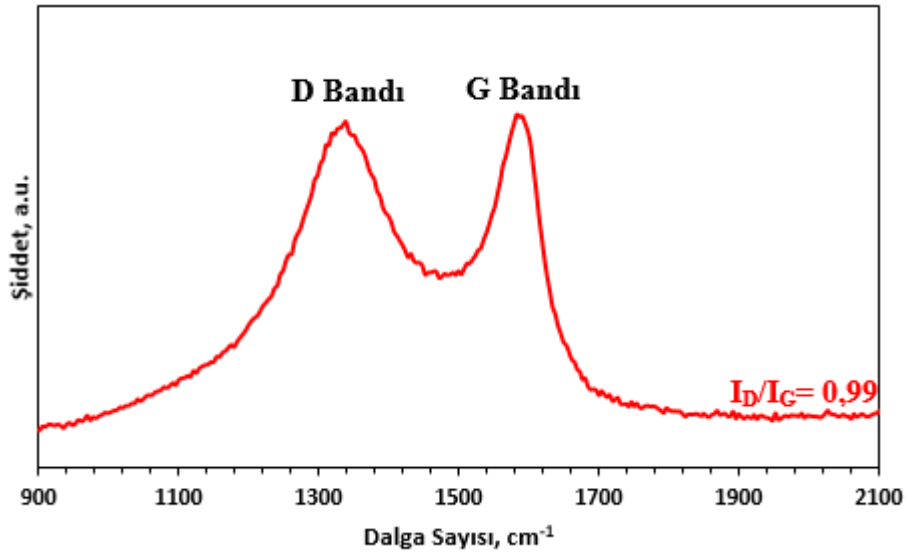
düşünülmüştür. Şablon uzaklaştırma yöntemi değiştirilerek elde edilen destek yapısında ($(3CMK\text{-}3)_{T_600_NaOH}$) ise bu oranlar %80,87 C; %0,98 H ve %2,64 N olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.5. Farklı şablon uzaklaştırma yöntemi ile sentezlenen CMK-3 destek malzemelerine ait element miktarları

Numune Kodu	Numunedeki Kütlece Element Miktarı (%)				
	C	O	Si	C	Si
	SEM/EDS			Elementel Analiz	ICP-OES
$(3CMK\text{-}3)_{T_600_HF}$	94,87	4,60	0,53	97,70	0,03
$(3CMK\text{-}3)_{T_600_NaOH}$	82,16	15,84	2,00	80,87	0,18

5.2.6. Raman spektroskopisi

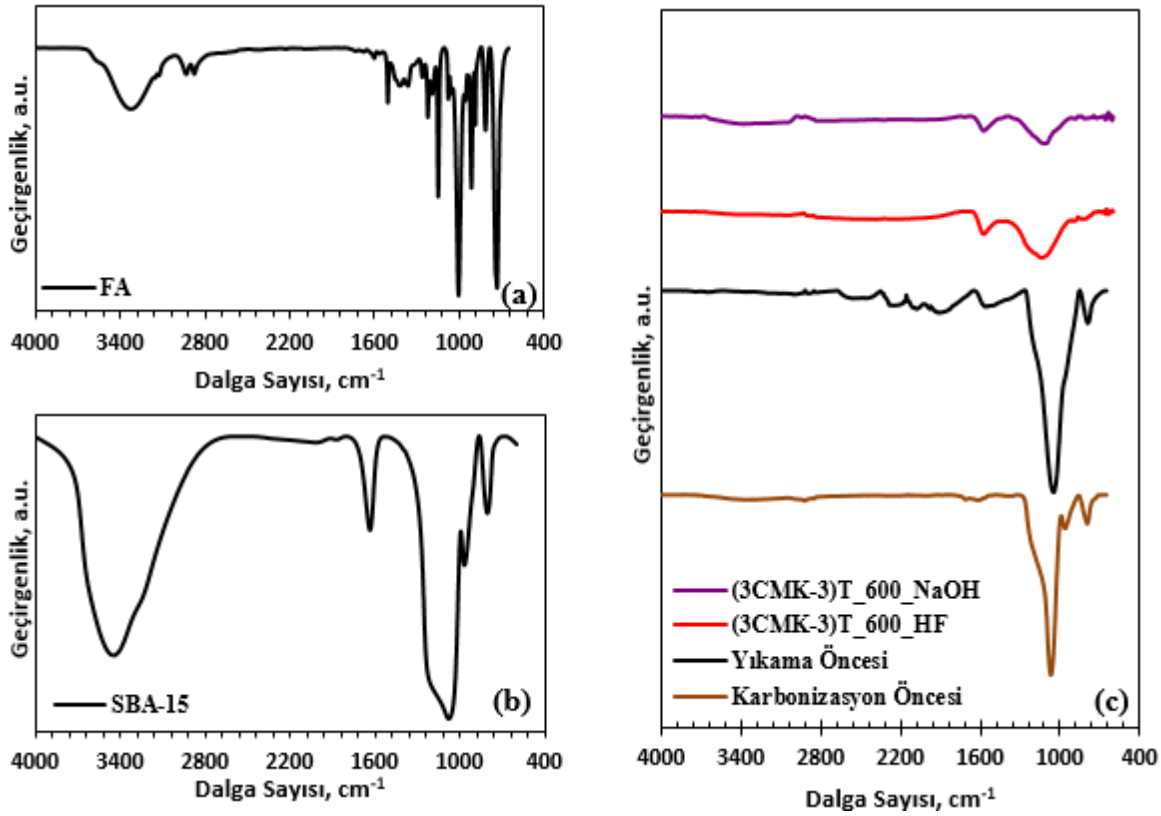
$(3CMK\text{-}3)_{T_600_HF}$ destek yapısının 900-2100 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki Raman spektrumu Şekil 5.12'de verilmiştir. Spektrumda yaklaşık 1334 ve 1583 cm^{-1} dalga sayılarında 2 adet şiddetli pik görülmektedir. 1334 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik karbon yapının C-C bağ titreşimlerini veren D bandıdır ve yapının düzensizliğini göstermektedir [15]. 1583 cm^{-1} dalga sayısında görülen ikinci pik ise yapıdaki C=C bağ titreşimlerini veren G bandıdır ve yapının düzenliliği (kristal grafitik yapısı) hakkında bilgi vermektedir [117]. D ve G bantlarının şiddetleri arasındaki oran (I_D/I_G), karbon yapının grafitleşme düzeyini değerlendirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Hesaplanan I_D/I_G oranı $(3CMK\text{-}3)_{T_600}$ için 0,99 olarak hesaplanmış ve bu değer literatür ile uyumlu bulunmuştur [8,118]. Bu şiddet oranları tüm CMK-3 destek yapılarının amorf karbon yapı ile birlikte düzenli grafitik yapıya da sahip olduğunu göstermektedir. Tüm karbon yapılarda karbon yüklemesi ve karbonizasyonu aynı şartlarda gerçekleştirildiği için diğer numunelerin Raman spektrumları çekilmemiştir.



Şekil 5.12. (3CMK-3_{T_600}) destek yapısının Raman spektrumu

5.2.7. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Şablon yapının, furfuril alkolün (FA) ve destek yapılarının ((3CMK-3)$_{T_600_HF}$ ve (3CMK-3)$_{T_600_NaOH}$) 400-4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında gerçekleştirilen FTIR analizi ile elde edilen spektrumlar Şekil 5.13'te verilmiştir. FA spektrumunda 3000-3500 cm^{-1}, 2800-2900 cm^{-1}, 1500 cm^{-1} ve 1000 cm^{-1}, dalga sayılarındaki pikler sırasıyla –OH, C-H, furan halkasından gelen -C=C- ve =C-O-C= gruplarından kaynaklanmaktadır [119]. Polimerleşme reaksiyonları ile silika şablonda bulunan 3000-3500 cm^{-1}'deki pikin kaybolduğu görülmüştür. Karbonizasyon öncesi (as-synthesized) ve silika-karbon nanokompozitine (yıkama öncesi) ait spektrumlarda yaklaşık 1070 cm^{-1} dalga sayısında gözüken pik, şablon yapıdan kaynaklanan Si-O-Si grubunun titreşimine aittir ve 1196 cm^{-1}'de omuz vermiştir. Karbonizasyon öncesi numunede silanol (Si-OH) ve Si-O gruplarının titreşimleri sırasıyla 963 cm^{-1} ve 797 cm^{-1}'deki pikler ile görülürken yıkama öncesindeki numunede 963 cm^{-1}'deki pik kaybolmuştur. Bu pikler yapıdaki SBA-15 şablonunun varlığını göstermiştir. CMK-3 numunelerinde 1100 ve 1560 cm^{-1}'de görülen iki pik ise sırasıyla C-O ve C=C titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [120–122]. 1100 cm^{-1}'de bulunan pik aynı zamanda SBA-15 şablon kalıntısından gelen Si-O-Si grubundan da kaynaklanmış olabilir. Karbonizasyon öncesinde görülmeyip diğer numunelerde olan 2887-2985 cm^{-1}'deki düşük şiddetli pikler CH_3, CH_2 veya CH gruplarına ait C-H germe titreşiminden kaynaklanmaktadır ve karbon yapının oluştuğunu göstermektedir [123].



Şekil 5.13. CMK-3 numunelerinin 400-4000 cm^{-1} dalga sayılarında FTIR spektrumları

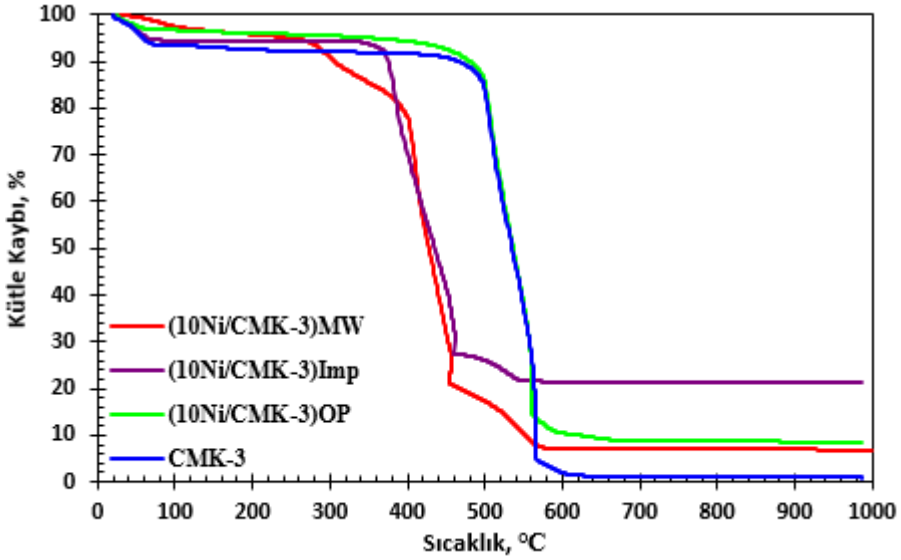
5.3. Co-Ni/CMK-3 Katalizörü

$(3CMK\text{-}3_{T_600})_{HF}$ destek yapısına emdirme, tek adımlı sentez ve mikrodalga yöntemleri kullanılarak kütlece %10'luk nikel yüklemesi yapılmıştır. Nikel yükleme yönteminin katalizör özellikleri ve yükleme başarısı üzerine etkileri TGA, SEM/EDS, ICP-OES ve Raman analizleri ile değerlendirilerek metal yükleme yöntemine karar verilmiştir. Sentez yöntemi belirlendikten sonra farklı oranlarda (%3-10) bimetalik Ni-Co/CMK-3 katalizörler sentezlenmiş ve XRD, N_2 sorpsiyon, SEM/EDS, ICP-OES analizlerine ilave olarak yüzey kimyası ve yüzeydeki aktif bileşenin yarı kantitatif analizi için XPS yöntemine de başvurulmuştur. Bu bölümde sentezlenen tüm katalizörlerde aksi belirtilmedikçe $(3CMK\text{-}3_{T_600})_{HF}$ destek yapısı kullanılmış ve CMK-3 olarak kodlanmıştır.

5.3.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

CMK-3 destek yapısı ve farklı yöntemlerle sentezlenen 10Ni/CMK-3 katalizörlerinin hava ortamında gerçekleştirilen TG analizi ile elde edilen termogramlar Şekil 5.14'te verilmiştir. Tüm numunelerde 25-80 ^oC aralığında görülen kayıp yapıdaki nemin uzaklaşmasından

kaynaklanmıştır. Bu bölgedeki kütle kayıpları çok fazla farklılık göstermemekle birlikte katalizörlere oranla en yüksek kütle kaybı (~ %6,3) destek yapıda meydana gelmiştir. Bu durumun nedeninin, katalizör gözenekleri aktif metal ile dolarken destek yapıda nemin boş olan gözeneklere girmesi olarak düşünülmüştür. Destek yapı ve tek adımlı sentez yöntemi ile sentezlenen katalizörün ana kütle kaybı benzer sıcaklık aralığında gerçekleşirken (470-650 ^{o}C), emdirme (370-550 ^{o}C) ve mikrodalga (290-550 ^{o}C) yöntemleri ile sentezlenen katalizörlerde ise daha düşük sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Bu yöntemlerde sıcaklık aralığının düşük gözlenmesi karbon yapının daha düşük sıcaklıkta yanarak uzaklaşmaya başlamasından kaynaklanmaktadır. Katalizörlerdeki kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklık farkının son karbonizasyon veya kalsinasyon sıcaklıkları ile ilgili olduğu düşünülmüştür. Son karbonizasyon sıcaklığı tek adımlı sentez yönteminde 875 ^{o}C, emdirme yöntemindeki kalsinasyon sıcaklığı 500 ^{o}C ve mikrodalga yöntemindeki son sıcaklık ise ~ 190 ^{o}C'dir. Sıcaklığın artması, hem XRD hem de Raman sonuçlarında tespit edildiği gibi yapıyı daha düzenli bir hale getirmiş ve termal kararlılığı artırdığı görülmüştür (Baknz. Bölüm 5.3.4. ve Bölüm 5.3.5.). CMK-3 destek yapıda gözlenen toplam kütle kaybının ~ %99,1 olması bu yapının neredeyse tamamının karbon olduğu ve ~ %0,9'luk kısmın da yapıda kalan silika ve safsızlıklardan kaynaklandığı düşünülmüştür. Katalizörlerde meydana gelen kalıntı ise yapıya yüklenen aktif bileşenden ve yapıda az miktarda kalan silikadan kaynaklanmıştır. Tek adımlı sentez yönteminde gözlenen %8,52 değeri sentez çözeltisine ilave edilen aktif metalin büyük bir kısmının yapıya yüklendiğini göstermektedir. Emdirme yönteminde kalan miktarın istenen değerin neredeyse 2 katı olması (%21,17) metalin bölgesel yüklenmesi olarak değerlendirilmiştir. Mikrodalga yönteminde ise kalan miktar yüklenmek istenen değere yakın olarak (%8,02) bulunmuştur.

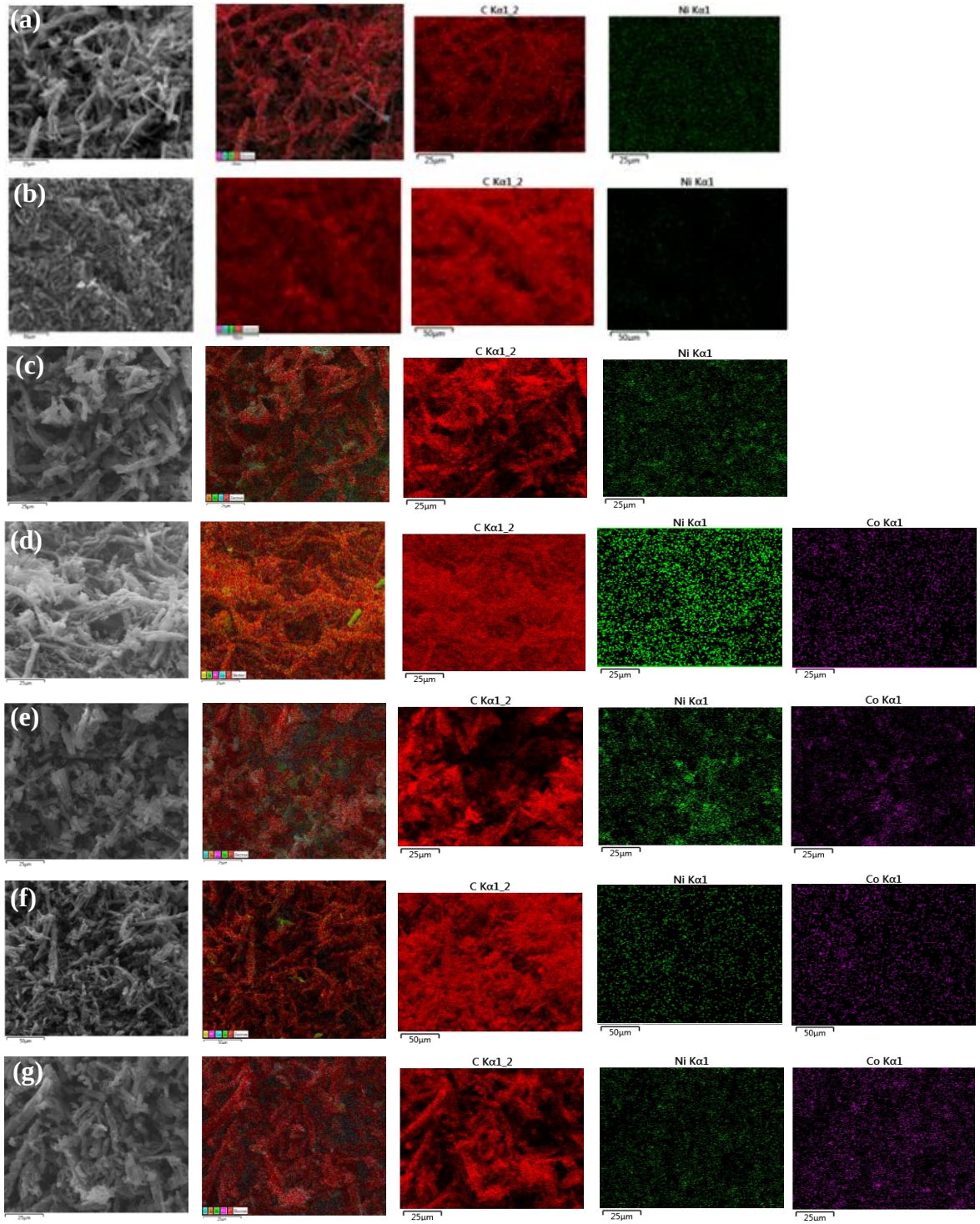


Şekil 5.14. CMK-3 destek yapının ve farklı yöntemler ile sentezlenen 10Ni/CMK-3 katalizörlerinin termal davranışı (20 °C/dk ısıtma hızı, 50 mL/dk hava akış hızı)

5.3.2. Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılım spektroskopisi (SEM/EDS)

Aktif metal miktarı ve dağılımını belirlemek için EDS (mapping) analiz tekniği kullanılmış ve görüntüleri Resim 5.5'te verilmiştir. Tüm katalizörlerin EDS görüntülerinde CMK-3 destek yapının ana bileşeni olan karbonun yüksek oranda yer aldığı görülmüştür. Nikel miktarının belirlenmesi için katalizör yüzeyinin 3 farklı bölgesinde EDS analizi yapılmıştır. Tek adımlı sentez yönteminde ($(10Ni/CMK-3)_{OP}$) nikelin yapıya homojen dağıldığı görülse de bölge bölge faz farklılıklarından dolayı oluşan kümelenmelerin de varlığı tespit edilmiş ve ortalama nikel miktarı sentez çözeltisindeki miktar ve TGA davranışı ile tutarlı olarak %11,2 olarak tespit edilmiştir. Bu kümelenmeler, metal yüklemesinden sonra gerçekleştirilen karbonizasyon işlemindeki yüksek sıcaklıktan (875 °C) kaynaklanmaktadır. Nikel ve nikel oksitin yığın difüzyon sıcaklıkları sırasıyla 590 ve 858 °C'dir [124]. Karbonizasyon sıcaklığı her iki sıcaklıktan da yüksek olduğu için nikel yapıların kümelenmeye başladığı düşünülmüştür. Emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörde ($(10Ni/CMK-3)_{Imp}$) TGA sonuçları ile uyumlu olarak ortalama nikel miktarı, birim karbon başına planlanan nikel miktarının 2 katına yakın olarak bulunmuştur (%17,4). Bu değerin yüksek olması yüklenen aktif bileşenin homojen olarak dağılmadığını ve destek yapının belirli bir bölümünde toplanmış olma ihtimalini göstermiştir. Mikrodalga yönteminde ($(10Ni/CMK-3)_{MW}$) ise nikelin yapıya diğer yöntemlere göre daha homojen dağıldığı

görülmüş ve ortalama miktarı %12,7 olarak bulunmuştur (Çizelge 5.6). Bu sonuç TGA davranışı ile de tutarlılık göstermiştir.



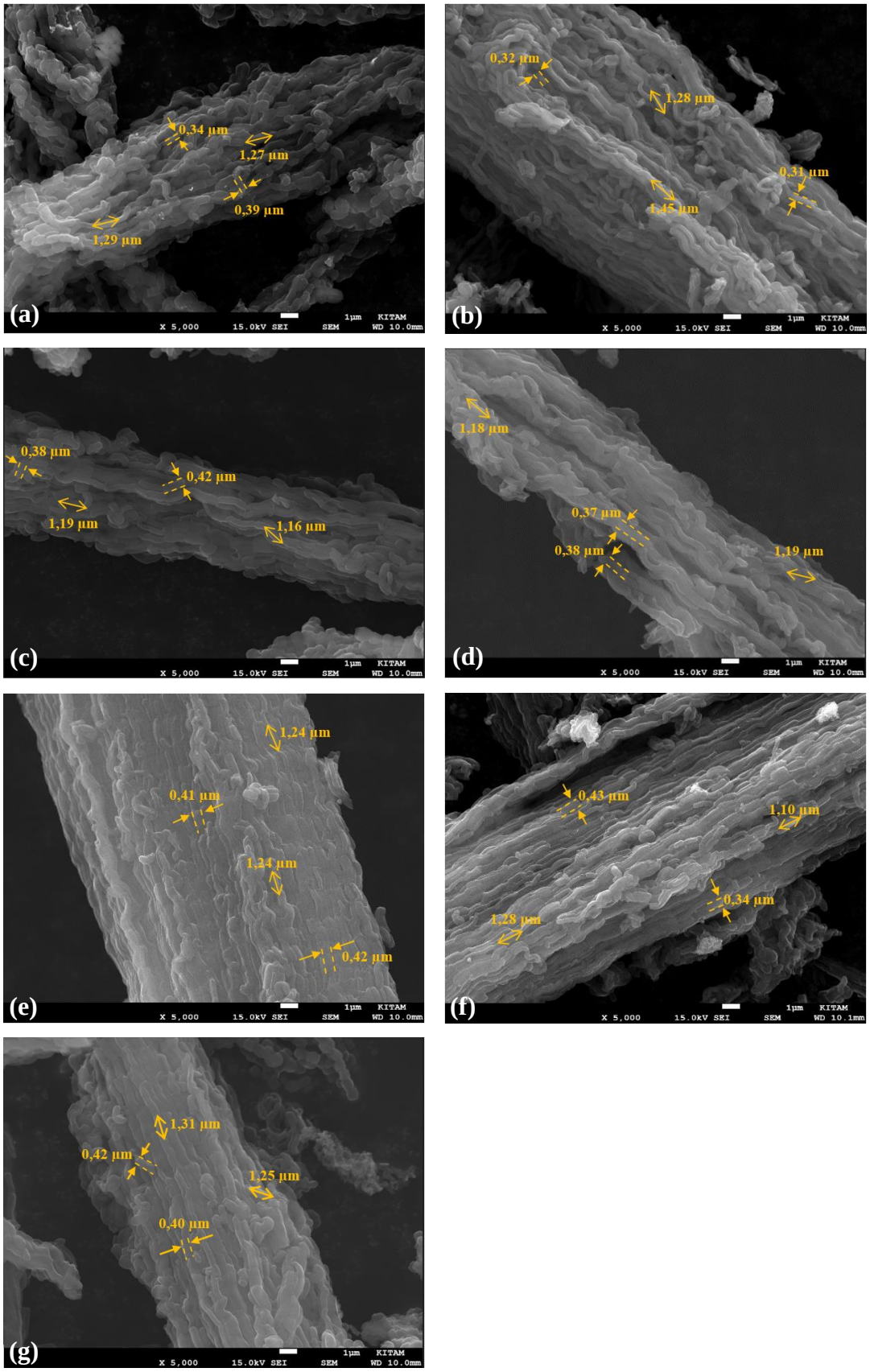
Resim 5.5. (a) $(10Ni/CMK\text{-}3)_{Imp}$ (b) $(10Ni/CMK\text{-}3)_{OP}$ (c) $(10Ni/CMK\text{-}3)_{MW}$ (d) $(7Ni\text{-}3Co/CMK\text{-}3)_{OP}$ (e) $(7Ni\text{-}3Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ (f) $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{OP}$ (g) $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörlerine ait EDS görüntüleri

Çizelge 5.6. Farklı yöntemler ile sentezlenen katalizörlere ait EDS ve ICP-OES sonuçları

Numune Kodu	Numunedeki Kütlece Element Miktarı (%)							
	Imp		OP			MW		
	C EDS	Ni EDS/ ICP	C EDS	Ni EDS /ICP	Co EDS/ ICP	C EDS	Ni EDS/ ICP	Co EDS/ ICP
10Ni/CMK-3	74,6	17,4/21,6	89,5	11,2/7,2	-	79,5	12,7/12,3	-
7Ni-3Co/CMK-3	-	-	92,5	1,2/1,7	1,3/0,9	75,7	8,6/ 7,3	3,6/3,1
5Ni-5Co/CMK-3	-	-	83,5	5,6/5,1	6,2/5,2	78,4	5,7/ 4,9	5,5/4,9

Bimetalik katalizörlerde tek adımlı sentez yöntemi kullanıldığında yapıya yüklenen toplam metal miktarı 5Ni-5Co/CMK-3 katalizöründe beklenen orana yakın bulunurken (5,6Ni-6,2Co), 7Ni-3Co/CMK-3 katalizöründe beklenenden oldukça az (1,2Ni-1,3Co) olduğu görülmüştür. Mikrodalga yönteminde ise her iki yükleme oranında da beklenen değerlere yakın metal yüzdeleri bulunmuştur (Çizelge 5.6). Bu sonuçlar ICP-OES sonuçları (Bkz. Bölüm 5.3.3) ile birlikte değerlendirildiğinde mikrodalga yönteminin daha başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür.

Katalizörlerin SEM görüntüleri Resim 5.6'da verilmiş ve destek yapıya nikel ve/veya kobalt yüklemeleri yapıldığında da CMK-3'ün morfolojisinin (Resim 5.3 (a)) bozulmadan kaldığı ve homojen çubuklar morfolojisinde oluştuğu görülmüştür. Çubuk boyu ve ortalama çap değerlerinin aktif bileşen yüklemesinin sentez yönteminden çok fazla etkilenmediği görülmüştür. 10Ni/3CMK-3 katalizörlerinin çubuk boyu ortalaması 1,18-1,37 µm iken ortalama çap değeri ise 0,31-0,40 µm olarak bulunmuştur (Resim 5.6. a-c). Bimetalik katalizörler de ise tek adımlı sentez (Resim 5.6. f-g) ve mikrodalga (Resim 5.6. d-e) yöntemleri kullanıldığında bu değerler sırasıyla 1,21-1,24 µm ve 0,40 µm olarak bulunmuştur.



Resim 5.6. (a) $(10Ni/CMK\text{-}3)_{OP}$ (b) $(10Ni/CMK\text{-}3)_{Imp}$ (c) $(10Ni/CMK\text{-}3)_{MW}$ (d) $(7Ni\text{-}3Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ (e) $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ (f) $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{OP}$ (g) $(7Ni\text{-}3Co/CMK\text{-}3)_{OP}$ katalizörlerine ait SEM görüntüleri

5.3.3. İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES)

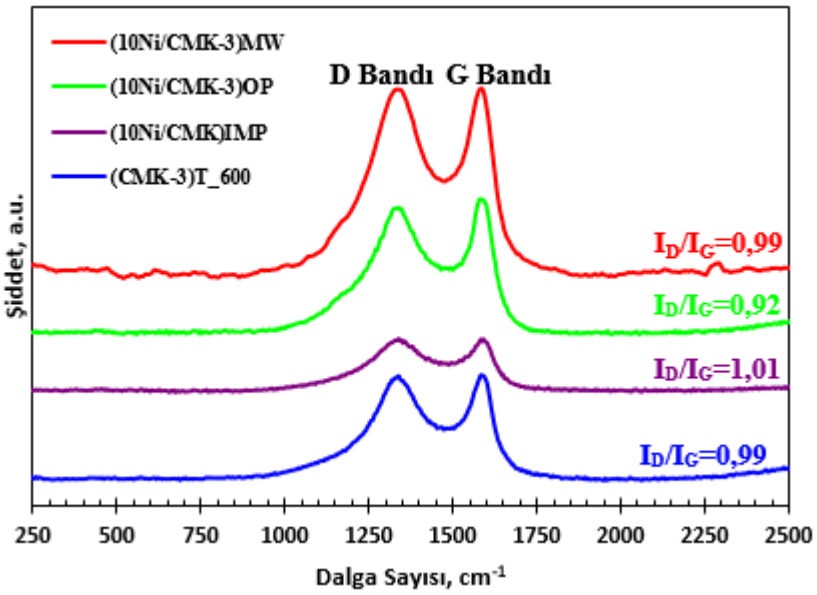
Katalizörlerin aktif metal yükleme başarısı ICP-OES yöntemi kullanılarak belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 5.6'da verilmiştir (örnek hesaplama EK 4'te verilmiştir). Emdirme yöntemiyle sentezlenen katalizördeki ((10Ni/CMK-3)$_{Imp}$) nikel miktarı, yüklenmek istenen (%10,0) miktardan oldukça yüksek (%21,5) bulunurken, tek adımlı sentez ((10Ni/CMK-3)$_{OP}$) ve mikrodalga ((10Ni/CMK-3)$_{MW}$) yöntemlerinde ise yüklenmek istenen orana daha yakın olarak sırasıyla %7,2 ve %12,3 olarak bulunmuştur. Bu sonuçların hem TGA hem de EDS sonuçlarıyla tutarlı olduğu görülmüştür.

10Ni/CMK-3 katalizör sentezinde TGA, EDS ve ICP-OES sonuçlarına göre tek adımlı sentez ve mikrodalga yöntemlerinin daha başarılı olduğu görülmüş ve bimetalik katalizör sentezlerinde bu yöntemler kullanılarak farklı oranlarda aktif bileşen yüklemesi yapılmıştır. 7Ni-3Co/CMK-3 katalizörünün tek adımlı sentez yönteminde yüklenmek istenen aktif bileşen miktarlarından çok daha düşük sonuç verdiği görülmüş ancak mikrodalga yönteminde ise istenen oranlara çok yakın olarak yüklendiği görülmüştür. 5Ni-5Co/CMK-3 katalizörü ise her iki yöntemde de yüklenmek istenen miktarlara yakın sonuç vermiştir. Bu değerler EDS sonuçlarıyla benzerlik göstermiş ve yapıya istenen oranlarda aktif metallerin özellikle mikrodalga yönteminde başarıyla yerleştiğini göstermiştir.

5.3.4. Raman spektroskopisi

CMK-3 destek yapısı ve 10Ni/CMK-3 katalizörlerinin 1000-2000 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki Raman spektrumları Şekil 5.15'te verilmiştir. Tüm numunelerin davranışlarının benzer olduğu görülmüş ve destek yapısında olduğu gibi yaklaşık 1334 ve 1583 cm^{-1} dalga sayısılarında 2 adet şiddetli pik görülmüştür. Pik şiddetlerindeki değişimin ölçüm için kullanılan örnek miktarlarındaki değişimden kaynaklandığı düşünülerek bu hususta bir yorum yapılmamıştır. Grafitiklik derecesi için hesaplanan I_D/I_G oranları destek malzemesi (CMK-3) için 0,99; (10Ni/CMK-3)$_{Imp}$ için 1,01; (10Ni/CMK-3)$_{OP}$ için 0,92 ve (10Ni/CMK-3)$_{MW}$ için ise 0,99 olarak bulunmuş ve bu değerler literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür [8,118]. Bu şiddet oranları katalizörlerin amorf karbon yapı ile birlikte düzenli grafitik yapıya da sahip olduğunu göstermektedir. Katalizörler arasında en düzenli yapının (10Ni/CMK-3)$_{OP}$ olduğu görülmüş ve bu sonucun aynı zamanda geniş açılı X-ışını kırınım desenleri ile de tutarlı olduğu tespit edilmiştir (Bkz. Bölüm 5.3.5). Nikel aktif metalinin

yapıya eklendikten sonra yüksek sıcaklıkta karbonizasyon işleminden dolayı (10Ni/CMK-3)$_{OP}$ numunesinin en yüksek grafitik yapıya sahip olduğu düşünülmüştür.

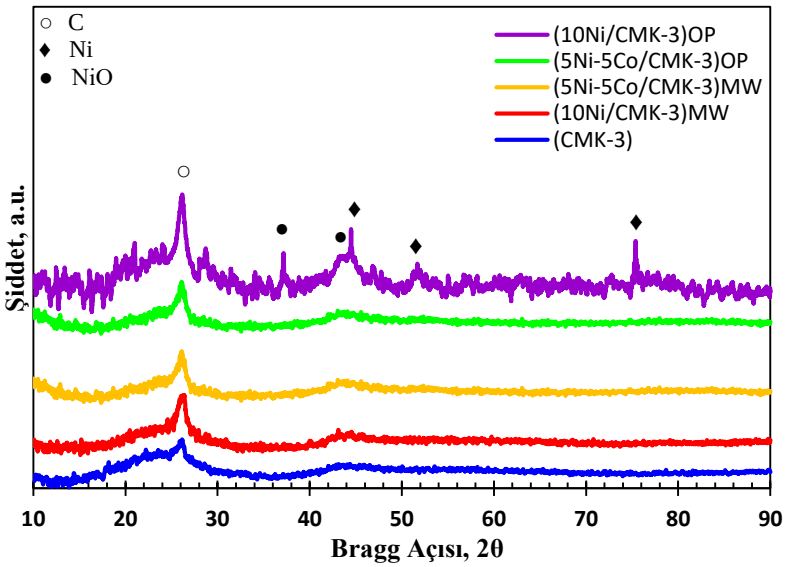


Şekil 5.15. CMK-3 destek yapısı ve farklı yöntemlerle sentezlenen katalizörlerin Raman spektrumu

Katalizör sentezinde kullanılan farklı yöntemlerin metal yükleme başarısı için TGA, SEM/EDS ve ICP-OES analizleri ve düzenli yapıyı belirlemek için de Raman analizi gerçekleştirilmiştir. 10Ni/CMK-3 katalizörleri için gerçekleştirilen bu analizler sonucunda emdirme yönteminde yapıya yüklenen nikel miktarının istenen miktardan çok daha yüksek çıktığı bulunmuş (Çizelge 5.6) ve metalin yapıya homojen olarak dağılmadığı düşünülmüştür. Ayrıca Raman analizi sonucuna göre de yapının düzensizleştiği belirlenmiştir. Bu sonuçlar değerlendirilerek bimetalik katalizör sentezleri tek adımlı sentez ve mikrodalga yöntemleri ile yürütülmüştür. Tek adımlı sentez yöntemi ile bimetalik katalizör sentezlerinde 7Ni-3Co/CMK-3 katalizörünün metal yükleme başarı oldukça düşük bulunurken 5Ni-5Co/CMK-3 katalizörünün istenen değerlere yakın olduğu görülmüştür. Mikrodalga katalizör sentezinde ise her iki katalizörün de metal yükleme başarısının yüksek olduğu görülmüştür. Hem tek adımlı sentez hem de mikrodalga yöntemleriyle sentezlenen 10Ni/CMK-3 ve 5Ni-5Co/CMK-3 katalizörlerinin reaksiyon sırasında oluşabilecek kütle transfer sınırlandırmalarını incelemek için bu katalizörlere ek olarak XRD, N_2 sorpsiyon analizleri yapılmıştır.

5.3.5. X-ışını kırınım difraktometresi (XRD)

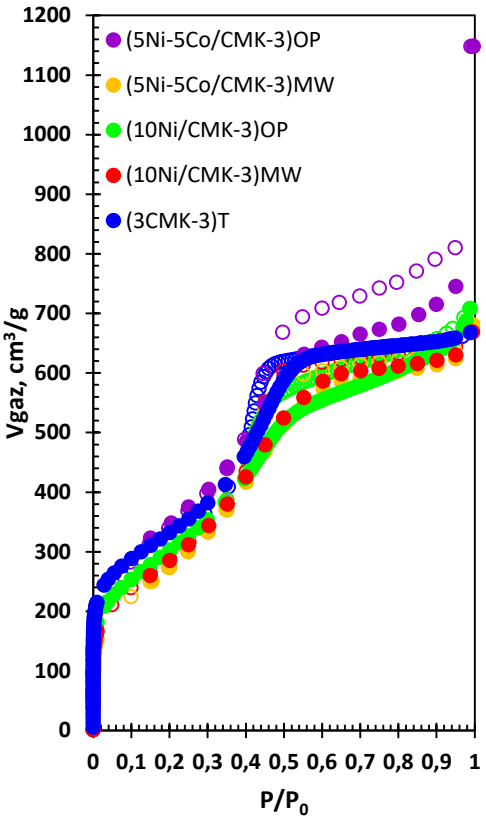
CMK-3 destek yapısı ve katalizörlerin geniş açı XRD desenleri Şekil 5.16'da verilmiştir. Tüm katalizörlerde karbon yapının (002) ve (101) düzlemlerinden kaynaklanan 20-30 ve 40-50^o aralığında yayvan pikler görülmektedir ve bu açılar literatür ile uyumlu bulunmuştur (JCPDS verisi EK 5'te verilmiştir) [34,125,126]. Bu pikler CMK-3 destek yapısında 2θ açılarında sırasıyla 26 ve 44º'de görülmüştür. Katalizör sentezi sonrası, karbona ait olan (002) düzlem piklerinin hem şiddetinin artmasını hem de keskinleşmesi yapıya metal eklenmesi ile yapının daha homojen ve düzenli olduğunu göstermiştir. Tek adımlı sentez yöntemi ile sentezlenen katalizörde ($(10Ni/CMK-3)_{OP}$) 37,1 ve 43,1^o açılarında görülen düşük şiddetli pikler nikel oksit yapısından kaynaklanmaktadır [127]. Metal yükleme sonrası karbonizasyon işlemi esnasında sıcaklığın 875 ^{o}C'ye çıkmasıyla yapıda olan nikel oksitlerin bir miktarının indirgenerek metalik nikele dönüşmüş ve karakteristik pikleri 44,5; 51,7 ve 75,4º'lerinde görülmüştür [124,128]. Scherrer denklemi kullanılarak elde edilen nikel oksit ve metalik nikelin kristalin parçacık boyutları sırasıyla 3,61 ve 13,28 nm olarak bulunmuştur. Mikrodalga ile sentezlenen katalizörlerde ise nikel ve/veya kobalt pikleri görülmemiş ancak EDS ve ICP-OES sonuçlarına göre bu yöntem ile sentezlenen katalizörde nikel/kobalt aktif bileşenlerinin olduğu tespit edilmiştir. XRD deseninde metallerin görülmemesi, nikel/kobalt parçacıklarının katalizörde homojen ve küçük parçacık boyutu ile yüksek oranda dağıldığını göstermektedir [129,130]. Bu yöntemde metal yükleme sıcaklığı hassas şekilde ölçülememiş ancak mikrodalga işleminden hemen sonra termal kamera yardımıyla ~ 190 ^{o}C olarak ölçülmüştür. Nikel aktif metalinin önce oksit formuna daha sonra metalik forma dönüşebilmesi için yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Mikrodalga yönteminde etilen glikol indirgeme ajanı olarak kullanıldığı için bu katalizörlerde nikel/kobalt aktif bileşeni hem oksit hem de metalik formda bulunmaktadır (Bkz. Bölüm 5.3.7).



Şekil 5.16. CMK-3 destek yapısı ve katalizörlerinin geniş açı XRD desenleri

5.3.6. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizi

Katalizörlerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri Şekil 5.17'de, bu verilerden yararlanılarak elde edilen yapısal özellikleri ise Çizelge 5.7'de verilmiştir. Ktalizör sentezinde kullanılan farklı yöntemler izoterm ve histerisis tipini değiştirmemiş ve CMK-3 destek yapısıyla aynı izoterm (Tip IV) ve histerisis (H2) tipine sahip olduğu görülmüştür. Adsorblanan gaz hacimlerinin mikrogözenek bölgesinde ($P/P_0 \cong 0,02$) 166-260 cm^3/g aralığında ve mezogözenek üst bölgesinde ($P/P_0 \cong 0,96$) ise 585-816 cm^3/g aralığında olduğu görülmekte ve BET yüzey alan değerleri 1024-1175 m^2/g arasında bulunmuştur. Tüm katalizörler mikrogözenek ve mezogözenek bölgelerinde tek tip boyut dağılımı sergilemiş ve oluşan mikrogözeneklerin silindirik yapıda olduğu kabul edilip SF metodu kullanılanarak hesaplanan mikrogözenek açıklık değerleri 0,56-1,04 nm aralığında ve BJH metoduyla hesaplanan mezogözenek açıklık değerleri ise 3,10-3,42 nm arasında bulunmuştur (Şekil 5.18).

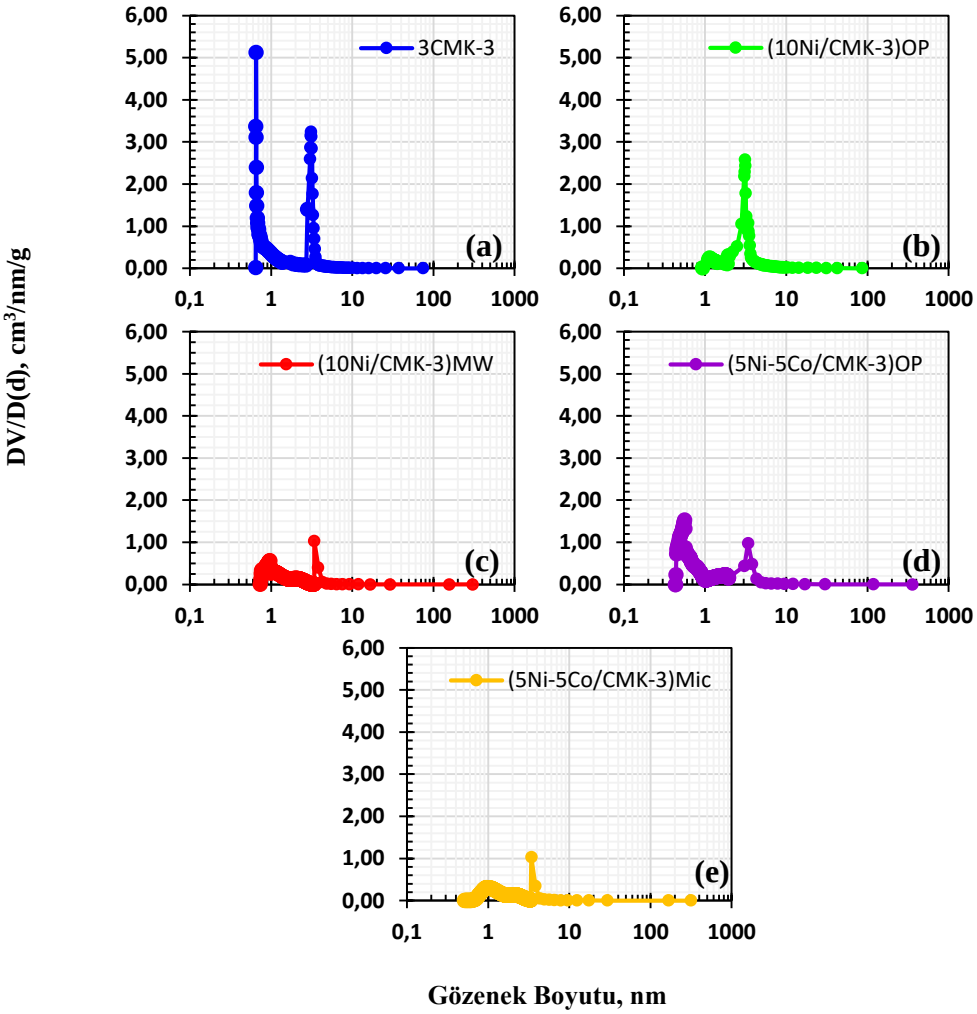


Şekil 5.17. Katalizörlerin 77 K'de azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri (dolu semboller adsorpsiyonu, boş semboller desorpsiyonu temsil etmektedir.)

Çizelge 5.7. Katalizörlerin yüzey alanı ve gözenek boyut değerleri

Numune Kodu	Yüzey Alan Değerleri (m^2/g)		Gözenek Hacim Değerleri (cm^3/g)					Gözenek Açıklık Değerleri (nm)	
	Tek Nokta [1]	Çok Nokta[2]	Toplam Gözenek Hacmi[3] (V_{toplam})	Mikrogözenek Hacmi[4] (V_{μ})	Mikro+mezo gözenek Hacmi[5] ($V_{\mu+m}$)	Mezogözenek Hacmi[6] (V_m)	% Mikrogözenek Hacmi	SF[7] (d_{SF})	BJH[8] (d_{BJH})
CMK-3	1442	1461	1,04	0,38	1,02	0,64	36,5	0,65	3,13
$(10Ni/CMK-3)_{OP}$	1135	1175	1,10	0,32	1,05	0,73	29,1	1,04	3,10
$(10Ni/CMK-3)_{MW}$	1043	1052	1,03	0,27	0,98	0,67	26,2	0,97	3,42
$(5Ni-5Co/CMK-3)_{OP}$	1127	1149	1,78	0,34	1,31	0,97	19,1	0,56	3,38
$(5Ni-5Co/CMK-3)_{MW}$	1010	1024	1,05	0,25	0,97	0,72	23,8	0,96	3,41

[1] P/P_0= 0,30; [2] $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$; [3] P/P_0= 0,99 (sıvı hacmi); [4] P/P_0= 0,02 (sıvı hacmi); [5] P/P_0= 0,96 (sıvı hacmi); [6] $V_{mezo}=V_{\mu+mezo}-V_{\mu}$; [7] $P/P_0<0,30$ SF (Saint-Foley) metodu; [8] $P/P_0>0,35$ BJH (Barrett–Joyner–Halenda) metodu



Şekil 5.18. SF metot ve BJH desorpsiyon ile belirlenen gözenek boyut dağılımı (a) (CMK-3) (b) $(10Ni/CMK-3)_{OP}$ (c) $(10Ni/CMK-3)_{MW}$ (d) $(5Ni-5Co/CMK-3)_{OP}$ (e) $(5Ni-5Co/CMK-3)_{MW}$

Her iki yöntem ile sentezlenen katalizörlerin yüzey alan değerleri birbirine yakın olarak bulunurken, destek yapısına göre düşüş göstermiştir. Mikrodalga yöntemi ile sentezlenen katalizörlerdeki yüzey alan değerinin daha fazla düşmesinin mikrogözenek hacimlerinin tek adımlı sentez yöntemine göre daha fazla azalmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Katalizörlerin mikrogözenek bölgesindeki pik şiddetlerinde de destek malzemesine göre ciddi oranda düşüş olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.18).

Farklı yöntemlerle sentezlenen katalizörlerin benzer yüzey alanlarına sahip olduğu görülmüştür. Mikrodalga yöntemi ile sentezlenen mono ve bimetalik katalizörlerin metal yükleme başarısının daha iyi olduğu görülmüştür. XRD sonuçları ile de metallerin destek yapıda homojen ve küçük parçacık boyutlarında dağıldığı desteklenmektedir. Bu sebeple

mikrodalga ile sentezlenen katalizörlerde bulunan metal formlarının belirlenmesi için bu katalizörlere XPS analizi yapılmıştır.

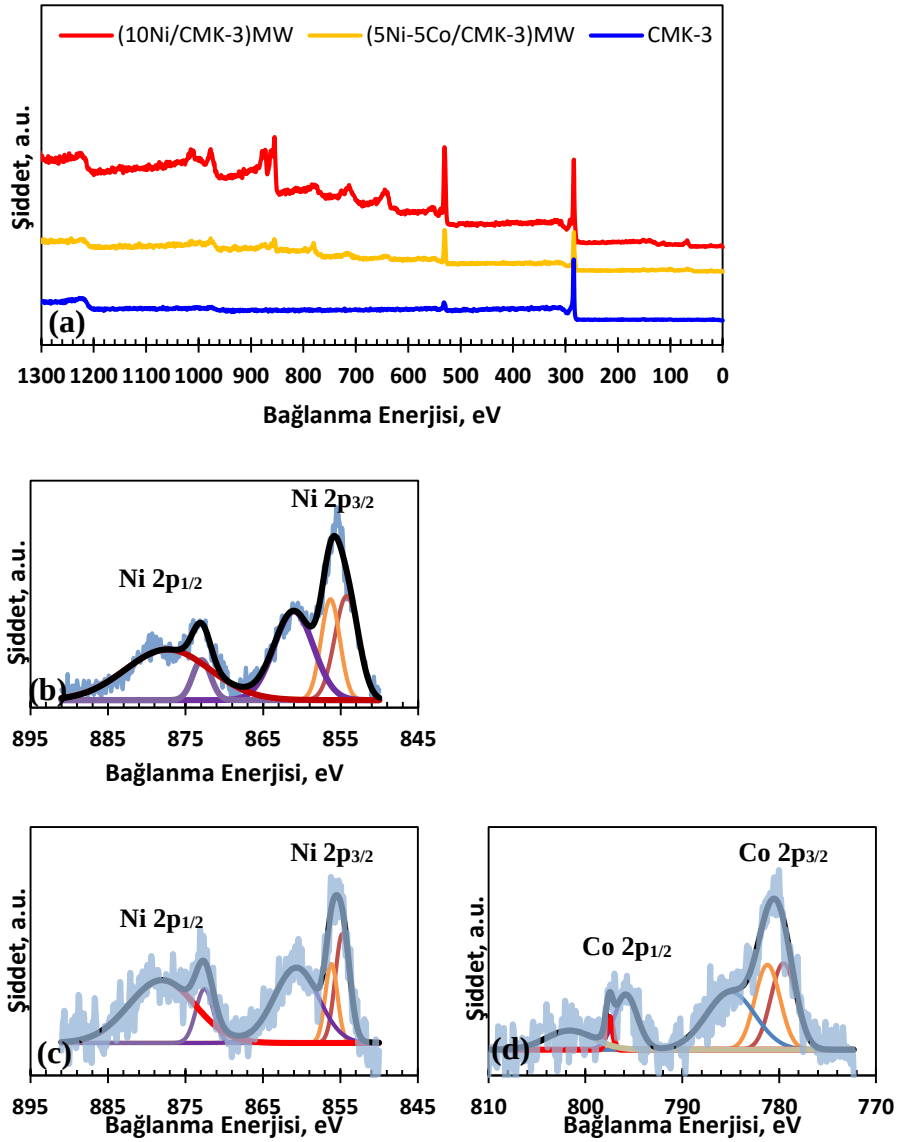
5.3.7. X-ışını foto elektron spektroskopisi (XPS)

CMK-3 ve indirgenmemiş katalizörlerin yüzeyinin kimyasal analizi ve yüklenen aktif bileşenin yapıda bulunma formunun belirlenmesinde XPS analizi kullanılmış ve spektrumları Şekil 5.19'da verilmiştir. Genel spektrumda beklenildiği gibi karbon, oksijen ve nikel/kobalt pikleri görülmüştür. Tüm katalizörlerin spektrumlarında 285 eV'de görülen C1s karbon pikleri numunenin çoğunluğu olan CMK-3 destek malzemesinden kaynaklanmaktadır [62]. SiO_2'nin karakteristik piki olan Si2p pikinin (102 eV) görülmemesi yapıdan silika şablonun uzaklaştığını göstermektedir. Spektrumda 530 eV'de görülen pik ortamdaki oksijenden ve/veya NiO/CoO bileşiklerindeki oksijen atomlarından kaynaklanmış olabilir. $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ ve $(10Ni/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörlerinde bulunan nikel miktarı sırasıyla %6,3 ve %13,09 olarak bulunurken, $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizöründe bulunan kobalt miktarı ise %6,3 olarak bulunmuştur.

850-890 eV aralığında görülen pikler katalizöre yüklenen nikel aktif bileşenine ait Ni2p pikleridir [131,132]. Bu bölge için dekonvolüsyon işlemi uygulanmış ve p orbitalinin spin-yörünge ayrımı $Ni2p_{3/2}$ (850–865 eV) ve $Ni2p_{1/2}$ (865–885 eV) olmak üzere iki ana bölge olarak görülmüştür. $(10Ni/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizöründe $Ni2p_{3/2}$ bölgesinde 853,5; 856,1 ve 861,0 eV'de 3 pik görülmüş ve bu pikler sırasıyla Ni^0, Ni^{2+} ve uydu pikleri olarak tanımlanmıştır [132–134]. $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizöründe ise bu pikler 854,4; 856,8 ve 861,0 eV'de görülmüştür. Katalizöre kobalt metalinin eklenmesi nikel piklerini literatür ile uyumlu olarak daha yüksek bağlanma enerjilerine kaydırmıştır [135]. $(10Ni/CMK\text{-}3)_{MW}$ ve $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörlerinde bulunan metalik nikel yüzdesi ise sırasıyla 56,8 ve 62,1 olarak hesaplanmıştır.

770-810 eV aralığında görülen pikler katalizöre yüklenen kobalt aktif bileşenine ait Co2p pikleridir. Bu bölge için dekonvolüsyon işlemi uygulanmış (Şekil 5.19 (c)) ve p orbitalinin spin-yörünge ayrımı $Co2p_{3/2}$ (775-790 eV) ve $Co2p_{1/2}$ (790-805 eV) olmak üzere iki ana bölge olarak görülmüştür. $Co2p_{3/2}$ bölgesinde görülen 2 pik (778,4 ve 780,8 eV) sırasıyla Co^0 ve Co^{2+}'ya aittir [135,136] ve metalik kobalt miktarı %50,5 olarak hesaplanmıştır. Nikel ve kobal aktif bilenenlerinin destek yapısındaki dağılımının her yerde eşit olmamasının nikel

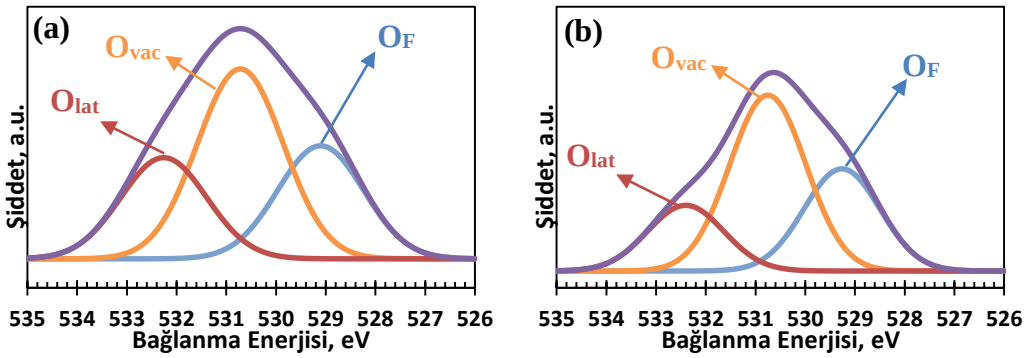
pikinin beklenilenden daha düşük çıkmasına neden olduğu düşünülmüştür. Aktif bileşenin destek yapı üzerinde dağılımı tek tip değildir ve XPS katalizörün sadece bir düzlemini ölçebilmekte ve ölçülebilir derinliğinin düşük olması nikel miktarının değerini etkilemiş olabilir.



Şekil 5.19. (a) CMK-3 destek yapı ve katalizörlerin genel spekrumu, nikel ve kobalt bölgeleri için dekonvolüsyon işlemi uygulanan XPS spektrumları (b) $(10Ni/CMK-3)_{MW}$ (c)-(d) $(5Ni-5Co/CMK-3)_{MW}$

O1s bölgesi için de kısmi tarama yapılmış ve dekonvolüsyon sonrası 3 pik olduğu görülmüştür (Şekil 5.20). Bu pikler kafes (lattice) oksijen (529 eV), kimyasal olarak adsorblanan oksijen (531 eV) ve fiziksel olarak adsorblanan oksijen (533 eV) gruplarını göstermektedir [137]. $(10Ni/CMK-3)_{MW}$ ve $(5Ni-5Co/CMK-3)_{MW}$ katalizörlerinin kimyasal

olarak adsorplanan oksijen (O_{vac}) miktarının toplam oksijen (O_{lat}, O_{vac} ve O_F) miktarına oranları sırasıyla %46,9 ve %51,1 olarak bulunmuştur. Kimyasal olarak adsorplanan oksijen, kafes yapısında bulunan oksijenden daha yüksek hareketliliğe sahiptir. Adsorplanan oksijen kendisini kararlı hale getirmek için diğer moleküller ile kolayca birleşebilen, oldukça yüksek reaktif gruplar olan oksijen boşluklarıyla (oxygen vacancies) ilişkilidir. O_{vac} içeriği katalizör yüzeyinde adsorpsiyon ve gaz reaksiyonu için daha aktif alanlar sağlayabilmektedir [138]. Oksijen boşlukları, CO_2 adsorpsiyon bölgeleri olarak işlev görebilir [139], bu durumun da katalizörün aktivitesini artırması beklenmektedir [140].



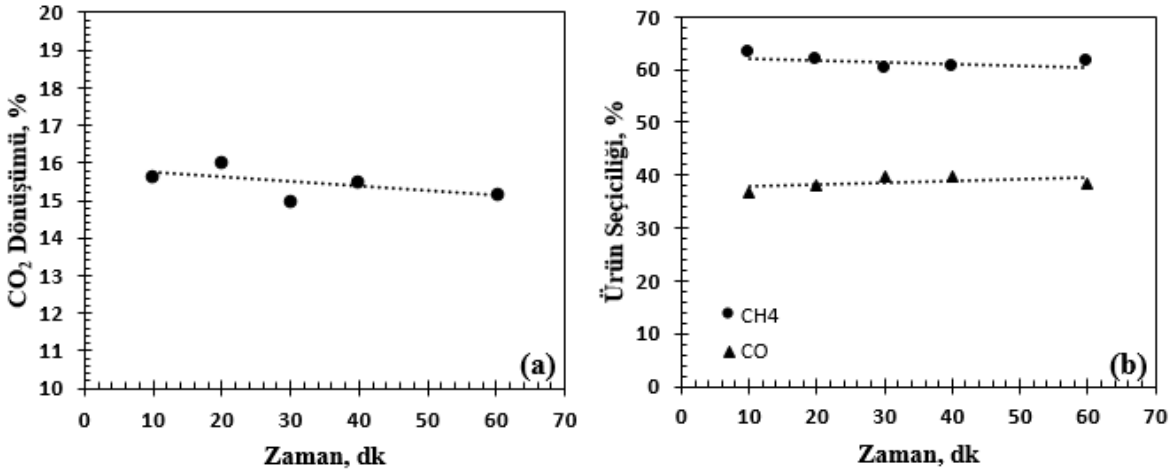
Şekil 5.20. Oksijen bölgesi için dekonvolüsyon işlemi uygulanan XPS spektrumları (a) $(10Ni/CMK\text{-}3)_{MW}$ (b) $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$

5.4. CO_2 Hidrojenasyon Reaksiyonu Sonuçları

Şablon ve destek yapılar, karakterizasyon sonuçlarına göre elenerek farklı yöntemlerle katalizör sentezleri yürütülmüştür. Öncelikle hem daha kısa sürede aktif bileşen yüklemesi hem de yüklenen aktif bileşen başarısı yüksek olan mikrodalga sentezi ile elde edilen katalizörlerin aktiviteleri ve aktif bileşen kararlılığı hakkında bilgi almak için bu katalizörler CO_2 hidrojenasyon reaksiyonunda test edilmiştir. 0,03 g katalizör kullanılarak dolgulu kolon sürekli akış reaktöründe stokiyometrik oranında (H_2:CO_2=4:1), 50 mL/dk toplam hacimsel akış hızında, GHSV (Gas Hourly Space Velocity) değeri 100,000 mL/sa.g_{kat} olacak besleme ile 250-550 ^oC sıcaklık aralığında, atmosferik basınçta reaksiyon çalışmaları yürütülmüştür. Reaksiyon çalışmaları için dönüşüm, CH_4 ve CO bileşenlerinin seçicilik değerleri belirlenmiş ve örnek hesaplama EK-6'da verilmiştir.

İndirgeme işlemi yapılmamış $(10Ni/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörü varlığında CO_2 hidrojenasyon reaksiyonunun 350 ^oC'de yatışkın duruma gelme süresinin bulunması için reaksiyon deneyi

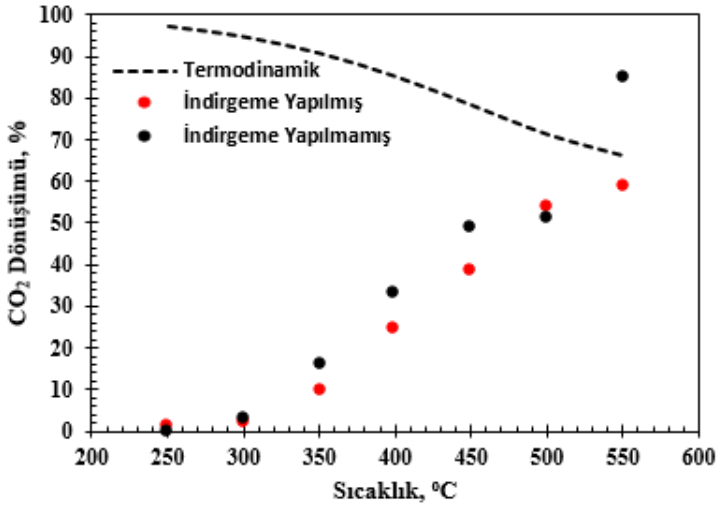
yürütülen çalışmada elde edilen CO_2 dönüşümü ve ürün seçiciliğinin değişimi Şekil 5.21'de verilmiştir. 60 dakika boyunca her 10 dakikada bir reaktör çıkış akımından numune alınıp veri güvenilirliği için 3'er kez GC cihazında (Carboxen 1010 Plot kolon ile) analiz edilmiştir. 350 ^oC'de %15,7 CO_2 dönüşümü ile CH_4 ve CO seçicilikleri sırasıyla, %63,3 ve %36,7 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlardaki hata payı CO_2 dönüşümü, CH_4 ve CO seçicilikleri için sırasıyla, en fazla %3,4; %11,2 ve %10,8 olarak bulunmuştur. Seçilen bu sıcaklıkta metanasyon reaksiyonu baskın olmakla birlikte CO oluşumu ile rWGS reaksiyonunun da etkin olduğu görülmüştür. Gaz fazında bu reaksiyon 750-800 ^oC sıcalıkları gerektirirken, literatür çalışmalarında katalizör (Cu, Ni, vb. aktif metale sahip) varlığında rWGS reaksiyonun etkinliği 350-500 ^oC sıcaklık aralığında görülmektedir [70,76]. CO_2 hidrojenasyon reaksiyonunun 10 dakikadan sonra yatışkın hale geldiği görülmüş ve bundan sonra 50 ^oC artırımlarla yürütülen sıcaklık etkisinin incelendiği çalışmalarda her bir sıcaklıkta 10 dakika beklendikten sonra reaktör çıkış akımından alınan numunelerin analizi GC cihazında yürütülmüştür.



Şekil 5.21. $(10Ni/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörü varlığında CO_2 hidrojenasyon reaksiyonunun zamana göre değişimi (a) CO_2 dönüşümü (b) ürün seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 1 atm, 350 ^oC, H_2/CO_2 =4/1, 100,000 mL/sa.g_{kat})

Yatışkın duruma gelme zamanını belirlemek için kullanılan katalizör ($(10Ni/CMK\text{-}3)_{MW}$) ve bu katalizöre H_2 ortamında, 600 ^oC sıcaklıkta 2 saat süre ile indirgeme işlemi uygulanarak, sıcaklığın (diğer reaksiyon parametreleri sabit tutularak) dönüşüme ve seçicilik değerlerine etkisi incelenmiştir. CO_2 metanasyon reaksiyonu ekzotermik olduğu için denge sınırlaması ve sıcaklık artışıyla CO_2 dönüşümünün azalması beklenmektedir. Ancak düşük sıcaklıklarda gözlenen düşük dönüşüm değerleri düşük reaksiyon hızından kaynaklanmaktadır. Mezogözenekli katalizör yapısından dolayı reaksiyon sıcaklık aralığında difüzyon

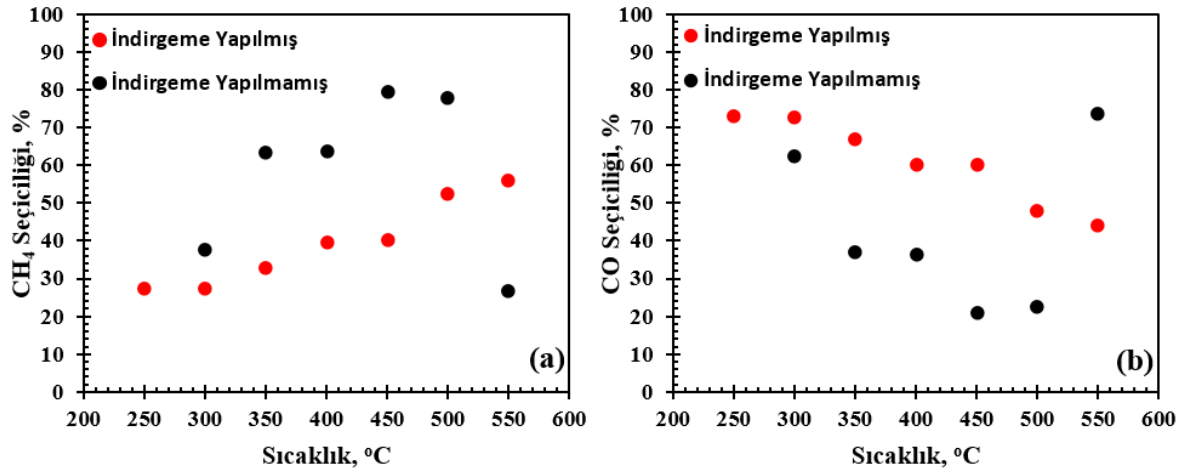
kontrolünün reaksiyon üzerinde etkili olmayacağı, reaksiyonun kinetik kontrol mekanizması ile yürüyeceği düşünülmüştür. Yürütülen her iki katalizör deneyinde de sıcaklık artıkça CO_2 dönüşümünün artışı reaksiyonun kinetik kontrol ile yürüdüğünün kanıtı olarak değerlendirilebilir (Şekil 5.22). Literatürde de bu reaksiyon davranışını destekleyen sonuçlar görülmektedir [52,141]. Uygulanan reaksiyon koşullarında, CO_2 dönüşümü denge değerlerinden oldukça düşük gözlenmiştir. 500 ^oC reaksiyon sıcaklığına kadar CO_2 dönüşümüne indirgeme işleminin etkisinin fazla olmadığı görülmüştür. 550 ^oC'de indirgeme işlemi uygulanmış katalizörün dönüşüm değeri (%58,7) denge dönüşüm değerine yakın bulunurken, indirgenmemiş katalizör denge değerinin üzerinde dönüşüm (%85,0) vermiştir. Denge dönüşüm davranışı gaz fazı reaksiyonu için hesaplandığından bu katalizörle elde edilen yüksek dönüşüm değeri, katalizörün sıcaklıkla oluşan denge sınırlamasını azalttığını göstermektedir. CO_2 hidrojenasyon reaksiyonu için kullanılan katalizörlerde literatürde genellikle metalik form tercih edilmektedir. Ancak son zamanda yapılan çalışmalar metalik fazların yanında metal oksit formlarının da hidrojenasyon reaksiyonunda etkin olduğunu göstermiştir [124,142].



Şekil 5.22. $(10Ni/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörü varlığında farklı reaksiyon sıcaklıklarında indirgeme işleminin CO_2 dönüşümüne etkisi (Reaksiyon koşulları: 1 atm, H_2/CO_2 =4/1, 100,000 mL/sa.gkat)

Sıcaklığın artmasıyla CH_4 seçicilik değerleri her iki katalizörde de artış göstermiştir (Şekil 5.23 (a)). En yüksek CH_4 seçicilik değeri, CO_2 dönüşümünde de olduğu gibi indirgeme yapılmayan katalizörde 500 ^oC'de elde edilmiş (%77,6), indirgeme yapılan katalizörde ise bu değer %52,3 olarak bulunmuştur. 550 ^oC'de ise indirgeme yapılmamış katalizör kullanıldığında ciddi bir düşüş (%26,5) gözlenirken, indirgeme yapılan katalizörde yaklaşık

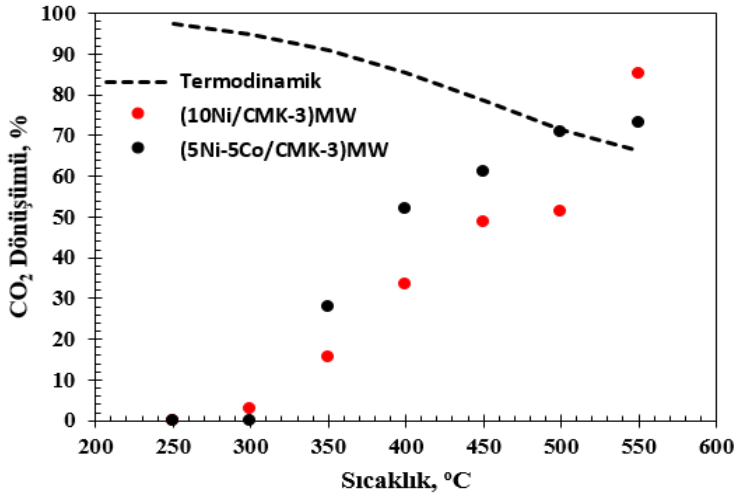
olarak aynı kaldığı (%55,0) görülmüştür. İndirgeme işlemi uygulanmayan katalizördeki bu düşüş sıcaklığın yükselmesiyle birlikte rWGS reaksiyonunun daha etkin hale gelmesi ve oluşan CO bileşenin artmasından kaynaklanmaktadır. CO seçicilik değerleri her iki katalizörde de sıcaklık artışıyla birlikte 550 ^{o}C'ye kadar düşüş göstermiştir (Şekil 5.23 (b)). Literatürde CO_2 hidrojenasyon reaksiyonunda hem metanasyon hem de rWGS reaksiyonunu inceleyen birkaç çalışma bulunmaktadır. Rontorianni ve arkadaşları, tek adımlı sentez yöntemiyle elde ettikleri 6Ni/MCM-41 katalizörü varlığında yürüttükleri CO_2 hidrojenasyon reaksiyonu 500 ^{o}C'de ~ %40 dönüşüm değeri ile CH_4 ve CO seçicilikleri sırasıyla ~ %10 ve ~ %90 olarak bulunmuştur. Katalizöre %1,5 kütlesel oranda rutenyum eklenmesiyle aynı sıcaklıktaki dönüşüm değeri ~ %50'ye çıkarken, CH_4 ve CO seçicilikleri de sırasıyla ~ %80 ve ~ %20 olarak bulunmuştur. Rutenyum eklenmesi hidrojenasyon reaksiyonunu rWGS reaksiyonu yerine metanasyon reaksiyonu tarafına kaydırmıştır [143]. Huang ve arkadaşları Ni/SiO_2 katalizörü varlığında 400 ^{o}C'de yürütülen hidrojenasyon reaksiyonunda dönüşüm ve CH_4 seçicilik değerleri sırasıyla, %50 ve %90 olarak bulunmuştur. Katalizöre kütlece %50 platin eklenmesi hem dönüşüm değerini (%20) hem de CH_4 seçiciliğini (%10) olumsuz yönde etkilemiştir [144]. Bu tez çalışmasında hem yüksek dönüşüm hem de yüksek CH_4 seçicilik değerlerine indirgeme yapılmayan katalizör ile ulaşıldığı için bundan sonra yürütülen çalışmalarda kullanılan katalizörlere indirgeme işlemi uygulanmamıştır.



Şekil 5.23. $(10Ni/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörü varlığında farklı reaksiyon sıcaklıklarında indirgeme işleminin (a) CH_4 seçiciliğine (b) CO seçiciliğine etkisi (Reaksiyon koşulları: 1 atm, H_2/CO_2 =4/1, 100,000 mL/sa.g_{kat})

Kobalt aktif bileşeninin dönüşüm ve seçiciliğe etkisinin incelenmesi için $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörü kullanılmıştır. Sıcaklık artıkça CO_2 dönüşümünün $(10Ni/CMK\text{-}3)_{MW}$

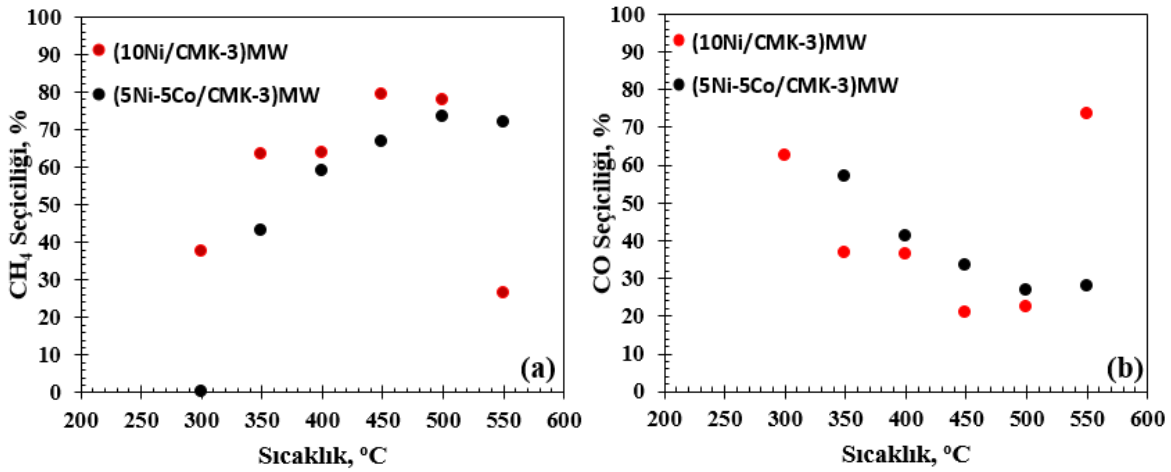
katalizörüne benzer şekilde artığı görülmüştür (Şekil 5.24). Düşük sıcaklıklarda her iki katalizör için elde edilen dönüşüm değerleri denge dönüşümünün oldukça altında seyrederken, 500 ^{o}C'de bimetalik katalizör için dönüşüm değeri gaz fazı denge dönüşümüne ulaşmış ve 550 ^{o}C'de denge dönüşümünün üstünde çıkmıştır. Kobalt, nikel aktif bileşenine göre CO_2 hidrojenasyon reaksiyonlarında daha aktif bir bileşen olduğu için (10Ni/CMK-3)$_{MW}$ katalizörüne göre daha düşük sıcaklıkta daha yüksek dönüşümler elde edilmiştir. Ayrıca XPS sonuçlarında (Bölüm 5.3.7) görülen kobalt eklenmesiyle oksijen boşluklarının (O_{vac}) artması, beklenildiği gibi katalizörün aktivitesini artırmıştır [139,140]. %50 dönüşüme (5Ni-5Co/CMK-3)$_{MW}$ katalizörü kullanıldığında 400 ^{o}C'de ulaşılırken, (10Ni/CMK-3)$_{MW}$ katalizöründe 500 ^{o}C'de ulaşılmıştır. En yüksek dönüşüme her iki katalizörde de 550 ^{o}C'de ulaşılmış ve (5Ni-5Co/CMK-3)$_{MW}$ katalizörü için dönüşüm değeri %73,1 bulunurken, (10Ni/CMK-3)$_{MW}$ katalizörü için %83,1 bulunmuştur.



Şekil 5.24. Ni/CMK-3 katalizörüne kobalt eklenmesinin farklı reaksiyon sıcaklıklarında CO_2 dönüşümüne etkisi (Reaksiyon koşulları: 1 atm, H_2/CO_2 =4/1, 100,000 mL/sa.g_{kat})

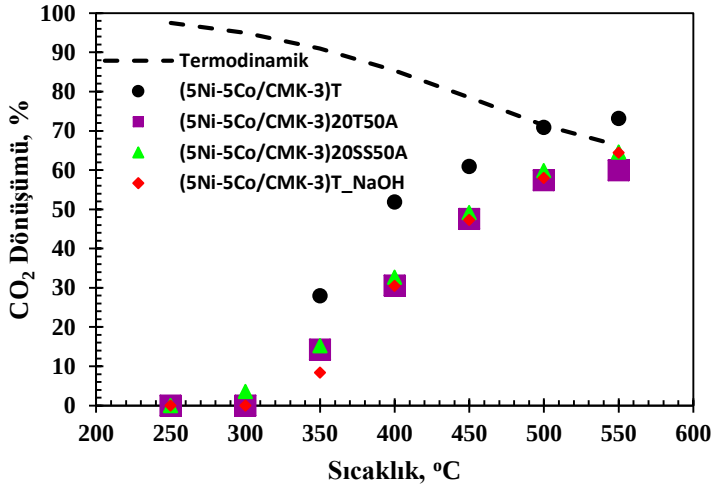
Sıcaklığın artmasıyla, (10Ni/CMK-3)$_{MW}$ katalizörüne benzer şekilde CH_4 seçiciliği artmış ancak kobalt aktif bileşenin eklenmesi CH_4 seçicilik değerlerini fazla değiştirmemiştir (Şekil 5.25 (a)). (10Ni/CMK-3)$_{MW}$ katalizöründe en yüksek CH_4 seçicilik değerine (%79,1) 450 ^{o}C'de ulaşılırken (5Ni-5Co/CMK-3)$_{MW}$ katalizöründe (%73,3) 500 ^{o}C'de ulaşılmıştır. 550 ^{o}C'de CH_4 seçiciliği (10Ni/CMK-3)$_{MW}$ katalizöründe ciddi oranda düşerken, (5Ni-5Co/CMK-3)$_{MW}$ katalizöründe neredeyse aynı kalmıştır. Nikel aktif bileşeninin yüksek sıcaklıkta kobalta göre daha fazla sinterleşmeye uğradığı ve bu sebeple metanasyon reaksiyonunun azalmasına neden olarak CH_4 seçiciliğini azalttığı düşünülmüştür [2]. CO

seçicilik değeleri her iki katalizörde de sıcaklık artışıyla birlikte 550 ºC'ye kadar düşüş göstermektedir (Şekil 5.25 (b)).



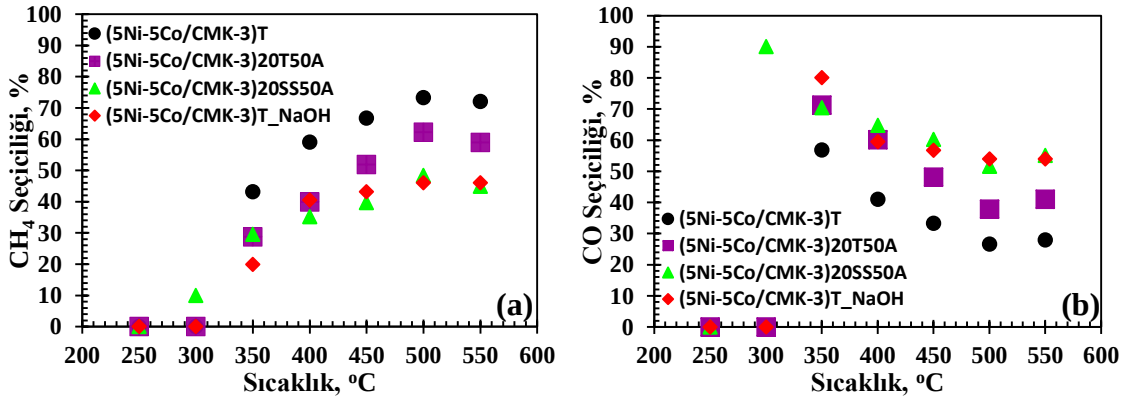
Şekil 5.25. Ni/CMK-3 katalizörüne kobalt eklenmesinin farklı reaksiyon sıcaklıklarında (a) CH_4 seçiciliğine (b) CO seçiciliğine etkisi (Reaksiyon koşulları: 1 atm, H_2/CO_2 =4/1, 100,000 mL/sa.g_{kat})

Farklı destek yapılara nikel ve kobalt aktif bileşenlerinin yüklenmesiyle elde edilen katalizörler ile yürütülen çalışmalarda sıcaklık artışıyla CO_2 dönüşümü, $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörüne benzer bir davranış göstererek, artmış ancak dönüşüm değerleri $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörüne göre daha düşük bulunmuştur (Şekil 5.26). $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizöründen farklı olarak şablon yapı (SBA-15) sentezinde hem silika kaynağı miktarı artırılmış hem de silika kaynağı olarak TEOS yerine SS kulanılmıştır. Bu yapıların P123 uzaklaştırılması için ise tek aşamalı kalsinasyon yerine 2 aşamalı (asit liçi ve kalsinasyon) işlem uygulanmıştır. Ayrıca destek yapıdan silika uzaklşatırma işlemi için de daha çevreci olan baz çözeltisi kullanılmıştır. Tüm katalizörlerde en yüksek dönüşüm değeri 550 ºC'de elde edilmiştir. Destek yapıdan silika uzaklaştırma işleminin HF çözeltisi yerine 6 M'lık NaOH çözeltisi ile yapılması, dönüşüm değerini biraz düşürmüştür (%73,1'den %64,5'e). Şablon yapının (SBA-15) sentezinde silika kaynağının değişmesi, miktarının artması ve iki aşamalı uzaklaştırma işleminin uygulanması da dönüşüm değerini düşürmüştür (%59,9'a).



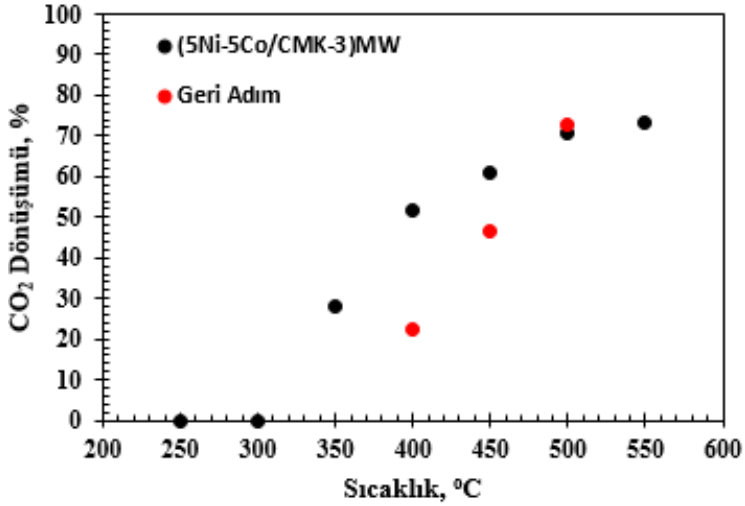
Şekil 5.26. Farklı destek yapıların farklı reaksiyon sıcaklıklarında CO_2 dönüşümüne etkisi (Reaksiyon koşulları: 1 atm, H_2/CO_2 =4/1, 100,000 mL/sa.g_{kat})

Sıcaklık artışı tüm katalizörde CH_4 seçicilik değerinde artış gösterirken, CO seçiciliğini düşürmüştür (Şekil 5.27). En yüksek CH_4 seçiciliği 500 ºC'de $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{20T50A}$ katalizöründe %62,2 olarak bulunmuştur.



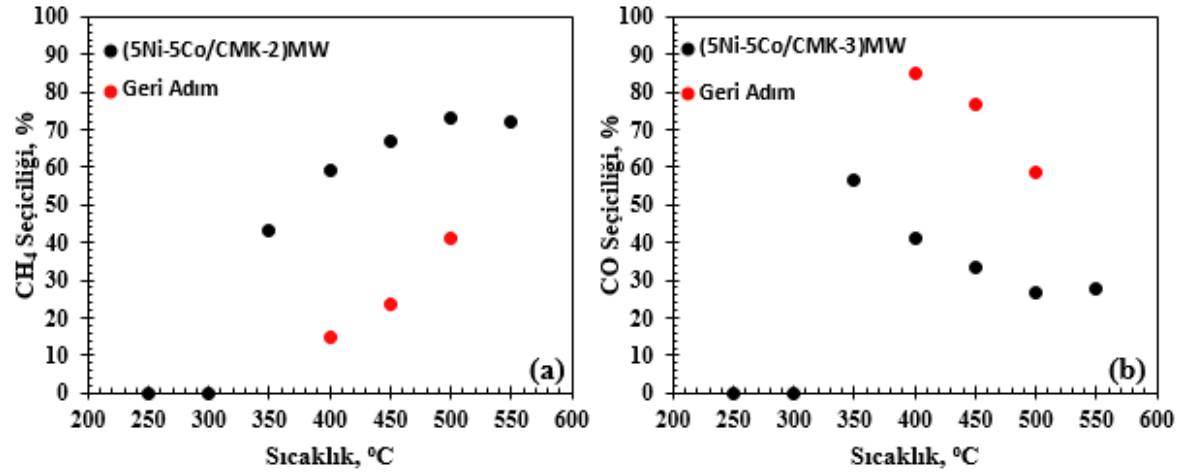
Şekil 5.27. Farklı destek yapıların farklı reaksiyon sıcaklıklarında (a) CH_4 seçiciliğine (b) CO seçiciliğine etkisi (Reaksiyon koşulları: 1 atm, H_2/CO_2 =4/1, 100,000 mL/sa.g_{kat})

En yüksek dönüşüm veren $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörünün 550 ºC'den 50 ºC'lik düşüşlerle geri adım reaksiyon deneyi yürütülmüştür. Geri adım reaksiyon deneylerinde sıcaklık 500 ºC'ye düşürüldüğünde, sıcaklık artışı ile yürütülen deneyde elde edilen dönüşüme yakın değer bir dönüşüm (%72,9) elde edilirken, düşük sıcaklıklara inildikçe dönüşüm değerlerinin arasındaki farkın düşüş yönünde artığı görülmüştür (Şekil 5.28). Bu düşüş katalizörün aktivitesini kaybettiğini göstermektedir. Aktivite kaybı reaksiyon sonucunda meydana gelen karbonun katalizör üzerinde birikiminden kaynaklanmış olabilir.



Şekil 5.28. $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörünün farklı reaksiyon sıcaklıklarında geri adım CO_2 dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 1 atm, H_2/CO_2 =4/1, 100,000 mL/sa.g_{kat})

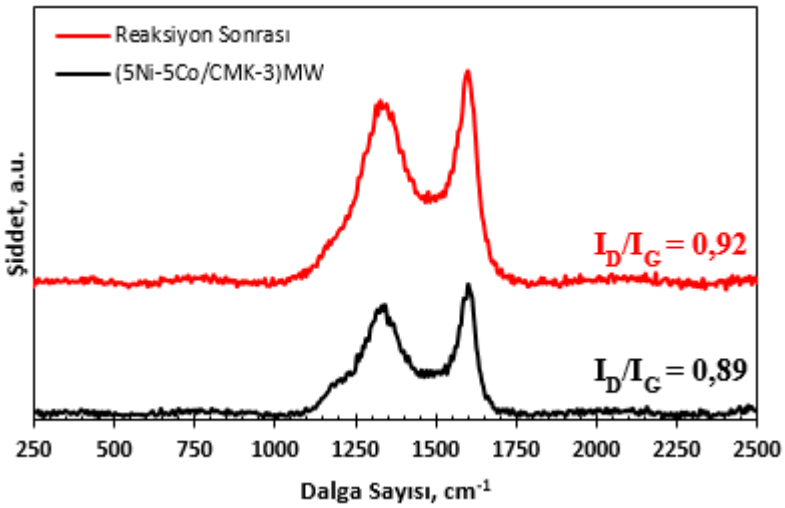
Geri adım reaksiyon deneylerinde sıcaklık düşüşüyle birlikte CH_4 seçiciliği sıcaklık artışıyla elde edilene göre ciddi bir oranda düşüş gösterirken, CO seçiciliği artış göstermiştir. Bu artış katalizörün metanasyon reaksiyonu yerine rWGS reaksiyonunda daha yüksek aktivite göstermesinden kaynaklanmış olabilir.



Şekil 5.29. $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörünün farklı reaksiyon sıcaklıklarında geri adım (a) CH_4 seçicilik (b) CO seçicilik değerleri (Reaksiyon koşulları: 1 atm, H_2/CO_2 =4/1, 100,000 mL/sa.g_{kat})

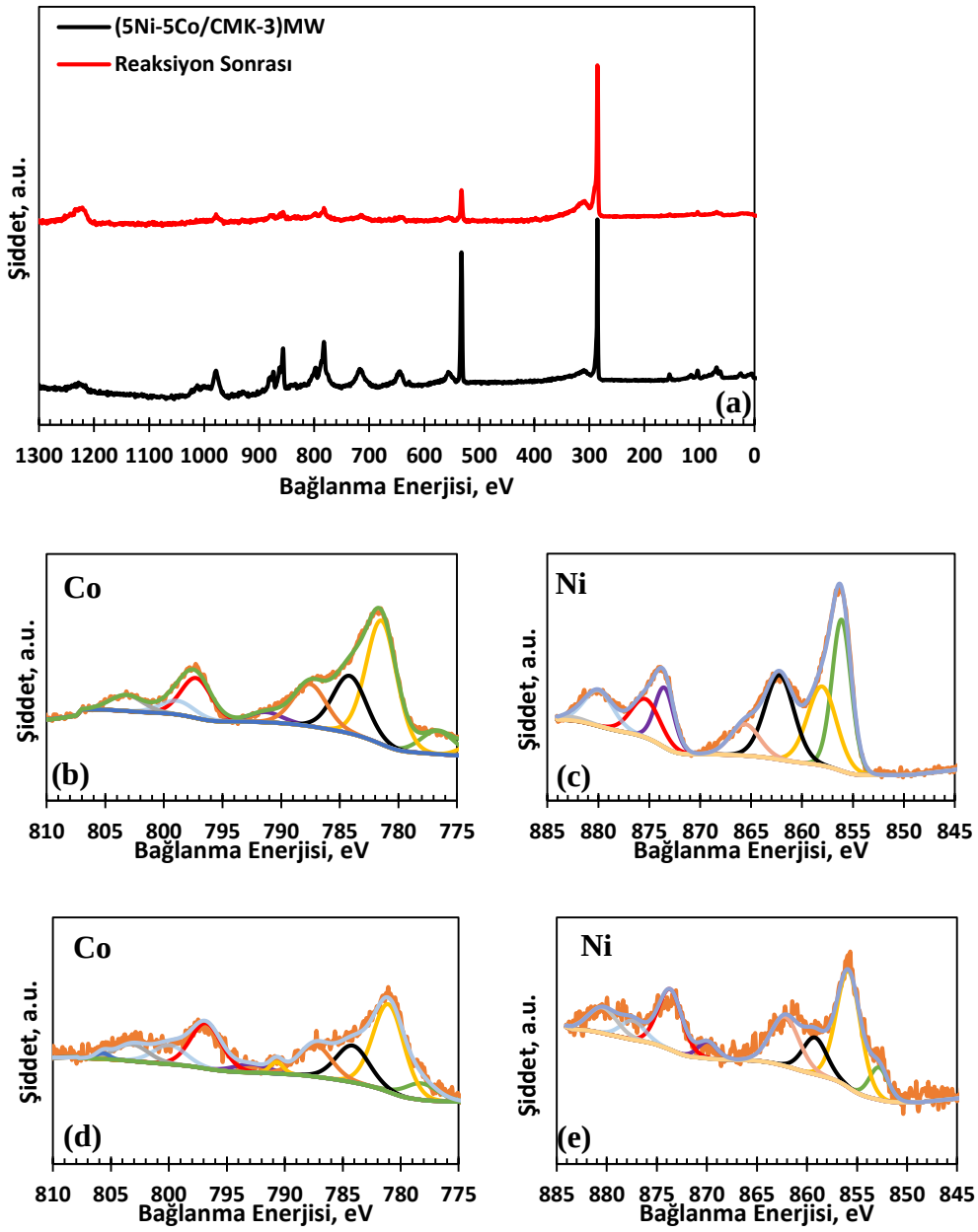
5.5. Reaksiyon Sonrası Katalizör Karakterizasyon Sonuçları

En yüksek dönüşüme ve metan seçiciliğine sahip $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörünün reaksiyon sonrası karakterizasyonu için Raman ve XPS analizleri yapılmıştır. Raman analizi ile katalizörün reaksiyon öncesi ve sonrasında I_D/I_G oranları hesaplanmış ve sırasıyla 0,89 ve 0,92 olarak bulunmuştur (Şekil 5.30). Reaksiyon sonrasında katalizörün grafitik yapısının çok fazla değişmediği görülmüştür.



Şekil 5.30. Reaksiyon öncesi ve sonrasında katalizörün Raman Spektrumu

XPS analizi genel spektrumunda hem reaksiyon öncesi hem de reaksiyon sonrası katalizörde karbon (285 eV), oksijen (530 eV), nikel (850-890 eV) ve kobalt (770-810 eV) metallerinin pikleri görülmektedir. Aktif metal bölgelerinde kısmi tarama yapılmış ve detaylı analiz için dekonvolüsyon işlemi uygulanmıştır. Dekonvolüsyon işlemi sonrası kobalt piklerinde bir değişiklik gözlenmezken, nikel bölgesinde metalik nikelin nikel oksite dönüştüğü görülmüştür. Metalik nikel CO_2 ile reaksiyona girerek CO ve NiO oluşturur ($CO_2 + Ni \rightarrow CO + NiO$) [124]. Sonradan oluşan NiO katalizörün kararlılığını azaltarak CO_2 dönüşümünü düşürdüğü düşünülmüştür.

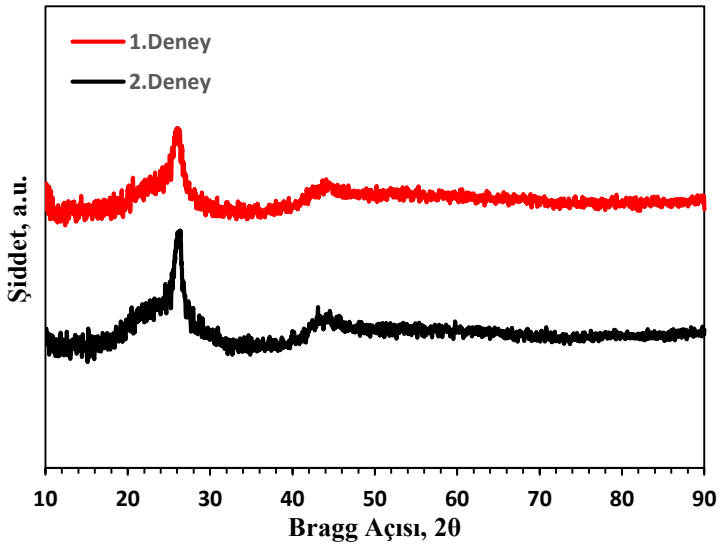


Şekil 5.31. (a) $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörünün genel spekrumu, nikel ve kobalt bölgeleri için dekonvolüsyon işlemi uygulanan XPS spektrumları (b)-(c) Reaksiyon öncesi (d)-(e) Reaksiyon sonrası

5.6. Katalizörün Tekrarlanabilirlik Çalışması

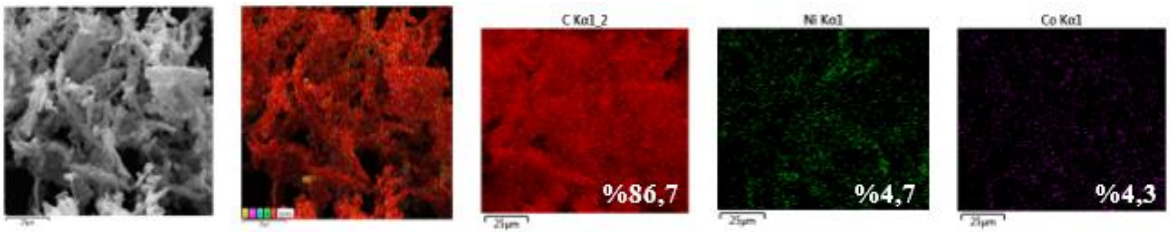
Yüksek dönüşüm ve metan seçiciliği elde edilen $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörü aynı şartlar altında sentezlenerek, benzer özelliklere sahip katalizörün elde edilebilirliğinin ve sentez yönteminin tekrarlanabilirliğinin incelenmesi için tekrar sentezi çalışması yürütülmüş ve katalizörün XRD, SEM/EDS ve XPS analizleri yapılmıştır. Katalizörün geniş açı XRD analizi sonucunda 2. kez sentezlenen katalizörün benzer X-ışını kırınım desenine sahip

olduğu görülmüştür (Şekil 5.32). Her iki sentezde de metal pikleri görülmemiş ve metal parçacıklarının homojen bir şekilde dağıldığı düşünülmüştür.



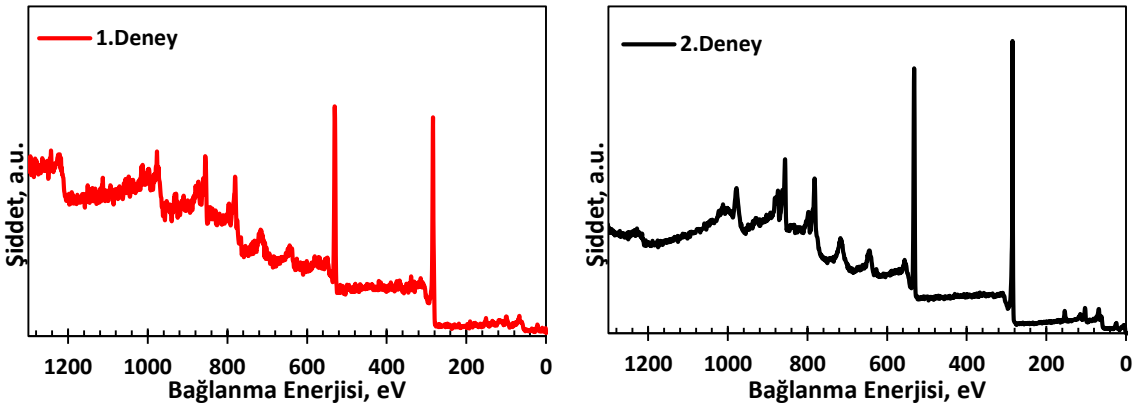
Şekil 5.32. $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörünün geniş açı XRD deseni

Katalizöre yüklenen aktif metallerin yükleme başarısı ve dağılımı için SEM/EDS analizi gerçekleştirilmiştir. Aynı şartlarda 2. kez sentezlenen bimetalik katalizörde de hedeflenen aktif metal yüzdesine yakın değerler bulunmuştur (Resim 5.7). Aktif metallerin homojen olarak dağıldığı görülmüştür.



Resim 5.7. $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörünün 2. deney EDS görüntüsü

$(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörünün tekrarlanabilirlik deneyi için XPS genel taraması yapılmıştır (Şekil 5.33). Her iki spektrumda da aynı bağlanma enerjilerinde karbon, oksijen, nikel ve kobalt metalleri görülmüştür.



Şekil 5.33. (5Ni-5Co/CMK-3)$_{MW}$ katalizörlerinin genel XPS spektrumu

Yapılan tekrarlanabilirlik deneyinin karakterizasyon sonuçlarında yürütülen ilk çalışmaya benzer sonuçların elde edildiği görülmüştür. Bu durum, mikrodalga sentez yöntemi ile bimetalik katalizörlerin başarı ile sentezlendiğini ve tekrarlanabilir bir sentez yöntemi olduğunu kanıtlamıştır.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında, düzenli mezogözenekli ve yüksek yüzey alanına sahip Ni-Co/CMK-3 katalizörleri sentezlenerek CO_2 hidrojenasyon reaksiyonlarında aktiviteleri incelenmiştir. Önce CMK-3 sentezinde kullanılan şablon yapı (SBA-15), daha sonra katalizör destek yapısı (CMK-3) için uygun sentez parametreleri belirlenmiştir. SBA-15 şablonu nihai destek yapıdan uzaklaştırılacağından literatürde çoğunlukla kullanılan silika kaynağı (TEOS) ve yüksek kalsinasyon sıcaklığı (600 ^oC) parametrelerine ilave olarak, bu şablonun sentezinde ekonomik sentez parametrelerin belirlenmesi için ucuz silika kaynağı, asit ön liçi sonrası düşük kalsinasyon işlemlerinin de etkileri incelenmiştir. CMK-3 destek yapısı, SBA-15 şablonunun gözeneklerine karbon kaynağı olarak furfuril alkol yüklenerek sert şablon yöntemi ile sentezlenmiştir. Destek CMK-3 sentez şartları belirlendikten sonra emdirme, tek adımlı sentez ve mikrodalga yöntemleriyle aktif bileşen olaraqk metallerin yüklemelesi yapılmıştır. Şablon yapı, katalizör desteği ve katalizörlerin yapısal ve kimyasal özelliklerinin karakterizasyonları için TGA, XRD, N_2 sorpsiyon, SEM/EDS, ICP-OES, Raman, FTIR ve XPS analizleri kullanılmıştır. Hedef özelliklere sahip katalizörler arasından belirlenen mikrodalga yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin CO_2 hidrojenasyon reaksiyonundaki aktiviteleri diferansiyel reaktörde, metanasyon reaksiyonu stokiyometrik besleme oranında (H_2:CO_2=4:1), 1 atm basınçta ve 250-550 ^oC sıcaklık aralığında incelenmiştir.

CMK-3 yapısını etkileyen şablon SBA-15, farklı silika kaynakları (TEOS ve Na_2SiO_3) ve sentez parametreleri (silika miktarı, silika-misel etkileşim süresi ve şablon uzaklaştırma yöntemi) ile sentezlenmiştir. Tüm sentez koşullarında yüksek yüzey alanına sahip ve düzenli altıgen mezogözenekli yapılar elde edilmiştir. Silika-misel etkileşim süresinin 24 saatten 2 saate düşürülmesi ile benzer kanal uzunluğunda altıgen yapılar elde edildiği gibi, kısa silika-misel etkileşim süresinde daha düzenli yapının (homojen kanal açıklıklarının), daha yüksek yüzey alanı ve mezogözenek boyutları ile elde edildiği görülmüştür. Aynı şartlarda TEOS miktarının %20 artırımı ile elde edilen şablon yapısında belirgin bir iyileşme meydana gelmemiştir. SBA-15 yapılarında sert silisyum oksit duvarının oluşumunu sınırlandırabilmek ve kalsinasyon sıcaklığı düşürülerek daha ekonomik şartlarda sentezlerin gerçekleştirilmesi amacıyla şablon uzaklaştırılması için asit ön liçi sonrası kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. %25 asit ön liçi sonrası düşük sıcaklıkta (200 ^oC) şablon uzaklaştırma

ile sentezlenen numunenin kanal uzunluğunun ve yüzey alanının azaldığı görülmüş ancak asit miktarı %50'ye çıkarıldığında şablon uzaklaştırma başarısı artarak daha düzenli ve uzun altıgen kanallar oluşmuştur. Asit ön liçing işlemi uygulanan numunelerde silika miktarının artması da kanal uzunluğunu ve yüzey alanını artırmıştır.

TEOS kullanılarak düzenli ve homojen yapıların elde edildiği deney parametreleri ile, ucuz silika kaynağı olarak Na_2SiO_3 (SS) seçilerek de SBA-15 sentezleri yürütülmüştür. Bu numunelerin daha kısa kanallara sahip olduğu ve homojenliğinin TEOS kullanılan numunelere göre nispeten azaldığı sonucuna varılırken, benzer yüzey alanına ve mezogözenek değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Nihai yapı CMK-3'ten silika uzaklaştırılmasında kısa kanal varlığı avantaj sağlayacaktır. Silika miktarının artırılması, asit ön liçing ve düşük kalsinasyon sıcaklığının uygulanması SBA-15 yapısında bozulma meydana getirmemiştir.

$(SBA\text{-}15_{2h_600})_T$, $(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20T}$ ve $(SBA\text{-}15_{2h_A50_200})_{20SS}$ numunelerinin düzgün gözenek yapısı ve uzun kanallara sahip olmalarına ilave olarak daha yüksek yüzey alanına ve nispeten daha yüksek mikro ve mezogözenek hacimlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Seçilen bu şablonlarda iyi yapısal özelliklerin 2 saatlik silika-misel etkileşim süresinde elde edilmesi, asit ile ön uzaklaştırma yapıldıktan sonra kalsinasyon sıcaklığının düşük olması (200 ^oC) ile az enerji kullanımı ve ucuz silika kaynağı olarak SS'nin kullanılması ekonomik sentez için avantajdır. Bu nedenle bu numuneler CMK-3 sentezi için sert şablon olarak seçilmiştir.

Sentez parametreleri (furfuril alkolün polimerleşme sıcaklığı ve süresi, alkol yükleme sayısı, kurutma yöntemi, şablon uzaklaştırma yöntemi) değiştirilerek CMK-3 destek yapıları elde edilmiştir. Üç farklı polimerleşme sıcaklığı ve süresi ile deneyler yürütülmüş ve polimerizasyon sıcaklığının kademeli olarak artırılıp 350 ^oC'ye kadar yükseltilmesinin karbon duvar oluşumunu iyileştirdiği görülmüştür. Yüzey alanı 1461 m^2/g'a ve mezogözenek boyutu 3,1 nm'ye ulaşan karbon destek yapılar elde edilmiştir. Destek yapının mezogözenek boyutlarının şablon yapının duvar kalınlığına yakın olması, şablonun karbon yapıdan yüksek başarı oranında uzaklaştığını göstermiştir. Çevreci baz hidrolizi yönteminin HF çözeltisi ile silika uzaklaştırılması kadar başarılı olmadığı görülmüştür. 6 M NaOH çözeltisi kullanılarak silikanın nihai yapıdan uzaklaşması, %7,76 kalıntı miktarı ile sağlanmış ve düzenli altıgen yapıların elde edildiği görülmüştür. Farklı şablonlar

kullanılarak sentezlenen CMK-3'lerin de düzenli mezogözenekli altıgen yapıya ve yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür.

Katalizör sentezinde emdirme, tek adımlı sentez ve mikrodalga yöntemleri kullanılmıştır. Bilindiği kadarıyla tek adımlı sentez ve mikrodalga yöntemleri kullanılarak literatürde daha önce metal/CMK-3 katalizör sentezi yapılmamıştır. Emdirme yönteminde TGA, SEM/EDS ve ICP-OES sonuçlarına göre yapıya yüklenen nikel miktarının istenen miktardan yaklaşık 2 kat fazla çıktığı görülmüş ve metalin yapıya heterojen dağıldığı sonucuna varılmıştır. Tek adımlı sentez ve mikrodalga yöntemleri sayesinde emdirme yönteminde harcanan hem zamandan hem de maliyetten tasarruf edilerek istenilen özelliklerde katalizör sentezi başarı ile yürütülmüştür. Bu yöntemlerde metal yükleme başarısı daha yüksek olduğu için bimetalik katalizör sentezlerinde bu yöntemler kullanılmıştır.

Bimetalik katalizörlerin yöntem fark etmeksizin mezogözenekli yapılara sahip olduğu görülmüştür. Her iki yöntemle sentezlenen katalizörler benzer yüzey alan değerleri verirken mikrodalga yönteminde, tek adımlı sentez yöntemine göre daha yüksek metal yükleme başarısına ulaşılmıştır. Mikrodalga yöntemi ile sentezlenen katalizörlerde aktif metal bileşenlerinin destek yapıda homojen ve küçük parçacık boyutlarında dağıldığı XRD analizi ile belirlenmiştir. XPS analizi mikrodalga sentezi ile elde edilen katalizörlerde yüklenen aktif bileşenlerin hem metalik hem de oksit formunda olduğu göstermiştir. CO_2 hidrojenasyon reaksiyonunda aktiviteleri incelenmek üzere mikrodalga ile sentezlenen Ni-Co/CMK-3 katalizörleri seçilmiştir.

Sera gazları arasında en büyük paydaya sahip olan CO_2'nin tutulması ve kullanılması, CO_2 emisyon kontrolünde büyük önem taşıdığı için CO_2 hidrojenasyon reaksiyonları önem taşımaktadır. Hedef özelliklere sahip katalizörlerin bu reaksiyondaki aktiviteleri diferansiyel reaktörde, metanasyon reaksiyonunun stokiyometrik besleme oranında (H_2:CO_2= 4:1), 1 atm basınçta ve 250-550 ^oC sıcaklık aralığında incelenmiş ve reaksiyon ürünleri olarak CH_4, CO ve H_2O'nun varlığı tespit edilmiştir. $(10Ni/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörü ile gerçekleştirilen CO_2 hidrojenasyon reaksiyonunun 350 ^oC'de 10 dakikada yatışkın hale geldiği görülmüştür. İndirgeme yapılmamış $(10Ni/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörü varlığında yürütülen reaksiyon çalışmasında en yüksek CH_4 seçiciliğe (%77,6) 500 ^oC'de %51,1 dönüşüm değeri ile ulaşılmış, sıcaklık artışı ile 550 ^oC'de dönüşüm değeri artarken (%85,0) ancak %26,5 CH_4 seçicilik değerine ulaşılmıştır. İndirgeme işlemi 550 ^oC'de hem dönüşüm (%58,7) hem de

CO seçiciliğini (%44,0) düşürerek CH_4 seçicilik değerini %56,0'ya çıkarmıştır. Yapıya kobalt aktif bileşeninin eklenmesi daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek dönüşümlerin elde edilmesini sağlamıştır. Destek yapının değişmesi ise genel olarak dönüşüm değerlerini düşürmüştür (%73,1'den 60,0'a). En yüksek dönüşüm ve seçicilik elde edilen $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizöründe 550 ^oC'ye kadar kademeli sıcaklık artışı sonrası kademeli sıcaklık düşüşü ile geri adım deneyleri gerçekleştirilmiştir. Taze katalizör ile 500 ^oC'de elde edilen sonuç ile geri adım basamağında aynı sıcaklıkta benzer bir dönüşüm (%70,8) elde edilirken, düşük sıcaklıklara inildikçe geri adım basamağı ile yürütülen çalışmada dönüşüm değerlerinin düştüğü görülmüştür. Bu da mikrodalga yöntemiyle sentezlenen katalizörün kararlılığının düşük olduğunu göstermiştir. Bu katalizörün reaksiyon sonrası Raman ve XPS analizleri yapılmıştır. Raman analizi ile katalizörün grafitik yapısının fazla değişmediği görülürken, XPS analizi ile metalik nikelin NiO yapısına dönüştüğü görülmüştür. Bu katalizör aynı şartlar altında ikinci kez sentezlenmiş ve XRD, SEM/EDS ve XPS sonuçları ilk deney sonuçları ile tutarlılık göstermiştir. Mikrodalga yönteminin tekrarlanablir bir sentez yöntemi olduğu görülmüştür.

6.1. Öneriler

Gerek SBA-15 şablon yapılar, gerek CMK-3 destek yapılar literatür ile kıyaslanabilir özelliklerde elde edilmiştir. SBA-15 şablon yapısı, CMK-3 özellikleri üzerinde önemli rol oynamaktadır. Ekonomik SBA-15 sentez şartlarında, homojen kanal uzunluklarında bazı bozulmalar gözlenmiştir. Asit ön liçi ve ardından yüksek sıcaklıkta (600 ^oC) kalsinasyon ile yapısal bozulma olmazken, düşük sıcaklıkta (200 ^oC) kalsinasyon sonrası kanal yapılarında bozulmalar görülmüştür. Ön liçing sonrası daha yüksek sıcaklıkta (300-350 ^oC) kalsinasyon işlemi ile yüzey aktif maddenin yapıdan uzaklaştırması ile yapının iyileştirilmesi mümkündür. SS kullanıldığında silika-misel etkileşim süresinin artırılması ile kanal kısalmasının önüne geçilebilir. CMK-3 sentezinde farklı karbon kaynakları da kullanılarak yapı iyileştirilmesi yapılabileceği gibi polimerleşme işlemi için mikrodalga işlemi uygulanarak daha ekonomik sentez şartları sağlanabilir. Katalizör sentezinde ise mikrodalga süresi değiştirilerek yapıda bulunan aktif bileşenlerin yapı kararlılığı sağlanarak katalizörün reaksiyondaki aktivitesinin düşmemesi sağlanabilir.

Reaksiyon çalışmalarında gerek dönüşüm gerek etkin sıcaklıklardaki seçicilik değerlerinin artırılmasına yönelik katalizör yüzeyinin sentez sonrası fonksiyonelleştirilme çalışması

yürütülebilir. Reaksiyonda yüksek dönüşüm ve seçiciliğe ulaşılması için katalizör özelliklerine ek olarak reaksiyon koşulları da önem arz etmektedir. Tez çalışmasında CO_2'nin hidrojenasyon reaksiyonu için farklı sıcaklıklarda, aynı miktarda farklı katalizörler kullanılmıştır. Bu çalışmaya ek olarak hem farklı H_2:CO_2 oranları hem de farklı GHSV değerleri kullanılabilir. Ayrıca katalizör yatağındaki sıcaklık kontrolünün daha iyi olması için reaksiyona inert madde beslemesi yapılabilir. En yüksek dönüşüm gözlenen sıcaklıkta $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörünün uzun süreli reaksiyon çalışmaları yürütülerek katalizörün kararlılığı incelenebilir. Katalizör aktivitesinin bozulmasında karbon oluşumunun etkisini incelemek için ^{12}C analizi yapılabilir. Tez kapsamında tek basamaklı sentez yöntemi ile sentezlenen bimetalik katalizör de CO_2 hidrojenasyon reaksiyonunda denenebilir.

KAYNAKLAR

1. Svensson, R., Odenberger, M., Johnsson, F., and Strömberg, L. (2004). Transportation systems for CO_2 - Application to carbon capture and storage. *Energy Conversion and Management*, 45, 2343–2353.

2. Hussain, I., Jalil, A. A., Hassan, N. S., and Hamid, M. Y. S. (2021). Recent advances in catalytic systems for CO_2 conversion to substitute natural gas (SNG): Perspective and challenges. *Journal of Energy Chemistry*, 62, 377–407.

3. Lee, W. J., Li, C., Prajitno, H., Yoo, J., Patel, J., Yang, Y., and Lim, S. (2021). Recent trend in thermal catalytic low temperature CO_2 methanation: A critical review. *Catalysis Today*, 368, 2–19.

4. Sengupta, S., Jha, A., Shende, P., Maskara, R., and Das, A. K. (2019). Catalytic performance of Co and Ni doped Fe-based catalysts for the hydrogenation of CO_2 to CO via reverse water-gas shift reaction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7.

5. Bahmanpour, A. M., Signorile, M., and Kröcher, O. (2021). Recent progress in syngas production via catalytic CO_2 hydrogenation reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 295.

6. Li, M. M. J., and Tsang, S. C. E. (2018). Bimetallic catalysts for green methanol production via CO_2 and renewable hydrogen: A mini-review and prospects. *Catalysis Science and Technology*, 8, 3450–3464.

7. Lowell, S., Shields, J., Thomas, M., and Thommes, M. (2006). Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. *Springer Science&Business Media, 16.*

8. Simaioforidou, A., Kostas, V., Karakassides, M. A., and Louloudi, M. (2019). Surface chemical modification of macroporous and mesoporous carbon materials: Effect on their textural and catalytic properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 279, 334–344.

9. Inagaki, S., Nakao, T., Miki, T., Kuroda, N., and Kubota, Y. (2017). Ni-catalyzed carbonization of furfuryl alcohol polymer in ordered mesoporous silica MCM-48 giving ordered mesoporous carbon CMK-1 with high electric double-layer capacitance. *Microporous and Mesoporous Materials*, 241, 123–131.

10. Jarczewski, S., Drozdek, M., Michorczyk, P., Cuadrado-Collados, C., Gandara-Loe, J., Silvestre-Albero, J., and Kuśtrowski, P. (2018). Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene over CMK-1 and CMK-3 carbon replicas with various mesopore architectures. *Microporous and Mesoporous Materials*, 271, 262–272.

11. Rakngam, I., Osakoo, N., Wittayakun, J., Chanlek, N., Pengsawang, A., Sosa, N., Butburee, T., Faungnawakij, K., and Khemthong, P. (2021). Properties of mesoporous Al-SBA-15 from one-pot hydrothermal synthesis with different aluminium precursors and catalytic performances in xylose conversion to furfural. *Microporous and Mesoporous Materials*, 317, 110999.

12. Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., and Stucky, G. D. (1998). Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 279, 548–552.

13. Węgrzyniak, A., Jarczewski, S., Kuśtrowski, P., and Michorczyk, P. (2018). Influence of carbon precursor on porosity, surface composition and catalytic behaviour of CMK-3 in oxidative dehydrogenation of propane to propene. *Journal of Porous Materials*, 25, 687–696.

14. Janus, R., Natkański, P., Wądrzyk, M., Dudek, B., Gajewska, M., and Kuśtrowski, P. (2017). Synthesis of pseudo-CMK-3 carbon replicas by precipitation polycondensation of furfuryl alcohol in the pore system of SBA-15 detemplated using KMnO4. *Materials Today Communications*, 13, 6–22.

15. Ledesma, B. C., Juárez, J. M., and Beltramone, A. R. (2020). Short time synthesis of titania modified-CMK-3 carbon mesostructure as support for Ir-catalyst applied in catalytic hydrotreating. *Catalysis Today*, 349, 210–216.

16. Li, G., Shi, B., Gong, Y., Zhang, Y., Wang, X., Guo, M., and Lyu, X. (2020). PdNi nanoparticles decorated on defective mesoporous carbon: An efficient bifunctional electrocatalysts in alkaline direct methanol fuel cells. *Materials Chemistry and Physics*, 243, 122570.

17. Bartholomew, C. H., and Farrauto, R. J. (2010). *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes.* Second Edition, John Wiley&Sons, 52.

18. Avci, A. K., and Önsan, Z. I. (2018). Catalysts. *Comprehensive Energy Systems*, Elsevier, 2–5, 475–523.

19. Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K., and Turek, T. (2005). Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, 3. Industrial Applications. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley.

20. Rothenberg, G. (2008). *Catalysis: Concepts and Green Applications*, John Wiley&Sons, 14.

21. Busca, G. (2014). Metal Catalysts for Hydrogenations and Dehydrogenations. *Heterogeneous Catalytic Materials*, 297–343.

22. Mehrabadi, B. A. T., Eskandari, S., Khan, U., White, R. D., and Regalbuto, J. R. (2017). A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts. In *Advances in Catalysis*, 61, 1–35.

23. Liu, Z., Guo, B., Hong, L., and Lim, T. H. (2006). Microwave heated polyol synthesis of carbon-supported PtSn nanoparticles for methanol electrooxidation. *Electrochemistry Communications*, 8, 83–90.

24. Bellardita, M., Di Paola, A., Yurdakal, S., and Palmisano, L. (2019). Preparation of catalysts and photocatalysts used for similar processes. In *Heterogeneous Photocatalysis: Relationships with Heterogeneous Catalysis and Perspectives*, 25–56.

25. Bjørkedal, O. H., Regli, S. K., Nuguid, R. J. G., Vullum, P. E., Kröcher, O., Ferri, D., and Rønning, M. (2021). One-pot synthesis of highly dispersed mesoporous Cu/ZrO2 catalysts for NH3-SCR. *Catalysis Today*.

26. Xue, W., Gu, B., Wu, H., Liu, M., He, S., Li, J., Rong, X., and Sun, C. (2021). One-pot synthesis of 2-alkyl cycloketones on bifunctional Pd/ZrO2 catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 616, 118107.

27. Lee, J., Woo, J., Nguyen-Huy, C., Lee, M. S., Joo, S. H., and An, K. (2020). Highly dispersed Pd catalysts supported on various carbons for furfural hydrogenation. *Catalysis Today*, 350, 71–79.

28. Kim, H. D., Kim, T. W., Park, H. J., Jeong, K. E., Chae, H. J., Jeong, S. Y., Lee, C. H., and Kim, C. U. (2012). Hydrogen production via the aqueous phase reforming of ethylene glycol over platinum-supported ordered mesoporous carbon catalysts: Effect of structure and framework-configuration. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 12187–12197.

29. Zhong, R., and Sels, B. F. (2018). Sulfonated mesoporous carbon and silica-carbon nanocomposites for biomass conversion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 236, 518–545.

30. Inagaki, M., Toyoda, M., Soneda, Y., Tsujimura, S., and Morishita, T. (2016). Templated mesoporous carbons: Synthesis and applications. *Carbon*, 107, 448–473.

31. Benzigar, M. R., Talapaneni, S. N., Joseph, S., Ramadass, K., Singh, G., Scaranto, J., Ravon, U., Al-Bahily, K., Vinu, A. (2018). Recent advances in functionalized micro and mesoporous carbon materials: Synthesis and applications. *Chemical Society Reviews*, 47, 2680–2721.

32. Chiola, V., Ritsko, J. E., and Vanderpool, C. D. (1969). *Process For Producing Low Bulk Density Silica*. United States Patent No. 3,556,725. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

33. Jun, S., Sang Hoon Joo, Ryoo, R., Kruk, M., Jaroniec, M., Liu, Z., Ohsuna, T., and Terasaki, O. (2000). Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure. *Journal of the American Chemical Society*, 122, 10712–10713.

34. Wu, R., Ye, Q., Wu, K., Cheng, S., Kang, T., and Dai, H. (2020). Adsorption performance of CMK-3 and C-FDU-15 in NO removal at low temperature. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 87, 289–298.

35. Mavrogiorgou, A., Baikousi, M., Costas, V., Mouzourakis, E., Deligiannakis, Y., Karakassides, M. A., and Louloudi, M. (2016). Mn-Schiff base modified MCM-41, SBA-15 and CMK-3 NMs as single-site heterogeneous catalysts: Alkene epoxidation with H2O2 incorporation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 413, 40–55.

36. Ciesla, U., and Schüth, F. (1999). Ordered mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 27, 131–149.

37. Meynen, V., Cool, P., and Vansant, E. F. (2009). Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 125, 170–223.

38. Klabunde, K. J., Chichester, N. Y., Brisbane, W., and Toronto, S. (2009). *Nanoscale Materials in Chemistry*. Second Edition, John Wiley&Sons, 243.

39. Hampsey, J. E., Hu, Q., Wu, Z., Rice, L., Pang, J., and Lu, Y. (2005). Templating synthesis of ordered mesoporous carbon particles. *Carbon*, 43, 2977–2982.

40. Chang, H., Joo, S. H., and Pak, C. (2007). Synthesis and characterization of mesoporous carbon for fuel cell applications. *Journal of Materials Chemistry*, 17, 3078–3088.

41. Fu, T., and Li, Z. (2015). Review of recent development in Co-based catalysts supported on carbon materials for Fischer-Tropsch synthesis. *Chemical Engineering Science*, 135, 3–20.

42. Xin, W., and Song, Y. (2015). Mesoporous carbons: recent advances in synthesis and typical applications. *RSC Advances*, 5, 83239–83285.

43. Murthy, A. P., Madhavan, J., and Murugan, K. (2018). Recent advances in hydrogen evolution reaction catalysts on carbon/carbon-based supports in acid media. *Journal of Power Sources*, 398, 9–26.

44. Inagaki, M., and Kang, F. (2014). Materials science and engineering of carbon: fundamentals. *Elsevier*, Butterworth-Heinemann.

45. Joachim, J. (2009). *Synthesis and Functionalization of Ordered Mesoporous Carbons for Catalytic Applications*. Doktora Tezi, Ruhr Üniversitesi, 202.

46. Vinu, A., and Hartmann, M. (2005). Characterization and microporosity analysis of mesoporous carbon molecular sieves by nitrogen and organics adsorption. *Catalysis Today*, 102–103, 189–196.

47. Ryoo, R., and Joo, S. H. (2004). Nanostructured carbon materials synthesized from mesoporous silica crystals by replication. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 148, 241–260.

48. Le Quéré, C., Andres, R. J., Boden, T., Conway, T., Houghton, R. A., House, J. I., Marland, G., Peters, G. P., Van Der Werf, G. R., Ahlström, N., et al. (2013). The global carbon budget 1959-2011. *Earth System Science Data*, 5, 165–185.

49. Lee, W. J., Li, C., Prajitno, H., Yoo, J., Patel, J., Yang, Y., and Lim, S. (2021). Recent trend in thermal catalytic low temperature CO_2 methanation: A critical review. *Catalysis Today*, 368, 2–19.

50. Ghaib, K., and Ben-Fares, F. Z. (2018). Power-to-Methane: A state-of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 433–446.

51. Kattel, S., Yan, B., Chen, J. G., and Liu, P. (2016). CO_2 hydrogenation on Pt, Pt/SiO_2 and Pt/TiO2: Importance of synergy between Pt and oxide support. *Journal of Catalysis*, 343, 115–126.

52. Fan, W. K., and Tahir, M. (2021). Recent trends in developments of active metals and heterogenous materials for catalytic CO_2 hydrogenation to renewable methane: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105460.

53. Tawalbeh, M., Javed, R. M. N., Al-Othman, A., Almomani, F., and Ajith, S. (2023). Unlocking the potential of CO_2 hydrogenation into valuable products using noble metal catalysts: A comprehensive review. *Environmental Technology and Innovation*, 31.

54. Tawalbeh, M., Muhammad Nauman Javed, R., Al-Othman, A., and Almomani, F. (2023). The novel contribution of non-noble metal catalysts for intensified carbon dioxide hydrogenation: Recent challenges and opportunities. *Energy Conversion and Management*, 279.

55. Yang, C. M., Zibrowius, B., Schmidt, W., and Schüth, F. (2004). Stepwise removal of the copolymer template from mesopores and micropores in SBA-15. *Chemistry of Materials*, 16, 2918–2925.

56. Fulvio, P. F., Pikus, S., and Jaroniec, M. (2005). Short-time synthesis of SBA-15 using various silica sources. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287, 717–720.

57. Brodie-Linder, N., Dosseh, G., Alba-Simonesco, C., Audonnet, F., and Impéror-Clerc, M. (2008). SBA-15 synthesis: Are there lasting effects of temperature change within the first 10 min of TEOS polymerization? *Materials Chemistry and Physics*, 108, 73–81.

58. Pirez, C., Morin, J. C., Manayil, J. C., Lee, A. F., and Wilson, K. (2018). Sol-gel synthesis of SBA-15: Impact of HCl on surface chemistry. *Microporous and Mesoporous Materials*, 271, 196–202.

59. Parfenov, V. A., Ponomarenko, I. V., and Novikova, S. A. (2019). Structural consequences of the fluorides using in the synthesis of SBA-15 mesostructured silica. *Materials Chemistry and Physics*, 232, 193–199.

60. Zhao, H., and Han, H. (2020). Synthesis and characterization of functionalized SBA-15 silica through template removal. *Journal of Solid State Chemistry*, 282.

61. Qiao, H., Xia, Z., Liu, Y., Cui, R., Fei, Y., Cai, Y., Wei, Q., Yao, Q., and Qiao, Q. (2017). Sonochemical synthesis and high lithium storage properties of ordered Co/CMK-3 nanocomposites. *Applied Surface Science*, 400, 492–497.

62. Radhakrishnan, R., Thiripuranthagan, S., Devarajan, A., Kumaravel, S., Erusappan, E., and Kannan, K. (2017). Oxidative esterification of furfural by Au nanoparticles supported CMK-3 mesoporous catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 545, 33–43.

63. Yu, Y., Zhang, Q., Chen, X., Liu, Y., Qin, Y., Qiu, S., Li, H., and Wang, T. (2020). Aqueous phase hydrogenolysis of sugar alcohol to higher alcohols over Ru-Mo/CMK-3 catalyst. *Fuel Processing Technology*, 197.

64. Siakavelas, G. I., Charisiou, N. D., AlKhoori, A., AlKhoori, S., Sebastian, V., Hinder, S. J., Baker, M. A., Yentekakis, I. V., Polychronopoulou, K., and Goula, M. A. (2021). Highly selective and stable Ni/La-M (M=Sm, Pr, and Mg)-CeO2 catalysts for CO2 methanation. *Journal of CO_2 Utilization*, 51, 101618.

65. Sun, C., Świrk, K., Wang, Y., Scheidl, K. S., Breiby, D. W., Rønning, M., Hu, C., and Da Costa, P. (2021). Tailoring the yttrium content in Ni-Ce-Y/SBA-15 mesoporous silicas for CO_2 methanation. *Catalysis Today*.

66. Romero-Sáez, M., Dongil, A. B., Benito, N., Espinoza-González, R., Escalona, N., and Gracia, F. (2018). CO2 methanation over nickel-ZrO2 catalyst supported on carbon nanotubes: A comparison between two impregnation strategies. *Applied Catalysis B: Environmental*, 237, 817–825.

67. Wang, K., Men, Y., Liu, S., Wang, J., Li, Y., Tang, Y., Li, Z., An, W., Pan, X., and Li, L. (2021). Decoupling the size and support/metal loadings effect of Ni/SiO_2 catalysts for CO_2 methanation. *Fuel*, 304, 121388.

68. Swalus, C., Jacquemin, M., Poleunis, C., Bertrand, P., and Ruiz, P. (2012). CO_2 methanation on Rh/γ-Al_2O_3 catalyst at low temperature: 'In situ' supply of hydrogen by Ni/activated carbon catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 41–50.

69. Wu, J., Zheng, Y., Fu, J., Guo, Y., Yu, J., Chu, J., Huang, P., and Zhao, C. (2023). Synthetic Ni–CaO–CeO_2 dual function materials for integrated CO_2 capture and conversion via reverse water–gas shift reaction. *Separation and Purification Technology*, 317,.

70. Kim, Y., Kim, K. J., Song, Y., Lee, Y. L., Roh, H. S., and Na, K. (2023). Highly CO-selective Ni–MgO–CexZr1–xO_2 catalyst for efficient low-temperature reverse water–gas shift reaction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 118, 341–350.

71. Sun, F. M., Yan, C. F., Wang, Z. Da, Guo, C. Q., and Huang, S. L. (2015). Ni/Ce-Zr-O catalyst for high CO2 conversion during reverse water gas shift reaction (RWGS). *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 15985–15993.

72. Sandler, S. I. (1999). *Chemical and Engineering Thermodynamics*. (3th ed.) New York:Wiley, 914.

73. Bader, A., Bauersfeld, S., Brunhuber, C., Pardemann, R., and Meyer, B. (2011). Modelling of a Chemical Reactor for Simulation of a Methanisation Plant. In *Proceedings from the 8th International Modelica Conference, Technical Univeristy, Dresden, Germany*, 63, 572–578.

74. Ashok, J., Pati, S., Hongmanorom, P., Tianxi, Z., Junmei, C., and Kawi, S. (2020). A review of recent catalyst advances in CO_2 methanation processes. *Catalysis Today*, 356, 471–489.

75. Li, Y., Zhao, Z., Lu, W., Zhu, H., Sun, F., Mei, B., … Z. J.-A. C. B., 2023, U. Single-atom Co-NC catalysts for high-efficiency reverse water-gas shift reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 324, 122298.

76. Álvarez-Hernández, D., Marín-Sánchez, M., Lobo-Andrades, L., Azancot, L., Bobadilla, L. F., Ivanova, S., and Centeno, M. A. (2023). Low-temperature reverse water gas-shift reaction over highly efficient Cu-hydrotalcites: Mechanistic insights on the role of malachite phase. *Catalysis Today*, 422.

77. Pinto, D., Hu, L., and Urakawa, A. (2023). Enabling complete conversion of CH_4 and CO_2 in dynamic coke-mediated dry reforming (DC-DRM) on Ni catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 474.

78. Alabi, W. O., Adesanmi, B. M., Wang, H., and Patzig, C. (2023). Correlation of MgO loading to spinel inversion, octahedral site occupancy, site generation and performance of bimetal Co–Ni catalyst for dry reforming of CH_4. *International Journal of Hydrogen Energy*.

79. Jabotra, G., Yadav, P. K., Kumar, S., and Sharma, S. (2023). CO_2/CO methanation over Ru and Ni supported γ-Al_2O_3: A study on the effect of the stoichiometry of reactant gases. *Molecular Catalysis*, 547.

80. Hatta, A. H., Jalil, A. A., Hassan, N. S., Hamid, M. Y. S., Nabgan, W., Alhassan, M., Bahari, M. B., Cheng, C. K., Zein, S. H., and Firmansyah, M. L. (2023). A short review on informetric analysis and recent progress on contribution of ceria in Ni-based catalysts for enhanced catalytic CO methanation. *Powder Technology*, 417.

81. Feng, D., Wang, J., Wang, S., Sun, S., Shang, Q., and Zhao, Y. (2023). Effect of biochar support on the catalytic performance of Fe-based catalysts for CH_4 cracking. *Fuel Processing Technology*, 247.

82. Ray, K., Sengupta, S., and Deo, G. (2017). Reforming and cracking of CH4 over Al_2O_3 supported Ni, Ni-Fe and Ni-Co catalysts. *Fuel Processing Technology*, 156, 195–203.

83. Xi, W., Yang, P., Jiang, M., Wang, X., Zhou, H., Duan, J., Ratova, M., and Wu, D. (2024). Electrochemical CO2 reduction coupled with alternative oxidation reactions: Electrocatalysts, electrolytes, and electrolyzers. *Applied Catalysis B: Environmental*, 341.

84. Ruqia, B., Tomboc, G. M., Kwon, T., Kundu, J., Kim, J. Y., Lee, K., and Choi, S. Il. (2022). Recent advances in the electrochemical CO reduction reaction towards highly selective formation of Cx products (X = 1–3). *Chem Catalysis*, 2, 1961–1988.

85. Lim, J. Y., McGregor, J., Sederman, A. J., and Dennis, J. S. (2016). The role of the Boudouard and water–gas shift reactions in the methanation of CO or CO_2 over Ni/γ-Al_2O_3 catalyst. *Chemical Engineering Science*, 152, 754–766.

86. Janus, P., Janus, R., Kuśtrowski, P., Jarczewski, S., Wach, A., Silvestre-Albero, A. M., and Rodríguez-Reinoso, F. (2014). Chemically activated poly(furfuryl alcohol)-derived CMK-3 carbon catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. *Catalysis Today*, 235, 201–209.

87. Bertarione, S., Bonino, F., Cesano, F., Damin, A., Scarano, D., and Zecchina, A. (2008). Furfuryl alcohol polymerization in H-Y confined spaces: Reaction mechanism and structure of carbocationic intermediates. *Journal of Physical Chemistry B*, 112, 2580–2589.

88. Tieuli, S., Mäki-Arvela, P., Peurla, M., Eränen, K., Wärnå, J., Cruciani, G., Menegazzo, F., Murzin, D. Y., and Signoretto, M. (2019). Hydrodeoxygenation of isoeugenol over Ni-SBA-15: Kinetics and modelling. *Applied Catalysis A: General*, 580, 1–10.

89. Moogi, S., Lee, I. G., and Park, J. Y. (2019). Effect of La2O3 and CeO_2 loadings on formation of nickel-phyllosilicate precursor during preparation of Ni/SBA-15 for hydrogen-rich gas production from ethanol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 29537–29546.

90. Miao, K. kang, Luo, X. lin, Wang, W., Guo, J. le, Guo, S. fan, Cao, F. jiu, Hu, Y. qiao, Chang, P. mei, and Feng, G. dong. (2019). One-step synthesis of Cu–SBA-15 under neutral condition and its oxidation catalytic performance. *Microporous and Mesoporous Materials*, 289.

91. Akti, F., Balci, S., and Dogu, T. (2019). Role of synthesis media on properties of tin and copper incorporated SBA-15 catalysts and their activity in selective oxidation of ethanol. *Materials Chemistry and Physics*, 223, 249–259.

92. Akti, F., Balci, S., and Dogu, T. (2019). Effect of synthesis media pH and gel separation technique on properties of copper incorporated SBA-15 catalyst. *Materials Chemistry and Physics*, 236, 121776.

93. Stevens, W. J. J., Lebeau, K., Mertens, M., Van Tendeloo, G., Cool, P., and Vansant, E. F. (2006). Investigation of the morphology of the mesoporous SBA-16 and SBA-15 materials. *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 9183–9187.

94. Yamamoto, K., Suzuki, H., Ohashi, M., Hayami, R., Tsukada, S., and Gunji, T. (2019). In situ preparation of platinum nanoparticles in mesoporous silica using linear polyethyleneimine as a protective agent. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 127, 531–537.

95. Lee, H. I., Kim, J. H., Stucky, G. D., Shi, Y., Pak, C., and Kim, J. M. (2010). Morphology-selective synthesis of mesoporous SBA-15 particles over micrometer, submicrometer and nanometer scales. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 8483–8487.

96. de Ávila, S. G., Silva, L. C. C., and Matos, J. R. (2016). Optimisation of SBA-15 properties using Soxhlet solvent extraction for template removal. *Microporous and Mesoporous Materials*, 234, 277–286.

97. Kruk, M., Jaroniec, M., Ko, C. H., and Ryoo, R. (2000). Characterization of the porous structure of SBA-15. *Chemistry of Materials*, 12, 1961–1968.

98. Nayak, N. B., and Nayak, B. B. (2016). Temperature-mediated phase transformation, pore geometry and pore hysteresis transformation of borohydride derived in-born porous zirconium hydroxide nanopowders. *Scientific Reports*, 6.

99. Wang, W., Ren, X., Yang, W., Zhang, C., and Ru, H. (2019). Hierarchical mesoporous silica microspheres prepared by partitioned cooperative self-assembly process using sodium silicate as precursor and their drug release performance. *Microporous and Mesoporous Materials*, 275, 50–60.

100. Yan, X., Komarneni, S., and Yan, Z. (2013). CO_2 adsorption on Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15) and amine-modified Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15) with and without controlled microporosity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 390, 217–224.

101. Chiang, H. L., Wu, T. N., and Zeng, L. X. (2019). Carbon material formation and residue characteristics of SBA-15 and nickel impregnated SBA-15 as exemplified by acetone decomposition. *Microporous and Mesoporous Materials*, 279, 286–292.

102. Guo, C., Liu, H., Wang, J., and Chen, J. (1999). Conformational structure of triblock copolymers by FT-Raman and FTIR spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 209, 368–373.

103. Rezaei, M., Khajenoori, M., and Nematollahi, B. (2011). Synthesis of high surface area nanocrystalline MgO by pluronic P123 triblock copolymer surfactant. *Powder Technology*, 205, 112–116.

104. Petit, T., and Puskar, L. (2018). FTIR spectroscopy of nanodiamonds: Methods and interpretation. *Diamond and Related Materials*, 89, 52–66.

105. Bukhari, S. N., Owgi, A. H. K., Ainirazali, N., Vo, D. V. N., and Setiabudi, H. D. (2018). Enhanced catalytic performance of Ni/SBA-15 towards CO2 methanation via P123-assisted method. *Materials Today: Proceedings*, 5, 21620–21628.

106. Shan, Y., Gao, L., and Zheng, S. (2004). A facile approach to load CdSe nanocrystallites into mesoporous SBA-15. *Materials Chemistry and Physics*, 88, 192–196.

107. Hernández-Morales, V., Nava, R., Acosta-Silva, Y. J., MacÍas-Sánchez, S. A., Pérez-Bueno, J. J., and Pawelec, B. (2012). Adsorption of lead (II) on SBA-15 mesoporous molecular sieve functionalized with -NH2 groups. *Microporous and Mesoporous Materials*, 160, 133–142.

108. Müsellim, E., Tahir, M. H., Ahmad, M. S., and Ceylan, S. (2018). Thermokinetic and TG/DSC-FTIR study of pea waste biomass pyrolysis. *Applied Thermal Engineering*, 137, 54–61.

109. Janus, R., Wach, A., Kuśtrowski, P., Dudek, B., Drozdek, M., Silvestre-Albero, A. M., Rodríguez-Reinoso, F., and Cool, P. (2013). Investigation on the low-temperature transformations of poly(furfuryl alcohol) deposited on MCM-41. *Langmuir*, 29, 3045–3053.

110. Ceylan, S., and Goldfarb, J. L. (2015). Green tide to green fuels: TG-FTIR analysis and kinetic study of Ulva prolifera pyrolysis. *Energy Conversion and Management*, 101, 263–270.

111. Kiomarsipour, N., Alizadeh, M., Alizadeh, M., and Ghani, K. (2021). Synthesis and surface-functionalizing of ordered mesoporous carbon CMK-3 for removal of nitrate from aqueous solution as an effective adsorbent. *Diamond and Related Materials*, 116, 108419.

112. Hosseini-Eshbala, F., Sedrpoushan, A., Breit, B., Mohanazadeh, F., and Veisi, H. (2020). Ionic-liquid-modified CMK-3 as a support for the immobilization of molybdate ions (MoO42-): Heterogeneous nanocatalyst for selective oxidation of sulfides and benzylic alcohols. *Materials Science and Engineering C*, 110, 110577.

113. Wu, R., Ye, Q., Wu, K., and Dai, H. (2021). Potassium-modified ordered mesoporous carbon materials (K-CMK-3): Highly efficient adsorbents for NO adsorption at low temperatures. *Journal of Solid State Chemistry*, 294, 121844.

114. Fang, W., Zhang, N., Fan, L., and Sun, K. (2017). Preparation of polypyrrole-coated Bi2O3@CMK-3 nanocomposite for electrochemical lithium storage. *Electrochimica Acta*, 238, 202–209.

115. Farzin Nejad, N., Shams, E., Amini, M. K., and Bennett, J. C. (2013). 239-246 Ordered mesoporous carbon CMK-5 as a potential sorbent for fuel desulfurization: Application to the removal of dibenzothiophene and comparison with CMK-3. *Microporous and Mesoporous Materials*, 168, 239–246.

116. Liu, G., Zheng, S., Yin, D., Xu, Z., Fan, J., and Jiang, F. (2006). Adsorption of aqueous alkylphenol ethoxylate surfactants by mesoporous carbon CMK-3. *Journal of Colloid and Interface Science*, 302, 47–53.

117. Wang, X., Wu, S., Li, Z., Yang, X., Su, H., Hu, J., Huo, Q., Guan, J., and Kan, Q. (2016). Cu(II), Co(II), Fe(III) or VO(II) Schiff base complexes immobilized onto CMK-3 for styrene epoxidation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 221, 58–66.

118. Sun, Y., Li, F., Shen, Z., Li, Y., Lang, J., Li, W., Gao, G., Ding, S., Xiao, C., and Matsue, T. (2019). NiCoO2@CMK-3 composite with nanosheets-mesoporous structure as an efficient oxygen reduction catalyst. *Electrochimica Acta*, 294, 38–45.

119. Song, C., Wang, T., Wang, X., Qiu, J., and Cao, Y. (2008). Preparation and gas separation properties of poly(furfuryl alcohol)-based C/CMS composite membranes. *Separation and Purification Technology*, 58, 412–418.

120. Wang, Z., Li, Y., Shen, G., Li, Y., Zhang, X., Gou, J., and Cheng, X. (2021). Synthesis of CMK/LDH and CMK/CLDH for sulfamethoxazole degradation by PS activation: A comparative study of characterization and operating parameter, mechanism pathway. *Separation and Purification Technology*, 258, 118018.

121. Dorbes, S., Pereira, C., Andrade, M., Barros, D., Pereira, A. M., Rebelo, S. L. H., Araújo, J. P., Pires, J., Carvalho, A. P., and Freire, C. (2012). Oxidovanadium(IV) acetylacetonate immobilized onto CMK-3 for heterogeneous epoxidation of geraniol. *Microporous and Mesoporous Materials*, 160, 67–74.

122. Ţucureanu, V., Matei, A., and Avram, A. M. (2016). FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 46, 502–520.

123. Li, J., Cui, L., Wu, J., Yang, L., and Bai, J. (2018). The modification of the mesoporous carbon CMK-3 with the aqua regia and its adsorption desulfurization mechanism. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 40, 2307–2316.

124. Zhang, D., Zhang, J., Li, R., Chen, H., Hao, Q., Bai, Y., Shang, J., Zhang, L., and Ma, X. (2023). Coal char supported Ni catalysts prepared for CO_2 methanation by hydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48, 14608–14621.

125. Yu, Y., Zhang, Q., Chen, X., Liu, Y., Qin, Y., Qiu, S., Li, H., and Wang, T. (2020). Aqueous phase hydrogenolysis of sugar alcohol to higher alcohols over Ru-Mo/CMK-3 catalyst. *Fuel Processing Technology*, 197, 106195.

126. Juárez, J. M., Ledesma, B. C., Gómez Costa, M., Beltramone, A. R., and Anunziata, O. A. (2017). Novel preparation of CMK-3 nanostructured material modified with titania applied in hydrogen uptake and storage. *Microporous and Mesoporous Materials*, 254, 146–152.

127. Gupta, P., Pandey, N. K., Kumar, K., and Yadav, B. C. (2021). Structural, optical and LPG sensing properties of zinc-doped nickel oxide pellets operated at room temperature. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 319, 112484.

128. López, M., Palacio, R., Royer, S., Mamede, A. S., and Fernández, J. J. (2020). Mesostructured CMK-3 carbon supported Ni–ZrO2 as catalysts for the hydrodeoxygenation of guaiacol. *Microporous and Mesoporous Materials*, 292, 109694.

129. Kosol, R., Guo, L., Kodama, N., Zhang, P., Reubroycharoen, P., Vitidsant, T., Taguchi, A., Abe, T., Chen, J., Yang, G., Yoneyama, Y., and Tsubaki, N. (2021). Iron catalysts supported on nitrogen functionalized carbon for improved CO_2 hydrogenation performance. *Catalysis Communications*, 149, 106216.

130. Yu, Y., Bian, Z., Wang, J., Wang, Z., Tan, W., Zhong, Q., and Kawi, S. (2021). CO_2 hydrogenation to CH_4 over hydrothermal prepared ceria-nickel catalysts: Performance and mechanism study. *Catalysis Today*, 424, 113345.

131. Xu, Y., Liu, Y., Cui, P., Shang, N., Wang, C., and Gao, Y. (2021). Stable Ni catalyst encapsulated in N-doped carbon nanotubes for one-pot reductive amination of nitroarenes with aldehydes. *Applied Catalysis A: General*, 622, 118230.

132. Kumar, A., and Reddy, S. N. (2019). In Situ Sub- and Supercritical Water Gasification of Nano-Nickel (Ni2+) Impregnated Biomass for H_2 Production. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58, 4780–4793.

133. Liu, J., Zhang, Y., Liang, Z., Zhang, G., Wang, Y., Zhao, Y., Li, G., and Lv, Y. (2023). Enhancing the dry reforming of methane over Ni-Co-Y/WC-AC catalyst: Influence of the different Ni/Co ratio on the catalytic performance. *Fuel*, 335, 127082.

134. Chaurasia, A. K., Goyal, H., and Mondal, P. (2020). Hydrogen gas production with Ni, Ni–Co and Ni–Co–P electrodeposits as potential cathode catalyst by microbial electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 18250–18265.

135. Deng, L., Liu, X., Wang, R., Wang, C., and Zhou, G. (2022). Unsupported Ni-Co alloy as efficient catalysts for CO_2 methanation. *Journal of Alloys and Compounds*, 918, 165472.

136. Shafiqah, M. N. N., Abidin, S. Z., Roslan, N. A., Osazuwa, O. U., and Chanakaewsomboon, I. (2022). The synergistic role of Ni-Co bimetallic catalyst for H_2-rich syngas production via glycerol dry reforming. *Journal of the Energy Institute*, 105, 293–308.

137. Jiang, Z., Fang, D., Liang, Y., He, Y., Einaga, H., and Shangguan, W. (2022). Catalytic degradation of benzene over non-thermal plasma coupled Co-Ni binary metal oxide nanosheet catalysts. *Journal of Environmental Sciences*, 132, 1–11.

138. Xu, Y., Tian, X., Fan, Y., and Sun, Y. (2020). A formaldehyde gas sensor with improved gas response and sub-ppm level detection limit based on $NiO/NiFe_2O_4$ composite nanotetrahedrons. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 309, 127719.

139. Blanco, A., Caroca, J., Tamayo, R., Flores, M., Romero-Sáez, M., Espinoza-González, R., and Gracia, F. (2022). CO_2 methanation activity of Ni-doped perovskites. *Fuel*, 320, 123954.

140. Seriyala, A. K., Appari, S., and Roy, B. (2022). Proceedings Steam reforming of ethanol for hydrogen production by low- temperature steam reforming using modified Ni-Sn / CeO_2 catalyst. *Materials Today: Proceedings*, 76, 279-288.

141. Fan, W. K., Tahir, M., Alias, H., and Mohamed, A. R. (2023). Catalytic CO_2 hydrogenation to produce methane over NiO/TiO_2 composite: Effect of TiO_2 structure. *International Journal of Hydrogen Energy*, (Basım aşamasında).

142. Nobakht, A. R., Rezaei, M., Alavi, S. M., Akbari, E., and Varbar, M. (2023). Synthesis and evaluation of the cobalt-promoted $NiO/CaO.2Al_2O_3$ catalysts in CO_2 methanation reaction: Effect of different promoters. *Journal of CO_2 Utilization*, 75.

143. Rontogianni, A., Chalmpes, N., … E. N.-C. E., 2023, U. (2023). Efficient CO_2 hydrogenation over mono-and bi-metallic RuNi/MCM-41 catalysts: Controlling CH_4 and CO products distribution through the preparation. *Chemical Engineering Journal*, 474, 145644.

144. Huang, Z., Yuan, Y., Song, M., Hao, Z., Xiao, J., Cai, D., Ibrahim, A. R., and Zhan, G. (2022). CO_2 hydrogenation over mesoporous $Ni-Pt/SiO_2$ nanorod catalysts: Determining CH_4/CO selectivity by surface ratio of Ni/Pt. *Chemical Engineering Science*, 247, 117106.

EKLER

EK-1. CO_2 Metanasyon Reaksiyonunun Termodinamik Hesaplamaları

Reaksiyon entalpisi ve denge sabiti hesaplamaları için gerekli olan her bir bileşenin 25 °C'deki standart oluşum entalpileri ve Gibbs serbest enerjileri Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. 25 °C'de her bir bileşenin standart oluşum entalpileri ve Gibbs serbest enerjileri [72]

Bileşen	ΔH^0_F (kJ/Mol)	ΔG^0_F (kJ/Mol)
CO_2	-393,5	-392,4
H_2	0	0
CH_4	-74,5	-50,5
H_2O	-241,8	-228,6

$$\Delta H^0_{298} = (\Delta H^0_f)_{Ürünler} - (\Delta H^0_f)_{Girenler} \quad (1.1)$$

$$\Delta G^0_{298} = (\Delta G^0_f)_{Ürünler} - (\Delta G^0_f)_{Girenler} \quad (1.2)$$

CO_2 metanasyon reaksiyonu için 25°C'deki entalpi ve Gibbs serbest enerji değerleri stokiyometrik oranlar dikkate alınıp Eş. 1.1 ve Eş. 1.2 kullanılarak hesaplanmış ve sırasıyla -164,6 kJ/mol ve -113,3 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Sabit basınçta sıcaklığa bağlı ısı kapasitesi katsayıları literatürden elde edilmiş ve Çizelge 1.2'de verilmiştir. Eşitlik 1.3'de ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlı formülü verilmiştir.

$$Cp_{T,i} = a + b \times T + c \times T^2 + d \times T^3 \; ; \; Cp_{T,i} \equiv [J/mol.K]; \; T \equiv [K] \quad (1.3)$$

Çizelge 1.2. CO_2 metanasyon reaksiyonu için bileşenlerin sıcaklığa bağlı ısı kapasite katsayıları [72]

Bileşen	a	$bx10^2$	$cx10^5$	$dx10^9$
CO_2	22,243	5,977	-3,499	7,464
H_2	29,088	-0,192	0,400	-0,870
CH_4	19,875	5,021	1,268	-11,004
H_2O	32,218	0,192	1,055	-3,593

Belirli bir sıcaklıktaki reaksiyonun ısısını hesaplamak için bileşenlerin stokiyometrik katsayıları ve ısı kapasite değerleri çarpılarak Eş. 1.4'te yerine yazılır.

$$\Delta Cp = \Delta a + \Delta b \times T + \Delta c \times T^2 + \Delta d \times T^3 \; ; \; (J/mol.K) \quad (1.4)$$

EK-1 (devam). CO_2 Metanasyon Reaksiyonunun Termodinamik Hesaplamaları

CO_2'nin metanasyon reaksiyonu için ΔCp değeri Eş. 1.5'te verilmiştir.

$$\Delta Cp = -54{,}284 + 0{,}196 \times 10^{-2} \times T + 5{,}277 \times 10^{-5} \times T^2 - 22{,}174 \times 10^{-9} \times T^3 \quad (1.5)$$

Reaksiyonun entalpi değerinin hesaplanması için Eş. 1.6'da verilen formül kullanılır. Eş. 1.5'te bulunan ifade Eş. 1.6'da yerine yazılırsa reaksiyon entalpisi;

$$\Delta H^0_{rxn} = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{T} (\Delta Cp)\,dT \quad (1.6)$$

$$\Delta H^0_{rxn} = -148933{,}36 - 54{,}284 \times T + 0{,}098 \times 10^{-2} \times +1{,}759 \times 10^{-5} \times T^3 - 5{,}544 \times 10^{-9} \times T^4 \quad (1.7)$$

olarak hesaplanmıştır.

Reaksiyonun denge sabiti Van't Hoff denklemi (Eş 1.8) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$d(\ln K_T) = \frac{\Delta H^0_{rxn}}{RT^2} dT \quad (1.8)$$

$$\ln \frac{K_T}{K_{298}} = \int_{298}^{T} \frac{\Delta H^0_{rxn}}{RT^2} dT \quad (1.9)$$

$$\Delta G^0_{298} = -RT \ln K_{298} \quad (1.10)$$

25 °C'deki reaksiyon denge sabiti Eş. 1.10 kullanılarak hesaplanmış ve $\ln K_{298}$ değeri 45,73 olarak bulunmuştur. Bu değer Eş. 1.11'de yerine koyularak Eş. 1.12 elde edilmiştir.

$$\ln K_T = \ln K_{298} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta H^0_{rxn}}{RT^2} dT \quad (1.11)$$

$$\ln K_T = 22{,}69 + 17913{,}56 \times T^{-1} - 6{,}529 \ln T \times +1{,}18 \times 10^{-4} \times T + 1{,}058 \times 10^{-6} \times T^2 - 2{,}223 \times 10^{-10} \times T^3 \quad (1.12)$$

Sıcaklığa bağlı denge sabitinin fugasite ve basınca bağlı ifadesi Eş. 1.13'te verilmiştir.

$$K_T = K_\emptyset \times K_P \quad (1.13)$$

$$K_P = \frac{P_{CH_4} \times P^2_{H_2O}}{P_{CO_2} \times P^4_{H_2}} = \frac{y_{CH_4} \times y^2_{H_2O}}{y_{CO_2} \times y^4_{H_2} \times P^2_T} \quad \text{ve} \quad K_\emptyset = \frac{\emptyset_{CH_4} \times \emptyset^2_{H_2O}}{\emptyset_{CO_2} \times \emptyset^4_{H_2}} \quad (1.14)$$

EK-1 (devam). CO_2 Metanasyon Reaksiyonunun Termodinamik Hesaplamaları

100 mol/saat akış hızı temel olarak alındığına, başlangıç akış hızları ve denge bileşimlerinin hesaplamaları Çizelge 1.3'te verilmiştir.

Çizelge 1.3. Denge bileşimi hesaplamaları

Bileşen	Giriş Akış Hızı (Mol/Saat)	Çıkış Akış Hızı (Mol/Saat)	Çıkış Molar Bileşimi, y_i
CO_2	20	$20(1-X_{CO2})$	$20(1-X_{CO2})/100-40X_{CO2}$
H_2	80	$80(1-X_{CO2})$	$80(1-X_{CO2})/100-40X_{CO2}$
CH_4	-	$20X_{CO2}$	$20X_{CO2}/100-40X_{CO2}$
H_2O	-	$40X_{CO2}$	$40X_{CO2}/100-40X_{CO2}$
Toplam	100	$100-40X_{CO2}$	-

Her bir bileşenin 1 atm basınçta fugasite katsayıları Peng-Robinson eşitliğine (Eş. 1.15) göre hesaplanmıştır. Bileşenlerin kritik sıcaklık, kritik basınç ve acentric faktör değerleri Çizelge 1.4'te verilmiştir.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (1.15)$$

$$a(T) = 0{,}45724\frac{R^2T_c^2}{P_c}\alpha(T) \quad (1.16)$$

$$b = 0{,}07780\frac{RT_c}{P_c} \quad (1.17)$$

$$\sqrt{\alpha(T)} = 1 + \kappa\left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}}\right) \quad (1.18)$$

$$\kappa = 0{,}37464 + 1{,}5422\omega - \omega^2 \quad (1.19)$$

Çizelge 1.4. Bileşenlerin kritik sıcaklık, kritik basınç ve acentric faktör değerleri

Bileşen	T_C (K)	P_C (ATM)	Ω
CO_2	304,2	72,8	0,225
H_2	33,2	12,8	-0,220
CH_4	190,6	45,4	0,008
H_2O	647,3	217,6	0,344

EK-1 (devam). CO_2 Metanasyon Reaksiyonunun Termodinamik Hesaplamaları

Peng-Robinson eşitliğinin sıkıştırılabilirlik faktörüne bağlı kübik formu Eş. 1.20'deki gibi ifade edilir. Bu denklemdeki A ve B değerleri ise sırasıyla $\frac{aP}{(RT)^2}$ ve $\frac{bP}{RT}$ formülleri kullanılarak hesaplanır.

$$Z^3 + (B-1)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - AB + B^2 + B^3 = 0 \quad (1.20)$$

Elde edilen sıkıştırılabilirlik faktörleri Eş. 1.21'de yerine koyularak her bir bileşenin fugasite katsayıları hesaplanır.

$$ln\emptyset_i = (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} ln\left[\frac{Z+(1+\sqrt{2})B}{Z+(1-\sqrt{2})B}\right] \quad (1.21)$$

Eş. 1.12 ve Eş. 1.13 kullanılarak karbondioksitin denge dönüşümleri hesaplanmıştır.

EK-2. Ürün ve Reaktantlar için GC Kalibrasyon Faktörü ve Mol Hesaplamaları

Gaz kromatografi cihazında kalibrasyon çalışması, reaktanların ve ürünlerin alıkonma sürelerinin ve kalibrasyon faktörlerinin (β) belirlenmesi için yürütülmüştür. Kalibrasyon çalışmalarında reaktan ve ürün pikleri için ayrık ve net çıkan metod belirlendikten sonra sınırlayıcı reaktan olarak karbondioksitin (CO_2) kalibrasyon faktörü (β_{CO2}) 1,0 alınarak hidrojen (H_2), karbon monoksit (CO) ve metanın (CH_4) kalibrasyon faktörleri hesaplanmıştır. Kalibrasyon işlemi için her bir gaz belirli hacimsel akış hızında sınırlayıcı reaktant olan karbondioksit ile birlikte GC'ye gönderilmiştir. GC'nin analiz sonucunda verdiği kromatogramdan elde edilen alan ve alıkonma süreleri üçer kez tekrarlanan analizlerin ortalaması alınarak belirlenmiştir.

Gay-Lussac yasasına göre aynı sıcaklık ve basınçtaki gazların mol sayıları hacimleri ile doğru orantılıdır. Kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması için Eş. 2.1'deki denklem kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 2.1'de verilmiştir. Kalibrasyon faktörleri analiz sonucunda belirlenen ürünlerin pik alanları ile çarpılarak mol sayılarının hesaplanmıştır.

$$\frac{F_{CO2}}{F_{CH4}} = \frac{n_{CO2}}{n_{CH4}} = \frac{\beta_{CO2} \times A_{CO2}}{\beta_{CH4} \times A_{CH4}} \tag{2.1}$$

Çizelge 2.1. Reaksiyondaki bileşenlerin alıkonma süresi ve kalibrasyon faktörü değerleri

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Kalibrasyon Faktörü
H_2	1,70	0,08
CO	2,14	1,08
CH_4	2,90	0,48
CO_2	4,46	1,00

EK-3. X-Işını Kırınım Desenlerinden d_{100} Değerinin, Gözenek Duvar Kalınlığının, Örgü Parametresinin Hesaplanması

Sentezlenen numunelerinin kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe (d), örgü parametresi (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ) aşağıda bulunan eşitlikler yardımıyla (Eş. 3.1-3.3) hesaplanmıştır. SBA-15 numunesine ait örnek hesaplama aşağıda verilmektedir.

Örnek hesaplama:

$(SBA\text{-}15_{2h_600})_T$ numunesine ait XRD deseninden ilk yansımanın gerçekleştiği 2θ açısı 0,95° olarak bulunmuş ve denklemde radyan değeri kullanılmıştır. Işın kaynağının dalga boyu (λ) 0,15406 nm ve numunenin ortalama gözenek açıklık değeri 7,80 nm dir (Çizelge 5.2). Bu değerler Eş. 3.1'de yerine koyulduğunda;

$$n\lambda = 2d_{100}\sin\theta \quad (3.1)$$

$d_{100}=(1*0,15406)/(2*\sin\theta)=9,29$ nm

$$a=2d_{100}/\sqrt{3} \quad (3.2)$$

$a=(2*9,29)/\sqrt{3}=10,73$ nm

$$\delta=a-0,95*dp \quad (3.3)$$

$\delta=10,73-0,95*7,80=3,32$ nm

EK-4. İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi Moleküler Yüzde Hesaplamaları

Katalizörlerdeki aktif metal miktarının belirlenmesi için ICP-OES cihazı kullanılmış ve örnek hesaplama aşağıda verilmiştir.

Örnek hesaplama:

Tüm numuneler 140 kat seyreltilmiş ve 50 mL'lik örnekler ile yürütülmüştür. $(10Ni/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörü için 0,0209 g numune kullanılmış ve ICP-OES cihazından alınan ortalama sonuç 0,368 ppm olarak bulunmuştur.

$$0{,}368\ \frac{mg}{L} \times 140 \times 0{,}05\ L \times \frac{1\ g}{1000\ mg} = 2{,}576 \times 10^{-3} g$$

$$\frac{2{,}576 \times 10^{-3} g}{0{,}0209\ g} \times 100 = 12{,}32\%$$

EK-5. Metal Bileşikleri ve CMK-3 için X-ışını Kırınım Verisi (CuKα ışın kaynaklı)

Karbon, nikel ve nikel oksit için X-ışını kırınım desen verisi Çizelge 5.1-5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.1. Karbon yapının XRD verisi

Formül: C JCPDS Kart No: 41-1487		
2θ (º)	Şiddet (%)	h k l
26,38	100,0	0 0 2
42,22	2,0	1 0 0
44,39	6,0	1 0 1
50,45	1,0	1 0 2
54,54	4,0	0 0 4
59,69	1,0	1 0 3
77,24	3,0	1 1 0
83,18	3,0	1 1 2
86,82	1,0	0 0 6
93,59	1,0	2 0 1

Çizelge 5.2. Metalik nikelin XRD verisi

Formül: Ni JCPDS Kart No: 04-0850		
2θ (º)	Şiddet (%)	h k l
44,48	100,0	1 1 1
51,83	41,9	2 0 0
76,35	16,1	2 2 0

Çizelge 5.3. Nikel oksitin XRD verisi

Formül: NiO JCPDS Kart No: 04-0835		
2θ (º)	Şiddet (%)	h k l
37,24	68,0	1 1 1
43,27	100,0	2 0 0
62,86	46,5	2 2 0
75,39	16,5	3 1 1
79,38	11,8	2 2 2
95,03	4,5	4 0 0
106,96	5,1	3 3 1
111,08	12,0	4 2 0
129,17	9,6	4 2 2
146,67	4,4	5 1 1

EK-6. Dönüşüm ve Seçicilik Hesaplamaları

CO_2 hidrojenasyon reaksiyonları diferansiyel reaktörde, 1 atm basınçta ve 250-550 ^oC sıcaklık aralığında, H_2:CO_2 oranı stokiyometrik oranda (4:1) sabit tutularak yürütülmüştür. $(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörü kullanılarak 10. dakikada 450 ^oC sıcaklık için GC cihazından alınan sonuçlar Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Gaz kromotografi analiz sonuçları ($(5Ni\text{-}5Co/CMK\text{-}3)_{MW}$ katalizörü varlığında 450 ^oC sıcaklıkta)

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Kalibrasyon Faktörü (β)	Alan (μV.dk)	Mol Miktarı
H_2	1,71	0,08	10840092,8	908540,3
CO	2,10	1,08	61300,9	66500,8
CH_4	2,92	0,48	276903,4	133098,1
CO_2	4,46	1,00	128277,7	128277,7

10. dakikada 450 ^oC sıcaklıkta ürün akımının mol miktarları Eş. 6.1 kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 6.1'de verilmiştir.

i bileşeninin mol miktarı; $n_i=(Alan)_i \times \beta_i$ (6.1)

Başlangıçta reaktöre beslenen CO_2'nin mol miktarını bulmak için kok birikiminin olmadığı kabul edilerek karbon denkliği yapılmıştır.

$$n_{CO2,0} = n_{CO2} + n_{CO} + n_{CH4} = 327876{,}6$$

$$X_{CO2} = \frac{n_{CO2,0} - n_{CO2}}{n_{CO2,0}} \times 100$$

$$X_{CO2} = \frac{327876{,}6 - 128277{,}7}{327876{,}6} \times 100 = \%60{,}9$$

$$S_i = \frac{n_i}{n_{CO2,0} - n_{CO2}} \times 100$$

$$S_{CH4} = \frac{n_{CH4}}{n_{CO2,0} - n_{CO2}} \times 100 = \frac{133098{,}1}{327876{,}6 - 128277{,}7} \times 100 = \%66{,}7$$



Gazili olmak ayrıcalıktır